

(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2009-508318

(P2009-508318A)

(43) 公表日 平成21年2月26日 (2009.2.26)

(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	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	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 40 頁)

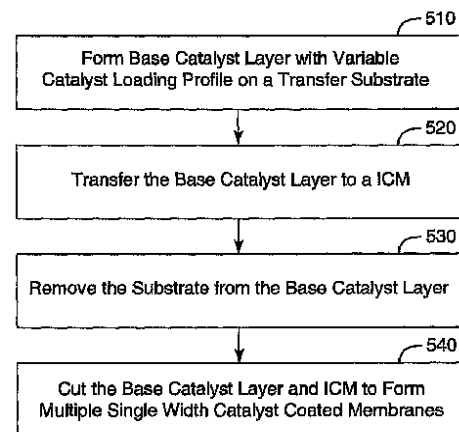
(21) 出願番号	特願2008-531146 (P2008-531146)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成18年8月28日 (2006.8.28)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月12日 (2008.3.12)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/033693		アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7
(87) 国際公開番号	W02007/032903		ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		センター ポスト オフィス ボックス
(31) 優先権主張番号	11/224, 890		3 3 4 2 7
(32) 優先日	平成17年9月13日 (2005.9.13)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体の電流密度の均一性を高める触媒層

(57) 【要約】

膜電極接合体 (MEA) で用いられる触媒層を有するコンポーネント、及び、そのようなコンポーネントを製作するための方法について説明する。前記触媒層は、稼働中に、MEAの活性区域全体にわたってより均一な電流分布をもたらす。MEAの活性区域全体にわたってより均一な電流分布を実現する目的で、前記触媒層に、より活性の低い触媒から成る均一な触媒活性プロファイルを有してよい。電気化学燃料電池の稼働中における触媒利用度の本質的な不均一性を補正する目的で、前記触媒層に、可変の活性プロファイル、例えば、可変の勾配付き活性プロファイルを有してよい。例えば、入口ポートから出口ポートまでのMEA全体にわたる触媒充填量を変えることによって、又は、触媒充填表面積を変えることによって、又は、触媒担持成分の表面積を変えることによって、望ましい触媒活性プロファイルを実現してよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒被覆ポリマー電解質膜に関する方法であって、
幅と長さを有しその幅にわたって可変の触媒活性プロファイルを有する触媒層を、基材の上に形成する工程と、

ポリマー電解質膜（PEM）に隣接させて前記触媒層を配置して、中間組立体を形成する工程と、

前記触媒層を前記 PEM に結合するのに十分な圧力を前記中間組立体に加える工程と、

前記基材を取り除いて、複数幅の触媒被覆膜を作製する工程と、

前記触媒層の長さ方向に沿って前記複数幅の触媒被覆膜を切断して、単一幅の触媒被覆膜を形成する工程と

を含む方法。

【請求項 2】

前記可変触媒活性プロファイルを有する前記触媒層を形成する工程に、触媒充填量が可変の前記触媒層を形成することが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記可変触媒活性プロファイルを有する前記触媒層を形成する工程に、触媒被膜の表面積が可変の前記触媒層を形成することが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記可変触媒活性プロファイルを有する前記触媒層を形成する工程に、触媒担持成分の表面積が可変の前記触媒層を形成することが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒層を形成する工程に、ナノ構造化薄膜触媒層を形成することが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ナノ構造化薄膜触媒層を形成する工程に、ナノ構造化担持成分の層の上に触媒材料をコーティングすることが含まれる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基材の上に前記触媒層を形成する工程に、マイクロテクスチャ基材の上に前記触媒層を形成することが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記単一幅の触媒被覆膜を切断して、より小さい触媒被覆膜を形成する工程がさらに含まれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記単一幅の触媒被覆膜の各々が、前記単一幅の触媒被覆膜の第 2 の端部でのより低い触媒活性と比較して、前記単一幅の触媒被覆膜の第 1 の端部でのより高い触媒活性を伴う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

入口及び出口を有する流場を備えた燃料電池に前記単一幅の触媒被覆膜を 1 つ以上組み込む工程がさらに含まれており、前記第 1 の端部が前記流場の出口と近接しており、前記第 2 の端部が前記流場の入口と近接しており、前記単一幅の触媒被覆膜の第 2 の端部でのより低い触媒充填量と比較して、前記単一幅の触媒被覆膜の第 1 の端部での触媒活性がより高いことにより、燃料電池の稼働中に、前記単一幅の触媒被覆膜に沿って実質的に均一な電流密度をもたらす、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記基材上に形成された前記触媒層、前記中間組立体、及び前記単一幅の触媒被覆膜の少なくとも 1 つをロール品として形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

単一幅の触媒被覆膜の対向する面に隣接させて第 1 及び第 2 の拡散電流コレクタを配置して、膜電極接合体を形成する工程がさらに含まれる、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記可変の触媒活性プロファイルが、前記触媒層の幅にわたって変動する勾配を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記可変の触媒活性プロファイルが、前記複数幅の触媒被覆膜の切断線に沿って実質的にゼロの勾配を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記可変の触媒活性プロファイルが、前記切断線の片側に正の勾配及び前記切断線の反対側に負の勾配を有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記可変の触媒活性プロファイルが、前記切断線沿いに第 1 の触媒活性及び前記触媒層の長さ方向沿いの端部において第 2 の触媒活性を伴う、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 1 の触媒活性が前記第 2 の触媒活性と比較して小さい、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記第 1 の触媒活性が前記第 2 の触媒活性と比較して大きい、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記触媒層に白金が含まれている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

膜電極接合体用の触媒層を作製する方法であって、

ベース触媒層の幅に沿って可変の触媒充填量プロファイルを有する、複数幅のベース触媒層を形成する工程と、

前記ベース触媒層の長さ方向に沿って前記ベース触媒層を切断して、複数の触媒層を形成する工程とを含む方法。

【請求項 21】

前記ベース触媒層を形成する工程に、前記触媒層の長さに沿って走る対称線と実質的に対称的である前記可変の触媒充填量プロファイルを有する前記ベース層を形成することが含まれ、

前記ベース触媒層を切断する工程に、前記対称線に沿って前記ベース層を切断することが含まれる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記可変の触媒充填量の変動する勾配を有する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記可変の触媒充填量プロファイルが非線形である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

前記ベース触媒層を形成する工程に、基材上に前記ベース触媒層を形成することが含まれる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

前記ベース触媒層をポリマー電解質膜に移動させる工程、及び

前記基材を前記ベース触媒層から取り除く工程がさらに含まれる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 26】

前記ベース触媒層を形成する工程に、拡散電流コレクタの上に前記ベース触媒層を形成することが含まれ、

前記ベース触媒層を切断する工程に、前記ベース触媒層及び前記拡散電流コレクタを切断することが含まれる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

10

20

30

40

50

幅と長軸を有する触媒層を含む物品であって、前記触媒層がその幅にわたって変動する勾配を有する触媒活性プロファイルを有する、物品。

【請求項 28】

前記触媒活性プロファイルが前記長軸に対し実質的に対称的である、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 29】

基材をさらに含み、前記基材上に前記触媒層が形成されている、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 30】

前記基材にマイクロテクスチャ表面が備わっている、請求項 29 に記載の物品。

10

【請求項 31】

前記触媒層がナノ構造化薄膜触媒層を含む、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 32】

前記触媒層が分散被膜を含む、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 33】

微孔性導電層をさらに含み、前記微孔性導電層の上に前記触媒層が形成されている、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 34】

前記触媒活性プロファイルが、前記触媒層の長軸の位置で実質的にゼロの勾配を有する、請求項 27 に記載の物品。

20

【請求項 35】

前記触媒活性プロファイルが、前記長軸の片側に可変の正の勾配及び前記長軸の反対側に可変の負の勾配を有する、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 36】

前記触媒活性プロファイルが、前記長軸沿いに第 1 の触媒活性及び前記触媒層の長さに沿って走る端部に第 2 の触媒活性を有する、請求項 27 に記載の物品。

【請求項 37】

実質的に均一な触媒活性プロファイルを有するナノ構造化薄膜触媒層を含む膜電極接合体であって、前記膜電極接合体の入口ポートから前記膜電極接合体の出口ポートまでの前記膜電極接合体にわたって、触媒質量活性が約 $0.2 \text{ アンペア} / \text{mg} - \text{Pt}$ 未満であること、触媒充填量が約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満であること、単位触媒質量当たり表面積が約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることの少なくとも 1 つを備えている、膜電極接合体。

30

【請求項 38】

前記膜電極接合体の入口ポートから前記膜電極接合体の出口ポートまでの前記膜電極接合体にわたって、触媒質量活性が約 $0.2 \text{ アンペア} / \text{mg} - \text{Pt}$ 未満であり、触媒充填量が約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 超であり、単位触媒質量当たり表面積が約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超である、請求項 37 に記載の膜電極接合体。

【請求項 39】

前記膜電極接合体の入口ポートから前記膜電極接合体の出口ポートまでの前記膜電極接合体にわたって、触媒質量活性が約 $0.2 \text{ アンペア} / \text{mg} - \text{Pt}$ 超であり、触媒充填量が約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満であり、単位触媒質量当たり表面積が約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超である、請求項 37 に記載の膜電極接合体。

40

【請求項 40】

前記膜電極接合体の入口ポートから前記膜電極接合体の出口ポートまでの前記膜電極接合体にわたって、触媒質量活性が約 $0.2 \text{ アンペア} / \text{mg} - \text{Pt}$ 超であり、触媒充填量が約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 超であり、単位触媒質量当たり表面積が約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である、請求項 37 に記載の接合体。

【請求項 41】

複数幅のベース触媒層をロール品として形成する工程と、

前記ベース触媒層の長さに沿って前記ベース触媒層を切断し、単一幅の触媒層を複数形

50

成する工程と
を含む方法。

【請求項 4 2】

電気化学電池の膜電極接合体の中に前記単一幅の触媒層を 1 つ以上組み込む工程をさらに含む方法であって、前記 1 つ以上の単一幅の触媒層が、前記電気化学電池の稼動中に、前記膜電極接合体の入口ポートから前記膜電極接合体の出口ポートまでの前記膜電極接合体にわたって均一な電流密度を促進する触媒活性プロファイルを有する、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記複数幅のベース触媒層が不均一な触媒活性プロファイルを有する、請求項 4 1 に記載の方法。

10

【請求項 4 4】

前記複数幅のベース触媒層が均一な触媒活性プロファイルを有する、請求項 4 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して、電極密度の均一性の向上した触媒層を有する膜電極接合体、及び、前記触媒層を作製する方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

電気化学デバイス、例えば固体高分子型燃料電池、センサ、電解槽、塩素アルカリ分離膜などは、膜電極接合体 (MEA) から作られている。典型的な電気化学電池で用いられる MEA としては例えば、アノード及びカソードと接触しているイオン伝導膜 (ICM) が挙げられる。このアノード / 膜 / カソードという構造は、拡散電流コレクタ (DCC) と呼ばれる 2 つの微孔性導電素子の間に挟まれており、5 層から成る MEA から形成される。アノードで形成されたイオンがカソードに伝わり、電極に接続している外部回路内に電流が流れるようになる。

【0003】

ICM には典型的にポリマー電解質物質が含まれており、前記物質は、それ自体で構造的な担持体を構成してもよく、或いは、多孔構造膜内に含まれていてもよい。カチオン又はプロトン輸送型ポリマー電解質物質は、アニオン基を含むポリマー類の塩類であってよく、部分的又は完全にフッ素化されている場合が多い。

30

【0004】

燃料電池用 MEA は、白金触媒又は炭素担持白金触媒のいずれかの付着分散体の形状をしている触媒電極を用いて作られてきている。ポリマー電解質膜用として用いられる触媒形状は、湿式化学法、例えば塩化白金酸 (chloroplatinic acid) の還元によって、白金又は白金合金よりも大きい炭素粒子上にコーティングされている白金又は白金合金である。この形状の触媒は、アイオノマー系結合剤、溶媒、及び、多くの場合にはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子によって分散させて、前記膜又は DCC のいずれかに付着されるインク、ペースト、又は、分散体を形成する。

40

【0005】

最近では、粒子を支えるナノ構造化担持成分、又は、触媒材料から成るナノ構造化薄膜 (NSTF) を用いて触媒層が形成されている。ナノ構造触媒電極は、触媒粒子の高濃度分布を形成する ICM の非常に薄い表面層の中に組み込んでよい。ナノ構造化薄膜 (NSTF) 触媒層を用いると、分散法によって形成した触媒層よりも触媒の利用度をかなり高くすることができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

本発明は、電気化学デバイスで用いる改良型触媒層を作製するための方法を説明するとともに、先行技術に対するさまざまな優位点を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、膜電極接合体で用いるような触媒層に関する物品と方法を対象とする。本発明のある1つの実施形態は、触媒被覆ポリマー電解質膜を作製するための方法に関する。触媒層の幅とともに可変の活性プロファイルを有する触媒層を基材上に形成する。前記触媒層をポリマー電解質膜(P E M)の上に配置して、中間組立体を形成する。前記触媒層をP E Mに結合するのに十分な圧力を前記中間組立体に加える。前記基材を取り外して、複数幅の触媒被覆膜を作製する。前記複数幅の触媒被覆膜を前記触媒層の長さ方向に沿って切断して、単一幅の触媒被覆膜を形成する。前記単一幅の触媒被覆膜を切断して、さらに小さい触媒被覆膜を形成してもよい。

10

【0008】

可変の活性プロファイルを有する触媒層を形成する工程は、可変の触媒充填量プロファイルを有する触媒層を形成すること、表面積が可変の触媒被膜を有する触媒層を形成すること、及び/又は、表面積が可変の触媒担持成分を有する触媒層を形成することによって実現される。一部の実施形態では、触媒層は、ナノ構造担持成分の層を被覆している触媒材料が含まれるナノ構造化薄膜触媒層である。触媒層は、マイクロテクスチャ基材の上に形成してもよい。触媒層には、白金又は白金合金などの金属を含んでもよい。

【0009】

20

本発明のある1つの態様によれば、単一幅の触媒被覆膜の各々は、単一幅の触媒被覆膜の第2の端部の方が低い触媒活性と比較して、単一幅の触媒被覆膜の第1の端部の方が高い触媒活性を伴う。この触媒被覆膜を、前記第1の端部が前記流場の出口に近接し、前記第2の端部が前記流場の入口に近接するように、入口と出口とを備える流場を有する燃料電池の中に組み込んでよい。この構成では、単一幅の触媒被覆膜の第2の端部のより低い触媒充填量と比較して、単一幅の触媒被覆膜の第1の端部のより高い触媒活性は、燃料電池の稼動中に、単一幅の触媒被覆膜に沿って実質的に均一な電流密度をもたらす。

【0010】

本発明の別の態様によれば、基材上に形成した触媒層、中間組立体、及び、単一幅の触媒被覆膜の少なくとも1つをロール品として形成する。第1及び第2の拡散電流コレクタを単一幅の触媒被覆膜の対向する面に隣接して配置して、膜電極接合体を形成してよい。

30

【0011】

触媒層の可変の触媒活性プロファイルは、触媒層の幅とともに変動する勾配を有してよい。ある1つの実施形態では、可変の触媒活性プロファイルは、複数幅の触媒被覆膜の切断線沿いに実質的にゼロの勾配を有してよい。例えば、可変の触媒活性プロファイルは、切断線の片側に正の勾配及び、切断線の反対側に負の勾配を有してよい。可変の触媒活性プロファイルは、切断線沿いに第1の触媒活性が、触媒層の長さ方向沿いの端部において第2の触媒活性を伴ってもよい。

【0012】

本発明の別の実施形態は、膜電極接合体のための触媒層を作製する方法に関する。ベース触媒層の幅に沿って可変の触媒活性プロファイルを有する複数幅のベース触媒層を形成する。前記ベース触媒層を前記ベース触媒層の長さ方向に沿って切断して、複数の触媒層を形成する。

40

【0013】

前記ベース触媒層は、触媒層の長さ方向に沿う対称線と実質的に対称的な触媒充填量プロファイルを有してよい。前記ベース触媒層は、対称線に沿って切断する。例えば、可変の触媒充填量プロファイルには、可変の勾配を有してよく、及び/又は、前記プロファイルは非線形であってよい。ある1つの実施形態では、ベース触媒層を基材上に形成し、ポリマー電解質膜に移動し、触媒被覆膜を形成してよい。別の実施形態では、触媒層を拡散電流コレクタ上に形成し、触媒被覆電極支持体を形成してよい。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の別の実施形態は、幅と長軸を有する触媒層を備える物品を対象とする。前記触媒層は、触媒層の幅にわたって変動する勾配を有する触媒活性プロファイルを有する。前記触媒活性プロファイルは、前記長軸に対して実質的に対称的であってよい。さまざまな実施態様では、前記触媒層は、触媒層の長軸の位置で勾配が実質的にゼロ勾配である触媒活性プロファイルを有してもよい。別の実施態様では、触媒層は、長軸の片側に可変の正の勾配を、及び／又は、前記長軸の反対側に可変の負の勾配を有する活性プロファイルを有してもよい。さらに別の実施形態では、触媒層は、長軸沿いに第1の触媒活性プロファイルと、触媒層の長さ方向に沿う端部に第2の触媒活性プロファイルを伴ってもよい。

【 0 0 1 5 】

触媒層は、ナノ構造化薄膜触媒層、及び／又は、分散被膜を含んでもよい。触媒層は、マイクロテクスチャ基材の上に形成してもよい。前記物品は微孔性導電層をさらに含んでもよく、この場合、触媒層はこの微孔性導電層の上に形成する。

【 0 0 1 6 】

本発明の別の実施形態は、実質的に均一な触媒活性プロファイルを有するナノ構造化薄膜触媒を含む膜電極接合体を対象としており、前記接合体は、膜電極接合体の入口ポートから膜電極接合体の出口ポートまでの膜電極接合体全体において、触媒質量活性が $0.2 \text{ A} / \text{mg} - \text{Pt}$ 未満であること、触媒充填量が約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満であること、単位質量当たり表面積が約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることの少なくとも1つを含む。

【 0 0 1 7 】

前記実施形態のある1つの態様によれば、膜電極接合体の入口ポートから膜電極接合体の出口ポートまでの膜電極接合体全体において、触媒質量活性は約 $0.2 \text{ A} / \text{mg} - \text{Pt}$ 未満、触媒充填量は約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 超、単位質量当たり表面積は約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超である。

【 0 0 1 8 】

前記実施形態の別の態様によれば、膜電極接合体の入口ポートから膜電極接合体の出口ポートまでの膜電極接合体全体において、触媒質量活性は約 $0.2 \text{ A} / \text{mg} - \text{Pt}$ 超、触媒充填量は約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満、単位質量当たり表面積は約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超である。

【 0 0 1 9 】

前記実施形態のさらに別の態様によれば、膜電極接合体の入口ポートから膜電極接合体の出口ポートまでの膜電極接合体全体において、触媒充填量は約 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 超、単位質量当たり表面積は約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の実施形態は、単一幅の触媒層を形成する方法に関する。複数幅のベース触媒層をロール品として形成し、前記ベース触媒層を前記ベース触媒層の長さ方向に沿って切断して、単一幅の触媒層を複数形成する。前記単一幅の触媒層の1つ以上を電気化学電池のMEAの中に組み込んでよい。前記単一幅の触媒層は、燃料電池の稼働中、MEA全体にわたって均一な電流密度を促進する触媒活性プロファイルを有する。例えば、複数幅の触媒層は、均一又は可変の触媒活性プロファイルを有してよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の上記概要は、本発明のすべての実施形態又はすべての実施態様を説明しようとする意図しているものではない。本発明の利点及び効果、並びに本発明に対する一層の理解は、添付図面とともに下記の「発明を実施するための形態」及び請求項を参照することによって明らかになり、理解されるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

図解の実施形態に関する以下の説明では、本明細書の一部を成しているとともに、本発明を実施する際の各種実施形態を実例として示す添付図面を参照する。本発明の範囲から逸脱することなく、前記実施形態を利用してよく、また、構造的変更を行ってよいことは

10

20

30

40

50

理解されるであろう。

【0023】

本発明は、膜電極接合体(MEA)で用いられる触媒層を有するコンポーネントと、前記コンポーネントを作製するための方法を対象とする。本明細書に記載の方法を用いて作製した触媒層は、稼働中にMEAの活性領域全体にわたってより均一な電流分布をもたらす。一部の実施形態は、電気化学燃料電池の稼働中における触媒利用度の本質的な不均一性を補正する目的で、可変の触媒活性プロファイル、例えば、可変の勾配のある活性プロファイルを有する触媒層を形成することに関する。別の実施形態では、MEAの活性領域にわたって均一な電流密度を実現するために、より活性の低い触媒を有する均一な触媒活性プロファイルを用いる。

10

【0024】

触媒活性は、複数の要因、例えば、入口ポートから出口ポートまでというMEA全体における触媒充填量、及び、触媒質量活性によって左右される。触媒質量活性は、単位触媒面積当たりの活性と単位触媒質量当たりの面積の関数である。例えば前記要因のいずれか又はすべてを制御することによって、より活性の低い触媒の均一な触媒活性プロファイル、又は、可変の触媒活性プロファイルを実現してよい。一部のシナリオでは、触媒担持成分の表面積を変えることによって、単位触媒面積当たりの活性、及び/又は、触媒の単位質量当たりの面積を変化させてよい。

【0025】

触媒活性は、触媒の平面領域 1 cm^2 当たりのアンペア数という観点で定義してよく、触媒質量活性は、触媒 1 mg 当たりのアンペア数という観点で定義してよく、触媒充填量は、触媒の平面領域 1 cm^2 当たりの触媒の mg 数という観点で定義してよく、単位触媒面積当たりの活性は、有効触媒表面積 1 cm^2 当たりのアンペア数という観点で定義してよく、単位質量当たりの面積は、触媒 1 mg 当たりの有効触媒表面積を cm^2 で表した数という観点で定義してよい。

20

【0026】

本明細書に記載の実施形態で有利に例示した触媒活性プロファイルは、固体高分子型(PEM)燃料電池で用いられるようなMEAの耐久性と寿命の向上をもたらす。耐久性と寿命の向上は、より均一な電流分布をもたらす触媒活性プロファイルを用いることによって実現され、立ち代り、MEAの表面全体にわたって、より均一な温度分布をもたらす触媒活性プロファイルを作り出す。以下の実施形態で示す触媒活性プロファイルは、反応物質の入口から出口までの活性の勾配、及び/又は、全体にわたる活性低下を可能にして、MEA表面積全体にわたって電流分布をより十分にもたらしようにする。

30

【0027】

PEM燃料電池の長期耐久性とピーク性能はいずれも、MEA活性領域上の反応速度の均一性による影響を受ける。前記反応速度の均一性によって直接、電極層内の過電圧の均一性と、活性領域上の発熱の均一性が決定される。反応速度分布の均一性は、MEA活性領域上の反応物質(カソード上の酸素、及び、アノード上の水素)の均一性及び、触媒の局所反応の均一性に左右される。さらに、入口ガスの供給、触媒表面にある電極内での発生、ガス拡散層の中での捕捉による水分の分布が、反応物質及び、触媒の局所反応の均一性に影響を及ぼす可能性がある。触媒が溢れると、触媒に到達する酸素が減る可能性がある。局所膜(又は、分散触媒の場合には電極層内のアイオノマー)が乾燥し過ぎると、触媒の反応性が低下する可能性がある。不均一な局所電流分布及び発熱、並びに、湿度が存在すると、MEAの一部の領域の温度が他の領域よりも熱くなり、このような条件は、初期故障につながると思われる。故障にまで至る以前でさえ、一部の領域の過電圧ロスが他の領域よりもかなり大きくなるため、性能が最適化されないと考えられる。

40

【0028】

性能と耐久性のために、実質的に均一な反応速度を実現することが望ましい。しかし、典型的な燃料電池用MEA及び流場のデザインは、それらに本質的な不均一性を組み込む。例えば、典型的には、例えば可能な限り大きい表面積を実現してから、活性領域にわた

50

って触媒の均一分布を用いることによって、触媒活性を可能な限り高くする。ある所定の総セル電流では、そのセルは、入口のさらに下にあるガス供給路よりも入口近くでより高い電流密度を局所的にもたらすことになる。それは、そうすることで、セルの全体的な過電圧（セルの電圧損失）が最小化するためである。この効果は、触媒活性が高いほど大きくなる。燃料電池内で生成される局所熱は電流密度と直接関連があるため、電流密度の均一性が高いほど、温度の均一性も高くなる。不均一な温度、すなわち、局所的な相対湿度は、MEAの性能の低下、及び／又は、MEAの初期故障につながる可能性がある。

【0029】

本発明の実施形態は、MEAの活性領域全体にわたってより均一な電流密度をもたらすことのできる触媒層を有する物品と、それを作製するための方法に関する。例えば、より均一な電流密度は、より活性の低い触媒の実質的に均一な触媒活性プロファイルを有するNSTF触媒を用いて実現してよい。電流密度の均一性を高める触媒活性プロファイルは、触媒質量活性、触媒充填量、単位触媒質量当たり面積、及び／又は、単位触媒質量当たり面積のうちの1つ以上を制御することによって実現してよい。

10

【0030】

ある1つの実施態様では、より均一な電流密度をもたらす実質的に均一な触媒活性プロファイルは、既知の試験プロトコル、例えば、「応用触媒B：環境56（Applied Catalysis B: Environmental 56）」（2005年）の9～35ページに掲載された「PEMFC用白金、白金合金、及び、非白金系酸素還元触媒の活性ベンチマーク及び要件（Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs）」に記載されている試験プロトコルを用いて測定した場合に、100 kPaの酸素加圧下、完全飽和状態下、900 mV（ $i_{m(0.9V)}$ ）における触媒質量活性を約0.2 アンペア/mg - Pt未満に収めることによって実現してよい。別の実施態様では、電流密度の均一性を高める実質的に均一な触媒活性プロファイルは、触媒充填量を約0.2 mg/cm²未満に制限することによって、及び／又は、単位質量当たり面積を約50 m²/g未満に収めることによって実現してよい。

20

【0031】

別の実施形態では、可変の触媒活性プロファイルを用いて、MEAの典型的な流場デザインの本質的な不均一性を是正する。例えば、可変の触媒活性プロファイルは、入口ポートから出口ポートまでのMEA全体にわたって触媒充填量を変えることによって実現してよい。触媒充填量は、MEAの表面積当たりの触媒質量、例えば、MEA 1 cm²当たりの白金のmg数として表してよい。さまざまな実施態様では、可変の触媒活性プロファイルは、充填量、単位触媒面積当たりの活性、及び／又は、触媒の単位質量当たりの面積を変えることによって実現してよい。

30

【0032】

図1は、ECSA（電気化学的表面積）の値の範囲を有するサンプル（サンプルAのECSA値が最小で、サンプルDのECSA値が最大である）の電流密度の計算値と供給路沿いの位置xの関係を表すグラフを示す。図1は、流路の先に進むほど不均一になる電流密度と、ECSAの小さい触媒を用いることの効果の双方を示す。図1で見て取れるように、ECSAの小さい触媒を用いることによって、より均一な電流密度が実現することがある。ECSAが最も小さい触媒を用いるサンプルAの電流密度が、サンプル群の中で最も均一である。

40

【0033】

図1から見て取れるように、電気化学電池の電流密度は、ガス供給路の更に先の位置よりも入口に近い方が高くなる。充填量又は活性分布が不均一な触媒層、例えば充填量又は活性分布の変動勾配を有する触媒層を用いて、MEAの典型的な流場デザインの本質的な不均一性を是正してよい。一部の実施形態によれば、触媒層は、可変の触媒活性プロファイル、例えば、図4A～Jに示したような触媒活性プロファイルを有するように形成される。MEAで用いる触媒層は、変動する勾配を有する触媒活性プロファイルを有する複数幅の触媒層を形成し、前記複数幅の触媒層を単一幅に切断することによって作製する。こ

50

の技法では、典型的には既知の薄フィルム堆積法、例えばスパッタリングによってもたらされる変動する勾配を有する触媒充填プロファイルを活用するが、いずれの触媒活性プロファイルを実現してもよい。

【0034】

図2のフローチャートによって、本発明の実施形態に従って、電流密度の均一性を高める触媒層を作製する方法を示す。長さ及び幅を有する複数幅のベース触媒層を、例えば移動基材、拡散電流コレクタ、又は、その他の構造体の上に形成する(210)。図3A~Bは、代表的なロール品ベース触媒層301、302を示しており、そのいずれも、幅(W)にわたる触媒活性プロファイルを有する。例えば、一部の実施形態では、ロール品型ベース触媒層301、302は、上述のように、より均一な電流密度をもたらすために、触媒活性の低下をもたらす均一な触媒活性プロファイルを有してよい。別の実施形態では、ベース触媒層301、302は、図4A~Jに示した触媒活性プロファイル410~419のような可変の触媒活性プロファイルを有してよい。図4A~Jに示した触媒活性プロファイルは、入口ポートから出口ポートまでのMEA全体にわたる触媒充填量を変えることによって、及び/又は、単位触媒面積当たりの活性を変えることによって、及び/又は、触媒の単位質量当たりの面積を変えることによって実現してよい。

10

【0035】

触媒層の形成は、さまざまな堆積法、例えば、スパッタリング、蒸着法、昇華法、CVD法、アーク法、イオンメッキ又は他の方法などの真空コーティング法を含む方法を用いて実現してよい。このようにして形成した触媒層は複数幅の触媒層から構成されており、前記複数幅の触媒層を2つ以上の部分に切断して220(図2)、MEAに組み込むことのできる単一幅の触媒層を複数形成する。

20

【0036】

図3Aは、倍の幅から成る触媒層301を示しており、触媒層301をその長さ方向に沿って切断線306上で切断して、単一幅の2つの触媒層322、324を形成する。図3Bは、複数幅の触媒層302を示しており、触媒層302をその長さ方向に沿って切断線303、304で切断して、単一幅の3つの触媒層332、334、336を形成する。図4A~Jは、いくつかの代表的な触媒活性プロファイルを示す。

【0037】

当業者に理解されるように、いずれの触媒活性プロファイルを用いてもよく、また、触媒層はいずれの数の部分に切断してもよい。複数幅の触媒層の幅全体にわたる触媒活性プロファイルは、直線状(図示なし)、折れ線状(プロファイル412、416、及び、419に示されている)、又は、非直線状(プロファイル410、411、413、414、415、417、418に示されている)であってよい。複数幅のベース触媒層を複数の部分に切断した後、前記部分をその幅又は長さに沿って切断して、更なる部分を作製してもよい。

30

【0038】

一部の実施態様では、触媒活性プロファイルは、切断線を中心に対称的であってよい。切断線を中心に対称的であることは、図4A~4Cの触媒活性プロファイル410、411、412に示す。触媒活性プロファイル410、411、412はそれぞれ、切断線306に対して対称的である。図4I及び4Jに図示されている触媒活性プロファイル418及び419の部分は、切断線304に対してほぼ対称的である。

40

【0039】

一部の実施態様では、触媒活性プロファイルには、切断線の片側の正の勾配と切断線の反対側の負の勾配で、切断線沿いに最大触媒活性(ゼロ勾配)を有してもよい。この実施態様は、図4Bの活性プロファイル411、図4Cの活性プロファイル412、図4Iの活性プロファイル418、及び、図4Jの活性プロファイル419によって図示されている。或いは、触媒活性プロファイルには、切断線の片側の負の勾配と切断線の反対側の正の勾配で、切断線沿いに最小触媒活性(ゼロ勾配)を有して。この実施態様は、図4Aの活性プロファイル410によって図示されている。

50

【0040】

さまざまな実施形態では、複数幅の触媒層を切断した後に、得られた各触媒層322、324、332、334、336に、得られた触媒層の幅とともに変動する勾配を有する触媒活性プロファイルを有してよい。この結果は、それぞれ図4A、4B、4E、4F、4Hに示される切断線303、304、及び/又は306に沿う触媒活性プロファイル410、411、413、414、415、417、418を有する触媒層を切断することによって実現される。これに対して、図4C、4G、及び4Jにそれぞれ示される触媒プロファイル412、416、419を切断すると、一定勾配の触媒活性プロファイルを有する触媒層322、324、332、334、336が得られる。

【0041】

一部の実施態様では、複数幅の触媒層全体にわたる触媒活性プロファイルは、プロファイル412、416、及び、419のように、ほぼ直線状又は折れ線状である。一部の実施態様では、複数幅の触媒層の触媒活性プロファイルは、プロファイル410、411、413、414、415、417、及び、418のように、非線形状である。

【0042】

切断作業から生み出される触媒層には、一方の端部で最大になり、もう一方の端部で最小になる触媒活性プロファイルを有してよい。一部の実施態様では、最大触媒活性は、約 0.05 mg/cm^2 ~ 約 0.4 mg/cm^2 の触媒充填量によって実現してよく、最小触媒活性は、約 0.04 mg/cm^2 ~ 約 0.2 mg/cm^2 の触媒充填量によって実現してよい。

【0043】

図5のフローチャートは、本発明の実施形態に従って触媒被覆膜を作製する方法を図示する。複数幅のベース触媒層は移動基材の上に形成される(510)。イオン伝導膜(ICM)の1つ又は双方の表面に前記触媒層を移動させる(520)。前記触媒層をICMの表面に移動させる工程には、ICMの表面上に触媒層を配置して、中間組立体を形成することが含まれる。圧力をかけることによって前記触媒層をICMに、及び、任意に応じて熱によって中間組立体に結合する。層間剥離工程で移動基材を取り除き、複数幅の触媒被覆膜が後に残る(530)。1つ以上の切断線沿いに複数幅の触媒被覆膜を切断し(540)、単一幅の触媒被覆層(CCM)を複数形成する。一部の実施形態では、前記基材上に形成した前記触媒層、中間アセブリ、及び、単一幅の触媒被覆膜の1つ以上をロール品として形成してもよい。

【0044】

一部の実施形態では、ベース触媒層を拡散電流コレクタ(DCC)表面の上に直接形成して、触媒被覆電極支持体(CCEB)を形成してもよい。或いは、ベース触媒層を移動基材の上に形成してからDCCの表面に移動し、図5と関連させながら説明した方法と同様の方法でDCEBを形成してもよい。

【0045】

一部の実施形態では、ベース触媒層は、移動基材、ICM、又は、DCCを分散媒物質でコーティングすることによって形成してよい。典型的には、炭素担持触媒粒子を使用する。例えば、炭素担持触媒粒子は、50~90重量%の炭素と10~50重量%の触媒金属にしてよく、改質型燃料電池の場合、前記触媒金属には典型的にカソード用の白金が含まれるとともに、アノード用の白金及びルテニウムが2:1の重量比で含まれる。前記触媒は典型的には、触媒インクの形状でICM又はDCCに付着させる。前記触媒インクには典型的に、ポリマー電解質物質が含まれており、前記電解質物質は、ICMを含むものと同じでも同じでなくてもよい。

【0046】

前記触媒インクでは典型的に、ポリマー電解質の分散体の中に触媒粒子の分散体が含まれる。このインクには典型的に固体(すなわちポリマーと触媒)が5~30%、より典型的には固体が10~20%含まれる。電解質分散体は典型的には水性分散体であり、前記分散体には、アルコール類、グリセリン及びエチレングリコールのようなポリアルコール

10

20

30

40

50

類、又は、N - メチルピロリドン (N M P) 及びジメチルホルムアミド (D M F) のような他の溶媒をさらに含んでもよい。水、アルコール、及びポリアルコールの含有量は、前記インクのレオロジー特性を変えるように調整してもよい。前記インクには典型的に、アルコールが 0 ~ 5 0 %、及びポリアルコールが 0 ~ 2 0 % 含まれる。これに加え、インクには適切な分散剤を 0 ~ 2 % 含んでもよい。前記インクは典型的に、熱とともに攪拌してから、コーティング可能な稠度に希釈することによって製造する。

【 0 0 4 7 】

触媒は、いずれかの適切な手段、例えば、手動ブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、3 ロールコーティング、又は、デカール転写といった手動式、機械式を問わない方法によって、移動基材、I C M、又は D C C に塗布してよい。コーティングは、1 回の付着作業又は複数回の付着作業で行ってよい。

10

【 0 0 4 8 】

一部の実施形態では、触媒層は、触媒材料で等角にコーティングされている担持成分を有するナノ構造化薄膜を含んでよい。本発明のさまざまな実施形態で用いるのに適しているナノ構造化担持成分は図 6 A 及び 6 B に示されている。前記担持成分は、ほぼ同一であるものの全く同じではない断面、及び高い長さとの比率を有してよい。例えば、ナノ構造化担持成分の縦横比 (すなわち長さとの比率) は約 3 : 1 よりも大きくしてよい。前記担持成分は、さまざまな配向、並びに、直線及び湾曲形状 (例えばねじる、湾曲する、窪める、又は真っ直ぐにすることができ、ウィスカー、ロッド、コーン、ピラミッド、球形、円筒、ラス (laths)、チューブ、及び、類似の形状) を有してよい。

20

【 0 0 4 9 】

ナノ構造化担持成分を作製する方法は、本出願と同一所有者の米国特許第 4 , 8 1 2 , 3 5 2 号、同 5 , 8 7 9 , 8 2 7 号、及び、同 6 , 1 3 6 , 4 1 2 号に記載されており、これらの特許は参照することにより本明細書に組み込まれる。有機ナノ構造層を作製する方法は、「材料科学及び材料工学 (Materials Science and Engineering) A 1 5 8 号」 (1 9 9 2 年) の 1 ~ 6 ページ、「真空科学及び技術科学学会誌 (J. Vac. Sci. Technol.) A 5 (4) 号」 (1 9 8 7 年 7 月 / 8 月) の A 1 , 9 1 4 ~ 1 6 ページ、「真空科学及び技術科学学会誌 (J. Vac. Sci. Technol) 6 (3) 号」 (1 9 8 8 年 5 月 / 8 月) の 1 , 9 0 7 ~ 1 1 ページ、「固体薄膜 (Thin Solid Films) 1 8 6 号」 (1 1 9 0 年) の 3 2 7 ~ 4 7 ページ、「材料科学会誌 (J. Mat. Sci.) 2 5 号」 (1 1 9 0 年) の 5 , 2 5 7 ~ 6 8 ページ、「第 5 回超急冷金属国際会議 (ドイツ、ウュルツブルク、1 9 8 4 年 9 月 3 ~ 7 日) 会報、超急冷金属 (Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3-7, 1984)) 」 (S . スティーブ (Steeb) ら著、エルゼビアサイエンスパブリッシャーズ社 (Elsevier Science Publishers B.V.) (ニューヨーク) 編、1 9 8 5 年) の 1 , 1 1 7 ~ 2 4 ページ、「光科学及び光エンジニアリング (Photo. Sci. and Eng.) 2 4 (4) 号」 (1 9 8 0 年 7 月 / 8 月) の 2 1 1 ~ 1 6 ページ、並びに、米国特許第 4 , 5 6 8 , 5 9 8 号、同 4 , 3 4 0 , 2 7 6 号に開示されており、前記特許の開示内容は参照することによって本明細書に組み込まれる。カーボンナノチューブ配列が用いられている触媒層の特性は、「高配向カーボンナノチューブ配列上の白金の高分散及び電極触媒特性 (High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays) 」 (「炭素 4 2 号 (Carbon 42) 」 (2 0 0 4 年) 、 1 9 1 ~ 1 9 7 ページ) に開示されている。

30

40

【 0 0 5 0 】

本発明で用いるのに適しているナノ構造化担持成分には、C . I . 顔料レッド 1 4 9 (ペリレンレッド) のような有機顔料のウィスカーを含んでよい。前述のように、一部の実施形態では、ナノ構造触媒層を移動基材の上に形成してから、イオン伝導膜に移動して触媒被覆膜を形成するか、又は、拡散電流コレクタに移動して触媒被覆電極支持体を形成する。

50

【 0 0 5 1 】

基材として有用な物質としては、蒸着及びアニーリング工程中に課される温度及び真空状態でも一体性を保つ物質が挙げられる。前記基材は、可撓性若しくは剛性、平面的若しくは非平面的、凸状、凹状、非平坦状、又は、これらの組合せであってよい。

【 0 0 5 2 】

好ましい基材物質としては、有機物質及び無機物質（例えばガラス、セラミックス、金属、及び、半導体など）が挙げられる。好ましい無機基材物質はガラス又は金属である。好ましい有機基材物質はポリイミドである。基材が非金属である場合には、基材は、静電気を除去するために、導電金属から成る 10 ~ 70 nm の厚い層で金属化するか、有用な光学的特性を盛り込むのがより好ましい。前記層は不連続的であってよい。

10

【 0 0 5 3 】

代表的な有機基材としては、アニーリング温度で安定的な基材、例えば、ポリイミドフィルム（例えば、デラウェア州ウィルミントンのデュポンエレクトロニクス（DuPont Electronics）から「カプトン（KAPTON）」の商品名で市販されているもの）、高温安定型ポリイミド類、ポリエステル類、ポリアミド類、及び、ポリアラミド類のようなポリマー類が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

基材として有用な金属としては、例えば、アルミニウム、コバルト、クロム、モリブデン、ニッケル、白金、タンタル、又は、これらの混合物が挙げられる。基材金属として有用なセラミックスとしては、例えば、アルミナやシリカのような金属又は非金属酸化物が挙げられる。有用な無機非金属はシリコンである。

20

【 0 0 5 5 】

ナノ構造を形成することのできる有機物質は、無機物質の層を基材上に付着させるための技法のうち当業界で既知の技法、例えば気相堆積法（例えば蒸着、昇華、及び、化学気相堆積）、並びに、溶液コーティング又は分散コーティング（例えばディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、ブレード又はナイフコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、及び、注入コーティング（すなわち、液体を表面上に注いで、液体が表面の上を流れるようにする方法））を用いて基材上にコーティングしてよい。物理的な真空蒸着法（すなわち真空状態で有機物質を昇華させること）によって有機層を付着させるのが好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

例えばコーティングの後にプラズマエッチングを施すことによってナノ構造を作製する際に有用な有機物質としては、例えば、有機物質のポリマー類及びプレポリマー類（例えば熱可塑性ポリマー類（例えばアルキド類、メラミン類、ユリアホルムアルデヒド類、ジアリルフタレート類、エポキシ類、フェノール類、ポリエステル類、及び、シリコーン類など）、熱硬化性ポリマー類（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン類、アセタール類、アクリル類、セルロース類、塩素化ポリエーテル類、エチレン - ビニルアセテート類、フルオロカーボン類、アイオノマー類、ナイロン類、バリレン類、フェノキシ類、ポリアロマー類、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリアミド - イミド類、ポリイミド類、ポリカーボネート類、ポリエステル類、ポリフェニレンオキサイド類、ポリスチレン類、ポリスルホン類、及び、ビニル類））、並びに、有機金属（例えばビス（ η^5 - シクロペンタジエニル）鉄（II）、プロトポルフィリン鉄、ルテニウムペンタカルボニル、オスミウムペンタカルボニル、クロミウムヘキサカルボニル、モリブデンヘキサカルボニル、タングステンヘキサカルボニル、及び、トリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムクロライドなど）を挙げることができる。

40

【 0 0 5 7 】

有機系ナノ構造層の化学的組成は、出発有機物質の化学的組成と同じであるのが好ましい。ナノ構造層を作製する際に有用な好ましい有機物質としては例えば、鎖又は環を備えており、その上で π - 電子密度を広範囲に非局在化する非局在化平面分子が挙げられる。これらの有機物質は一般に、ヘリンボン構造で結晶化する。好ましい有機物質は大まかに

50

は、多核芳香族炭化水素及び複素環芳香族化合物として分類することができる。

【0058】

好ましい市販の多核芳香族炭化水素としては例えば、ナフタレン類、フェナントレン類、ペリレン類、アントラセン類、コロネン類、及び、ピレン類が挙げられる。好ましい多核芳香族炭化水素の1つは、「C.I. 顔料レッド149」という商品名で、本明細書では「ペリレンレッド」と表記されるN, N'-ジ(3, 5-キシリル)ペリレン-3, 4, 9, 10ビス(ジカルボキシイミド)である。

【0059】

好ましい市販の複素環芳香族化合物としては例えば、フタロシアニン類、ポルフィリン類、カルバゾール類、プリン類、及び、プテリン類が挙げられる。複素環芳香族化合物の代表例としては例えば、無金属フタロシアニン(例えばフタロシアニン二水素)及びその金属錯体(例えば銅フタロシアニン)が挙げられる。

【0060】

有機物質は、基材上に配置した場合に連続層を形成することができるのが好ましい。この連続層の厚みは、1ナノメートル～約1,000ナノメートルの範囲内であるのが好ましい。

【0061】

ナノ構造成分の配向は、有機層を堆積している最中の基材温度、堆積速度、及び、入射角から影響を受ける可能性がある。有機層を堆積している最中の基材温度が十分高い(すなわち、当業界において有機物質の沸点(単位はケルビン温度)の3分の1の値と関連付けられている臨海基材温度よりも高い)場合には、堆積される有機物質が、堆積されていくにつれて、又は、堆積後にアニーリングを施された時に、ランダムな配向のナノ構造を形成する。堆積中の基材温度が比較的低い(すなわち臨界基材温度よりも低い)場合、堆積される有機物質は、アニーリングを施された時に均一な配向のナノ構造を形成する傾向がある。例えば、ペリレンレッドが含まれる均一な配向のナノ構造が望ましい場合、ペリレンレッドを堆積している最中の基材温度は、約0～約30であるのが好ましい。その後の一定のコンフォーマルコーティング処理、例えばDCマグネトロンスパッタリング及びカソードアーク真空処理によって、曲線状のナノ構造を作製することができる。

【0062】

堆積層をナノ構造に完全に変換するためには、異なるフィルムの厚みに応じて最適最大アニーリング温度がある可能性がある。完全に変換すると、各ナノ構造化担持成分の主要寸法は、最初に堆積させた有機層の厚みに正比例する。ナノ構造は離散構造で、その断面寸法に近い間隔で隔てられているとともに、その断面寸法はほぼ均一であり、また、元々の有機フィルム材のすべてがナノ構造に変換されるため、質量保存は、ナノ構造の長さが最初に堆積させた有機層の厚みと比例することになることを意味する。元々の有機層の厚みとナノ構造の長さの前記関係、及び、断面寸法が長さから独立していることによって、ナノ構造の長さと縦横比は、その断面寸法と面密度とは無関係に変えることができる。例えば、蒸着ペリレンレッド層の厚みが約0.05～約0.2マイクロメートルである場合、ナノ構造の長さは蒸着ペリレンレッド層の厚みの約10～15倍であることが分かっている。ナノ構造層の表面積(すなわち、個々のナノ構造の表面積の合計)は、基材上に最初に堆積させた有機層の面積よりもかなり大きい。最初に堆積させた層の厚みは約0.03～約0.5マイクロメートルの範囲内であるのが好ましい。

【0063】

個々のナノ構造化担持成分はそれぞれ、単結晶、多結晶、又は、非結晶であってよい。ナノ構造層は、ナノ構造の結晶性及び均一な配向性によって、異方性が高くなる可能性がある。ナノ構造化担持成分の垂直寸法は、例えば約0.6μm～約2μmの範囲であってよく、水平寸法は約0.025μm～約0.06μmの範囲であってよい。

【0064】

ナノ構造の不連続分布が望ましい場合には、有機層を堆積させる工程でマスクを用いて、基材の特定の区域又は領域を選択的にコーティングしてよい。基材の特定の区域又は領

10

20

30

40

50

域に有機層を選択的に堆積させるものとして当業界において既知のその他の技法も有用と思われる。

【0065】

アニーリング工程では、ある期間の間、有機層が基材上にコーティングされている基材を真空下で、ある期間の間、コーティングされている有機層が物理変化するのに十分な温度で加熱する。この際、前記有機層は、単結晶又は多結晶の不連続的な配向ナノ構造の高密度アレイが含まれるナノ構造層を形成するようになる。ナノ構造の均一配向は、堆積中の基材温度が十分に低い場合のアニーリング処理の本質的な効果である。アニーリング工程の前に被覆基材が大気にさらされる事態は、その後のナノ構造形成工程に支障をきたすものとは認められていない。

10

【0066】

例えば被覆有機層がペリレンレッド又は銅フタロシアニンである場合、アニーリングは、真空下（すなわち約 0.13 Pa (1×10^{-3} トール) 未満) において、約 $160 \sim 270$ の範囲内の温度で行うのが好ましい。元々の有機層をナノ構造層に変換するのに必要なアニーリング時間は、アニーリング温度によって決まる。典型的には、約 10 分～約 6 時間の範囲内のアニーリング時間で十分である。アニーリング時間は、約 20 分～約 4 時間の範囲内であるのが好ましい。さらに、ペリレンレッドの場合には、元々の有機層をすべてナノ構造層に変換する一方で、有機層を昇華させないようにする最適アニーリング時間は、堆積させる層の厚みによって異なることが認められている。典型的には、元々の有機層の厚みが $0.05 \sim 0.15$ マイクロメートルの場合、アニーリング温度は $245 \sim 270$ の範囲内である。

20

【0067】

被覆合成物を蓋付き容器内で保管して混入（例えば埃の混入）を最小限に抑えれば、蒸着工程とアニーリング工程の時間間隔は、大きな悪影響なしに、数分から数カ月まで変えることができる。ナノ構造が大きくなるにつれ、有機赤外線帯が変化を増し、レーザー鏡面反射率が低下し、変換を入念に観測可能に、例えば、表面赤外光法によってその場観測可能になる。ナノ構造が所望の寸法になったら、大気圧に戻す前に、得られた層構造（基材とナノ構造を含む）を冷却してよい。

【0068】

パターン分布のナノ構造が望ましい場合には、例えば機械的手段、真空処理手段、化学的手段、気体圧又は流体手段、放射線手段、及び、これらを組み合わせた手段によって、基材からナノ構造を選択的に取り外してもよい。有用な機械的手段としては例えば、鋭利な器具（例えばかみそりの刃）でナノ構造を基材から離して解体すること、及び、ポリマーで封入してから層間剥離することが挙げられる。有用な放射線手段としてはレーザー又は光切断が挙げられる。このような切断によって、パターン電極を得ることができる。有用な化学的手段としては例えば、ナノ構造層の選択された一部の区域又は領域を酸エッチングすることが挙げられる。有用な真空手段としては例えば、イオンスパッタリング及び反応性イオンエッチングが挙げられる。有用な気圧手段としては例えば、気体（例えば空気）又は流体流によって基材からナノ構造をブローオフすることが挙げられる。上記を組み合わせた手段、例えばフォトレジスト及びフォトリソグラフィの利用も可能である。

30

40

【0069】

ナノ構造は、それがICMに移動可能である場合に限り、例えば不連続金属のマイクロアイランド型マスクをポリマーの表面上に蒸着させ、続いて、メタルマイクロアイランドでマスクングされていないポリマー材をプラズマ又は反応性イオンエッチングによって除去して、表面から突出しているポリマー基材の柱を残すことによって、基材及び基材と同じ物質の延伸部であってよい。ただし、ナノ構造がICMに移動可能である場合に限る。

【0070】

ナノ構造を作製する際に有用な無機物質としては例えば、炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ類、セラミックス類（例えば、金属又は非金属酸化物（アルミナ、シリカ、酸化鉄、及び、酸化銅など）、金属又は非金属窒化物類（窒化シリコン及び窒化

50

チタンなど)、金属又は非金属炭化物類(炭化シリコンなど)、金属又は非金属ホウ化物類(ホウ化チタン)、金属又は非金属硫化物類(硫化カドミウム及び硫化亜鉛など)、金属シリコン化物類(シリコン化マグネシウム、シリコン化カルシウム、及び、シリコン化鉄など)、金属類(例えば、金、銀、白金、オスミウム、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、及び、これらの混合物などの貴金属類、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、及び、これらの混合物などの遷移金属類、ビスマス、鉛、インジウム、アンチモン、スズ、亜鉛、及び、アルミニウムなどの低融点金属類、タングステン、レニウム、タンタル、モリブデン、及び、これらの混合物などの高融点金属類)、並びに、半導体材料(例えば、ダイヤモンド、ゲルマニウム、セレン、ヒ素、シリコン、テルル、ヒ化ガリウム、アンチモン化ガリウム、ガリウム燐、アンチモン化アルミニウム、アンチモン化インジウム、インジウムスズ酸化物、アンチモン化亜鉛、リン化インジウム、ヒ化アルミニウムガリウム、テルル化亜鉛、及び、これらの混合物))が挙げられる。

10

【0071】

ナノ構造にコンフォーマルコーティングする物質の層の1つ以上が、所望の触媒特性をもたらす機能層として機能するのが好ましく、また、前記層の1つ以上によって、導電性及び機械的特性(例えばナノ構造層から成るナノ構造を強化及び/又は保護する特性)、並びに、低蒸気圧特性をもたらしてもよい。

【0072】

コンフォーマルコーティング材は無機物質にできるのが好ましく、又は、ポリマー材などの有機物質であってよい。有用な無機コンフォーマルコーティング材としては例えば、ナノ構造に関する説明の部分で上述した物質が挙げられる。有用な無機物質としては例えば、導電性ポリマー類(例えばポリアセチレン)、ポリ-p-キシリレンから抽出したポリマー類、及び、自己組織化層を形成することのできる物質が挙げられる。

20

【0073】

コンフォーマルコーティングの好ましい厚みは約0.2~約50nmの範囲内であるのが典型的である。コンフォーマルコーティングは、例えば、米国特許第4,812,352号及び同5,039,561号に開示されている技法などを含む従来技術を用いてナノ構造層の上に堆積してよく、前記開示は参照することによって本明細書に組み込まれる。機械力によってナノ構造層の障害を回避するいずれかの方法を用いて、コンフォーマルコーティングを堆積させることができる。適切な方法としては例えば、気相堆積(例えば真空蒸発、スパッタコーティング、及び、化学気相堆積)溶液コーティング、又は、分散コーティング(例えばディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、注入コーティング(すなわち、液体を表面上に注いで、ナノ構造層の上を流れるようにしてから、溶液を除去する方法))、浸漬コーティング(すなわち、ナノ構造層が溶液から分子を、又は、分散体からコロイド体若しくはその他の粒子を吸収するのに十分な期間の間、ナノ構造層を溶液に浸漬させる方法)、電気メッキ、並びに、化学メッキが挙げられる。気相堆積法、例えば、イオンスパッタ堆積、カソードアーク堆積、蒸気凝縮、真空昇華、物理的蒸気輸送、化学的蒸気輸送、有機金属化学蒸着、及び、イオンビームアシスト堆積によってコンフォーマルコーティングを堆積させるのがより好ましい。コンフォーマルコーティング材は触媒金属又は金属合金であるのが好ましい。

30

40

【0074】

パターンコンフォーマルコーティングの堆積では、このような不連続被膜を作製するための当業界で既知の手段によって堆積技法を修正する。既知の修正内容としては例えば、マスクの利用、シャッター、指向性イオンビーム、及び、堆積源ビームが挙げられる。

【0075】

一部の用途では、形成される針状ナノ構造化担持成分の重要な側面は、MEA触媒電極層を形成するために初期基材から膜の中に容易に移動可能である点、ナノ構造化担持成分上の触媒コーティングの充填率(重量パーセント)を高くする、好ましくは、ナノ構造化担持成分と触媒被膜を合わせた重量に対する触媒粒子の比率が少なくとも80重量%にす

50

ることができる点、触媒の担持表面積の値を大きくする（基材の平面領域の少なくとも10～15倍）のに十分な値の密度及び縦横比を備えている点、並びに、初期基材上の針状担持粒子の形状及び配向によって、触媒への均一なコーティングが行われる点である。

【0076】

薄フィルム触媒を堆積させるための触媒堆積法の重要な側面は、堆積によって、粒径が数10ナノメートルの範囲内、好ましくは2～50nmの範囲内である多結晶粒子が含まれる薄い触媒フィルムの形成が行われる点であり、前記触媒膜によって、ナノ構造化担持成分の外面区域の少なくとも一部を均一にコーティングする。

【0077】

一般に触媒は、触媒粒子となる核形成部位のナノ構造化担持成分の上に堆積させる。得られる触媒粒子のサイズは、担持成分の初期サイズと触媒充填量の相関関係によるものであることが分かっている。触媒充填量（ mg/cm^2 ）が同じである場合、触媒担体がより長い方が、断面寸法の同じ短い触媒担体に比べて、触媒フィルムがより薄く、触媒粒子のサイズがより小さくなる。

【0078】

より薄い触媒フィルム、及び、より小さい触媒粒子をより短いナノ構造担体上のより充填量の少ない触媒内で用いることによって、触媒の利用度を向上することができる。一部分がICMに組み込まれていないより薄い表面層の中に前記触媒粒子を局在させることによって、触媒の利用度をさらに向上することができる。これらの目的は、より短いナノ構造担体を作製し、より少ない充填量の触媒で前記担体をコーティングし、このナノ構造成分をICMに付着させて、この付着工程中に前記成分が破裂及び分裂して一部分が埋め込まれている薄い層が形成されるようにすることによって、同時に実現することができる。

【0079】

イオン伝導膜（ICM）は、いずれかの適切なイオン交換電解質から構成してよい。前記電解質は固体又はゲルであるのが好ましい。本発明で有用な電解質としては、ポリマー電解質のようなイオン伝導物質、及び、イオン交換樹脂を挙げることができる。前記電解質は、固体高分子型燃料電池で用いるのに適しているプロトン伝導アイオノマーであるのが好ましい。

【0080】

テトラフルオロエチレン（TFE）と、 $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ という化学式によるコモノマーのコポリマーが知られており、このコポリマーは、スルホン酸の形状、すなわち、 FSO_2 -末端基が HSO_3 -に加水分解されているスルホン酸の形状で、デラウェア州ウィルミントンのデュポンケミカル社（DuPont Chemical Company）からナフィオン（NAFION）（登録商標）という商品名で販売されている。ナフィオン（NAFION）（登録商標）は、燃料電池用のポリマー電解質膜を作製する際によく用いられている。テトラフルオロエチレン（TFE）と、 $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ という化学式によるコモノマーのコポリマーも知られており、このコポリマーは、燃料電池用のポリマー電解質膜を作製する際に、スルホン酸の形状、すなわち、 FSO_2 -末端基が HSO_3 -に加水分解されているスルホン酸の形状で用いられている。最も好ましいのは、テトラフルオロエチレン（TFE）と $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ のコポリマーのうち、 FSO_2 -末端基が HSO_3 -に加水分解されているものである。

【0081】

本発明で有用なイオン伝導物質は例えば、極性ポリマー類、例えばポリエーテル、ポリエステル、若しくは、ポリイミドを1つ以上有するアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩、又は、プロトン酸の錯体、或いは、一部分として前記極性ポリマーが含まれる網状又は架橋ポリマーを有するアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩、又は、プロトン酸の錯体であろう。有用なポリエーテル類としては、ポリオキシアルキレン類、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリエチレングリコールジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールモノエーテル、及

10

20

30

40

50

び、ポリプロピレングリコールジエーテル、前記ポリエーテル類のコポリマー類、例えば、ポリ(オキシエチレン-コ-オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン-コ-オキシプロピレン)グリコールモノエーテル、及び、ポリ(オキシエチレン-コ-オキシプロピレン)グリコールジエーテル、エチレンジアミンの上記ポリオキシアルキレン類との縮合生成物、エステル類、例えば上記ポリオキシアルキレン類のリン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、又は、芳香族カルボン酸エステル類が挙げられる。本発明のＩＣＭで用いるのに十分なイオン伝導度を有するものとしては、当該技術分野では、例えばポリエチレングリコールのジアルキルシロキサン類とのコポリマー類、ポリエチレングリコールの無水マレイン酸とのコポリマー類、又は、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのメタクリル酸とのコポリマー類が知られている。

10

【００８２】

有用な錯体生成試薬としては、アルカリ金属塩類、アルカリ土類金属塩類(alkali metal earth salts)、並びに、プロトン酸類及びプロトン酸塩類を挙げることができる。前記の塩類で有用な対イオンは、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアネートイオン、トリフルオロメタンスルホンイオン、フルオロホウ酸イオンなどであってよい。前記塩の代表例としては、フッ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム、リン酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエチレンスルホン酸、ヘキサフルオロエタンスルホン酸などが挙げられるが、これらに限らない。

20

【００８３】

本発明における電解質として有用なイオン交換樹脂類としては、ハイドロカーボン系及びフルオロカーボン系樹脂類が挙げられる。ハイドロカーボン系イオン交換樹脂類としては、フェノール又はスルホン酸系樹脂類、縮合樹脂類、例えばフェノール-ホルムアルデヒド、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー類、スチレン-ブタジエンコポリマー類、スチレン-ジビニルベンゼン-塩化ビニルターポリマー類などを挙げることができ、前記縮合樹脂類は、スルホン化によってカチオン交換機能が組み込まれているか、又は、クロロメチル化の後にそれに一致する四級アミンに変換することによって、アニオン交換機能が組み込まれている。

30

【００８４】

フルオロカーボン系樹脂類としては、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロスルホンエトキシビニルエーテル、又は、テトラフルオロエチレン-ヒドロキシル化(ペルフルオロビニルエーテル)コポリマー類の水和物を挙げることができる。耐酸化性及び/又は耐酸性が望まれる場合、例えば、燃料電池のカソードでは、スルホン官能基、カルボキシル官能基、及び/又は、リン酸官能基を有するフルオロカーボン系樹脂類が好ましい。フルオロカーボン系樹脂類は典型的に、ハロゲン、強酸、及び、塩基による酸化に対する優れた耐性を示し、本発明で用いる複合電解質膜用として好ましいであろう。スルホン酸基を有するフルオロカーボン系樹脂類の一群は、ナフィオン(NAFION)(登録商標)樹脂類である。

40

【００８５】

本発明で有用と思われるその他のフルオロカーボン系イオン交換樹脂類には、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Ar} - \text{SO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 (\text{C}_1 + n\text{F}_3 + 2n)$ という一般式(I)を有するアリールペルフルオロアルキルスルホニルイミドカチオン交換基含有オレフィン類の(コ)ポリマー類が含まれており、前記式中、 n は0~11、好ましくは0~3、最も好ましくは0であり、Arは置換又は非置換二価アリール基のいずれか、好ましくは単環式、最も好ましくは二価フェニル基であり、本明細書ではこれをフェニルと呼ぶ。Arとしては、置換又は非置換芳香族部分のいずれか、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン、フルオレン、シクロペタジエン、及び、ピレンを挙げてよく、前記芳香族部分の分子量は400以下であるのが好ましく、100以下であるのがより好ましい。Arは、本明細書で定められている基のいずれかで置換されてよい。

50

フルオロカーボン系イオン交換樹脂類の1つは、スチレニル - SO_2N^- - - SO_2CF_3 という式 (I I) を有するスチレニルトリフルオロメチルスルホニルイミド (S T S I) のフリーラジカル重合によって得られるイオン伝導物質 p - S T S I である。

【0086】

I C M も複合膜にしてよく、前記複合膜には、上記電解質のいずれかとともに多孔質膜材が含まれる。いずれかの適切な多孔質膜を用いてよい。本発明の補強膜として有用な多孔質膜は、少なくとも1つの電解質溶液が中に注入又は吸収されるほど十分な多孔性と、電気化学電池の動作条件に耐えられるだけの十分な強度を有する構造のいずれかから成るものであってよい。本発明で有用な多孔質膜は、電池内の状態に対して不活性なポリマー、例えば、ポリオレフィン、又は、ハロゲン化、好ましくはフッ素化ポリ(ビニル)樹脂を含むのが好ましい。発泡 P T F E 膜、例えば、日本の東京の住友電気工業株式会社 (Sumitomo Electric Industries, Inc.) 製のポアフロン (Poreflon) (商標)、及び、ペンシルベニア州フィースタービルの特ラテック社 (Tetratec, Inc.) 製のテトラテックス (Tetratex) (商標) を用いてよい。

10

【0087】

本発明で有用な多孔質膜には、例えば米国特許第4,539,256号、同4,726,989号、同4,867,881号、同5,120,594号、及び、同5,260,360号に記載されているように熱誘起相分離 (T I P S) 法によって作製した微孔性フィルムを含めてよく、前記教示は参照することにより本明細書に組み込まれる。T I P S フィルムには、間隔があり、分散している等軸の不均一形状による熱可塑性ポリマー粒子が多数含まれており、前記粒子は任意に応じて、前記ポリマーの結晶化温度で前記ポリマーと混和しない液体で、好ましくはフィルム、膜、又は、シート材の形状でコーティングされている。前記粒子によって画定されている微小孔は、電解質を中に組み込むことができるほど十分な大きさのものであるのが好ましい。

20

【0088】

T I P S 処理によってフィルムを作製するのに適しているポリマーとしては、混合するポリマー類が、融和性がある限り、熱可塑性ポリマー類、感熱性ポリマー類、及び、これらのポリマー類の混合物が挙げられる。超高分子量ポリエチレン (U H M W P E) のような感熱性ポリマー類は、直接溶融加工を施すことはできないが、溶融加工できるようにポリマー類の粘度を十分に低下する希釈剤の存在の下で溶融加工できる。

30

【0089】

適切なポリマー類としては例えば、結晶化可能なビニルポリマー類、縮合ポリマー類、及び、酸化ポリマー類が挙げられる。代表的な結晶化可能なビニルポリマー類としては例えば、高及び低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリアクリレート類、例えばポリ(メチルメタクリレート)、フッ素含有ポリマー類、例えばポリ(フッ化ビニリデン)などが挙げられる。有用な縮合ポリマー類としては例えば、ポリエステル類、例えばポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリアミド類、例えばナイロン(商標)群の多くの種、ポリカーボネート類、並びに、ポリスルホン類が挙げられる。有用な酸化ポリマー類としては例えば、ポリ(フェニレン酸化物)、及び、ポリ(エーテルケトン)が挙げられる。ポリマー類及びコポリマー類の混合物も本発明で用いてもよい。本発明の膜を強化するものとして用いるのに好ましいポリマー類としては、その耐加水分解性、及び、耐酸化性から、結晶化可能なポリマー類、例えば、ポリオレフィン類及びフッ素含有ポリマー類が挙げられる。好ましいポリオレフィン類としては、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー類、及び、ポリ(フッ化ビニリデン)が挙げられる。

40

【0090】

拡散電流コレクタ (D C C) を用いる場合には、D C C は、電極から電流を収集しながら反応気体を通すことのできる物質を含んでよい。D C C は、気体反応体と水蒸気を孔によって触媒及び膜に到達させる手段をもたらし、また、外部負荷装置に電力を供給するために、触媒層で発生した電流の収集も行う。拡散電流コレクタは、微小孔性層 (M P L)

50

、及び、電極担持層（E B L）を有し、この場合、M P Lが触媒層とE B Lの間に配置されている。

【0091】

D C Cの炭素繊維構造体は一般に粗い多孔質面を有し、この面は、触媒層との結合接着性が低い。結合接着性を向上し、及び／又は、水分管理を実現するために、M P LをE B Lの表面にコーティングする。これによって、粗く多孔質なE B L面を滑らかにし、触媒層との十分な結合接着をもたらす。

【0092】

E B Lはそれぞれ、適切な導電多孔質基材のいずれか、例えば炭素繊維構造体（例えば織物状及び不織状炭素繊維構造体）であってよい。市販されている炭素繊維構造体の例としては、マサチューセッツ州ローエルのバラードマテリアルプロダクツ社（Ballard Material Products）から市販されている「アブカーブ（AvCarb）P 5 0」という商品名の炭素繊維ペーパー、マサチューセッツ州ウォバンのエレクトロケム社（ElectroChem, Inc.）から得られると思われる炭素ペーパー「トレイ（Toray）」、マサチューセッツ州ロレンスのスペクトラコープ社（Spectracorp）から市販されている炭素ペーパー「スペクトラカーブ（SpectraCarb）」、マサチューセッツ州イーストウォールポールのホリングスワース&ボース社（Hollingsworth & Vose Company）から市販されている不織炭素布「A F N」、及び、ミズーリ州セントルイスのゾルテックカンパニー社（Zoltek Companies, Inc.）から市販されている炭素布「ゾルテック（Zoltek）」が挙げられる。また、疎水性を向上又は付与する目的で、E B Lを処理してもよい。例えば、E B Lを高フッ素化ポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン（P T F E）及びフッ素化エチレンプロピレン（F E P）で処理してよい。

【0093】

本明細書に記載のナノ構造化担持成分は、I C Mの表面に直接取り付けてもよいが、その全体を組み込む必要はない。ナノ構造成分は、粒子とI C Mの間をしっかりと付着させるために必要な程度しか組み込まなくてもよい。ナノ構造成分の容積の99%ほどをI C M内に組み込んでよいが、ナノ構造成分の容積の95%以下をI C M内に組み込む方が好ましく、また、90%以下であるのがより好ましい。最も好ましいのは、ナノ構造成分の容積の少なくとも50%がI C Mの外側にあることである。一部の実施形態では、ナノ構造成分の各々の一部分をI C M内に置き、一部分をI C Mの外側に置いてよい。別の実施形態では、ナノ構造成分の集団全体の一部をI C M内に置き、それ以外の部分は、その粒子の一部がI C Mに組み込まれており、別の粒子群は組み込まれておらず、さらに別の粒子群の一部が組み込まれている状態であってよい。

【0094】

ナノ構造成分は、その一部分をI C Mの表面内に単一の配向又はランダムな方向で組み込むことができる。前者のケースでは、触媒被覆担持粒子をI C Mの表面と平行に配向して、原則として担持粒子の片側上の触媒のみが固体ポリマー電解質と接するようにすることができ、或いは、触媒被覆担持粒子をI C M表面と平行な方向から傾斜させて配向し、前記粒子の全長の一部をI C M表面内に組み込むことができ、或いは、触媒被覆針状担持粒子をいずれかの中間位置又はさまざまな組み合わせの位置にある状態であってよい。さらには、ナノ構造成分の大きさをさらに縮小する目的、電極層の圧縮を可能にする目的の双方の目的のために、ナノ構造成分を破断又は破碎してもよい。良好なプロトン伝導をもたらすために、アイオノマーによって針状担持成分をコーティングする一方で、反応物質が触媒表面に十分到達するように、触媒被覆針状担持成分の間に空隙を残すのが好ましい。

【0095】

触媒粒子を膜に付着させてM E Aを形成するための適切なプロセスとしては、熱及び圧力による静的加圧加工、又は、連続ロールを作製するためのラミネート加工、ニップローリング、若しくは、カレンダーリングの後に、初期触媒担持フィルム基材をI C M表面から層間剥離し、組み込まれた触媒粒子を残すものが挙げられる。

【0096】

機械的圧力、及び、任意に応じて熱を加えてから、原基材を取り除くことによって、基材上に担持されているナノ構造成分を移転してICMに付着させることができる。いずれが適切な圧力源を採用してよい。水圧を採用してもよい。好ましくは、1つ又は一連のニップローラーによって圧力を加えてよい。このプロセスは、反復作業で平面プレス、又は、継続的作業でローラーを用いて、連続プロセスにも適応可能である。均一な圧力分布をもたらすために、圧力源と粒子基材の中間にあるシム、スペーサ、及び、その他の機械装置を用いてもよい。電極粒子が膜表面に接するように、前記粒子は、ICM表面に付着させた基材上で担持するのが好ましい。ある1つの実施形態では、ICMは、触媒被覆ナノ構造成分の2枚のポリイミド担持ナノ構造フィルムの間配置してよく、前記成分を、ICMに押し付けるように配置する。均一な圧力分布をもたらすために、前記サンドイッチ構造体のいずれかの側面に、コーティングが施されていないポリイミド及びPTFEシートから成る追加層をさらに挿入し、最後に、この組立体の外側に1対のステンレススチール製シムを配置する。加圧後に基材を取り除き、ICMに付着させた電極粒子を残す。或いは、いずれの基材もない状態で、いずれかの追加のアイオノマーを含むことなく、電極粒子をICM表面に直接付着させてから、前記表面に圧入してよい。

10

【0097】

加圧の圧力、温度、及び、持続時間は、膜にナノ構造成分を部分的に組み込むのに十分であればいずれの組み合わせでもよい。用いる的確条件は、用いるナノ構造成分の性質に部分的に左右される。

20

【0098】

ある1つの実施形態では、少なめの充填量の触媒でコーティングされている比較的短いナノ構造担体を、加圧及び加熱下でICMに導入し、この導入工程中に前記担体が破裂及び分裂して、一部分が組み込まれている薄層が形成されるようにする。得られる層の厚みは約2マイクロメートル未満であるのが好ましく、より好ましいのは1.0マイクロメートル未満、最も好ましいのは0.5マイクロメートルである。この方法で有用なナノ構造成分の長さは1.0マイクロメートル未満であるのが好ましく、より好ましい長さは0.6マイクロメートル未満であり、また、この方法で有用なナノ構造成分の触媒充填量は、ウイスキー基材区域1cm²当たり0.2mg未満であり、好ましいのは0.1mg/cm²である。この実施形態では、90~900MPaの圧力を用いるのが好ましい。180~270MPaの圧力を用いるのが最も好ましい。プレス温度は80~300が好ましく、最も好ましいのは100~150である。加圧時間は1秒を超えるのが好ましく、最も好ましいのは約1分である。プレスに充填した後、加圧前に、低圧で又は圧力が加わっていない状態で、MEA成分がプレス温度と平衡を保てるようにしてよい。或いは、余熱に適したオープン又はその他の装置内でMEA成分を余熱してもよい。MEA成分は、加圧前に1~10分余熱するのが好ましい。プレスから取り外す前後にMEAを冷却してもよい。プレスのプラテンを水冷するか、又は、その他の適切な手段のいずれかによって冷却してもよい。MEAは、プレス内で圧力をかけた状態のままで1~10分間冷却するのが好ましい。MEAは、プレスから取り外す前に、約50 未満まで冷却させるのが好ましい。真空プラテンが用いられているプレスを任意に応じて用いてもよい。

30

40

【0099】

別の実施形態では、適切な溶媒でICMを前処理することによって、室温及び9~900MPaの圧力の下でMEAを形成することができる。これに対し、先行技術では、触媒/アイオノマー層とICMを密接に結合させるには高温を要する。溶媒、好ましくはヘプタンにペルフルオロスルホン酸ポリマー膜の表面を一時的に露出させることによって、前記触媒被覆ナノ構造担体粒子をICMに移転し、室温で担体基材からICM内に部分的に組み込むことができる。

【0100】

この実施形態では、9~900MPaの圧力を用いるのが好ましい。45~180MPaの圧力を用いるのが最も好ましい。プレス温度は室温、すなわち約25 であるのが好

50

ましいが、0 ~ 50 の間のいずれかの温度でもよい。加圧時間は1秒を超えるのが好ましく、最も好ましいのは10秒~約1分である。室温で加圧を行うため、予熱又は加圧後冷却は不要である。

【0101】

いずれかの手段、例えば浸漬、飽和物質との接触、スプレー、又は、蒸気の凝縮によって一時的に露出させることによって、ICMに前処理を施すが、好ましいのは浸漬によるものである。前処理の後、余分な溶媒を振り落としてよい。ICMの機能を弱めなければいずれの露出持続時間を用いてもよいが、少なくとも1秒の持続時間が好ましい。用いる溶媒は、非極性溶媒、ヘプタン、ソプロパノール、メタノール、アセトン、IPA、C₈F₁₇SO₃H、オクタン、エタノール、THF、MEK、DMSO、シクロヘキサン、又は、シクロヘキサノンから選択してよい。非極性溶媒が好ましい。ヘプタンが最も好ましく、それは、最適の湿潤及び乾燥条件を備えているとともに、ICMを膨張又は変形させることなく、ナノ構造触媒をICM表面に完全に移動することができるものと認められているためである。ICMの前記前処理は触媒粒子のいずれかとともに用いてもよく、好ましい触媒粒子はナノ構造成分であるが、ナノ構造成分に限らない。

【0102】

薄い電極層には、寸法が1~50ミクロンの範囲内の機構を有するマイクロテクスチャをもたらしことができ、触媒作用を受ける膜表面も前記マイクロテクスチャによって複製されることが分かっている。図7A~7Cは、このような触媒被覆膜(CCM)表面の断面の走査電子顕微鏡写真であり、ナノ構造電極層は、頂点から谷部までの高さが25マイクロメートルであるマイクロテクスチャ形状と一致しており、図7Aは500倍、図7Bは5,000倍、図7Cは30,000倍で撮影されたものである。マイクロテクスチャ基材の幾何学的表面積係数によって、CCMの単位平面積当たりの電極層実表面積(CCMの積層軸の垂線で測定)は増大する。図7Aに示した例では、表面の各部がMCTSの平面の垂線に対して45°傾いているため、前記係数は1.414、すなわち2の平方根である。これに加え、ICMの厚みと比べて、マイクロテクスチャの加工寸法を比較的小さくすることができる。

【0103】

マイクロテクスチャは、いずれかの有効な方法によって付与することができる。好ましい方法の1つは、マイクロテクスチャ加工ナノ構造体を初期基材上に形成するものであり、前記基材にはマイクロテクスチャ加工が施されており、本明細書ではマイクロテクスチャ触媒移動基材(MCTS)と表す。ナノ構造成分をICMに移動する工程中に、マイクロテクスチャをCCMにもたらし、前記マイクロテクスチャは、初期基材を取り除いた後も残る。ナノ構造及びCCMの形成条件は、上に記したものと同一である。別の方法は、形成したCCMの形にマイクロテクスチャを型押し又は成形するものである。マイクロテクスチャは均一な幾何学パターンである必要はない。大きさが不ぞろいの整列状機構を同様の目的で用いることができる。

【0104】

触媒電極区域をマイクロテクスチャ化することによって、CCMの単位容積当たりの実触媒面積を増大させることは、触媒層が、マイクロテクスチャ機構の寸法よりも約1桁分薄くなるほど十分に薄い場合に行うことができ、これらのマイクロテクスチャ機構は、イオン交換膜の厚みよりも小さい。例えば、本発明のICMの表面のうち触媒作用を受ける表面領域の厚みは2ミクロン以下であってよい。マイクロテクスチャ機構の幅は約12ミクロンにしてよく、マイクロテクスチャ機構の頂点から谷部までの高さは約6ミクロンにしてよく、ICM膜の厚みは25ミクロン以上であってよい。

【0105】

本発明のナノ構造化担持成分用のマイクロテクスチャ基材を用いることによってマイクロテクスチャをもたせると、触媒が付着してCCMを形成するプロセスで、さらに2つの利点が生じる。一部の実施形態では、本発明の担持粒子の膜移動用途、例えば燃料電池及び/又は電解槽の重要な側面は、基材に付着させるという点であり、前記粒子は、前記基

材から膜表面に移動させることができる。この要件によって、平らな基材から払い落とされやすいか、連続的なウェブコーティング加工で見られるように、前記平らな基材を芯の周りに巻くと損傷を受けやすい担持粒子が得られると思われる。マイクロテクスチャ基材上にナノ構造触媒担持成分があると、損傷の可能性を抑えることができる。これはさらに小さい触媒被覆担持粒子の大部分が谷部内に存在し、頂点より下では、ロールアップ上の損傷から粒子が保護されるからである。マイクロテクスチャ基材をもたらすことによって生じるプロセス面での第2の利点は、触媒担持粒子をICM表面に移動させるプロセスで実現すると思われる。多くの場合は熱と圧力を用いられ、また、加圧プロセスの開始時に、真空にするなどで、中間面から空気を除去することが重要な場合がある。触媒担持粒子を抱えている大きな平面基材から移動させる際に、空気をICMと把持基材との間に捕捉されることがある。排気中にICMと基材を間隔を隔てて配置するマイクロテクスチャの頂点を有することで、加圧移動が始まる直前の時点において、この空気をさらに効率的に除去することを可能にしてよい。

10

【0106】

本発明の触媒層は、当面の目的に合わせて最適化した膜電極が用いられている燃料電池、電池、電解槽などの電気化学機器、塩素アルカリ分離膜、又は、気体、蒸気、若しくは液体センサなどの電気化学反応器でとりわけ有用である。

【0107】

本発明の触媒層を用いて形成したMEAは、さまざまな種類、構成、及び、技術の燃料電池組立体、及び、積層体に組み込んでよい。典型的な燃料電池が図8Aに示されている。燃料電池は、水素燃料と空気中の酸素を混合して電力、熱、及び、水を生成する電気化学機器である。燃料電池では燃焼が用いられないため、燃料電池からは有害放出物はほとんど発生せず、発生したとしてもそれはわずかである。燃料電池は、水素燃料と酸素を直接電力に変換させるとともに、例えば内燃力発電機よりもかなり高効率で稼動することができる。

20

【0108】

図8Aに示した燃料電池10は、アノード14に隣接しているDCC12を有する。アノード14に隣接してイオン伝導膜(ICM)16がある。カソード18はICM16に隣接した位置にあり、また、第2のDCC19がカソード18に隣接した位置にある。稼動時には、水素燃料が第1のDCC12の中、及び、アノード14の上を通して、燃料電池10のアノード部分に導入される。アノード14で、水素燃料が水素イオン(H^+)と電子(e^-)に分離される。

30

【0109】

ICM16によって、水素イオン又はプロトンのみがICM16を通して、燃料電池10のカソード部分に達するようになる。前記電子はICM16を通過することができず、その代わりに、電流の形で外部電気回路の中を流れる。この電流は、電動モータなどの電気負荷17に電力を供給することができ、或いは、充電機などのエネルギー蓄積装置に送ることができる。

【0110】

酸素は、第2のDCC19を介して燃料電池10のカソード側に流入する。酸素がカソード18の上を通過すると、酸素、プロトン、及び、電子が結合して、水と熱が生成される。

40

【0111】

図8Aに示したような燃料電池はそれぞれ、以下に示すようなユニット型燃料電池組立体としてパッケージ化することができる。本明細書でユニット型セル電池組立体(UCA)又はマルチ電池組立体(MCA)と称するユニット型燃料電池組立体は、数多くの他のUCA/MCAと組み合わせて、燃料電池スタックを形成することができる。UCA/MCAは、前記スタック内で数多くのUCA/MCAと直列電気接続して、前記スタックの総電圧を定めてよく、また、各電池の活性表面積によって、総電流が定まる。所定の燃料電池スタックを発生する総電力は、スタックの総電圧を総電流と乗じることによって割り

50

出すことができる。

【0112】

続いて図8Bを参照してみると、PEM燃料電池技術に従って実施したUCAのある1つの実施形態が示されている。図8Bに示されているように、UCA20の膜電極接合体(MEA)25は5つの成分層を有する。ICM層22は1対のDCCの間に挟まれている。アノード30は第1のDCC24と膜22の間に位置しており、カソード32は膜22と第2のDCC26の間に位置している。或いは、UCAに2つ以上のMEAを搭載して、マルチ電池組立体(MCA)を形成することができる。

【0113】

ある構成では、ICM層22は、一方の表面上にアノード触媒層30を、他方の表面上にカソード触媒層32を含むように製造される。この構造は、しばしば、触媒被覆膜又はCCMと呼ばれる。別の構成によれば、第1のDCC24はアノード触媒層30を有する作りに、第2のDCC26はカソード触媒層32を含むように製造されている。さらに別の構成では、アノード触媒被膜30は、一部を第1のDCC24上に、一部をICM22の1つの表面上に配置することができ、カソード触媒被膜32は、一部を第2のDCC26上に、一部をIMC22の別の表面上に配置することができる。

10

【0114】

DCC24、26は典型的には、炭素繊維紙、又は、不織材若しくは織布から作られている。製品の構造によって、DCC24、26は、片側又は両側に炭素粒子被膜を有することができる。DCC24、26は、上述したように、触媒被膜を含む又は、除くように製造されてよい。

20

【0115】

図8Bに示した特定の実施形態では、MEA25は、第1の縁封システム34と第2の縁封システム36の間に挟まれた状態で示されている。第1の縁封システム34に隣接しているのは流場プレート40、第2の縁封システム36に隣接しているのは流場プレート42である。流場プレート40、42のそれぞれは、気体流路43及びポート45を備え、水素及び酸素供給燃料はこのポート45を通る。図8Bに示されている構成では、流場プレート40、42は、単極流場プレートとして設定されており、これらのプレートの間には1つのMEA25が挟まれている。

【0116】

縁封システム34、36は、UCAパッケージ内で必要な封止を実現し、さまざまな流体(気体/液体)の移動及び反応領域を隔離して、流体が汚染し合わないように、及び、流体が不適切にUCA20から排出されないようにし、さらに、流場プレート40、42の間に電気絶縁性と強力な停止・圧縮制御をもたらしてもよい。

30

【0117】

図9~11は、本明細書の記載に従って形成した触媒層を有する燃料電池組立体を組み込んでよいさまざまな発電用燃料電池システムを示す。図9に示した燃料電池システム1000は、本発明の実施形態によって説明した燃料電池組立体を用いることのできるシステムとして考えられる多くのシステムのうちの1つを表している。

【0118】

燃料電池システム1000は、燃料処理装置1004、発電部1006、電力調整器1008を有する。燃料処理装置1004は燃料改質器を備え、燃料処理装置1004は、天然ガスなどの原燃料を受容してからその原燃料を処理して、水素が豊富な燃料を生成させる。水素が豊富な燃料は発電部1006に供給される。発電部1006の中では、電源部906内に含まれる燃料電池スタック(単数又は複数)のUCAのスタック中に水素が豊富な燃料が取り込まれる。発電部1006には空気も供給され、これによって、燃料電池スタック(単数又は複数)に酸素源をもたらす。

40

【0119】

発電部1006の燃料電池スタックはDC電力、利用可能な熱、及び、清浄水を生成させる。再生式システムでは、副生成熱の一部又は全部を用いて蒸気を生成させることがで

50

き、続いて、燃料処理装置 1004 でその蒸気を活用して、燃料処理装置 1004 のさまざまな処理機能を実行することができる。発電部 1006 で生成された DC 電力は電力調整器 1008 に伝わり、電力調整器 1008 は、後の用途に合わせて DC 電力を AC 電力に、又は、異なる電圧の DC 電力に変換する。当然のことながら、AC 電力への変換は、供給するシステムは DC 出力を含む必要がないことが理解される。

【0120】

図 10 には、燃料供給ユニット 1105、燃料電池発電部 1106、及び、電力調整器 1108 を備える燃料電池電力供給装置 1100 が示されている。燃料供給ユニット 1105 は、燃料電池発電部 1106 に供給される水素燃料が含まれるリザーバを含む。発電部 1106 の中では、発電部 1106 内に備わる燃料電池スタック（単数又は複数）の中に水素燃料が空気又は酸素とともに取り込まれる。

10

【0121】

燃料電池電力供給システム 1100 の発電部 1106 は DC 電力、利用可能な熱、及び、清浄水を生成させる。所望により DC - AC 変換、又は、DC - DC 変換を行うために、発電部 1106 で生成された DC 電力を電力調整器 1108 に伝導してもよい。図 24 に示されている燃料電池電力供給装置 1100 は、例えば固定式又は携帯式 AC 又は DC 発電機として実現してよい。

【0122】

図 11 に示した実施形態では、燃料電池システムでは、燃料電池電力供給ユニットで生成された電力を用いて、コンピュータを稼動するための電力を供給する。図 11 と関連させながら説明すると、燃料電池電力供給システムは、燃料供給ユニット 1205 と燃料電池発電部 1206 を有する。燃料供給ユニット 1205 は水素燃料を燃料電池発電部 1206 に供給する。発電部 1206 の燃料電池スタックが、デスクトップコンピュータ又はノート型コンピュータなどのコンピュータ 1210 を稼動する際に用いる電力を生成させる。

20

【0123】

別の実施形態では、図 12 に示したように、燃料電池電力供給システムから得られる電力を用いて、自動車 1310 を稼動する。この構成では、燃料供給ユニット 1305 が水素燃料を燃料電池発電部 1306 に供給する。燃料電池発電部 1306 の燃料電池スタックが、自動車 1310 の駆動機構と連結しているモータ 1308 を稼動する際に用いる電力を生成させる。

30

【0124】

（実施例 1）—より活性の低い触媒の利用による均一性の向上

既述のとおり、MEA の活性区域全体にわたって電流密度及び温度をより均一に分布させるための方法の 1 つは、例えば、触媒の活性を ECSA 又は表面強化係数（SEF）の最大値、例えば、分散触媒の単位平面領域当たりの最大表面強化面積を $50 \text{ cm}^2 / \text{cm}^2$ に制限することによって、より活性の低い触媒の均一分布を用いることである。図 13 は、カソードとアノードで異なる触媒活性を有するナノ構造 MEA の動電位分極曲線のグラフを示す。この実施例では、充填量、単位触媒面積当たりの活性、及び、単位触媒質量当たりの面積は異なる。ナノ構造 MEA には、アノードとカソードで異なる 2 つの触媒が搭載されているため、逆にした場合、それぞれ同じ条件の下で測定することができる。

40

【0125】

図 13 では、ナノ構造 MEA は、片側に白金 $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、反対側の白金・ニッケル・鉄の三成分触媒中に白金 $0.15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ を有する。純白金の表面強化係数（SEF）は約 10、白金パーマアロイ三成分触媒の SEF は約 18 である。これらの分極曲線はまず、カソード上の白金・ニッケル・鉄によって得られ、続いて、気体流とリードを逆にして、燃料電池アノード上に白金・ニッケル・鉄を配置した。明らかに、カソード触媒がより高い SEF を提供するほど、運動領域、0.75 ボルト超、での性能の発揮が優れるが、物質移動制限領域、すなわち $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 超での性能は低くなる。理論に束縛されるわけではないが、2 つのケースで、同じ平均電流、例えば、両方の場合 $1.1 \text{ A} /$

50

cm^2 、が電池により生成されても、カソード上の触媒のより高いSEF場合、MEAのより狭い有効面積により電流が生成されるため、当該活性区域において単位面積当たりの水生成速度がより高くなり、より深刻な浸水の発生につながり、このため、さらに過電圧になる。

【0126】

図13に示した実施例には、生成された水をより均一に分布させ、その結果、フラッディングの深刻度をより低くするには、より活性の低い（よりSEFが低い）触媒の均一分布を用いる方がよいことが示されている。

【0127】

（実施例2）—性能及び均一性を向上する勾配付き触媒活性

10

耐久性に直接影響を及ぼすことになる温度及び水をより均一に分布させるためには、図1で示したように、より活性の低い触媒の均一分布を用いるのが有用である。しかし、図13に示されているように、こうすることによって、より活性の高い触媒によって得られると思われる性能と比べて、0.75ボルト超の運動制御領域における性能が低くなる。従って、ここでの課題は、相対的に不均一な反応性を排除することであるが、更に、あらゆる電圧の性能を最適化することでもある。

【0128】

この問題の解決法は、流場の入口から出口に及ぶ方向に沿って触媒活性に勾配を用いることである。反応物質の濃度が高い、入口付近でのより低い触媒活性及び、反応物質の濃度が低い、出口付近でのより高い触媒活性を有することにより（反応物質が消費されること、カソードで生成された水の蓄積量が多いことの双方が原因）は、局所反応速度、電流密度、及び、温度が、流場の入口から出口にわたってより均一になる。触媒活性の変動は、可変のECSAを有することによって実現することができ、立ち代り、可変の触媒充填量を用いることによって得ることができる。

20

【0129】

炭素担持分散触媒では、MEAの片側から反対側に沿って触媒活性に勾配をもたらす方法の1つは、MEAの片側から反対側にわたって、不均一な充填量のインク含有触媒/アイオノマーをコーティングし、最終燃料電池組立体の入口に最も近い面で充填量が最小になるようにすることである。ウェブコーティングプロセスでは、ウェブ幅全体にわたり濡れたインクの厚み勾配を付けるダイコーティング装置を有することによって上記方法を行うことが可能である。

30

【0130】

ナノ構造化薄膜(NSTF)触媒については、触媒充填量又は活性を変動させるのにとりわけ有用な作製法は、PR149ナノ構造担持体上に触媒をスパッタ堆積している最中に、移動ウェブ(移動基材)上での堆積速度がウェブ端部よりもウェブ中央で高くなるようにすることによって、自動的に実現することができる。これは、平面又は円筒型マグネトロンなどの線状堆積源の本質的傾向である。ウェブ中央は、堆積物質をスパッタリングターゲットの両側から得るが、端部は両側からは得ないためである。実際、均一なクロスウェブ堆積をもたらすために、しばしばマスキングが用いられる。このマスキングによって総堆積速度が低下し、それにより、ターゲットの有効収量が減るため、本発明のように、マスクを用いる必要がない方が好ましい。図14は、幅30.5cm(12インチ)のウェブにわたるパーマロイ堆積分布を示す。触媒材料を1つ、例えば白金しか用いなかった場合、その結果として、触媒量がウェブ端部よりもウェブ中央の方で多くなり、カレンダ成形ロールの間でラミネートするなどして、この触媒をPEM膜に移動させた後は、端部よりも中央部の方で充填量が多いCCM(触媒被覆膜)を得られる。このCCMロールの幅は2Wであり、このロールの中央に沿って切断すれば、CCMロールが2つ生成され、その各ロールの幅はWであり、一方の端部よりも反対側の端部の方で充填量が多くなる。例えば、幅25.4cm(10インチ)のラミネート済みCCMは、幅12.7cm(5インチ)の2つのロールに切断することができる。長方形の断片を切って、これらの断片をDCCに搭載しスタックにし、一般にMEAの一方の端部から反対側の端部まで、

40

50

C C Mの触媒充填量の勾配方向と平行に気体を分布させる流場分布を有するスタックにすることによって、この被覆ロールからM E Aを作製すれば、望ましい結果が得られるはずである。適切な流場デザインの例は図15に示しており、このデザインは、 4.50 cm^2 のジグザグ流場から構成されており、片側にある 200 cm^2 の入口、方形状の活性区域、及び、反対側にある出口を有する。

【0131】

ある1つの実施形態による触媒充填量勾配の実施例は、白金がC C Mの入口端部に 0.1 mg/cm^2 、C C Mの出口側に 0.2 mg/cm^2 を含み、平均値が 0.15 mg/cm^2 である。入口端部と出口端部の間の触媒分布は、いずれの分布にすることもできる。端部の触媒量は、いずれかの望ましい量にできることは明らかである。

10

【0132】

好ましい実施態様では、混合金属触媒、例えば白金 - パーマロイの三成分触媒を用いてよく、この触媒では、本出願と同一所有者の米国特許出願公開番号第2005067955A号（参照することによって本明細書に組み込まれる）に記載されているように、パーマロイ（ニッケル80%、鉄20%）と白金の容積比は約1：1である。この構成では、白金とパーマロイの比率が、触媒の有効活性を定めることができる。触媒活性の勾配は、C C Mの幅全体にわたって白金とパーマロイの比率を変動させることによって実現してよい。触媒活性の勾配は、白金とは異なり、マスキングを施したパーマロイターゲットを有することによって実現してもよい。

20

【0133】

図16A及び17Aは、代表的な略画、図16B及び17Bの成形シールドとともに、代表的な単一源の2つの代表的なクロスウェブ充填量プロファイルを示す。

【0134】

図16Aは、成形シールドのない状態で、単一のマグネトロンスパッタリング源によって生成される充填量プロファイルを示す。触媒充填量分布には、基材中央に、予想される大きな幅広の頂点が示されている。図16Bには、用いたシールドが示されている。源（細線の長方形）の寸法は幅 3.8 cm （ 1.5 インチ ）であり、シールドの開口部（太線の長方形）は幅 30.5 cm （ 12 インチ ）である。破線は、スパッタリング「競技場（race-track）」で、ここで堆積が起こる。

30

【0135】

図17Aは、別の堆積分布とそれに対応するシールド（図18B）を示す。末端部で堆積物の一部を覆い隠すことによって、中心部を末端部に比べて引き上げる。図16A及び17Aに示した触媒堆積はかなり異なる。後者の一連のデータ（図17A）は、 25.4 cm （ 10 インチ ）にわたり均一で、誤差 $\pm 5\%$ である。

【0136】

例証及び説明のために、本発明の多様な実施形態に関する上記の説明を提示してきた。上記の説明は、包括的であることも、開示された正確な形態に本発明を限定することも意図していない。上記の教示を考慮すれば、多くの修正及び変更が可能である。本発明の範囲は、この詳細な説明によって限定されるのではなく、むしろ添付の特許請求の範囲によって限定されるものと意図する。

40

【0137】

本発明は様々な変更及び代替形状が可能であるが、その具体例を一例として図面に示すとともに詳細に説明する。しかし本発明を説明する特定の実施形態に限定しようとは意図していないことは理解されよう。むしろ、添付の請求の範囲に記載した発明の範囲内に収まるあらゆる変更、均一物、及び代替物を網羅することを意図している。

【図面の簡単な説明】

【0138】

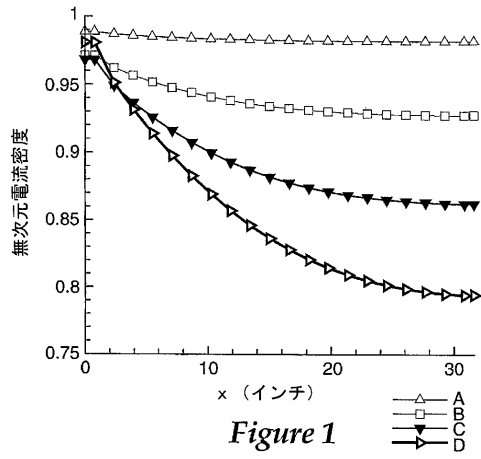
【図1】供給路沿いの位置xに対する電流密度の計算値を表すグラフを示す。

【図2】本発明の実施形態に従って、電流密度の均一性を高めるために使用される触媒層を作製する方法を示すフローチャートである。

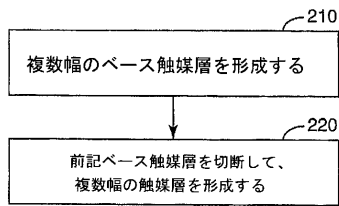
50

- 【図 3 A】本発明の実施形態による複数幅の触媒層を示す。
- 【図 3 B】本発明の実施形態による複数幅の触媒層を示す。
- 【図 4 A】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 B】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 C】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 D】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 E】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 F】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 G】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 H】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 I】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 4 J】本発明の実施形態による代表的な触媒活性又は充填量プロファイルを示す。
- 【図 5】本発明の実施形態による複数幅、単一幅の触媒被覆膜層の作製方法を示すフローチャートである。
- 【図 6 A】本発明のさまざまな実施形態で用いるのに適する触媒被覆ナノ構造化担持成分を示す。
- 【図 6 B】本発明のさまざまな実施形態で用いるのに適している触媒被覆ナノ構造化担持成分を示す。
- 【図 7 A】M E A 表面の断面の走査電子顕微鏡写真であり、ナノ構造電極層が本発明の実施形態によるマイクロテクスチャ形状と一致している。
- 【図 7 B】M E A 表面の断面の走査電子顕微鏡写真であり、ナノ構造電極層が本発明の実施形態によるマイクロテクスチャ形状と一致している。
- 【図 7 C】M E A 表面の断面の走査電子顕微鏡写真であり、ナノ構造電極層が本発明の実施形態によるマイクロテクスチャ形状と一致している。
- 【図 8 A】本発明の実施形態による 1 つ以上の触媒層が用いられる燃料電池を示す。
- 【図 8 B】本発明の実施形態に従って形成した M E A を備えるユニット型電池組立体の実施形態を示す。
- 【図 9】本発明の実施形態によって説明した燃料電池組立体を用いることのできる可能なシステムを表している。
- 【図 10】本発明の実施形態によって説明した燃料電池組立体を用いることのできるシステムとして考えられるシステムを表している。
- 【図 11】本発明の実施形態によって説明した燃料電池組立体を用いることのできるシステムとして考えられるシステムを表している。
- 【図 12】本発明の実施形態によって説明した燃料電池組立体を用いることのできるシステムとして考えられるシステムを表している。
- 【図 13】2 種類の触媒活性を有するナノ構造 M E A の動電位分極曲線のグラフを示す。
- 【図 14】本発明の実施形態に従って幅 30 . 5 c m (1 2 インチ) のウェブ上に堆積したパーマロイ堆積物の触媒充填量分布を示す。
- 【図 15】本発明の実施形態に従って形成した触媒層を有する M E A とともに用いるのに適している流場デザインを示す。
- 【図 16 A】本発明の実施形態に従って、単一のマグネトロンスパッタリング源によって生成した第 1 の充填量プロファイル、及び使用した成形シールドを示す。
- 【図 16 B】本発明の実施形態に従って使用した成形シールドを示す。
- 【図 17 A】均一な充填プロファイルを構築する試みの中で、単一のマグネトロンスパッタリング源によって生成した第 2 の充填量プロファイル、及び使用した成形シールドを示す。
- 【図 17 B】前記試みの中で使用した成形シールドを示す。

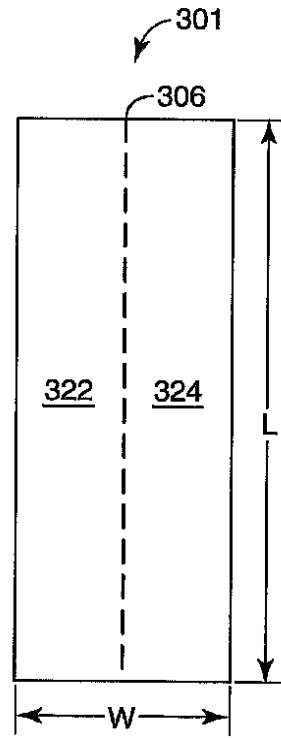
【図 1】



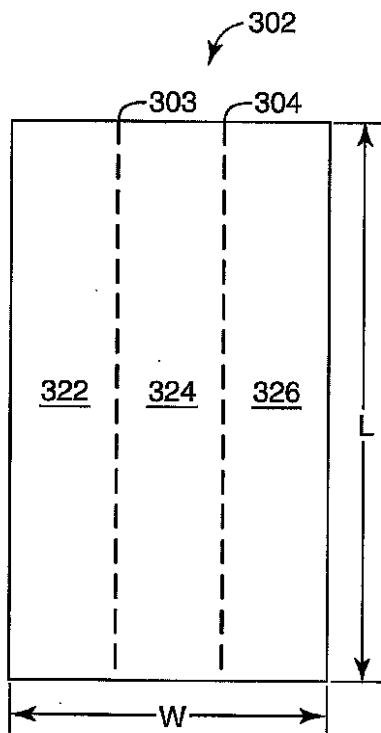
【図 2】



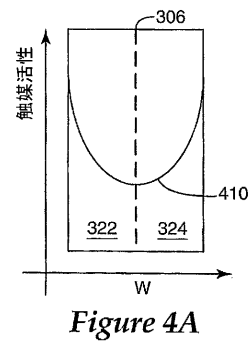
【図 3 A】



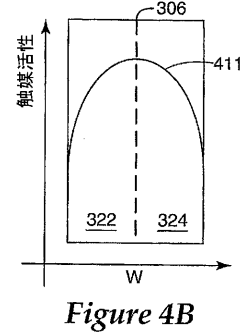
【図 3 B】



【図 4 A】



【図 4 B】



【図 4 C】

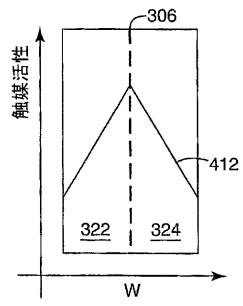


Figure 4C

【図 4 E】

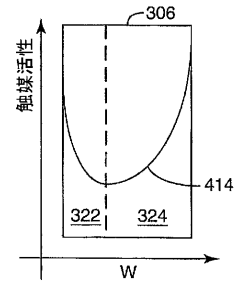


Figure 4E

【図 4 D】

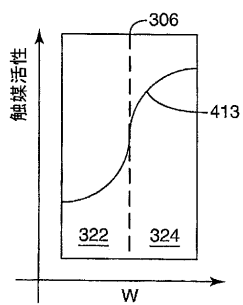


Figure 4D

【図 4 F】

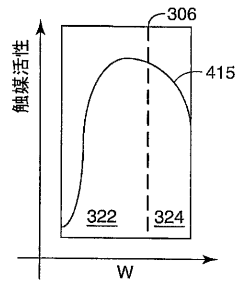


Figure 4F

【図 4 G】

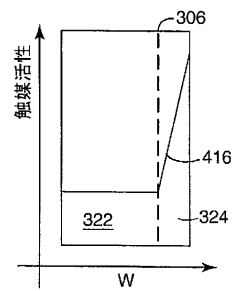


Figure 4G

【図 4 I】

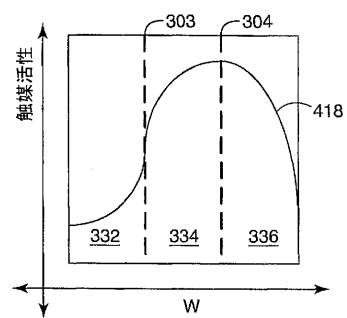


Figure 4I

【図 4 H】

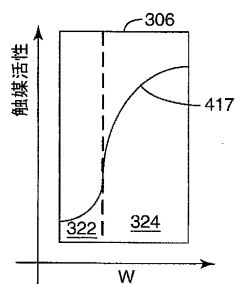


Figure 4H

【図 4 J】

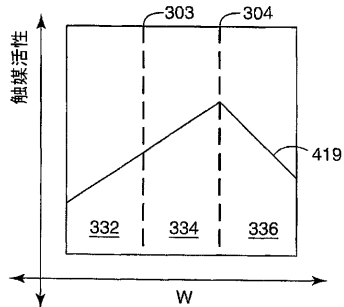


Figure 4J

【図 5】

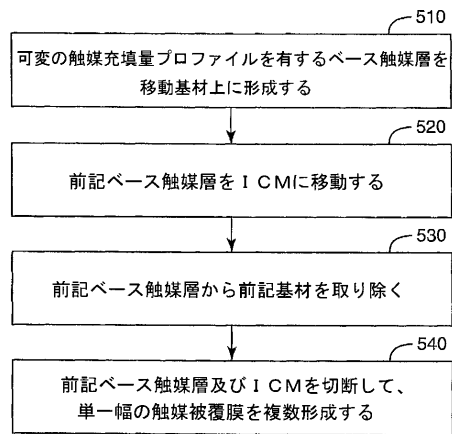


Figure 5

【図 6 A】

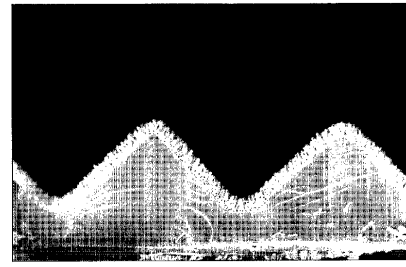


Figure 6A

【図 6 B】

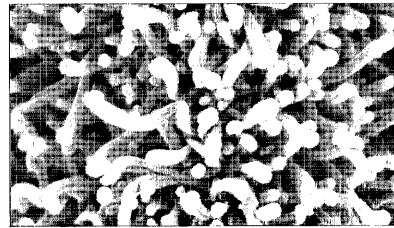


Figure 6B

【図 7 A】

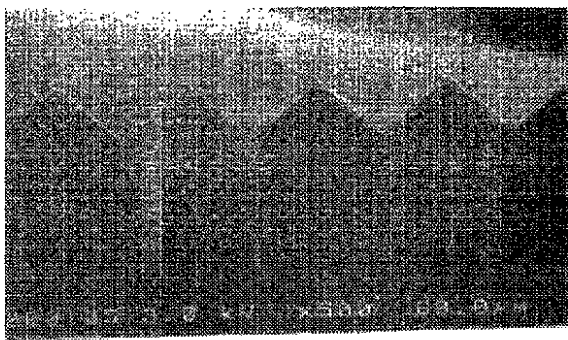


Figure 7A

【図 7 B】

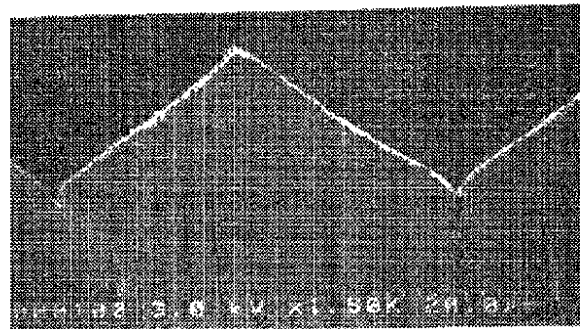


Figure 7B

【図 7 C】

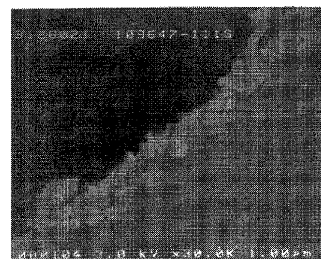
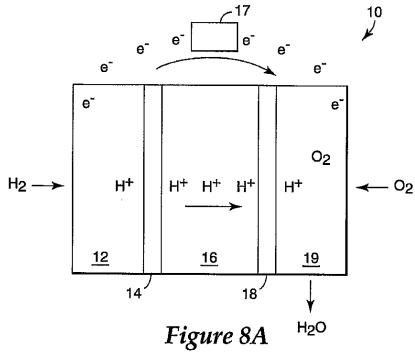
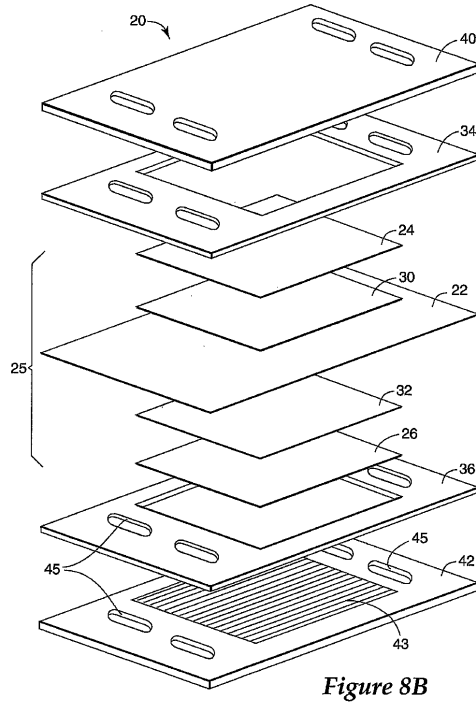


Figure 7C

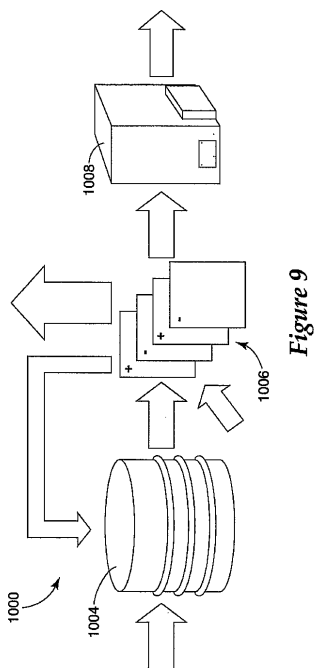
【図 8 A】



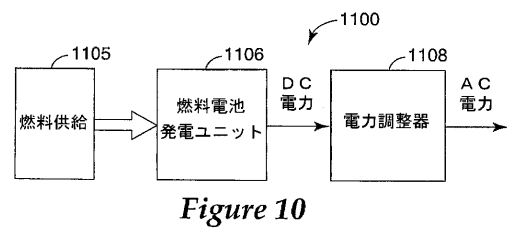
【図 8 B】



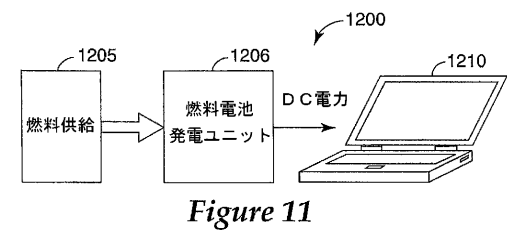
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

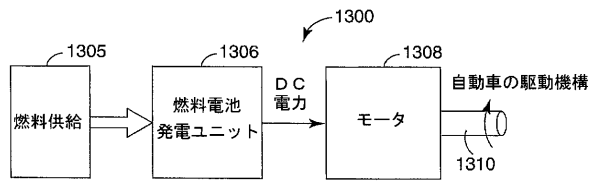


Figure 12

【図 13】

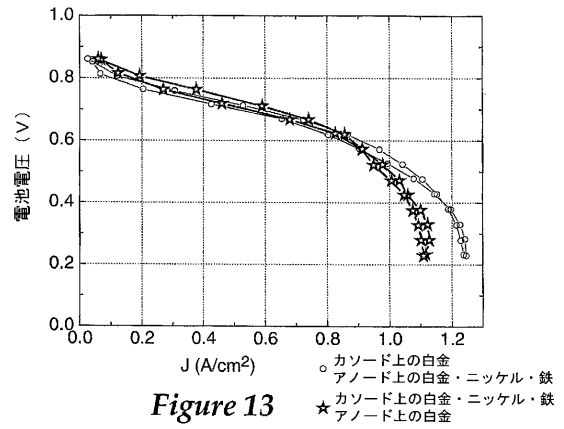


Figure 13

【図 14】

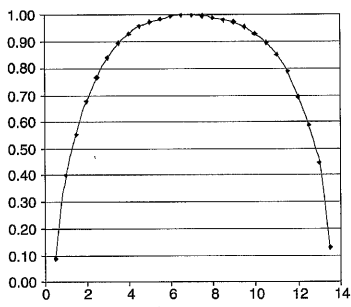


Figure 14

【図 16 A】

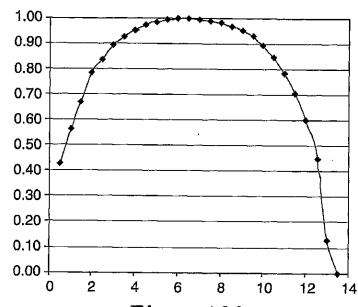


Figure 16A

【図 15】

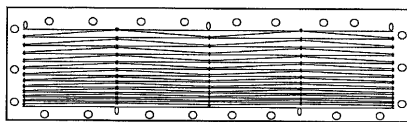


Figure 15

【図 16 B】

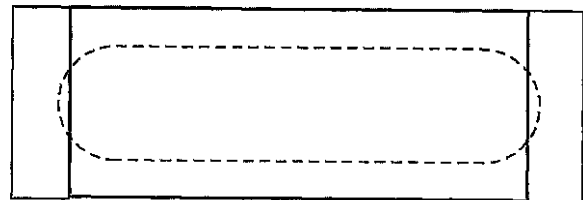
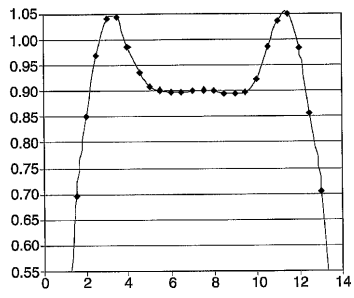
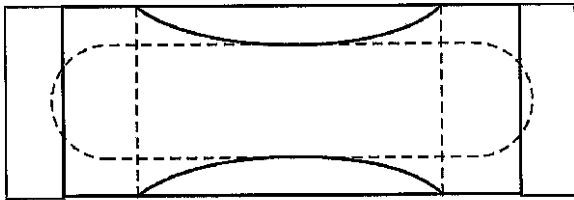


Figure 16B

【 図 17 A 】

*Figure 17A*

【 図 17 B 】

*Figure 17B*

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/033693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/88	H01M4/86	H01M8/10 H01M4/92
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 4 851 377 A (BREault RICHARD D [US]) 25 July 1989 (1989-07-25) figure 2	1-36 37-44
A	column 1, line 60 - column 2, line 14 column 3, line 25 - column 6, line 2	
X	EP 1 381 102 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 14 January 2004 (2004-01-14) abstract	1-36 37-44
A	page 3, paragraph 15-19 page 8, paragraph 83 - page 9, paragraph 84 figure 3	
X	JP 2003 168443 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13 June 2003 (2003-06-13) abstract	1-36 37-44
A		
	-/-	
☒ 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 11 May 2007		Date of mailing of the international search report 18/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kelly, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/033693

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/062408 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; IZAWA YASUHIRO [JP]; ITO NAOKI [JP]) 7 July 2005 (2005-07-07)	1-36
A	abstract page 2, line 5 - page 9, line 9	37-44
X	US 2005/142433 A1 (UEDA HIDEYUKI [JP] ET AL) 30 June 2005 (2005-06-30)	1-36
A	abstract page 2, paragraph 25 - page 3, paragraph 48	37-44
X	EP 1 096 586 A (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 2 May 2001 (2001-05-02)	1-36
A	abstract page 5, paragraph 31 - page 7, paragraph 46	37-44
X	JP 63 143752 A (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD) 16 June 1988 (1988-06-16)	41-44
A	abstract	1-40
X	US 2002/192548 A1 (SCHAEFER JOACHIM R [DE] ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19)	41-44
A	abstract page 1, paragraphs 7,8	1-40
X	WO 00/70700 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 November 2000 (2000-11-23)	37-40
A	page 4, line 5 - page 13, line 6	1-36, 41-44
X	GB 2 316 802 A (UNIV NEW YORK [US]) 4 March 1998 (1998-03-04)	37-40
A	page 10, line 10 - page 12, line 13	1-36, 41-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2006/033693

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 8.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006 /033693

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-36

A catalyst coated polymer electrolyte membrane and a method involving a catalyst coated polymer electrolyte membrane, comprising: forming a catalyst layer on a substrate, the catalyst layer having a width and a length, the catalyst layer having a variable catalyst activity profile across the width of the catalyst layer; disposing the catalyst layer adjacent a PEM to form an intermediate assembly; applying pressure to the intermediate assembly sufficient to bond the catalyst layer to the PEM; removing the substrate to create a multiple-width catalyst coated membrane; and cutting the multiple width catalyst coated membrane along the length of the catalyst layer to form a single-width catalyst coated membrane.

1.1. claims: 41-44

A a method comprising forming a multiple width base catalyst layer as a roll good and cutting the base catalyst layer along a length of the base catalyst layer to form multiple single width catalyst layers

2. claims: 37-40

A membrane assembly comprising a nanostructured thin film catalyst layer having a substantially uniform catalyst activity profile with at least one of a catalyst mass activity less than about 0.2 Amps/mg-Pt, a catalyst loading of less than about 0.2 mg/cm², and a catalyst mass specific area of less than about 50m²/g across the membrane electrode assembly from membrane electrode assembly inlet ports to membrane electrode assembly outlet ports.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/033693

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4851377	A	25-07-1989	NONE	
EP 1381102	A	14-01-2004	CN 1471186 A US 2004058227 A1	28-01-2004 25-03-2004
JP 2003168443	A	13-06-2003	NONE	
WO 2005062408	A2	07-07-2005	CA 2548481 A1 DE 112004002549 T5 JP 2005190684 A	07-07-2005 05-10-2006 14-07-2005
US 2005142433	A1	30-06-2005	JP 2005190780 A	14-07-2005
EP 1096586	A	02-05-2001	NONE	
JP 63143752	A	16-06-1988	JP 2039950 C JP 7066815 B	28-03-1996 19-07-1995
US 2002192548	A1	19-12-2002	NONE	
WO 0070700	A	23-11-2000	AU 2162100 A CA 2372601 A1 JP 2003500803 T US 6238534 B1	05-12-2000 23-11-2000 07-01-2003 29-05-2001
GB 2316802	A	04-03-1998	BR 9704215 A CA 2213967 A1 DE 19737389 A1 FR 2755542 A1 ID 19345 A IT 1293986 B1 JP 10092439 A TW 404079 B	19-01-1999 27-02-1998 12-03-1998 07-05-1998 02-07-1998 15-03-1999 10-04-1998 01-09-2000

フロントページの続き

(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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,L C,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 ヘンドリックス, スーザン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ハートル, トーマス

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 デーブ, マーク ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 マクルーア, ドナルド ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 5H018 AA06 CC06 DD10 EE03 EE06 HH02 HH03

5H026 AA06 BB04 BB08 BB10 EE02 EE05 HH02 HH03