

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4822488号
(P4822488)

(45) 発行日 平成23年11月24日 (2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日 (2011.9.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 Z
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-146810 (P2002-146810)	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成14年5月21日 (2002.5.21)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公開番号	特開2002-352810 (P2002-352810A)		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公開日	平成14年12月6日 (2002.12.6)		シャフト
審査請求日	平成17年5月10日 (2005.5.10)		Umicore AG & Co. KG
(31) 優先権主張番号	01112426.0		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(32) 優先日	平成13年5月22日 (2001.5.22)		ッハー ショセー 4
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
前置審査		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極アセンブリを作製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜電極アセンブリを作製する方法であって、該方法は、以下：

(a) 2つの対向する面を有する高分子電解質膜の各対向する面に気体分配層を適用する工程であって、ここで、各対向する面の上の該気体分配層が、疎水化炭素基板によって形成され、そしてここで、該疎水化炭素基板が、触媒層を形成するための、少なくとも1つの触媒、溶解したイオノマーおよび溶媒を有する1以上のインクを、該高分子電解質膜の各対向する面上に有する、工程；および

(b) 該電解質膜と該触媒層と該疎水化炭素基板との間に強固な結合を確立するように、該触媒層が湿ったままで、圧力下、高温下で膜電極アセンブリを処理して、それによ

て膜電極アセンブリを作製する工程、
を包含し、ここで、該触媒層を作製するために、主溶媒として水を含む親水性インクを使用し、

ここで、工程 (b) において、該膜電極アセンブリが、70℃と100℃との間の温度かつ1バールと5バールとの間の圧力で1～10分間処理され、次いで120℃と145℃との間の温度かつ10バールと120バールとの間の圧力で1～10分間処理される、方法。

【請求項 2】

前記電極アセンブリを作製する前に、前記高分子電解質膜が、前記触媒層に使用される溶媒中で、予め膨潤される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリテトラフルオロエチレンが、前記炭素基板に充填され、そしてここで、該炭素基板上の該ポリテトラフルオロエチレン充填が、該疎水化炭素基板の総重量に対して、1 質量%と30 質量%との間である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、膜電極アセンブリおよび燃料電池のための膜電極アセンブリを作製するためのプロセスを提供する。

【0002】

10

【従来の技術】

膜電極アセンブリは、燃料（通常は水素）の酸化および酸素の還元を分離することによって電氣的エネルギーを生成し得る。水素の酸化は、アノード触媒の存在下でアノードで起こる。このプロセスにおいて放出された電子は、外部回路を介してカソードに流れ、一方で形成されたプロトンが、膜を通過して移動し、そしてカソード触媒上で酸素と反応して、水を形成する。

【0003】

膜電極アセンブリは、プロトン伝導性高分子電解質（polymer electrolyte）膜からなり、この膜の 2 つの対向する面は各々触媒層でコーティングされている。触媒層との電気接点を作製するために、そして燃料、酸素および水を供給および除去するために、気体分配層が触媒層の上に配置される。この気体分配層は、多孔性で、電気伝導性せの疎水化炭素基板および接触層からなる。この炭素基板の多孔度は、50%と95%との間の範囲である。平均孔直径は、30～50 μmであり、そして厚さは、100 μmと400 μmとの間である。

20

【0004】

気体分配層の接触層は、触媒層と多孔性炭素基板との間の接触を改善する。接触層は、通常、導電性カーボンブラックと疎水性ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））との混合物からなり、そして気体分配層よりも低い多孔度を有する。それらは、しばしば、「ミクロ層」と呼ばれる。なぜなら、それらの平均孔直径は、1 μm未満であるからである。

30

【0005】

高分子電解質膜中のプロトン伝導性材料はまた、イオノマーと呼ばれる。酸官能基（特に、スルホン酸基）を有するテトラフルオロエチレンフルオロビニルエーテルコポリマーが、好ましくは、使用される。このような材料は、E. I. DuPontによって、例えば、Nafion（登録商標）の商品名で販売される。しかし、他の、特にフッ素を含まない、イオノマー材料（例えば、スルホン化ポリエーテルケトンまたはアリアルケトンまたはポリベンズイミダゾールなど）もまた、使用され得る。高分子電解質膜は、一般に30 μmと100 μmとの間の厚さを有する。

【0006】

高分子電解質膜の対向する面上の、アノードおよびカソードのための触媒層は、イオン伝導性ポリマーおよび必要に応じてバインダーからなる多孔性層に分散される適切な触媒を含み、ここで、このイオン伝導性ポリマーは、通常、膜がまた作製されるポリマーと同じである。フッ素化ポリマー（例えば、PTFEなど）は、しばしば、バインダーとして使用される。電極層の多孔性構造は、イオン伝導性イオノマーと触媒と気体状反応物との間の最適な3相接触を確実にする。このことは、高分子電解質膜と触媒の活性中心との間のプロトンの交換を容易にし得、そして燃料電池のための良好な電気化学的性能データに導く。

40

【0007】

貴金属ブラックは、白金またはその合金の細かく粉碎された粒子であるか、あるいは細かく粉碎された炭素粒子（例えば、カーボンブラック）からなる支持触媒であり、この炭素

50

粒子の上で、触媒が高い分散性で堆積され、そしてこの貴金属ブラックは触媒として適切である。気体分配層上の炭素基板は、主として多孔性炭素繊維ファブリック、不織炭素繊維または炭素繊維紙からなる。炭素基板は、基板の孔内での水蒸気の凝結を回避するために、疎水性材料のディスパーションでそれらを含浸することによって、撥水性とされる。P T F Eディスパーションが、しばしば、含浸のために使用される。含浸の後、炭素基板がP T F Eの融点（約340℃～390℃）より高い温度に加熱される。炭素基板または気体分配層の目的は、気体状反応物を触媒層に運び、そしてカソードにおいて形成される水を除去することである。

【0008】

上記の型の膜電極アセンブリを作製するための多くのプロセスは当該分野で公知である。例えば、いわゆるDecalプロセスは、高分子電解質ユニットを触媒層でコーティングするために使用される。この場合において、保護フィルムが、最初に、触媒インクでコーティングされ、この触媒インクは、白金支持触媒および溶解したイオノマーを含む。保護フィルム上のこの触媒層は、オーブンで135℃で乾燥され、次いで、70バールと90バールとの間の圧力下、145℃で高分子電解質膜上にプレスされる。次いで、この保護フィルムが剥がされる。あるいは、この高分子電解質膜はまた、当該分野の別のプロセスに従って、触媒インクで直接コーティングされ得る。この場合、コーティングは、160℃に加熱された膜上で起こり、そして高度な統合性および弾性の触媒層を生じる。必要に応じて、触媒層を備えるポリマー電極膜が、70～90バール、185℃の温度で熱圧縮され得る。燃料電池を形成するために、疎水化炭素基板および接触層からなる気体分配層が触媒層の上に存在する。

【0009】

あるいは、触媒層が、気体分配層に適用され得ることもまた当該分野で公知であり、ここで、これらの気体分配層はまた、気体分配層の適用の前に、カーボンブラックおよびP T F Eの接触層が提供される。これは、触媒ペーストが、多孔性炭素基板に深く入りすぎることを防止するためである。気体分配電極は、このように形成され、そしてこれらは、例えば、E T E K C o. から市販されている。燃料電池を形成するために、これらの気体分配電極が、高分子電解質膜の両方の面に適用される。当該分野で公知のように、膜への電極の電気接続は、触媒層を、例えば、イオノマーの溶液で含浸することによって改善され得る。この含浸された電極は、それらが燃料電池を作製するために使用される前に乾燥される。

【0010】

膜電極アセンブリのための炭素繊維ファブリックから作製される気体分配層が、当該分野で公知である。この炭素繊維ファブリックはまた、関連する触媒層に向かっており返された面上にコーティングされ、この触媒層は、多孔性でそして撥水性であり、そしてまた導電性であり、加えてかなり滑らかな表面を有する、カーボンブラックおよびフルオロポリマーの接触層を有する。この接触層は、好ましくは、炭素繊維ファブリックの半分以上浸透はしない。この炭素繊維ファブリックは、カーボンブラックおよびフルオロポリマーの混合物で浸透されて、その撥水特性を改善し得る。

【0011】

気体分配層（本明細書中で「中間層」）もまた、当該分野で公知であり、この層は、粗調節された孔を有する炭素基板（炭素紙、グラファイト紙または不織炭素）の一方の面を、カーボンブラックおよびフルオロポリマーの組成物で浸潤および／またはコーティングすることによって入手可能であり、この組成物は、表面に近い炭素基板の部分の多孔度を減少させ、そして／または基板の表面上の減少した多孔度の別個の層を形成する。気体分配層は、触媒層に接触するこのコーティングを有する膜電極アセンブリに存在する。このコーティングの目的（触媒層との良好な電気接点を形成すること）は、このように達成されることが当該分野で公知である。

【0012】

当該分野で公知の方法に従って、炭素基板を、カーボンブラック／P T F E混合物の接触

10

20

30

40

50

層でコーティングすることは費用がかかり、そして引く続く、330～400℃での乾燥および焼成を必要とする。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上述に基づいて、薄い高分子電解質膜の処理のために特に適切である膜電極アセンブリを作製するための単純で費用効果的なプロセスの当該分野での必要性が存在する。得られた膜電極アセンブリは、コンパクトで密に結合されたユニットを形成するべきである。このプロセスを使用して作製された膜電極アセンブリについての当該分野での必要性がまた存在する。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の1つの実施形態によれば、以下の方法が提供される。

(項1) 膜電極アセンブリを作製する方法であって、該方法は、以下：

(a) 2つの対向する面を有する高分子電解質膜の各対向する面に気体分配層を適用する工程であって、ここで、各対向する面の上の該気体分配層が、疎水化炭素基板によって形成され、そしてここで、該疎水化炭素基板が、触媒層を形成するための、少なくとも1つの触媒、溶解したイオノマーおよび溶媒を有する1以上のインクを、該高分子電解質膜の各対向する面上に有する、工程；および

(b) 該電解質膜と該触媒層と該疎水化炭素基板との間に強固な結合を確立するように、該触媒層が湿ったままで、圧力下、高温下で膜電極アセンブリを処理して、それによつて膜電極アセンブリを作製する工程、

を包含し、ここで、該触媒層を作製するために、主溶媒として水を含む親水性インクを使用し、

ここで、工程(b)において、該膜電極アセンブリが、70℃と100℃との間の温度かつ1バールと5バールとの間の圧力で1～10分間処理され、次いで120℃と145℃との間の温度かつ10バールと120バールとの間の圧力で1～10分間処理される、方法。

(項2) 前記電極アセンブリを作製する前に、前記高分子電解質膜が、前記触媒層に使用される溶媒中で、予め膨潤される、上記項1に記載の方法。

(項3) ポリテトラフルオロエチレンが、前記炭素基板に充填され、そしてここで、該炭素基板上の該ポリテトラフルオロエチレン充填が、該疎水化炭素基板の総重量に対して、1質量%と30質量%との間である、上記項1に記載の方法。

【0025】

他およびさらなる利点および実施形態とともに本発明をより理解するために、実施例と関連してなされる以下の説明が参照され、その範囲は、添付の特許請求の範囲に記載される。

【0026】

本発明の好ましい実施形態が、例示および説明の目的のために選択されるが、本発明の範囲をいずれの様式にも制限するとは意図しない。本発明の特定の局面の好ましい実施形態が、添付の図面に示される。

【0027】

【発明の実施の形態】

ここで、本発明を、好ましい実施形態と関連して記載する。これらの実施形態は、本発明の理解を助けるために提供され、そして本発明をいずれの様式にでも制限することを意図せず、そしてそれらの制限するとは解釈されるべきではない。本開示を読む際に当業者に明らかとなり得る全ての代替物、改変物、および等価物は、本発明の意図および範囲内に包含される。

【0028】

本開示は、膜電極アセンブリまたは膜電極アセンブリを調製する方法についての入門書ではない。当業者の公知の基本的な概念は、詳細に記載されていない。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明は、2つの対向する面を有する高分子電解質膜を含む膜電極アセンブリを含み、これらの2つの対向する面の各々に、触媒層および気体分配層が適用される。膜電極アセンブリのこの2つの気体分配層は、疎水化炭素基板によって形成され、この基板は、少なくとも1つの触媒および溶解したイオノマーおよび溶媒を含む適切なインクを使用して、各々触媒層でコートされる。それらは次いで、なおも湿潤状態の触媒層とともに、高分子電解質膜の対向する面に配置される。電解質膜と触媒層と炭素基板との間の強固な結合は、圧力下および高温下で膜電極アセンブリを処理することによって生成される。

【0030】

本発明は、触媒層と炭素基板との間の他の従来の接触層が、膜電極アセンブリの電気化学的性能を損なうことなく省略され得ることを提供する。これは、触媒層を直接疎水化炭素基板に適切なインクを使用して適用し、そして高分子電解質膜の両方の面上に、湿った状態の触媒層とともに炭素基板を配置することによって達成される。このことは、1つの作業工程を排除し、そして膜電極アセンブリ中の成分間の強固な結合の形成を容易にする。

【0031】

疎水化炭素基板と触媒層の組み合わせはまた、以下において気体分配電極といわれる。

【0032】

高分子電解質膜の対向する側面上に気体分配電極を配置した後（触媒層は、なおも湿った状態にある）、得られたサンドイッチ構造は、圧力下、高温下で乾燥される。乾燥を、好ましくは2工程で行う。このサンドイッチ構造を最初に、約70℃と約100℃との間の温度、および約1バールと約5バールとの間の圧力で乾燥する。次いで、温度を約120℃と約145℃との間の値に増加させ、そして圧力を約10バールと約120バールとの間に増加させる。両方の工程の乾燥時間は、約1分と約10分との間である。使用される実際の圧縮圧力は、炭素基板の型に依存する。炭素繊維紙は、一般に、炭素繊維ファブリックより感圧性である。炭素繊維紙が気体分配層に使用される場合、第一の工程の圧縮圧力は、約2バールを超えるべきではなく、そして第二の工程において、約30バールを越えるべきではない。炭素繊維ファブリックの場合において、より高い圧縮圧力が使用され得る。

【0033】

本発明は、従って、感圧性炭素繊維紙の問題のない処理を可能にする。触媒層と高分子電解質膜と気体分布層との間に強固な結合を生成するために、約30バールまでの適用される圧力は、乾燥触媒層の従来の熱圧縮の間に使用されなければならない圧力より実質的に低い。

【0034】

膜電極アセンブリを作製する場合、イオノマー材料が、頻繁に、 Na^+ または K^+ イオン交換形態で使用される。なぜなら、この形態は、より熱的に安定だからである。後に、これらの交換されたイオノマー材料は、熱硫酸中での処理によって再プロトン化されなくてはならない。対照的に、このようなイオン交換手順は、本発明において必要とされないことが示されている。従って、イオノマー材料は、その後の性能において有害な影響を伴うことなく H^+ 形態で直接使用され得る。イオノマー材料の再プロトン化は、従って、本発明において必要とされない。

【0035】

先行技術において公知の高分子電解質は、このプロセスにおける使用のために適切である。これらの材料が、水または他の溶媒との接触状態に置かれる場合、使用される溶媒に依存して、それらは、約30重量%までの溶媒を吸収し、従って、膨潤する。この膜は、本発明において、予め膨潤した状態または非膨潤の状態のいずれかで使用され得る。触媒のために使用される溶媒は、膜を予め膨潤するために便宜上使用される。

【0036】

カーボンブラック上の白金触媒は、好ましくは、カソード触媒として使用される。白金によるカーボンブラックの好ましい充填は、白金とカーボンブラックとの総重量に対して、

10

20

30

40

50

約 20 重量%と約 75 重量%との間に範囲である。カーボンブラック上に、約 2 : 1 の重量比で白金およびルテニウムを含む触媒は、アノード触媒として適切であり、ここで、触媒の総重量に対する、白金群金属の濃度もまた、約 20 重量%と約 75 重量%との間の範囲にある。

【0037】

触媒インクを作製するために、これらの触媒がイオノマー溶液に分散される。この溶液は、水性であり得るか、または有機溶媒をも含み得る。続いて形成される触媒層の疎水性を調節するために、疎水性ポリマー（例えば、PTFE など）がまた、ディスパージョンに添加され得る。触媒層における、イオノマーに対する電氣的触媒の重量比は、好ましくは、約 10 : 1 と約 1 : 1 との間である。この触媒インクはまた、孔プロデューサーを含み得る。大量の水を溶媒として含み、従って親水性であるインクが、好ましくは使用される。適切なインクは、当該分野で公知である。例えば、本発明の使用のためのいくつかの適切なインクは、独国特許出願 DE 100 37 074 に記載される。

10

【0038】

約 100 μm と約 400 μm の間の厚さを有する、織炭素繊維ファブリックまたは炭素繊維不織または炭素繊維紙のいずれかが、気体分配電極のために使用され得る。これらの材料の多孔度は、約 50 % と約 90 % 以上との間であり得る。カソードでの触媒反応の間に形成される水の孔への流入を防ぐために、これらの炭素基板が疎水性ポリマーのディスパージョンで含浸され、次いで、疎水性ポリマーの融点より高い温度で焼結される。例えば、PTFE が、疎水性ポリマーとして使用される場合、約 340 $^{\circ}\text{C}$ と約 390 $^{\circ}\text{C}$ との間の温度が、このために必要とされる。PTFE での気体分布電極の充填は、好ましくは、疎水化炭素基板の総重量に対して、約 1 重量%と約 30 重量%との間である。

20

【0039】

この様式で作製される膜電極アセンブリは、2つの対向する面を有する高分子電解質膜を含み、燃料電池において、この面の一方は、アノード側面を形成し、第二の面は、カソード側面を形成する。触媒層および気体分配層は、アノード面上およびカソード面上に位置する。この膜電極アセンブリは、疎水化炭素基板を含み、そして膜電極アセンブリにおいて触媒層と直接接触する気体分配層を有する。従って、本発明に従う膜電極アセンブリは、疎水化炭素基板と触媒層との間に接触層を有さない。

30

【0040】

ここで、本発明をほぼ記載してきたが、本発明は、以下の実施例に対する以下の参照を介してより容易に理解され得、この実施例は、例示のために提供され、そして特定されない限り本発明を限定することは意図されない。

【0041】

【実施例】

以下の実施例は、本発明をさらに説明することを意図する。

【0042】

（実施例 1）

膜電極アセンブリを作製するために提案された単純化されたプロセスを使用して、通常、開口し粗調節された孔構造を破壊することなく高圧で圧縮され得ない材料（例えば、延性炭素繊維紙）が、処理され得る。このプロセスの利点が、本発明の好ましい実施形態の以下の実施例を使用して、より明らかに説明され得る。

40

【0043】

提案のプロセスに従って、膜電極アセンブリを作製するために、以下の組成を有する触媒インクを調製した：

カソードインクの組成：

14.0 g	Pt 支持触媒 (カーボンブラック上の40重量% Pt、 Dmc ² から)
43.0 g	Nafion (登録商標) 溶液 (水中10重量%)
10.0 g	ジプロピレングリコール
33.0 g	水 (完全に脱イオン化した)
100.0 g	

10

アノードインクの組成：

14.0 g	PtRu 支持触媒 (カーボンブラック上の40重量%の PtRu : 26.4重量% Pt、13.6重量% Ru ; US 6,007,934に従う触媒)
42.0 g	Nafion (登録商標) (水中10重量%)
10.0 g	ジプロピレングリコール
33.0 g	水 (完全に脱イオン化した)
100.0 g	

20

250 μm の厚さおよび85%の多孔度を有する炭素繊維紙を、カソード側面のための気体分配層として使用した。この炭素繊維紙をPTFEで疎水化した。PTFE充填は、8重量%であった。

【0044】

カソードインクを、スクリーン印刷を使用して、気体分配層に直接適用した。この様式で調製されたカソードの白金充填は、0.45 mg Pt / cm^2 であり、電池の活性面積は、50 cm^2 であった。

30

【0045】

カソード側面に対するのと同じ基板材料を、アノードのための気体分配層として使用した。この気体分配層を、16重量% PTFEで疎水化し、次いで、またスクリーン印刷を使用して、アノードインクでコーティングした。この様式で調製されたアノードは、0.3 mg Pt / cm^2 および0.15 Ru / cm^2 の充填を有し、活性面積は、50 cm^2 であった。

【0046】

膜電極アセンブリを調製するために、水中で膨潤した、イオノマー膜 (Nafion 112、DuPont Co. , 膜厚 : 50 μm) を、カソードとアノードとの間に、なおも乾燥してしない触媒層とともに導入し、そして最初に、80 $^{\circ}\text{C}$ の温度および約1バールの圧力で乾燥した。8分後、温度および圧力を、130 $^{\circ}\text{C}$ および約20バールに増加し、そして1分間一定に保った。

40

【0047】

緊密な結合が、3つの成分 (カソード、ポリマー膜およびアノード) の間に得られ、そしてこれらは、かなりの力を使用しない限り、もはや互いに分離し得ない。この様式で作製された膜電極アセンブリを、試験電池に組み込み、そして測定を行った。40% H_2 、35% N_2 、25% CO_2 、40 ppm COおよび2% 空気の空気ブリードの気体混合物を、アノード気体として使用した。空気をカソード気体として使用した。電池温度は、70 $^{\circ}\text{C}$ であった。アノード湿潤化は、85 $^{\circ}\text{C}$ で起こり、カソード湿潤化は、55 $^{\circ}\text{C}$ で起こった

50

。作用気体の圧力は、1 バールであった（絶対）。気体の化学量論は、1．25（アノード気体）および2．5（カソード気体）であった。電流密度の関数として測定された、電池電圧を図2に示す。

【0048】

（比較実施例1）

未乾燥の触媒層を使用して実施例1に調製された膜電極アセンブリの効果を立証するために、別の膜ユニットを比較実施例のために作製した。

【0049】

実施例1で使用されたのと同じ基板材料を、気体分配層のために使用した。疎水化を、16重量%（アノード側面）および8重量%（カソード側面）を使用して、実施例1と同じ様式で実施した。

【0050】

使用された触媒インクは、実施例1に記載されるインクに対応した。この触媒インクをまた、実施例1と同じ手順を使用して気体分配層に直接適用した。

【0051】

このようにして調製されたカソードおよびアノードの貴金属充填は、各々50 cm²の電池活性面積上で、各々0．49 mg Pt / cm²、ならびに0．34 mg Pt / cm² および0．17 Ru / cm²であった。アノードおよびカソード上の触媒層を、膜電極アセンブリを組み立てる前に、80℃のオーブンで5～10分間乾燥した。

【0052】

膜電極アセンブリの作製を完了するために、水中で予め膨潤したイオノマー膜（Nafion 112、DuPont Co.、膜厚：50 μm）を、乾燥したアノードとカソードとの間に挿入した。カソード、膜およびアノードを、次いで、実施例1と正確に同じ条件下で一緒に圧縮した。

【0053】

最終膜電極アセンブリをPEM燃料電池に組み込み、そして測定を行った。使用した操作条件は、実施例1の操作条件と同じであった。電流密度の関数として測定された電池電圧を図2に示す。ここで、それらを、実施例1からの膜電極アセンブリからの電圧と比較した。

【0054】

実施例1および比較実施例1において、気体分配膜として使用された炭素繊維紙は、比較的容易に圧縮可能な材料として、当該分野で公知であり、その多孔性構造は、比較的高圧（例えば、>30バール）下で、著しく損傷され得る。しかし、膜電極アセンブリを作製するための多くのプロセスは、高圧を適用することによって、膜と触媒との間の接触を最適化しようと試みる。しかし、容易に圧縮可能な材料の場合において、これらのプロセスは、制限された程度のみまで、使用される。なぜなら、膜電極アセンブリにおける水のバランス、従ってまた、性能データは、孔構造の破壊によって、損なわれるからである。ここで、本明細書中に記載されるプロセスは、低い接触圧力をまた適用することによって、触媒層とポリマー膜との間の緊密な結合を生成するために、従って、高性能の膜電極アセンブリを作製するための、機会を提供する。

【0055】

図2は、電流／電圧曲線における著しい性能の差を示し、ここで、実施例1に記載のプロセスによって作製された膜電極アセンブリが、10～20 mVだけ改善された電池電圧を有する。また、低電流密度領域（<200 mA / cm²）における性能データが、ポジティブな様式で、影響される。このことは、バインダーとして機能する触媒インクに含まれる膨潤したイオノマーによっておそらく作製された電極において、膜と触媒との間の非常に改善された接触を反映する。

【0056】

さらに、高電流密度領域（>700 mA / cm²）での、本発明に従って作製された膜電極アセンブリについての実質的に改善された性能データが、著しい。ここで、50～80

10

20

30

40

50

mVほど増加した電池電圧が、得られる。この性能の差は、本明細書中に記載されるプロセスによって作製された膜電極アセンブリのより良好な孔システム、およびそれから生じる改善された水バランスを示す。高温下で蒸発する水は、適用されている圧力下でさえ、気体分配層の大きすぎる圧縮を防止するかまたはそれを補償する孔プロデューサーとして機能するようである。

【0057】

(実施例2)

上記のプロセスを、比較的寸法が安定な炭素基板（例えば、炭素繊維ファブリックによって代表されるもの）に適用し得る。これらの材料はまた、高压下で多少圧縮性であるのみである。従って、原則的に、高压は、イオノマー膜を用いてそれらを圧縮するために使用され得、このことは、触媒と膜との間の良好な接続を確実にする。この実施例は、比較的高圧下でさえ、本明細書に列挙されるプロセスが、適切な作製条件下で、より良好な性能データに導くことを示す。

【0058】

使用された触媒インクは、実施例1に記載されるインクと同じであった。気体分配層（これは、この場合、非常に非圧縮性であり、疎水化された炭素繊維ファブリック（厚き200 μm ；多孔度90%）を含む）への直接的な触媒インクの適用をまた、実施例1と同じ手順を使用して、行った。アノードおよびカソードの気体分配層が、実施例1と同じ様式で疎水性にされた。

【0059】

この様式で調製されたカソードおよびアノードの貴金属充填は、50 cm^2 の電池の活性面積上で、各々、0.58 $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$ または0.30 $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$ および0.15 Ru / cm^2 であった。

【0060】

膜電極アセンブリを、水中で膨潤した、イオノマー膜（Nafion 112、DuPont Co.，膜厚：50 μm ）を、カソードとアノードとの間に、なおも乾燥してしない触媒層とともに導入することによって、実施例1と同じ様式で調製した。このユニットを、最初に、100℃の温度および2バールの圧力で乾燥した。6分後、温度および圧力を、130℃および100バールに増加し、そして2分間一定に保った。

【0061】

ここで、再度、実施例1と同じように、緊密な結合が、3つの成分（カソード、ポリマー膜およびアノード）の間に生成され、これらは、かなりの力を使用しない限り、もはや互いに分離し得ない。

【0062】

この様式で作製された膜電極アセンブリを、試験電池に組み込み、そして測定を行った。使用した操作条件は、実施例1において使用された条件と同じであった。改質油／空気を使用して操作した場合の電流密度の関数として測定された電池電圧を、図3に示す。

【0063】

(比較実施例2)

実施例2との比較のために、別の膜電極アセンブリを作製し、ここで、触媒層を組み立ての前に乾燥した。

【0064】

実施例2と同じ基板材料を、使用した。疎水化を、16重量%（アノード側面）および8重量%（カソード側面）を使用して、実施例2と同じ様式で実施した。

【0065】

使用された触媒インクは、実施例1に記載されるインクに対応した。この触媒インクをまた、実施例2と同じ手順を使用して気体分配層に直接適用した。

【0066】

このようにして調製されたカソードおよびアノードの貴金属充填は、各々50 cm^2 の電池活性面積上で、各々0.59 $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$ 、ならびに0.32 $\text{mg Pt} / \text{cm}^2$

10

20

30

40

50

および 0.16 Ru/cm^2 であった。アノードおよびカソード上の触媒層を、 80°C のオープンで 5～10 分間乾燥した。

【0067】

膜電極アセンブリを、水中で予め膨潤したイオノマー膜 (Nafion 112、DuPont Co. , 膜厚: $50 \mu\text{m}$) を、乾燥したアノードとカソードとの間に挿入し、次いで、実施例 2 と正確に同じ条件下で一緒に圧縮することによって作製した。

【0068】

この様式で作製した膜電極アセンブリを PEM 燃料電池に組み込み、そして測定を行った。使用した操作条件は、実施例 2 の操作条件と同じであった。電流密度の関数として測定された電池電圧を図 3 に示す。ここで、それらを、実施例 2 からの膜電極アセンブリからの電圧と比較する。

10

【0069】

特に、低電流密度領域 ($< 200 \text{ mA/cm}^2$) において、電流/電圧曲線に、 $10 \sim 15 \text{ mV}$ の性能の違いが存在する。ここで、再度、実施例 2 に従う膜電極アセンブリは利点を有する。しかし、図 2 との比較において、両方の膜電極アセンブリの性能データは、高電流密度で実質的に同じである。このことは、より高い接触圧力自体が、電極と膜との間の良好な接触を導くことを示す。

【0070】

本発明を、その特定の実施形態と関連付けて記載してきたが、さらなる改変が可能であること、および本出願が、一般に本発明の原理に従い、そして本発明が属する技術内の公知または慣習的な実施内にあり、そして上記の本質的な特徴に適用され得、そして添付の特許請求の範囲内にある本発明の開示からのこのような逸脱を含む、本発明の任意の変化、用途または適応を包含することが意図されることが理解される。

20

【0071】

本発明は、2つの対向する面を有する高分子電解質膜を備える膜電極アセンブリを作製するための方法を含み、この2つの対向する面の各面上に、触媒層および気体分配層が適用される。膜電極アセンブリの2つの気体分配層は、疎水化炭素基板によって形成され、この疎水化炭素基板はそれぞれ、少なくとも1つの触媒、溶解したイオノマーおよび溶媒を含む適切なインクを使用して、触媒層でコーティングされ、次いで、なおも湿った状態の触媒層とともに、高分子電解質膜の対向する面上に配置される。その後、電解質膜と、触媒層と、炭素基板との間の強固な結合が、高温、圧力下で、膜電極アセンブリを処理することによって、生成される。

30

【0072】

【発明の効果】

本発明によれば、薄い高分子電解質膜の処理のために特に適切である膜電極アセンブリを作製するための単純で費用効果的なプロセス、およびこのプロセスを使用して作製された膜電極アセンブリが提供される。

【図面の簡単な説明】

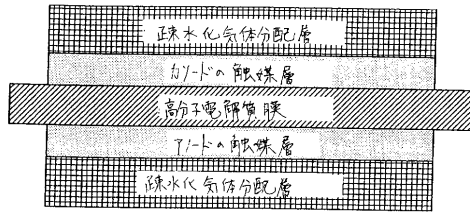
【図1】図1は、高分子電解質膜、触媒層および疎水化気体分配層を有する代表的な膜電極アセンブリの構造を示す。

40

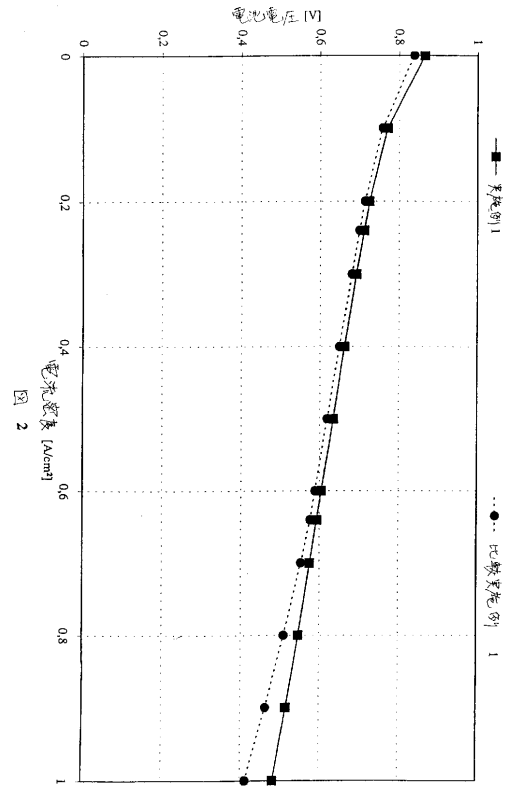
【図2】図2は、実施例1および比較実施例1に記載される膜電極アセンブリについての、性能曲線である。

【図3】図3は、実施例2および比較実施例2に記載される膜電極アセンブリについての性能曲線である。

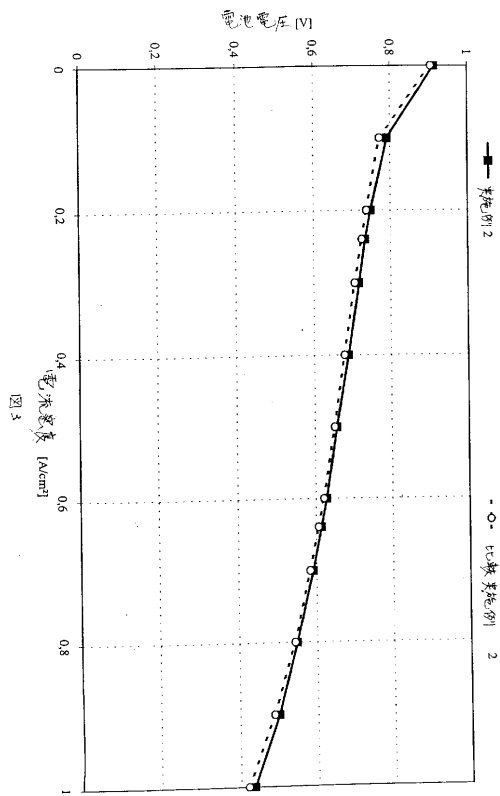
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ヨアヒム ケーラー

ドイツ国 6 3 5 8 4 グリュンダウ／ハイングリュンダウ, シュミーデガッセ 1 5 ベー

(72)発明者 アニタ クレーマー

ドイツ国 6 3 5 4 3 ノイブルク, アプフェルアレー 3 8

(72)発明者 カールーアントン シュタルツ

ドイツ国 6 3 5 1 4 ローデンバッハ, アドルフーライヒヴァインーシュトラーセ 1 2

(72)発明者 クヌート フェール

ドイツ国 3 6 3 8 1 シュリュヒテルンーラムホルツ, アム グレーザーベルク 8

(72)発明者 アルミン バイヤー

ドイツ国 6 3 5 7 9 フライグリヒト, フライゲリヒター シュトラーセ 2

審査官 小川 進

(56)参考文献 特表平09-510571 (JP, A)

特開2002-075382 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 4/88

H01M 8/10