

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-541184

(P2010-541184A)

(43) 公表日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5 H O 1 8
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5 H O 2 6
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-528146 (P2010-528146)	(71) 出願人	000005326
(86) (22) 出願日	平成20年10月3日 (2008.10.3)		本田技研工業株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成22年6月2日 (2010.6.2)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/078647	(74) 代理人	100064414
(87) 国際公開番号	W02009/085358		弁理士 磯野 道造
(87) 国際公開日	平成21年7月9日 (2009.7.9)	(74) 代理人	100111545
(31) 優先権主張番号	60/977,853		弁理士 多田 悦夫
(32) 優先日	平成19年10月5日 (2007.10.5)	(72) 発明者	クレイドラー、エリック、ローランド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、オハイオ州 43067
			-9705、レイモンド、ステート ルー
			ト 739 21001
		(72) 発明者	ヘ、チン
			アメリカ合衆国、オハイオ州 43067
			-9705、レイモンド、ステート ルー
			ト 739 21001
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリング蒸着した白金および白金合金の電極を有する燃料電池

(57) 【要約】

【課題】

薄膜電極を用いて、白金の利用率を高め、さらにスパッタリング蒸着により簡便にかつ廉価で作製されるより活性の高い白金合金を用いることにより燃料電池中の白金含有量を減らす。

【解決手段】

白金または白金合金薄膜をカーボン/ナフィオン（登録商標）転写部材上にスパッタリングして、その後、この転写部材をその薄膜触媒を膜に向けて熱圧着する。試験結果から、白金薄膜により、白金質量あたりの性能および触媒利用率が向上することがわかった。また純白金に比べて、PtCo（76：24原子比）およびPtCr（80：20原子比）は、白金質量基準の活性度が高くなっていることがわかった。PtCoおよびPtCrの白金質量基準の活性度は、300/350kPa水素/酸素運転の条件で、それぞれ14mVおよび8mV、同じ白金含有量の純白金よりも高くなった。

【選択図】 図5

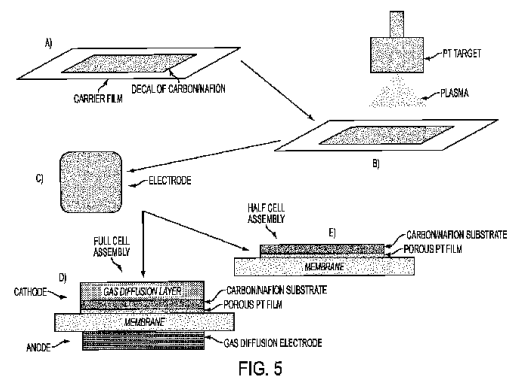


FIG. 5

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

担持材料とアイオノマ成分とを含む組成物を用意し、
少なくとも 2 つの面を有するキャリア膜基材を用意し、
前記組成物を前記キャリア膜基材の少なくとも一つの面上に貼り付けて、
前記組成物を乾燥させて、乾燥組成物にし、
金属または金属合金を前記乾燥組成物上にスパッタリングして、分散した金属または金属合金からなる膜を作製し、
前記乾燥組成物からなる第 1 面と前記分散した金属または金属合金からなる膜からなる第 2 面とを含む転写部材を前記キャリア膜基材の前記少なくとも一つの面からはがし、
2 つの向かい合う面を有するポリマ電解質膜を用意し、
前記転写部材上の前記分散した金属または金属合金からなる膜からなる第 2 面を前記ポリマ電解質膜の第 1 面に接触させて、
前記転写部材を前記ポリマ電解質膜上に熱圧着して、膜薄膜電極接合体を作製することを特徴とする、膜薄膜電極接合体の作製方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法において、さらに
ガス拡散層を用意し、
前記ガス拡散層を前記転写部材の前記第 1 面に接触させ、
ガス拡散電極を用意し、
前記ガス拡散電極を前記ポリマ電解質膜の前記第 2 面に接触させて、
前記ガス拡散電極を前記ポリマ電解質膜の前記第 2 面上に熱圧着して、完全電池膜薄膜電極接合体にする完全電池膜薄膜電極接合体の作製方法。

20

【請求項 3】

前記金属または金属合金の前記スパッタリングを 10 m T o r r よりも高い圧力の A r 中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 4】

前記担持材料は、カーボンブラックを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

30

【請求項 5】

前記アイオノマ成分は、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ、パーフルオロカーボンリン酸ポリマとトリフルオロスチレンスルホン酸ポリマからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 6】

前記金属は、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀および白金からなるグループから選ばれる少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 7】

前記金属は、白金を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

40

【請求項 8】

前記金属合金は、白金と、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、イリジウムと金から選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 9】

前記金属合金は、白金と、クロムとコバルトとからなるグループから選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

50

【請求項 10】

前記熱圧着は、前記転写部材と前記ポリマ電解質膜とを90 から150 の温度に加熱して、30 MPaから50 MPaの圧力を加えることを特徴とする請求項1に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 11】

前記熱圧着は、前記ガス拡散電極と前記ポリマ電解質膜とを90 から150 の温度に加熱して、30 MPaから50 MPaの圧力を加えることを特徴とする請求項2に記載の完全電池膜薄膜電極接合体の作製方法。

【請求項 12】

前記キャリア膜基材は、シリコン被覆されたマイラー（登録商標）、展伸された多孔性ポリテトラフルオロエチレン、多孔性ポリエチレン、多孔性ポリプロピレン、無孔性テトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の膜薄膜電極接合体の作製方法。

10

【請求項 13】

担持材料とアイオノマ成分とを含む組成物と、前記組成物上にスパッタリングされた金属または金属合金からなる薄膜とを含む転写部材と、

ポリマ電解質膜と、を有し、

前記金属または金属合金からなる薄膜が前記ポリマ電解質膜と直接接触していることを特徴とする薄膜電極触媒。

20

【請求項 14】

第1面と、向かい合う第2面とを有するポリマ電極膜と、

ガス拡散電極と、

薄膜電極と、

ガス拡散層と、を有し、

前記ガス拡散電極は、前記ポリマ電解質膜の前記第1面と接触しており、前記薄膜電極は前記ポリマ電解質膜の前記第2面と接触しており、

前記薄膜電極は、前記ポリマ電解質膜の前記第2面と前記ガス拡散層に挟まれており、

前記薄膜電極は、担持材料とアイオノマ成分とを含む組成物と、前記組成物上にスパッタリングされた金属または金属合金からなる薄膜とを含む転写部材を含み、前記金属または金属合金からなる薄膜は、前記ポリマ電解質膜の前記第2面と直接接触していることを特徴とする膜電極接合体。

30

【請求項 15】

前記担持材料は、カーボンブラックを含むことを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

【請求項 16】

前記アイオノマ成分は、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ、パーフルオロカーボンリン酸ポリマとトリフルオロスチレンスルホン酸ポリマからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

【請求項 17】

前記金属は、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀および白金からなるグループから選ばれる少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

40

【請求項 18】

前記金属は、白金を含むことを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

【請求項 19】

前記金属合金は、白金と、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、イリジウムと金から選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含むことを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

50

【請求項 20】

前記金属合金は、白金と、クロムとコバルトとからなるグループから選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含むことを特徴とする請求項 14 に記載の膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本特許出願は、2007年10月5日に提出された米国仮特許出願第60/977,853号の優先権を主張し、そのすべての内容をあらゆる目的において本出願に包含するものである。

10

【0002】

本明細書は、膜薄膜電極接合体を作成する方法に関するものである。担持材料とアイオノマ成分とからなる組成物をキャリア膜上で乾燥し、金属または金属合金を前記した乾燥組成物上にスパッタリングして、分散した金属または金属合金からなる膜を有する転写部材を前記したキャリア膜からはがす。この転写部材は、乾燥組成物からなる第1面と、分散した金属または金属合金からなる膜からなる第2面とを有する。ポリマ電解質膜を用意し、前記転写部材上の分散した金属または金属合金からなる薄膜をこのポリマ電解質膜の一面に接触させて、前記転写部材を前記ポリマ電解質膜に熱圧着して、所望の膜薄膜電極接合体を作製する。

【0003】

20

本発明は、担持材料とアイオノマ成分とからなる組成物とこの組成物上にスパッタリングした金属または金属合金からなる膜からできている転写部材とポリマ電解質膜との特徴となっている薄膜電極触媒に関するものである。この前記組成物上にスパッタリングした金属または金属合金からなる膜は、前記ポリマ電解質膜と直接接触しているものである。

【背景技術】**【0004】**

プロトン交換膜燃料電池（以下、「PEMFC」という）は、エネルギー変換効率が高く、温室効果ガスの排出が少なく、運転温度が低いという特徴を有するため、固定型および携帯型製品の代替電力源として大きな関心を集めている。現在は、PEMFCは材料コストが高く、長期性能信頼性が不十分なため、大規模なPEMFCを実機に用いることは、困難である。このコストと信頼性の問題の大きな原因は、運転温度での酸素還元反応が遅いという問題を解消するために、極めて高い含有量の白金（従来、およそ0.4 mg/cm²）をカソード酸素還元触媒が必要とするということである。さらに、様々な研究結果から、カソードにおいて、白金ナノ粉体が粗くなりカーボン腐食がおきることにより、時間経過とともに性能が低下することがわかっている（例えば、非特許文献1乃至6参照）。

30

【0005】

そのため、PEMFCの性能を低下させることなく、白金含有量を減少させ、PEMFCのカソード触媒の安定性を向上させるための研究が熱心になされている。

【0006】

40

この研究の中心は、白金含有量を減らし安定性を高めるために、酸素の触媒還元に対してより活性な白金合金を見つけることである。本発明の発明者らが以前に、薄膜白金合金の物理蒸着に基づくスループロットが高い方法を報告している（非特許文献7および8参照）。この報告された方法では、いくつかの候補の白金合金が、酸素還元に対する高い触媒活性を有することがわかった。

【0007】

従来のカーボン担持合金ナノ粉体を作製することは極めて時間がかかる。なぜならば、所望の合金粒子径、微細組成の均一性およびナノ粉体の分散を実現するため、合金組成ごとに異なる違った作製技術を必要とするからである（非特許文献9参照）。薄膜技術を用いることにより、容易にしかも廉価で、正確に組成制御され、白金含有量を減少させた膜

50

電極接合体（以下、「MEA」という）電極触媒固体溶液構造を作製することが可能になる。

【0008】

いくつかの研究グループにより、PEMFCに薄膜電極触媒を用いる可能性について報告がなされている。非特許文献10乃至17にその報告がある。これらの文献の報告では、白金をプロトン交換膜、ガス拡散層、PTFE転写シート、および白金層とカーボン/ナフィオン（登録商標）のインクの層が交互に積層される層に直接蒸着すること、並びに、ガス拡散層上に積層される金属蒸着が含まれる。最近最も注目されているのは、薄膜触媒中の白金の利用率を高めることにより、白金含有量を減らすことである。粉体からなる電極触媒に匹敵する性能を有するものはまだ実現していないが、白金含有量比からすれば高い電力密度が可能であることが実証されている。

10

【0009】

さらに、結晶性有機ウイスカ上に白金および合金膜を蒸着し、膜表面に移した薄膜電極触媒が作製されている（非特許文献18および19参照）。報告されている薄膜で被覆されたウイスカは、活性度と安定性を確認するために様々な運転条件下で燃料電池を運転して、試験されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】S. Ye, M. Hall, H. Cao, and P. He, ECS Trans. 3 (1), 657 (2006)

20

【非特許文献2】L. Roen, C. Paik, T. Jarvi, Electrochem. and Sol. State Letters 7 (1), A19 (2004)

【非特許文献3】R. Borup, J. Davey, F. Garzon, D. Wood, M. Inbody, J. Power Sources 163, 76 (2006)

【非特許文献4】H. Colon-Mercado, B. Popov, J. Power Sources 155, 253 (2006)

【非特許文献5】M. Cai, M. Ruthkosky, B. Merzougiu, S. Swathirajin, M. Bologh, S. Oh, J. Power Sources 160, 977 (2006)

【非特許文献6】J. Ferreira, G. O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. Gasteiger, J. Electrochem. Soc. 152 (11), A2256 (2005)

【非特許文献7】T. He, E. Kreidler, L. Xiong, J. Luo and C.J. Zhong, J. Electrochem. Soc. 153 (9), A1637 (2006)

30

【非特許文献8】T. He, E. Kreidler, L. Xiong and E. Ding, J. Power Sources, 165, 87 (2007)

【非特許文献9】T. He, in Recent Advances in Solution-based Chemical Synthesis of Semiconductor, Metal, and Oxide Nanocrystals, P.D. Cozzoli, Editor, Research Signpost, in press

【非特許文献10】S. Cha and W. Lee, J. Electrochem. Soc. 146 (11), 4055 (1999)

【非特許文献11】R. O'Hayre, S. Lee, S. Cha, F. Prinz, J. Power Sources 109, 483 (2002)

【非特許文献12】S. Hirono, J. Kim, and S. Srinivasan, Electrochem. Acta 42 (10), 1587 (1997)

40

【非特許文献13】A. Haug, R. White, J. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner, N. Rana, J. Electrochem. Soc. 149 (3), A280 (2002)

【非特許文献14】A. Gulla, M. Saha, R. Allen, S. Mukerjee, Electrochem. and Sol. State Letters 8 (10), A504 (2005)

【非特許文献15】M. Saha, A. Gulla, R. Allen, S. Mukerjee, Electrochem. Acta 51, 4680 (2006)

【非特許文献16】T. Nakakubo, M. Shibata, and K. Yasuda, J. Electrochem. Soc. 152 (12), A2316 (2005)

【非特許文献17】A. Gulla, M. Saha, R. Allen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc.

50

153 (2), A366 (2006)

【非特許文献 18】M. Debe, in Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, editors, Vol. 3, Ch. 45, John Wiley and Sons (2003)

【非特許文献 19】A. Bonakdarpour, R. Lobel, R. Atanasoski, G. Vernstrom, A. Schmoekkel, M. Debe, J. Dahn, J. Electrochem. Soc. 153 (10), A1835 (2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

白金または白金合金の含有量が少なく、しかも性能が優れたMEAを作製する方法が必要とされている。本明細書は、白金および白金合金を蒸着して、MEAを組み立てる方法を提供するものであり、この方法は性能の優れた電極触媒を低コストで製造する応用可能な方法である。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本明細書は、膜薄膜電極接合体の作製方法を提供するものである。本作製方法は、まず担持材料とアイオノマ成分とを含む組成物を用意し、少なくとも2つの面を有するキャリア膜基材を用意し、前記組成物を前記キャリア膜基材の前記少なくとも一つの面上に貼り付けて、前記組成物を乾燥させて、乾燥組成物にする。この乾燥組成物上に、金属または金属合金をスパッタリングして、分散した金属または金属合金からなる膜を作製する。この後、前記乾燥組成物からなる第1面と前記分散した金属または金属合金からなる膜からなる第2面とを含む転写部材を前記前記キャリア膜基材の前記少なくとも一つの面からはがす。前記転写部材上の前記分散した金属または金属合金からなる膜をポリマ電解質膜の第1面に接触させて、前記転写部材を前記ポリマ電解質膜上に熱圧着して、膜薄膜電極接合体を作製する。

20

【0013】

前記ポリマ電解質膜の前記第2面をガス拡散電極に接触させて、ガス拡散層を前記転写部材の前記第1面に接触させ、さらに前記ガス拡散電極を前記ポリマ電解質膜の前記第2面上に熱圧着して、完全電池膜薄膜電極接合体にする。

【0014】

また、本明細書が開示するのは、担持材料とアイオノマ成分とからなる組成物とこの組成物上にスパッタリングした金属または金属合金からなる薄膜からできている転写部材とポリマ電解質膜の特徴となっている薄膜電極触媒である。この薄膜電極触媒の金属または金属合金からなる薄膜は、前記ポリマ電解質膜と直接接触している。

30

【0015】

さらに、本明細書が開示するのは膜電極接合体であって、この膜電極接合体は、第1面と、向かい合う第2面とを有するポリマ電極膜と、ポリマ電解質膜の前記第1面と接触しているガス拡散電極と、前記ポリマ電解質膜の前記第2面と接触している薄膜電極とを有している。この薄膜電極は、前記ポリマ電解質膜の前記第2面と前記ガス拡散層に挟まれている。前記薄膜電極は、担持材料とアイオノマ成分とを含む組成物と、前記組成物上にスパッタリングされた金属または金属合金からなる薄膜と、を含む転写部材を含み、前記金属または金属合金からなる薄膜は、前記ポリマ電解質膜の前記第2面と直接接触している。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

本明細書に添付した図面は、本明細書の内容を理解するのに役立つものであり、本明細書に縫合され、その一部を構成し、本発明の様々な実施形態を説明し、以下の実施形態の詳細な説明とともに本発明の原理を説明する。

【0017】

【図1】図1(a)と図1(b)は異なるPt含有量の薄膜Pt触媒層の高圧条件(30

50

0 / 330 kPa) 特性である電圧と電流密度の関係を示すグラフであり、(a) は水素 / 空気での結果であり、(b) は水素 / 酸素での結果である。

【図2】図2(a)と図2(b)は、図1(a)と図1(b)に示される分極曲線に対するターフェルプロットであり、(a) は水素 / 空気での結果であり、(b) は水素 / 酸素での結果である。

【図3】図3は、150 kPaの圧力条件下での単位Pt質量あたりの異なる金属含有量の薄膜Ptカソードの特性を従来の炭素担持Ptカソードと比較して示したグラフである。

【図4】図4は、300 / 350 kPaの圧力条件下での単位Pt質量あたりのPtCo()とPtCr(▲)の特性を純Pt()と比較して示した図であり、(a) は水素 / 空気雰囲気での結果であり、(b) は水素 / 酸素雰囲気での結果である。

10

【図5】本発明にかかる完全電池組立品および半電池組立品の製造方法の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、膜と薄膜電極の接合体の作製方法を教示するものである。この作製方法は、担持材料とアイオノマ成分を含む組成物と少なくとも2つの面を有するキャリア膜基材とを用意するステップを含む。前記組成物は、前記キャリア膜基材の少なくとも一面の上に載せて、乾燥して乾燥組成物にする。この乾燥組成物上に、金属または金属合金をスパッタリングして、分散した金属または金属合金の薄膜を形成する。転写部材を前記キャリア膜基材の前記一面から取り除く。この転写部材は、乾燥組成物からなる第1面と分散した金属または金属合金の薄膜からなる第2面とを有する。向かい合う2つの面を有するポリマ電解質膜を用意し、前記転写部材上の分散した金属または金属合金の薄膜からなる前記第2面をこのポリマ電解質膜の第1面に貼り付け、前記転写部材をこのポリマ電解質膜に熱圧着して所望の膜と薄膜電極の接合体を作製する。

20

【0019】

本発明が開示する膜と薄膜電極の接合体の作製方法は、さらにガス拡散層およびガス拡散電極を用意し、このガス拡散層を前記転写部材の前記第1面、すなわち担持材料とアイオノマ成分を含む前記乾燥組成物からなる面に貼り付けるステップを含んでもよい。前記ガス拡散電極は、前記ポリマ電解質の第2面に貼り付け、前記ガス拡散電極を前記ポリマ電解質の第2面に熱圧着することにより所望の完全な膜薄膜電極電池を作製する。

30

【0020】

本発明の作製方法では、前記した金属または金属合金のスパッタリングは、10 mTorrよりも高い圧力のAr雰囲気で行えばよく、Arの圧力は50 mTorrよりも高くすることもできるし、また75 mTorrよりも高くしてもよい。

【0021】

本発明の作製方法に適した担持材料は、カーボンブラックである。前記アイオノマ成分は、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ、パーフルオロカーボンリン酸ポリマとトリフルオロスチレンスルホン酸ポリマからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むものとすることができる。前記アイオノマ成分は、通常の燃料電池が動作する環境において使用するのに適し、前記担持材料を適当に結合する能力を与えるバインダならば何でもよい。

40

【0022】

本明細書が開示する作製方法に適した金属は、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀および白金からなるグループから選ばれる少なくとも一つの元素を含むものである。適した金属合金は、白金と、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タンゲステン、レニウム、イリジウムと金からなるグループから選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含む合金とすることができる。

【0023】

一つの適した合金の例は、白金と、クロムとコバルトからなるグループから選ばれる元

50

素を少なくとも一つ含むものである。本発明の作製方法には、単独の白金は適した金属である。

【 0 0 2 4 】

本発明の作製方法における熱圧着工程において、前記転写部材と前記ポリマ電解質膜を 9 0 から 1 5 0 の範囲の温度に加熱し、3 0 M P a から 5 0 M P a の圧力で圧縮する。前記ガス拡散層とポリマ電解質膜とを熱圧着するには、これら材料を 9 0 から 1 5 0 の範囲の温度に加熱し、3 0 M P a から 5 0 M P a の圧力で圧縮する。

【 0 0 2 5 】

本発明の作製方法に適したキャリア膜基材には、シリコン被覆されたマイラー（登録商標）、展伸された多孔性ポリテトラフルオロエチレン、多孔性ポリエチレン、多孔性ポリプロピレン、無孔性テトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートが含まれる。

10

【 0 0 2 6 】

本発明には、担持材料とアイオノマ成分とからなる組成物とこの組成物の上にスパッタリングされた金属または金属合金の薄膜からなる転写部材を特徴づける薄膜電極触媒とポリマ電解質膜とが含まれている。この組成物の上にスパッタリングされた金属または金属合金の薄膜は、前記ポリマ電解質膜と直接接触している。

【 0 0 2 7 】

第 1 面とそれに向かい合う第 2 面とを含むポリマ電解質膜と、ガス拡散電極と、薄膜電極と、ガス拡散層とを含む膜電極接合体も本明細書は開示する。この膜電極接合体において、ガス拡散電極はポリマ電解質膜の第 1 面と接触している。また、薄膜電極はポリマ電解質膜の第 2 面と接触しており、ポリマ電解質膜の第 2 面とガス拡散層の間に挟まれた状態になっている。この薄膜電極は担持材料とアイオノマ成分とからなる組成物と、この担持材料上にスパッタリングされた金属または金属合金からなる薄膜とからなる転写部材からできている。この薄膜電極において、金属または金属合金からなる薄膜はポリマ電解質膜の第 2 面と直接接触している。

20

【 0 0 2 8 】

本発明の膜電極接合体に適した担持材料は、カーボンブラックである。前記アイオノマ成分は、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ、パーフルオロカーボンリン酸ポリマとトリフルオロスチレンスルホン酸ポリマからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むものとしてすることができる。

30

【 0 0 2 9 】

本発明が開示する膜電極接合体に用いる金属には、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀および白金からなるグループから選ばれる少なくとも一つの元素を含むものとしてよい。白金は、好ましい金属であるが、その価格は極めて高い。本発明の膜電極接合体に用いることができる金属合金は、白金と、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、イリジウムと金から選ばれる元素の少なくとも一つと、の組み合わせを含む合金とすることができる。特に好ましい白金合金には、白金と、クロムまたはコバルトとの合金および白金とクロムとコバルトとの合金が含まれる。

40

【 0 0 3 0 】

本発明にかかる薄膜カソード電極触媒層は、白金または白金合金とをカーボン／ナフィオン（登録商標）からなる転写部材上に物理蒸着して作製することができる。その後、この転写部材を物理蒸着した触媒膜を膜に向けて熱圧着する。このようにして作製した複数の触媒薄膜の酸素還元に対する性能をこれら触媒薄膜を組み入れた燃料電池を運転して測定し、白金の触媒としての利用率を高めさらに比較的活性な白金金属を用いることにより白金含有量を減少させることが、本発明が開示する薄膜作製方法により容易に達成できるかを調べた。

【 0 0 3 1 】

50

図5に示すように、カーボンのような担持材料を含んだ組成物をナフィオン（登録商標）と混合し、機械的に成形した層をキャリア膜上、例えば、シリコン被覆されたマイラー（登録商標）上に形成する。このステップ（A）により制御可能な厚さの担持材料を有する均一な基材を作製できる。ステップ（B）では、白金を転写部材の表面上に物理蒸着により蒸着できる。ターゲット電力、蒸着時間および蒸着圧力を制御して、所望の多孔率および触媒含有量の白金膜を作製できる。さらにステップ（C）では、電極を切断してキャリア膜からはがすことができる。この電極をさらに触媒側をポリマ電極膜と接触した状態になるように配置して、完全電池接合体（ステップ（D）参照）または半電池接合体（ステップ（E）参照）を形成する。図5に示す材料の他の構造または配置も可能である。

【0032】

本発明では、転写部材をポリマ電極膜の両側に貼り付けて、ポリマ電極膜の片側にガス拡散電極を配置すること不必要にする実施形態も可能である。また、膜電極接合体の片側または両側面をガス拡散層と結合した本明細書で説明した薄膜電極とすることもできる。

【実施例】

【0033】

（実験手順）

1. カーボン/ナフィオン（登録商標）転写部材の準備

カーボン/ナフィオン（登録商標）インクをKペイントアプリケーション（R K P r i n t C o a t I n s t r u m e n t s L t d . 製）を用いてシリコン被覆マイラー上で成形した。カーボン/ナフィオン（登録商標）インクは、V u l c a n X C 7 2 R
カーボン（C a b o t）と希釈したナフィオン（登録商標、5重量%、アルドリッチ社製）と1-プロパノール（フィッシャー社製）を混合して、乾燥転写部材中のカーボンとナフィオンとの重量比率が4：1となるようにした。この転写部材を大気雰囲気中で乾燥して最終的な厚さを約10μmにした。

【0034】

2. 触媒膜の蒸着

前記したように作製した転写部材上に、K u r t J . L e s k e r C M S - 1 8 物理蒸着システムを用いて膜中の孔形成を促進するため比較的高い圧力（75mTorr）でしかも低ターゲット電力で触媒薄膜を蒸着した。膜厚を均一にするために基材を回転した、またすべての蒸着工程は室温で行った。

【0035】

純白金カソード触媒膜作製のため、白金ターゲット電力を30Wに保持し、蒸着量は蒸着時間を変化させて調節した。PtCo合金とPtCr合金は、Co、CrとPtとを同時にスパッタリング蒸着して、合金固溶体にした。合金組成は、白金のターゲット電力を30Wに保持する一方、CoとCrのターゲット電力を変化させることにより調節した。合金蒸着量は蒸着時間を変化させて調節した。

【0036】

薄膜組成および金属蒸着量は、V a r i a n 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）装置により決定した。表1は、報告するカソード触媒膜の各の蒸着パラメータとICP-OES分析結果を示している。

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

蒸着パラメータと ICP-OES 分析結果

膜	蒸着パワー (W)			蒸着時間	全金属含有量	P t : M 比
	P t	C o	C r	(秒)	(m g / c m ²)	(a t %)
1	30			8747	0.1	
2	30			4389	0.05	
3	30			1645	0.02	
4	30	56		3801	0.043	76 : 24
5	30		50	4401	0.051	80 : 20

10

【0038】

3. 膜電極接合体（以下、「MEA」という）の作製

触媒薄膜を蒸着した転写部材を、その触媒薄膜をナフィオン（登録商標）膜（NRE-212、Dupont社製）のようなポリマ電解質膜に向けて、110 の温度で2分間、34MPaから42MPaの圧力を加えて熱圧着して作製した。

【0039】

このポリマ電解質膜はポリマ電解質から作製されるが、このポリマ電解質には特に少なくとも一部がフッ素化したポリマ骨格を有するフッ素化ポリマまたはポリマ骨格中にフッ素を含まない炭化水素ポリマが含まれ、さらにイオン交換基を有しているものが好ましい。イオン交換基の種類は用途にしたがって選択されるが、特に限定されるものではない。例えば、スルホン酸やカルボン酸やリン酸や他の当業者に知られているイオン交換基を少なくとも一種類有しているポリマ電解質を用いることが可能である。

20

【0040】

イオン交換基を有し、ポリマ骨格の一部がフッ素化されたフッ素化電解質である、ポリマ電解質としては、ナフィオン（登録商標）のようなパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ、パーフルオロカーボンリン酸ポリマ、トリフルオロスチレンスルホン酸ポリマおよび当業者に知られている他のポリマ電解質がある。これらのイオン交換基を有するポリマ電解質の中で、ナフィオン（登録商標）を用いるのが好ましい。

30

【0041】

イオン交換基を有し、フッ素を含まない炭化水素ポリマである、ポリマ電解質としては、具体的にポリスルホン酸、ポリアクリルエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾレンアルキルリン酸および当業者に知られている他のポリマ電解質が含まれる。

【0042】

ガス拡散電極（以下、「GDE」という）となる、例えば、0.5mg/cm²の白金を含有するE-TEK LT-120E-w/stdNをアノードに用いた。E-TEK LT-1200Wのガス拡散層（以下、「GDL」という）をカソード側に用い、前記した転写部材に結合させた。GDEとGDLとは、110 で2分間、34MPaから42MPaの圧力を加えて同時に熱圧着した。このようにして組み立てたMEAを、単一流路コーフロー構造を有する単一電池取り付け器具（Fuel Cell Technologies, Inc.）に組み入れた。すべての試験は、テレダイン890C燃料電池システムを用いて行った。

40

【0043】

作製したすべてのMEAは、電池温度を70 にしアノードとカソードの加湿器をそれぞれ70 と65 にして評価した。アノードとカソードのガス流量は化学量論比である1.5/2.0で1000mA/cm²に相当するガス流量で一定に保たれた。

【0044】

50

4種類の異なる試験条件を用いた。

- (1) 水素 / 空気の背圧を 150 / 150 kPa とする運転
- (2) 水素 / 空気の背圧を 300 / 350 kPa とする運転
- (3) 水素 / 酸素の背圧を 150 / 150 kPa とする運転
- (4) 水素 / 酸素の背圧を 300 / 350 kPa とする運転

【0045】

MEAの調整は水素 / 空気の背圧を 150 / 150 kPa として 400 mV で一晩運転して行った。各試験条件につき、試験の前に数時間をかけて平衡にした。MEAの試験は前記した各条件で分極曲線を安定した曲線が得られるまで繰り返し測定して行った(50 から 100 サイクル)。

10

【0046】

図1(a)と図1(b)は、水素 / 空気と水素 / 酸素の条件下での異なる白金含有量の純白金薄膜カソードの高圧分極曲線を測定結果である。電池温度は 70 で、アノードとカソードの温度はそれぞれ 70 と 65 であり、アノードとカソードのガス流量は化学量論比である 1.5 / 2.0 で 1000 mA / cm² に相当するガス流量であった。MEAの性能は、白金含有量を増大させるとともに概して向上した。図2(a)と図2(b)は、図1に示す分極曲線に対応するターフェル曲線を示している。

【0047】

これらのターフェルプロットは、空気で運転した場合には濃度過電圧による損失が確実にあることを示している。

20

【0048】

濃度過電圧が高くなっているのは、本発明の転写部材層の形態と従来型の粉体電極触媒を有する転写部材の形態の相違によるものと考えられる。それぞれの条件においてMEAに対して開路電圧(OCV)から一定の電流密度になるまでのサイクルを行った。各条件に対する電流密度の上限の選択によって、性能が影響を受けるのは当然である。

【0049】

図3に従来型のカーボン担持白金触媒と比較した純白金触媒膜の白金質量あたりの性能を示す。従来型の粉体MEAの作製は、乾燥ナフィオン(登録商標)と白金の重量比が 0.5 / 1 であり、カソード全体での白金含有量が 0.365 mg / cm² となるように、Vulcan XC-72Rカーボン上に担持した40%の白金を用いて、本明細書で開示する転写方法で行った。薄膜MEAの性能結果はすべて、粉体電極触媒を用いたMEAの性能結果よりも劣るものではあるが、白金質量あたりの性能でいえば極めて高く、薄膜の場合触媒利用率が高いことを示している。図3には、平行線によりこれらの粉体電極触媒を用いたMEAのターフェル傾きが同じであることが示されている。

30

【0050】

試験はさらに白金コバルト(PtCo)合金膜と白金クロム(PtCr)合金膜についても実施した。0.05 mg / cm² の白金含有量の純白金MEAと比較するため、PtCo合金膜とPtCr合金膜は全金属含有量が 0.05 mg / cm² となるように蒸着した。全体として、これらの合金膜は電圧と濃度分極の傾向が純白金と同様であり、純白金と極めて近い性能を有することを示している。しかし、これらの合金中の白金の含有量は純白金よりも減少している(PtCo合金膜とPtCr合金膜の白金含有量は、それぞれ 0.039 mg / cm² と 0.048 mg / cm²)。したがって、これらの合金膜の質量あたりの触媒活性度が向上している。図4(a)と図4(b)は、これら合金のターフェル領域で、それぞれ水素 / 空気運転条件および水素 / 酸素運転条件での質量あたりの性能(白金基準)を、純白金と比較して示している。曲線が上方にシフトしているのは、それだけ酸素還元反応に対する活性度が高いことを示すものである。純白金と比べたときのこれら合金の触媒活性度はMEA間のオーミック抵抗の違いを除き、濃度分極の影響を最小限にする、または除くために、IR損フリー電池電圧(電流遮断法)を用いて決定した。測定した試験条件下においては、PtCo膜とPtCr膜は純白金に比べて、白金含有量あたりそれぞれ 14 mV と 8 mV 向上している。粉体からなるPtCoとPtCr触媒

40

50

については、約 20 mV のシフトが過去に報告されている（非特許文献：T.R. Ralph and M.P. Hogan, Platinum Metals Rev. 46, 3 (2002) 参照）。

【0051】

薄膜と担持粉体触媒の性能向上が類似しているので、カーボン担持ナノ粉末を作製しなくても純白金と比較した白金含有量あたりの活性度測定が可能である。

【0052】

スパッタリング蒸着した白金と、PtCo（80：20）と、PtCr（76：24）のそれぞれからなるカソード触媒を有するPEMFCの性能を評価して、白金をより有効に利用し、薄膜技術を用いて簡単に作製される、より活性な白金合金を用いることによって白金含有量を減少させる薄膜作製技術の応用可能性を調べた。

10

【0053】

すべての公開文献、記事、論文、公開特許公報および他の本明細書中の引例は、そのすべてがありゆる目的のために本明細書に組み入れられるものとする。

【0054】

前記した内容は本発明の好ましい実施形態を提供するためのものであるが、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲にある他の実施形態や変形例もあることは当業者には自明のことである。

【0055】

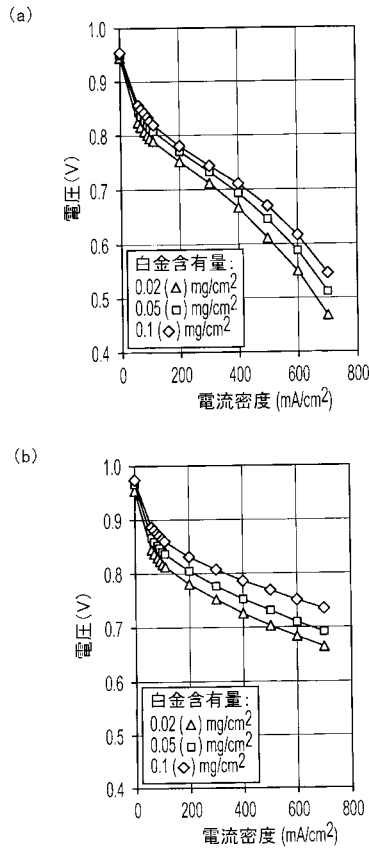
実施例を提供したのは、本発明につきより完全に理解してもらうためである。本発明の原理を説明するために示した具体的な技術、条件、材料および報告データは、例示したものであり、本発明の技術的範囲を制限するものと解釈してはならない。

20

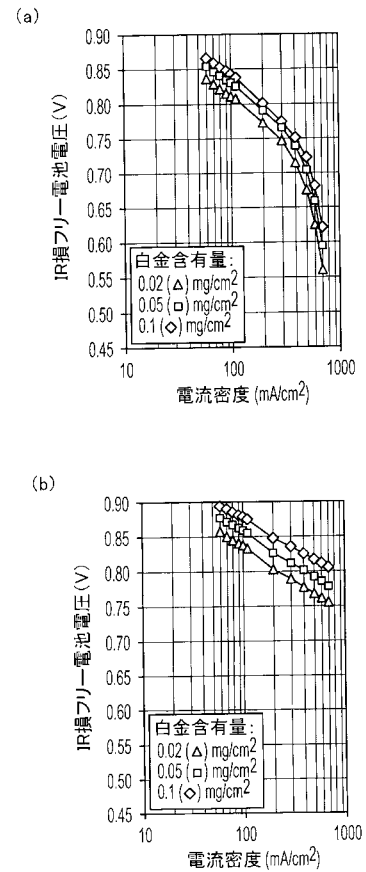
【0056】

前記した本発明の様々な実施形態の詳細な説明は、例証と説明の目的で提供したものであり、本発明の実施形態が他にはないことや、本発明を開示したそのまま実施形態に限定することを意図するものではない。他の実施形態や変形例が多数あることは、当業者には自明である。本発明の原理とその実用的な応用を最もよく説明するために本明細書中の実施形態を選び、説明している。これによって、他の当業者は他にも様々な本発明の実施形態があり、また特定の実施に対して都合のよい変形例があることがわかる。本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の請求項とそれらの均等の範囲によって定まるものである。

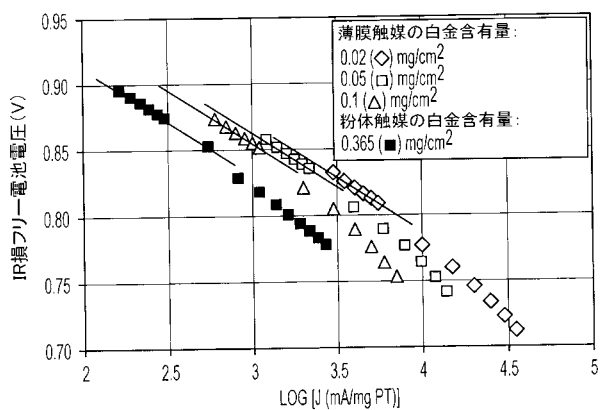
【 図 1 】



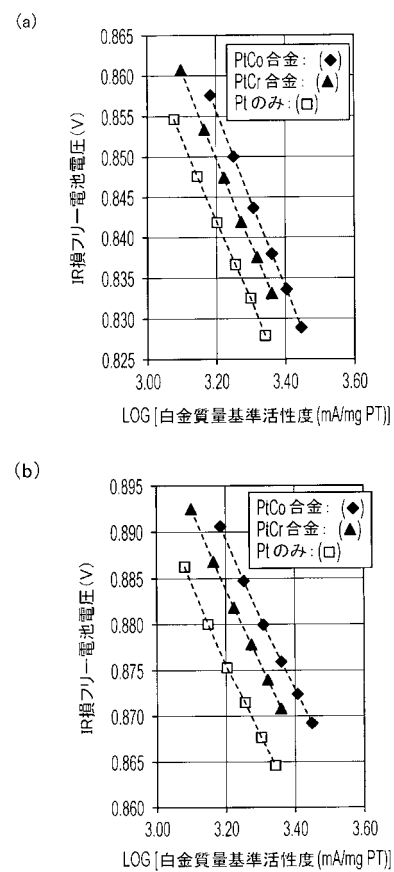
【 図 2 】



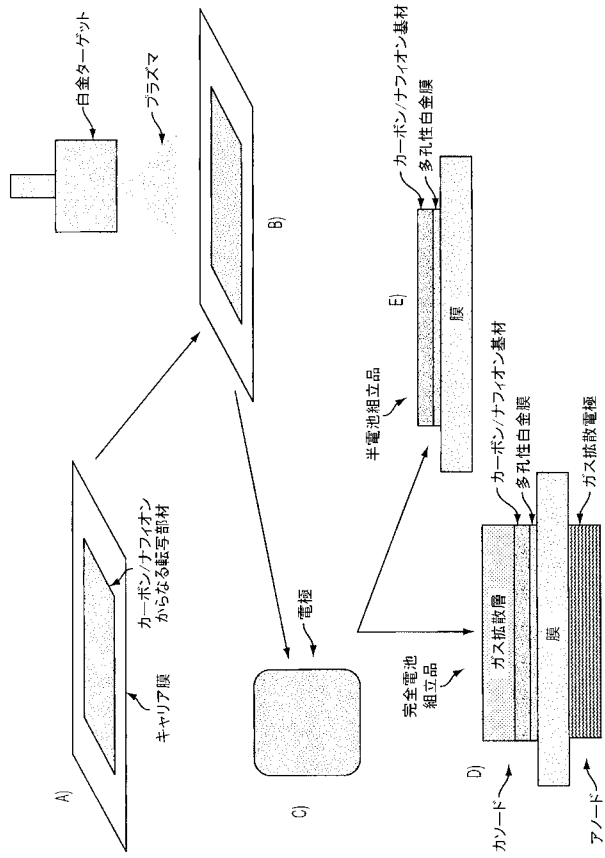
【 図 3 】



【 図 4 】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/078647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/86 H01M4/88 H01M4/92 H01M8/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/148531 A1 (YOSHIZAWA ATSUSHITO [JP] ET AL) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraphs [0015], [0016], [0018], [0034], [0037], [0038], [0047], [0055], [0057], [0060], [0063] figure 1 ----- -/-	1-20
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 June 2009		Date of mailing of the international search report 06/07/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pipoli, Tiziana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/078647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WILSON M S ET AL: "THIN-FILM CATALYST LAYERS FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL ELECTRODES" JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, SPRINGER, DORDRECHT, NL, vol. 22, no. 1, 1 January 1992 (1992-01-01), pages 1-07, XP000461070 ISSN: 0021-891X abstract page 2, right-hand column, line 48 - page 3, right-hand column, line 17 figure 1 -----	1-20
A	US 5 945 231 A (NARAYANAN SEKHARIPURAM [US] ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 3, line 30 - column 5, line 41 -----	1-20
A	WO 00/30201 A (GORE ENTERPRISE HOLDINGS INC [US]) 25 May 2000 (2000-05-25) page 23, lines 16-22 examples 1-5 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/078647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007148531 A1	28-06-2007	NONE	
US 5945231 A	31-08-1999	US 6391486 B1	21-05-2002
WO 0030201 A	25-05-2000	AT 408245 T	15-09-2008
		AU 1476400 A	05-06-2000
		CA 2350432 A1	25-05-2000
		CN 1333931 A	30-01-2002
		EP 1131855 A1	12-09-2001
		JP 2002530818 T	17-09-2002
		JP 2007066917 A	15-03-2007
		JP 2007042660 A	15-02-2007
		US 6287717 B1	11-09-2001

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/86 (2006.01)		H 0 1 M 4/88		C
		H 0 1 M 4/86		M

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB00 BB01 BB03 BB06 BB07 CC06 EE02 EE03 EE04
 EE08 EE10 EE18 HH08 HH09
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB03 BB04 CX04 EE02 EE05 EE18
 EE19 HH08 HH09