

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5900995号
(P5900995)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 4/86 B
	HO 1 M 8/10

請求項の数 8 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2014-553282 (P2014-553282)	(73) 特許権者	591006586
(86) (22) 出願日	平成24年1月20日 (2012.1.20)		アウディ アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2015-508216 (P2015-508216A)		AUDI AG
(43) 公表日	平成27年3月16日 (2015.3.16)		ドイツ連邦共和国 85045 インゴル
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/021972		シュタット (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/109283		D-85045 Ingolstadt,
(87) 国際公開日	平成25年7月25日 (2013.7.25)		Germany
審査請求日	平成27年1月14日 (2015.1.14)	(74) 代理人	100086232
			弁理士 小林 博通
		(74) 代理人	100092613
			弁理士 富岡 潔
		(72) 発明者	プロトサイロ, レシア ヴィー,
			アメリカ合衆国, コネチカット, ボルトン
			, ストーンヘッジ レーン 55

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 傾斜触媒構造を有する燃料電池電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の層と、

第 1 の層に隣接する第 2 の層と、

を備える、燃料電池電極アッセンブリであって、

第 1 の層は、プロトン交換膜に隣接する第 1 の平均粒径の第 1 の触媒粒子を有する第 1 の支持体材料を備え、

第 2 の層は、気体拡散層に隣接する第 2 の平均粒径の第 2 の触媒粒子を有する第 2 の支持体材料を備え、

第 1 の平均粒径は、第 2 の平均粒径より大きく、

第 1 および第 2 の触媒粒子は、遷移金属であり、

遷移金属は、白金を含み、

第 1 および第 2 の層は、50%の多孔度を有することを特徴とする燃料電池電極アッセンブリ。

【請求項 2】

第 1 および第 2 の平均粒径はそれぞれ、4 ~ 10 nm および 2 ~ 5 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

【請求項 3】

第 1 および第 2 の平均粒径はそれぞれ、6 nm および 3 nm であることを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

10

20

【請求項 4】

第 1 および第 2 の支持体材料は、互いに異なることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

【請求項 5】

第 1 および第 2 の支持体材料はそれぞれ、黒鉛化された炭素である安定化炭素および黒鉛化された炭素でない通常の炭素であることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

【請求項 6】

第 1 および第 2 の層はそれぞれ、互いに異なる第 1 および第 2 の厚みを有することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

10

【請求項 7】

第 1 および第 2 の層はそれぞれ、60 重量パーセントおよび 50 重量パーセントに相当する第 1 および第 2 の触媒粒子を備えることを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

【請求項 8】

第 1 および第 2 の層への白金充填量は、0.1 ~ 0.2 mg / cm²であることを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池電極アッセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本開示は安定した電極構造に関し、より詳細には燃料電池に使用するための安定した高活性触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は一般に知られており、電力を生成するのに使用される。例えば、燃料電池は通常、アノード触媒を有するアノード電極を備える。アノード触媒は通常、炭素などの支持材料上に支持される。カソード電極は、支持されたカソード触媒を有する。電解質は、アノード電極とカソード電極との間に配置されており、気体拡散層 (gas diffusion layer) (GDL) を介する燃料および酸化剤の供給によって維持される電気化学反応で電流を生成し、気体拡散層は通常、膜表面とは反対側にある電極表面に面する。電解質の一例としては、プロトン交換膜 (proton exchange membrane) (PEM) がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

燃料電池に付随する問題の 1 つとしては、電極触媒の電気化学表面領域 (electrochemical surface area) (ECA) の損失と、対応する燃料電池性能の損失とがある。この ECA 損失には、鍵となるいくつかの要因、すなわち、オストワルト成長 (Ostwald Ripening)、炭素腐食に付随する白金凝集および白金溶解 / 堆積が伴う。さらに、この ECA の損失は、一般的な自動車およびバスの駆動サイクルにおいて生じる燃料電池電位サイクルの作動の影響によって悪化する。

40

【0004】

現在までのところ、この問題に対する最も有益な解決策は、作動時や起動時、停止時の燃料電池電位範囲および燃料電池内の反応物環境を制御することであった (例えば、米国特許第 6,835,479 号「燃料電池電力設備を停止させるシステムおよび方法」参照)。必要とされているのは、安定した電極構造、より詳細には、燃料電池に使用するための安定した高活性触媒である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

安定した電極構造の実施例は、通常の炭素上に支持され膜にきわめて近接した大きな白

50

金粒子触媒と、安定化炭素上に支持されGDLにより近い電極部分にある小さな白金粒子と、を利用する傾斜電極を使用することである。電極性能安定性およびECAの変化低減に寄与するいくつかの電極パラメータとしては、白金と炭素の比、電極のさまざまな部分における白金粒子の大きさ、大きな粒径の白金（合金、その他）の代わりに他の安定した触媒の使用、各傾斜下位層の深さがある。

【0006】

安定した電極構造の別の実施例は、6nmおよび3nmとすることができる白金粒子を使用するなどといった、炭素支持体上での複数の白金粒径の混合物を使用することである。本開示において使用可能な導電性支持体は通常、1つまたは複数のカーボンブラックである。これらは、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、または同様のものなどとすることができる。炭素支持体は、約240m²/gの典型的な表面積を有するVulcan（登録商標）XC72（キャボット社）などの通常の炭素、または、約80m²/gの表面積を有する黒鉛化Vulcan（登録商標）（Vulcite（登録商標））などの安定化炭素とすることができる。

10

【0007】

本開示は、添付の図面と関連させて考慮するとき、以下の詳細な説明を参照することでさらに理解可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例の燃料電池の概略図。

【図2】実施例の電極アッセンブリの一部の概略図。

【図3】濡れた状態の傾斜触媒を利用する燃料電池について150時間の耐久性サイクル後の性能損失を示すグラフ。

【図4】150時間の耐久性サイクル後の均質充填を有する触媒に比較した傾斜触媒を利用する燃料電池の性能損失を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0009】

図1は、一体化電極アッセンブリ24の両側に配置されたアノードプレート12とカソードプレート14とを有する燃料電池10を概略的に示す。一体化電極アッセンブリ24は、アノード触媒22とカソード触媒23との間に配置されたプロトン交換膜20を有する膜電極アッセンブリ18を備えており、アノード気体拡散層26およびカソード気体拡散層27も備えている。

30

【0010】

反応物供給源30が、水素などの燃料を提供可能であり、アノードプレート12に反応物を供給する。空気などの酸化剤供給源32がカソードプレート14に提供される。膜電極アッセンブリ18内の電気化学反応が、当業技術内で既知のように、負荷28に電流を提供する。

【0011】

図2を参照すると、実施例のアノード触媒22が示される。カソード触媒23も同様に構成されることが理解されたい。アノード触媒22は、少なくとも第1、第2の層34、36を含む、1つまたは複数の層によって提供される。各層は、イオノマー、導電性支持体材料、および触媒粒子を含む混合物を備える。イオノマーは、一実施例ではナフィオン（Nafion）（登録商標）である。触媒粒子の大きさは、各層で異なっている。実施例において、第1の層34は、プロトン交換膜20に隣接して配置され、第2の層36は、気体拡散層26に隣接して配置される。

40

【0012】

一実施例では、第1、第2の層34、36はそれぞれ、第1、第2の支持体材料42、44を備える。第1、第2の支持体材料42、44は、互いに異なることができ、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、また

50

はサーマルブラックのようなカーボンブラックなどの炭素材料によって提供されることができる。一実施例では、第1の支持体材料42は、例えば約 $80\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する例えばVulcite（登録商標）のような黒鉛化炭素などの安定化炭素である。第2の支持体材料44は、例えば約 $240\text{ m}^2/\text{g}$ の典型的な表面積を有するVulcan（登録商標）XC72（キャボット社）などの通常の炭素から構成される。図示の実施例では、第1、第2の支持体材料42、44はまた、第1の支持体材料42が、第2の支持体材料44の第2の厚み40より小さい第1の厚み38を有する点で、異なっている。

【0013】

第1、第2の触媒粒子46、48は、第1の触媒粒子46が、第2の支持体材料44上の第2の平均粒径を有する触媒粒子より大きな第1の平均粒径を有する点で、互いに異なっている。一実施例では、第1、第2の触媒粒子46、48は、白金黒などの白金である。第1、第2の触媒粒子46、48は、他の遷移金属およびその合金によって提供されることもできる。一実施例では、第1の平均粒径は、 $4\sim 10\text{ nm}$ であり、一実施例では、 6 nm である。第2の平均粒径は、例えば $2\sim 5\text{ nm}$ であり、一実施例では、 3 nm である。

10

【0014】

第1、第2の層34、36は、隣接した構造上にイオノマー/支持体材料/触媒粒子混合物を噴霧することによるものである。別の実施例では、フィルム転写法が使用されることができ、この方法では、転写フィルム上に層が堆積され、次いで層はフィルムから構造へと転写される。一実施例では、第1の層34がPEM20上に堆積され、第2の層36が第1の層34上に堆積される。別の実施例では、第2の層36がGDL26上に堆積され、第1の層36が第2の層36またはPEM20上に堆積される。

20

【0015】

より大きな触媒粒子は、より強烈的な溶解領域に、すなわち、PEMの近くに配置される。より小さな触媒粒子は、GDLに配置されており、性能の利益を与える。

【0016】

一実施例では、第1、第2の層34、36は、約50%の多孔度を有する。一実施例では、第1の層34は、約60重量パーセントの第1の触媒粒子46を含み、第2の層36は、約50重量パーセントの第2の触媒粒子48を含む。一実施例では、第1、第2の層34、36の触媒粒子充填量は、約 $0.1\sim 0.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ である。

30

【0017】

安定した電極構造の別の実施例が、示される。アノード触媒122が、PEM20とGDL126との間に提供される。白金粒子146、148の混合物が、炭素支持体142に（イオノマーと共に）提供される。白金粒子146、148は、それぞれ 6 nm および 3 nm とすることができ、図2に示すような別個の層ではなく互いに混合されており、空気の輸送損失を軽減することができる。

【0018】

図3、図4を参照すると、実施例の開示の触媒の150時間の耐久性サイクル後の性能損失を示すグラフが、従来のように充填された触媒と比較して示される。グラフに示された結果は、 $0.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ の白金を有し、深さ約 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ について単位堆積の触媒につき電気化学領域約250,000を有する第1の層と、 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ について400,000の第2の層と、を有する実施例の燃料電池に関する。図3は、150時間の耐久性サイクル後の性能損失が、濡れた状態（100%RH）の傾斜触媒についてごくわずかであることを示す。図4は、60℃冷却液を用いる37乾燥露点と、4040kPaの作動圧力とを含む条件下で試験された触媒を示す。試験された傾斜触媒は、ごくわずかの性能損失、150時間後に $1000\text{ mA}/\text{cm}^2$ でほんの8%の損失を示した。

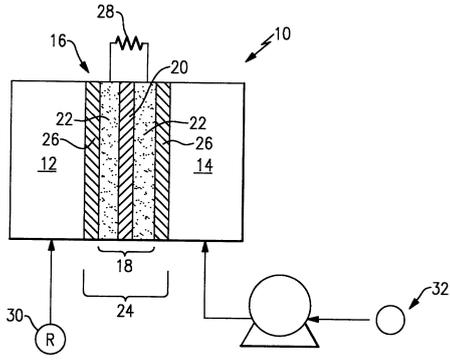
40

【0019】

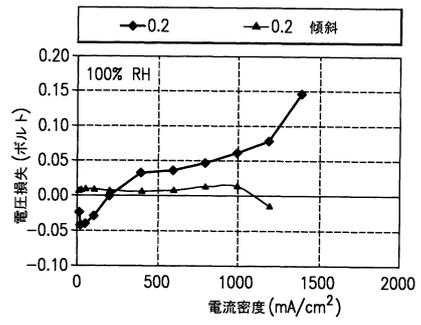
例示的な実施例を開示したとはいえ、当業者ならば、特定の修正が特許請求の範囲に含まれることを理解するであろう。それゆえ、請求項の真の範囲および内容を決定するためには、以下の特許請求の範囲を検討する必要がある。

50

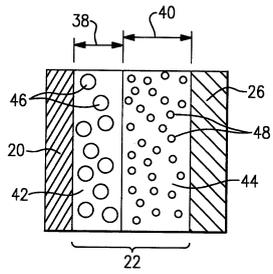
【図1】



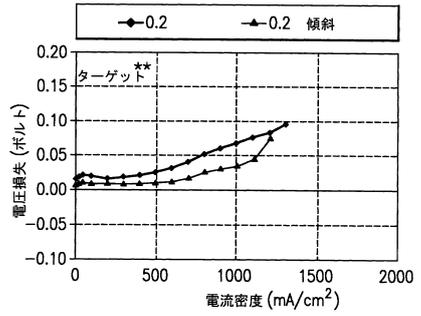
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ストラー, ローラ ローエン
アメリカ合衆国, コネチカット, サウス ウィンザー, エイヴリー ストリート 630
- (72)発明者 マルズック, ジェシー エム.
アメリカ合衆国, コネチカット, エンフィールド, ブース ロード 23
- (72)発明者 グマラ, マリカ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ロングメドウ, クレストビュー サークル 68
- (72)発明者 パーラトスキー, セルゲイ エフ.
アメリカ合衆国, コネチカット, ウェスト ハートフォード, フラー ドライブ 50

審査官 辻 弘輔

- (56)参考文献 特開2006-079917(JP, A)
特開2004-111191(JP, A)
特開2006-179463(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86
H01M 4/90
H01M 4/92
H01M 8/10