

(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2005-539352

(P2005-539352A)

(43) 公表日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int.C1.⁷

H01M 8/02

H01M 8/10

F 1

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/10

テーマコード(参考)

5H026

P

E

(43) 公表日 平成17年12月22日(2005.12.22)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-536577 (P2004-536577)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月12日 (2003.9.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年3月7日 (2005.3.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/029160
 (87) 國際公開番号 WO2004/025800
 (87) 國際公開日 平成16年3月25日 (2004.3.25)
 (31) 優先権主張番号 60/410,766
 (32) 優先日 平成14年9月13日 (2002.9.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

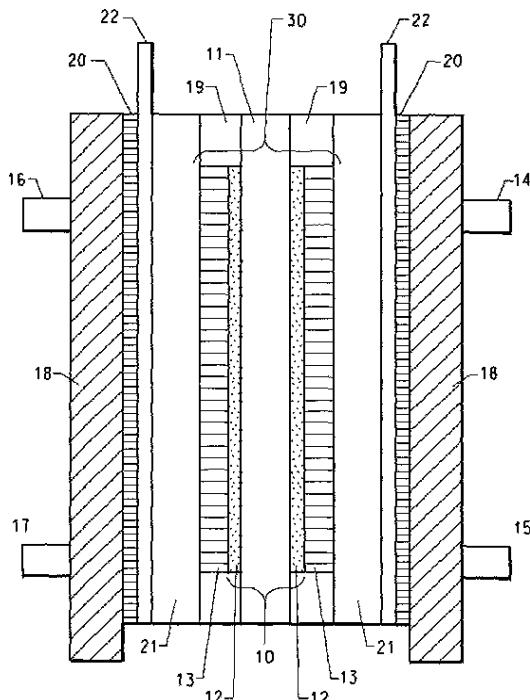
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 ラジエンドラン, ライ・ジー
 アメリカ合衆国デラウェア州 19707 ホ
 ツケシン・ピアソンズリツジ 16
 F ターム(参考) 5H026 AA08 CX05 EE19 HH00 HH03
 HH06 HH08

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池用膜

(57) 【要約】

本発明は、(a)イオン交換比(I X R)が少なくとも約1.7であり、第1の表面と第2の表面とを有する固体フッ素化ポリマー電解質膜と、(b)固体ポリマー電解質膜の第1および第2の表面の各々の上に存在する少なくとも1つの触媒層とを含んでなるダイレクトメタノール燃料電池であって、燃料電池が、60未満の温度で作動され、同じ厚さを有したイオン交換比(I X R)が約1.5である固体フッ素化ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池に対して、メタノールクロスオーバ率が、少なくとも約20%だけ低減され、電力出力が、約15%に等しいかまたは約15%まで増加される、ダイレクトメタノール燃料電池を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) イオン交換比(IXR)が少なくとも約17であり、第1の表面と第2の表面とを有する固体フッ素化ポリマー電解質膜と、

(b) 固体ポリマー電解質膜の第1および第2の表面の各々の上に存在する少なくとも1つの触媒層とを含んでなるダイレクトメタノール燃料電池であって、燃料電池が、60

未満の温度で作動され、同じ厚さを有しかつイオン交換比(IXR)が約15である固体フッ素化ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池に対して、メタノールクロスオーバ率が、少なくとも約20%だけ低減され、電力出力が、約15%に等しいかまたは約15%まで増加されるダイレクトメタノール燃料電池。

10

【請求項 2】

IXRが17から29である請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 3】

IXRが19から23である請求項2に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 4】

IXRが23である請求項3に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 5】

温度が約50から約55である請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 6】

温度が約40から約50である請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

20

【請求項 7】

温度が約20から約40である請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 8】

電力出力が約5から約15%だけ増加される請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 9】

電力出力が約10から約15%だけ増加される請求項8に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 10】

膜の厚さが175μであり、IXRが23であり、メタノールクロスオーバ率が60%だけ低減される請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

30

【請求項 11】

膜の厚さが250μであり、前記IXRが23であり、メタノールクロスオーバ率が75%だけ低減される請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 12】

固体フッ素化ポリマー電解質膜がペルフルオロ化ポリマーである請求項1に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 13】

ペルフルオロ化ポリマーが、炭素主鎖と、式 $- (O C F_2 C F R_f)_a - O C F_2 C F R'_f S O_3 Y$ (式中、 R_f および R'_f は独立してF、C1、または1から10の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基から選択され、 $a = 0, 1, \dots, 2$ であり、YはH、アルカリ金属、またはNH₄である)で表される少なくとも1つの側鎖とを含んでなる請求項12に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

40

【請求項 14】

ペルフルオロ化ポリマーが、炭素主鎖と、式 $- O - C F_2 C F_2 S O_3 H$ で表される少なくとも1つの側鎖またはその塩とを含んでなる請求項12に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 15】

ポリマーのIXRが約17から約29である請求項13に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

50

【請求項 1 6】

ポリマーのIXRが約17から約29である請求項14に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【請求項 1 7】

ポリマーのIXRが約23である請求項15に記載のダイレクトメタノール燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、膜および燃料電池用電極アセンブリ（MEA）でのそれらの使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料電池は、燃料および酸化剤を電気エネルギーに変換するデバイスである。電気化学電池は、一般に、電解質で隔てられたアノード電極およびカソード電極を含む。電気化学電池の周知の使用は、電解質としてプロトン交換膜（以下「PEM」）を使用する燃料電池用スタックにおいてである。そのような電池において、水素などの反応物または還元燃料をアノード電極に供給し、酸素または空気などの酸化剤をカソード電極に供給する。水素は、アノード電極の表面で電気化学的に反応して、水素イオンおよび電子を発生する。電子は、外部負荷回路に伝わり、次に、カソード電極に戻り、一方、水素イオンは、電解質を通ってカソード電極に移動し、酸化剤と再結合して、水を発生し、熱エネルギーを放出する。

【0003】

最も効率的な燃料電池は、燃料として純水素を使用し、酸化剤として酸素を使用する。残念ながら、純水素の使用には、いくつかの既知の不利な点があり、特に、比較的高いコスト、および保管の考慮事項がある。したがって、燃料として純水素以外を使用して燃料電池を作動させるための試みがなされている。

【0004】

たとえば、燃料電池供給材料として、水蒸気改質メタノールから得られる水素リッチガス混合物を使用するための試みがなされている。メタノール燃料電池は、軍事セクターおよび商業セクターにおいて、車両、ならびに無停電電源および芝刈機などの他の低から中の電力の用途のための潜在的に魅力的な電力源である。電力源としてのメタノール燃料電池の使用から得られる利点としては、空気汚染物質の放出の大幅な低減、石炭および天然ガスなどの国産燃料ならびに木材およびバイオマスなどの再生可能エネルギーからもメタノールを製造することができるため輸入石油への国の依存の低減、ならびに車両エネルギー効率の全体的な増加が挙げられる。

【0005】

現在開発中のメタノール燃料電池システムは、間接システムにおいてメタノールから電力を発生させるために、燃料電池スタックと関連して低温水蒸気改質装置を使用する。「間接」とは、燃料電池スタックに導入する前にメタノール燃料を処理する（改質装置によって）ことを意味する。しかし、メタノールの直接アノード酸化が低分極で達成された場合、このシステムを非常に簡単にすことができ、かつ全体的なシステム熱効率を向上させることができる。ダイレクトメタノール燃料電池も、その重量、体積、始動、および負荷追従特徴が、より複雑な間接システムより魅力的なはずなので、車両用途に好ましいであろう。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

ダイレクトメタノールPEMFC（DMPEMFC）の1つの欠点は、現在入手可能なPEM電解質が、メタノールを完全に排除しないことである。代わりに、メタノールは、PEMFCのアノードチャンバから膜を横切ってカソード触媒まで透過し、反応物空気（O₂）と反応し、メタノール燃料の寄生損失および低減した燃料電池電圧をもたらす。所

10

20

30

40

50

与の電流密度における 40 ~ 70 mV の性能損失が、ダイレクトメタノール供給を伴う PEMFC のカソードにおいて観察されている（ポトジェ - カムロス（Potje - Kamloth）ら、アブストラクト（Abstract）No. 105、拡大アブストラクト（Extended Abstracts）、Vol. 92 - 2、電気化学協会の秋の会合（Fall Meeting of the Electrochemical Society）、1992）。最近では、クーバー（Kuever）ら、ジャーナル・オブ・パワー・ソース（J. Power Sources）52、77（1994）は、ガス供給 DMP EMFC で作動させたとき、空気（O₂）電極について少なくとも 100 mV の損失を観察している。これは、ダイレクトメタノール供給を伴わずに作動する電池と比較して、空気（O₂）カソード性能出力の約 10% 減少になる。メタノールクロスオーバによる非効率を補償するために、DMP EMFC は、オーバーサイズにしなければならず、より大きく、より重く、より高価な燃料電池をもたらす。競合的であるためには、これらのパラメータを最小にしなければならない。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、

(a) イオン交換比（IXR）が少なくとも約 17 であり、第 1 の表面と第 2 の表面とを有する固体フッ素化ポリマー電解質膜と、

(b) 固体ポリマー電解質膜の第 1 および第 2 の表面の各々の上に存在する少なくとも 1 つの触媒層とを含んでなるダイレクトメタノール燃料電池であって、燃料電池が、60

20

未満の温度で作動され、同じ厚さを有しあつイオン交換比（IXR）が約 15 である固体フッ素化ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池に対して、メタノールクロスオーバ率が、少なくとも約 20% だけ低減され、電力出力が、約 15% に等しいかまたは約 15% まで増加される、ダイレクトメタノール燃料電池を提供する。典型的には、フッ素化ポリマーは、ナフィオン（Nafion）（登録商標）の商品名でイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E.I.duPont de Nemours and Company）によって販売されるペルフルオロ化（perfluorinated）スルホン酸ポリマーである。

【0008】

この実施形態において、本発明は、さらに、IXR が、典型的には約 17 から約 29、より典型的には 19 から約 23 であるダイレクトメタノール燃料電池を提供する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

イオン交換比（IXR）が、少なくとも約 17、より典型的には約 17 から約 29 であるペルフルオロ化ポリマーを含んでなるイオン交換膜を使用することによって、イオン交換膜が、同じ厚さを有し、かつイオン交換比（IXR）が少なくとも約 15 であるペルフルオロ化ポリマーを含んでなる燃料電池と比較したとき、60 未満、典型的には 55 未満、より典型的には 50 未満、さらに典型的には 40 未満、最も典型的には 20 から 40 の作動温度で、ダイレクトメタノール燃料電池の効率が著しく向上されることがわかっている。メタノールクロスオーバが、電力出力の低減を伴わずに低減された。電力出力は、60 未満の温度で、等しいか、15% まで増加され、典型的には少なくとも約 5% だけ増加され、より典型的には約 10 から 15% だけ増加されることがわかっている。メタノールクロスオーバ率は、少なくとも約 20% だけ低減され、典型的には少なくとも約 40% だけ低減され、より典型的には 50 から約 75% だけ低減される。メタノールクロスオーバは厚さによる。膜の厚さは、典型的には約 75 μ から約 250 μ、より典型的には約 125 μ から約 250 μ である。厚さが約 250 μ であり、かつ IXR が 23 である、すなわち、当量（EW）が 1500 である膜の場合、メタノールクロスオーバの約 75% の低減を達成し得る。厚さが約 177.8 μ の同様の膜の場合、メタノールクロスオーバの約 60% の低減を達成し得る。

40

【0010】

50

膜

I X R が約 17 から約 29 の固体フッ素化ポリマー電解質膜は、典型的には高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーであるイオン交換ポリマーを含んでなる。「高度にフッ素化された」とは、ポリマー中の一価原子の総数の少なくとも 90 % が、フッ素原子であることを意味する。最も典型的には、ポリマーは、ペルフルオロ化されている。ポリマーがスルホネートイオン交換基を有することも、燃料電池での使用には典型的である。「スルホネートイオン交換基」という用語は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩、典型的には、アルカリ金属またはアンモニウム塩を指すことが意図されている。燃料電池のようにポリマーをプロトン交換に使用すべき用途では、ポリマーのスルホン酸形態が典型的である。電極触媒コーティング組成物中のポリマーが、使用されるときにスルホン酸形態でない場合、使用前にポリマーを酸形態に変えるために、後処理酸交換工程が必要であろう。

【0011】

典型的には、使用されるイオン交換ポリマーは、ポリマー主鎖を含み、繰返し側鎖が主鎖に付着し、側鎖がイオン交換基を保持する。可能なポリマーとしては、ホモポリマー、または 2 つもしくはそれ以上のモノマーのコポリマーが挙げられる。コポリマーは、典型的には、非官能性モノマーであり、ポリマー主鎖に炭素原子を与える、1 つのモノマーから形成される。第 2 のモノマーは、ポリマー主鎖に両方の炭素原子を与え、また、カチオン交換基、またはその前駆体、たとえば、その後、加水分解してスルホネートイオン交換基にことができるスルホニルフルオリド (-SO₂F) などのスルホニルハライド基を保持する側鎖に寄与する。たとえば、第 1 のフッ素化ビニルモノマーと、スルホニルフルオリド基 (-SO₂F) を有する第 2 のフッ素化ビニルモノマーとのコポリマーを使用することができる。可能な第 1 のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (T F E) 、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、ビニリジン (vinylidene) フルオリド、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 、およびそれらの混合物が挙げられる。可能な第 2 のモノマーとしては、ポリマー中の所望の側鎖を与えることができるスルホネートイオン交換基または前駆体基を有する、さまざまなフッ素化ビニルエーテルが挙げられる。第 1 のモノマーも、スルホネートイオン交換基のイオン交換機能を妨げない側鎖を有してもよい。必要に応じて、附加的なモノマーも、これらのポリマーに組入れることができる。

【0012】

典型的なポリマーは、高度にフッ素化された、最も典型的にはペルフルオロ化された、炭素主鎖を含み、側鎖が、式 - (O - C F₂ C F R_f)_a - O - C F₂ C F R'_f S O₃ Y (式中、R_f および R'_f は独立して F、C₁、または 1 から 10 の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基から選択され、a = 0、1、または 2 であり、Y は H、アルカリ金属、または NH₄ である) で表される。典型的なポリマーとしては、たとえば、米国特許第 3,282,875 号明細書ならびに米国特許第 4,358,545 号明細書および米国特許第 4,940,525 号明細書に開示されたポリマーが挙げられる。1 つの典型的なポリマーは、ペルフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖は、式 - O - C F₂ C F (C F₃) - O - C F₂ C F₂ S O₃ H で表される。このタイプのポリマーは、米国特許第 3,282,875 号明細書に開示され、テトラフルオロエチレン (T F E) およびペルフルオロ化ビニルエーテル C F₂ = C F - O - C F₂ C F (C F₃) - O - C F₂ C F₂ S O₂ F、ペルフルオロ (3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド) (P D M O F) を共重合し、その後、スルホニルフルオリド基の加水分解によってスルホネート基に変え、イオン交換して、プロトン形態としても知られている酸に変えることによって、製造することができる。米国特許第 4,358,545 号明細書および米国特許第 4,940,525 号明細書に開示されたタイプの 1 つの典型的なポリマーは、側鎖 - O - C F₂ C F₂ S O₃ H を有する。このポリマーは、テトラフルオロエチレン (T F E) およびペルフルオロ化ビニルエーテル C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ S O₂ F、ペルフルオロ (3-オキサ-4-ペンテンスルホニルフルオリド) (P O P F) の共重合、その後の加水分解および酸交換によって、製造することができる。

10

20

30

40

50

【0013】

上記タイプのペルフルオロ化ポリマーの場合、ポリマーのイオン交換容量は、イオン交換比（「IXR」）によって表すことができる。イオン交換比は、イオン交換基に対する、ポリマー主鎖中の炭素原子の数と定義する。ポリマーの広範囲のIXR値が可能である。約33未満の範囲内で、IXRは、特定の用途に望まれるように変えることができる。ポリマーのイオン交換容量は、当量(EW)によって表されることが多い。本出願の目的で、当量(EW)は、水酸化ナトリウム1当量を中和するのに必要な酸形態のポリマーの重量であると定義する。ペルフルオロカーボン主鎖を有し、側鎖が-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H(またはその塩)であるスルホネートポリマーの場合、約17から約29のIXRに対応する当量範囲は、約1200EWから約1800EWである。典型的には、このポリマーは、23のIXRに対応する1500のEWを有する。このポリマーのIXRは、式：50IXR + 344 = EWを用いて、当量に関連させることができる。同じIXR範囲が、米国特許第4,358,545号明細書および米国特許第4,940,525号明細書に開示されたスルホネートポリマー、たとえば、側鎖-O-CF₂CF₂SO₃H(またはその塩)を有するポリマーに用いられるが、カチオン交換基を含有するモノマー単位のより低い分子量のため、当量は幾分低い。約17から約29の好ましいIXR範囲について、対応する当量範囲は、約1028EWから約1628EWである。このポリマーのIXRは、式：50IXR + 178 = EWを用いて、当量に関連させることができる。

10

20

30

40

【0014】

さらに、膜は、異なったイオン交換基および/または異なったイオン交換容量を有する2つもしくはそれ以上の高度にフッ素化されたポリマーなどの2つもしくはそれ以上のポリマーのブレンドから製造してもよい。

【0015】

膜の厚さは、特定の電気化学電池用途に望まれるように変えることができる。典型的には、膜の厚さは、一般に約250μm未満、好ましくは約25μmから約150μmの範囲内である。膜がモノリシックな高IXR膜である場合、厚さは、好ましくは約100μm以下である。

【0016】

膜は、機械的特性を向上させるため、コストを減少させるため、および/または他の理由のため、場合により多孔性支持体を含んでもよい。膜の多孔性支持体は、広範囲の成分から製造してもよい。本発明の多孔性支持体は、ポリオレフィンなどの炭化水素、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、それらの材料のコポリマーなどから製造してもよい。ポリクロロトリフルオロエチレンなどのペルハロゲン化(Perhalogenated)ポリマーも使用してもよい。熱劣化および化学的劣化に対する耐性のため、支持体は、好ましくは高度にフッ素化されたポリマー、最も好ましくはペルフルオロ化ポリマーから製造される。

【0017】

たとえば、多孔性支持体のポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、またはテトラフルオロエチレンとのコポリマーの微孔性フィルムであることができる。

【0018】

【化 1】

$CF_2 = CFC_n F_{2n+1}$ (n=1から5) または

$$CF_2 = CFO - (CF_2 \frac{CFO}{CF_3})_m C_n F_{2n+1}$$

(m = 0 から15 n = 1 から15)

10

【 0 0 1 9 】

支持体層としての使用に適した微孔性 PTFE フィルムおよびシートが知られている。たとえば、米国特許第 3,664,915 号明細書は、少なくとも 40% の空隙を有する一軸延伸フィルムを開示している。米国特許第 3,953,566 号明細書、米国特許第 3,962,153 号明細書、および米国特許第 4,187,390 号明細書は、少なくとも 70% の空隙を有する多孔性 PTFE フィルムを開示している。

【 0 0 2 0 】

あるいは、多孔性支持体は、平織り、斜子織り、からみ織りなどのさまざまな織りを用いて織られた上で説明されたポリマーの纖維から製造されたファブリックであってもよい。
。

【 0 0 2 1 】

多孔性支持体を使用して、イオン交換ポリマー、好ましくはカチオン交換ポリマーを、支持体上にコーティングし、コーティングが、外面上にあり、かつ支持体の内部の細孔を通して分配されるようにすることによって、膜を製造することができる。これは、含浸条件下で支持体のポリマーに有害でなく、かつ支持体上のカチオン交換ポリマーの薄い均一なコーティングを形成することができる溶媒を使用して、多孔性支持体溶液／分散液に、カチオン交換ポリマーまたはカチオン交換ポリマー前駆体を含浸させることによって行つてもよい。たとえば、ペルフルオロ化スルホン酸ポリマーのコーティングを微孔性PTE支持体に付与するために、十分な量の極性有機溶媒と混合された水中のポリマーの1~10重量パーセント溶液／分散液を使用することができる。溶液／分散液を有する支持体を乾燥させて、膜を形成する。

【 0 0 2 2 】

強化膜の他の形態としては、2000燃料電池セミナー(Fuel Cell Seminar)(2000年10/30から11/2、米国オレゴン州ポートランド(Portland, Oregon, USA))アブストラクト(Abstracts)p23に開示されたようなイオン交換樹脂中に均一に分散したpTFEフィブリル分散タイプおよびpTFEヤーン埋込みタイプが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

上記一般式は、ポリマーの基を表すが、本発明の範囲を限定することは意図されていない。

【 0 0 2 4 】

燃料電池

図1に示されているように、燃料電池は、強化されていない膜電極アセンブリ(MEA)を形成するようにガス拡散バッキング(GDB)(13)と組合された触媒コーティングされた膜(CCM)(10)を含んでなる。触媒コーティングされた膜(10)は、上で説明されたイオン交換ポリマー膜(11)と、電極触媒コーティング組成物から形成された触媒層または電極(12)とを含んでなる。

【 0 0 2 5 】

触媒コーティングされた膜（CCM）

50

上述されたものと同様の電極触媒コーティング組成物を固体フッ素化ポリマー電解質膜上に付与するCCM製造のさまざまな技術が知られている。いくつかの既知の方法としては、スプレー、塗装、パッチコーティング、およびスクリーン印刷、デカール印刷、パッド印刷、またはフレキソ印刷が挙げられる。

【0026】

本発明の一実施形態において、200未満、好ましくは140～160の温度で、ガス拡散バッキング(GDB)をCCMで熱強化することによって、MEA(30)を準備してもよい。CCMは、当該技術において知られているいかなるタイプから製造してもよい。この実施形態において、MEAは、上に薄い触媒-バインダー層が配置された固体ポリマー電解質(SPE)膜を含んでなる。触媒は、担持されても(典型的には炭素上に)担持されていなくてもよい。1つの準備方法において、触媒インクをカプトン(Kapton)(登録商標)ポリイミドフィルム(デュポン・カンパニー(DuPont Company)から入手可能)などの平坦な剥離基材上に広げることによって、触媒フィルムをデカールとして準備する。インクが乾燥した後、圧力および熱を加えることによってデカールをSPE膜の表面に転写し、その後、剥離基材を除去して、制御された厚さおよび触媒分布を有する触媒層を備えた触媒コーティングされた膜(CCM)を形成する。あるいは、印刷などによって触媒層を膜に直接付与し、次に、触媒フィルムを200以下の温度で乾燥させる。

【0027】

次に、こうして形成されたCCMをGDBと組合せて、本発明のMEAを形成する。MEAは、CCMおよびGDBを層状に重ね、その後、200以下、好ましくは140～160の範囲内の温度に加熱し、かつ圧力を加えることによって1工程で構造全体を強化することによって形成する。MEAの両側を同じようにかつ同時に形成することができる。また、触媒層およびGDBの組成物は、膜の両側で異なることができる。

【実施例】

【0028】

CCM調製手順

80mlの1.0～1.25ミクロンジルコニア粉碎媒体を収容する、60030イリノイ州グレイスレイクのアイガー・マシナリー・インコーポレイテッド(Eigner Machinery Inc., Grayslake, IL)によって製造されたアイガー(Eigner)(登録商標)ビーズミルでカソード触媒分散液を調製した。105グラムの白金黒触媒粉末(メリーランド州エルクトンのコロニアル・メタルズ(Colonial Metals. Elktion, MD)から得られる)および3.5wt%ナフィオン(Nafion)(登録商標)溶液(そのような溶液に使用されるポリマー樹脂は、典型的には930EWのポリマーであり、スルホニルフルオリド形態であった)336グラムを混合し、ミルに入れ、2時間分散させた。材料をミルから取り出し、粒度を測定した。インクをテストして、粒度が1～2ミクロン未満であり、かつ%固体が26%の範囲内であることを確実にした。デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I.duPont de Nemours & Co., Wilmington, DE)によって製造された厚さ3ミルのカプトン(Kapton)(登録商標)ポリイミドフィルムの10cm×10cm片上で、触媒インクを5cm×5cmの寸法に引伸ばす(drawing down)ことによって(25cm²の総面積をもたらすため)触媒デカールを準備した。5ミル(125ミクロン)のウェットコーティング厚さが、典型的には、最終CCM中4から5mgPt/cm²の触媒ローディングをもたらした。触媒分散液中、白金黒触媒を1:1原子比の白金/ルテニウム黒触媒粉末(ニュージャージー州のジョンソン・マッセイ(Johnson Matthey NJ)から得られる)と置換えた以外は、上述されたものと同様の手順を用いて、アノードデカールを調製した。デカール転写方法によってCCMを準備した。H⁺形態のウェットナフィオン(登録商標)N117膜(4インチ×4インチ)片をCCM準備に使用した。膜を、2つの、アノード触媒コーティングされたデカールとカソード触媒コーティングされ

10

20

30

40

50

たデカールとの間に挟んだ。2つのデカール上のコーティングが互いに位置合せされ、かつ膜に面して位置決めされることを確実にするように注意した。アセンブリ全体を、液圧プレスの2つの予熱された(145°Cに)8インチ×8インチプレートの間に導入し、プレスのプレートを合せ、50001bの圧力に達するまであまり時間を無駄にしなかった。サンドイッチャセンブリを圧力下で約2分間保ち、次に、プレスを約2分間(すなわち、それが<60の温度に達するまで)同じ圧力下で冷却した。次に、アセンブリをプレスから取り出し、カプトン(登録商標)フィルムを膜の上面からゆっくり剥離し、触媒コーティングが膜に転写されたことを示した。CCMを水のトレイに浸漬し(膜が完全に濡れたことを確実にするため)、保管および今後の使用のためにジッパー袋に慎重に移した。

10

【0029】

CCMの化学処理

触媒層中のイオノマーを-SO₂F形態からプロトン-SO₃H形態に変えるために、CCMを化学的に処理した。これは、加水分解処理、およびその後の酸交換手順を必要とする。CCMの加水分解を、20wt%NaOH溶液中で80で30分間行った。CCMを、デュポン(DuPont)によって製造されたテフロン(Teflon)(登録商標)メッシュの間に配置し、溶液中に入れた。溶液を攪拌して、均一な加水分解を確実にした。浴中で30分後、CCMを取り出し、新しいDI水で完全にすすいで、NaOHをすべて除去した。

20

【0030】

前の工程で加水分解されたCCMの酸交換を、15wt%硝酸溶液中で65の浴温度で45分間行った。溶液を攪拌して、均一な酸交換を確実にした。この手順を、15wt%硝酸溶液を含有する第2の浴中で65でさらに45分間繰返した。

【0031】

次に、流れるDI水で15分間室温でCCMをすすいで、残留酸すべての除去を確実にし、最後に水浴中で65で30分間すすいだ。次に、それらを濡れた状態でパッケージングし、ラベルを付けた。CCM(10)は、ナフィオン(登録商標)ペルフルオロ化イオン交換膜(11)と、アノード側の白金/ルテニウム黒触媒およびナフィオン(登録商標)バインダーならびにカソード側の白金黒触媒およびナフィオン(登録商標)バインダーから調製された電極(12)とを含んでなった。

30

【0032】

実施例1

IXRが23(EWが1500)の7ミルのナフィオン(登録商標)膜を、図1に示されたタイプの膜電極アセンブリ(MEA)を使用する電池の燃料電池性能およびメタノールクロスオーバについて評価した。上述されたように調製された触媒コーティングされた膜(CCM)を、Pt-Ru黒電極側(片側にコーティングされ、かつ触媒層に面する微孔性層)およびPt黒電極側(両側にコーティングされた微孔性層および触媒層に面する厚い層)の、マサチューセッツ州ナティックのE-Tek(E-Tek, Natick, MA)から購入されるELAT(商標)カーボンクロスとともに、単電池ハードウェア(ニューメキシコ州ロスアラモスのフュール・セル・テクノロジーズ(Fuel Cell Technologies, Los Alamos, NM)から購入される)に緩く取付けた。単電池ハードウェアの活性領域は25cm²であった。電池アセンブリを燃料電池テスト装置に取付けた。

40

【0033】

燃料電池性能を次の手順を用いて評価した。図1は、単電池アセンブリを概略的に示す。ニューメキシコ州のフュール・セル・テクノロジーズ・インコーポレイテッド(Fuel Cell Technologies Inc, New Mexico)から得られる単電池テストアセンブリを使用して、燃料電池テスト測定を行った。図1に示されているように、MEA(30)は、GDB(13)の2つのシートの間に挟まれたCCM(10)を含んでなった(GDBがCCM上の触媒コーティングされた領域を被覆することを

50

確実にするように注意した)。アノードおよびカソードガス拡散パッキング(13)は、マサチューセッツ州ナティックのE-Tek・インコーポレイテッド(E-Tek Inc., Natick, MA)から購入される、アノードGDBの場合微孔性層が片側にコーティングされ、カソード側について両側微孔性層がコーティングされたELATガス拡散パッキングであった。微孔性層を触媒側の方に配置した。CCMの膜の露出した領域を被覆する形状に切断されたガラス纖維強化シリコーンゴムガスケット(19)(ストックウェル・ラバー・カンパニー(Stockwell Rubber Company)から得られるフラン・タイプ(Furan-Type)1007)を、CCM/GDBアセンブリの両側に配置した(GDBおよびガスケット材料の重なりを回避するように注意した)。サンドイッチアセンブリ全体を、 25 cm^2 の標準単電池アセンブリ(ニューメキシコ州ロスアラモスのフュール・セル・テクノロジーズ・インコーポレイテッド(Fuel Cell Technologies Inc., Los Alamos, NM)から得られる)のアノードおよびカソードフローフィールド黒鉛プレート(21)の間に組立てた。図1に示されたテストアセンブリは、また、アノード入口(14)、アノード出口(15)、カソードガス入口(16)、カソードガス出口(17)、タイロッド(図示せず)でともに結合されたアルミニウムエンドブロック(18)、電気絶縁層(20)、および金めっき集電体(22)を備えた。単電池アセンブリの外側のプレート上のボルト(図示せず)を、トルクレンチで1.5 ft.lbの力に締めた。

10

20

30

40

【0034】

次に、単電池アセンブリを燃料電池テストステーションに接続し、燃料電池テストステーションの概略図が図2に示されている。テストステーションのコンポーネントは、カソードガスとして使用される空気の供給(41)と、燃料電池からの電力出力を調整するための負荷ボックス(42)と、供給アノード液溶液を保持するためのMeOH溶液タンク(43)と、MeOH溶液が燃料電池に入る前にMeOH溶液を予熱するためのヒータ(44)と、アノード液溶液を所望の流量で燃料電池に供給するための液体ポンプ(45)と、電池から出るアノード液を電池温度から室温に冷却するためのコンデンサ(46)と、使用済みアノード液溶液を収集するための収集ボトル(47)とを含んだ。カソード出口ガスは、典型的には、膜を透過したメタノールの酸化の結果として、カソードで形成されているCO₂の量を定量的に定めるためのガス分析器(48)(USAホリバのホリバ・インストルメンツ・インコーポレイテッド(Horiba Instruments Inc., USA Horiba)のモデルVIA510)を通して供給される。

【0035】

電池が室温にある状態で、1M MeOH溶液および空気を、それぞれアノードコンパートメントおよびカソードコンパートメントへ5cc/分および500cc/分の割合で、それぞれ電池の入口(14)および(16)を通してアノードコンパートメントおよびカソードコンパートメントに導入した。単電池の温度を28に達するまでゆっくり上昇させた。典型的には、電流-電圧分極曲線を記録した。これは、電圧を、開回路電圧(0CV)から始まり0.15Vまで50mVずつ下げ、0CVに戻すとき、電池からの電流出力を記録することからなった。電圧を各段階で20秒間一定に保持して、電池からの電流出力を安定させた。

【0036】

1Mメタノールの水溶液をアノード側の上を通過させ、室温における周囲圧力空気をカソード側の上を通過させた。電池を28に加熱した。電位を0ボルトから0.8Vまで走査することによって、燃料電池性能の尺度である、電池を横切って流れる電流を測定し記録した。電池電力密度(W/cm²)は、別の性能尺度であり、これは、式、電力密度=電池電流密度×電池電圧から計算した。

【0037】

対照として、デュポンによって製造されたナフィオン(登録商標)N117膜を使用して、同様の測定を行った。データは、図3に示されている。

【0038】

50

メタノールクロスオーバ測定

赤外線(I R)ガス分析器の助けによって、カソードベントを出た C O₂ を測定することによって、メタノールクロスオーバまたは膜を通るメタノールの透過性を定めた。膜を横切って輸送されたメタノールを、カソードにおいて O₂ の存在下で C O₂ に完全に酸化した。非分散赤外線分析器(米国のホリバ・インストルメンツ・インコー・ポレイテッド(H o r i b a I n s t r u m e n t s I n c . , U S A)のモデル V I A 5 1 0)を使用して、カソード出口ガス流中の C O₂ を定量的に測定した。上述された同じ装置および実験条件を用いて、メタノールクロスオーバを定めた。上のように測定された C O₂ の体積パーセントを、等価なクロスオーバ電流密度に変換した。表 1 に示されているような厚さ 7 および 10 ミルの膜を、この調査のために選択した。標準ナフィオン(登録商標)膜(N 1 1 7)の C O₂ 含有量も対照として測定した。ナフィオン(登録商標) N 1 1 7 に対する本発明の膜のメタノールクロスオーバデータは、表 1 に報告されている。

【 0 0 3 9 】

【表 1 】

表1—メタノールクロスオーバ電流密度

膜	相対 メタノール クロスオーバ(%)	メタノール クロスオーバ 低減(%)
N117 (7ミル、IXR= 15)	100	--
7ミル、IXR= 23	40	60%
10ミル、IXR= 23	25	75%

【 0 0 4 0 】

実施例 2

電池温度を 38 ℃ に上昇させた以外は、実施例 1 を繰返した。データは、表 2 に示されている。

【 0 0 4 1 】

【表 2 】

表2

膜タイプ	電池抵抗 (ohmcm ²)	38°Cデータ、10cm ² 黒鉛電池 ハードウェア			
		相対MeOH クロスオーバ (%)		電力密度 (mW/cm ²)	
		1Mモル	2Mモル	1M MeOH	2 MeOH
N117 (7ミル、IXR= 15)	0.22	100	100	30	35
5ミル、IXR= 23	0.37 – 0.46	50	48	35	31

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

実施例 3

I X R = 2 3 (1 5 0 0 の E W) を有する 6 . 0 ミルのナフィオン（登録商標）膜を、図 1 に示されたタイプの膜電極アセンブリ（M E A）を使用する電池の燃料電池性能およびメタノールクロスオーバについて評価した。上述されたように調製された触媒コーティングされた膜（C C M）を、Pt - Ru 黒電極側に面する平織りのゾルテック（Z o l t e k）カーボンクロス（ミズーリ州セント・ルイスのゾルテック・コーポレイション（Z o l t e k Corporation, St Louis, MO）から購入される）および Pt 黒電極側のマサチューセッツ州ナティックのE - テクから購入される E L A T（商標）カーボンクロス（片側にコーティングされ、かつ触媒層に面する微孔性層）とともに、単電池ハードウェア（ニューメキシコ州ロスアラモスのフュール・セル・テクノロジーズから購入される）に緩く取付けた。1 M MeOH (2 5 c c / 分) をアノード側に供給し、3 0 0 0 c c / 分の空気をカソードチャンバ内に供給し、電池を上述されたテスト装置内で 6 0 に加熱した。性能を、実施例 1 で詳述されたように記録し、これは、図 4 に示されている。膜（6 ミル、I X R = 2 3 、1 5 0 0 E W ）は、ナフィオン（登録商標）N 1 1 7 膜と比較して、メタノールクロスオーバを低減するが、6 0 におけるより高い膜抵抗の結果として、劣った電力密度を提供する。
10

【図面の簡単な説明】

【0 0 4 3】

【図 1】単電池アセンブリの概略図である。

【図 2】典型的な D M F C テストステーションの概略図である。
20

【図 3】2 8 の作動温度におけるイオン交換比が 2 3 および 1 5 の膜を使用する D M F C の性能を示すグラフである。

【図 4】6 0 の作動温度におけるイオン交換比が 2 3 および 1 5 の膜を使用する D M F C の性能を示すグラフである。

【図 1】

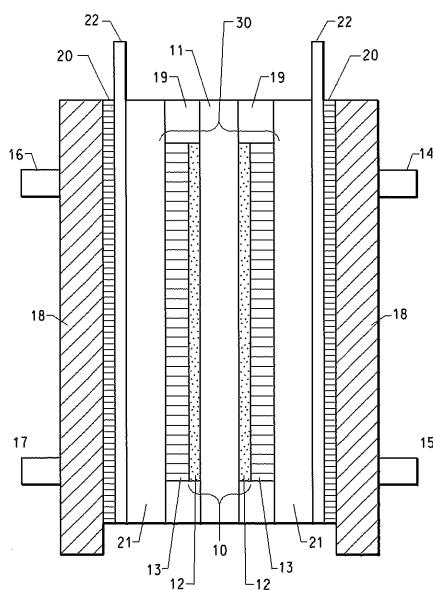


FIG. 1

【図 2】

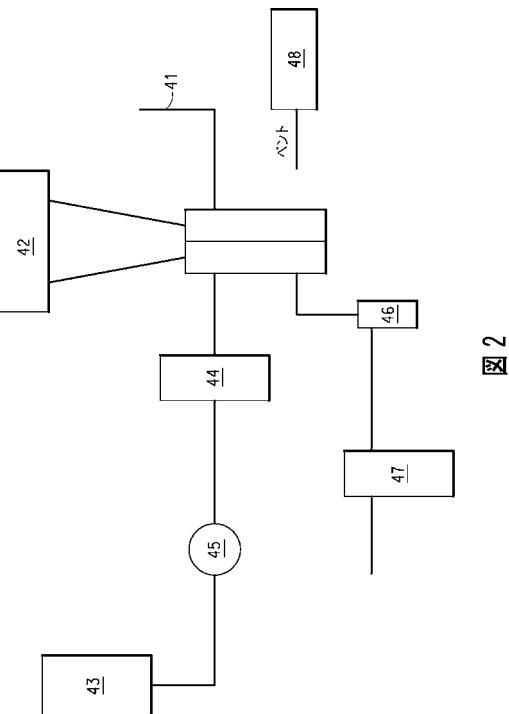
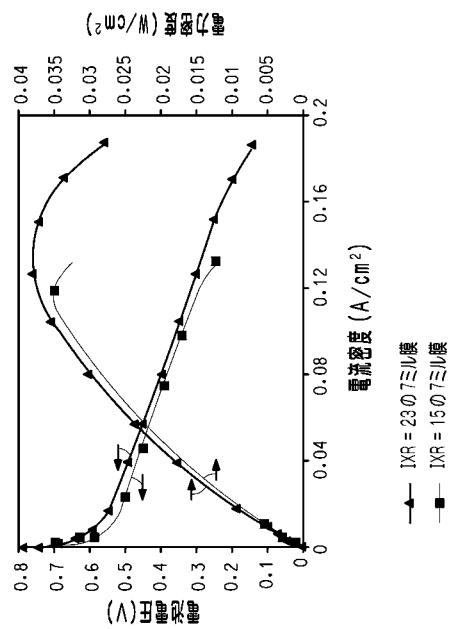


図 2

【図3】



【図4】

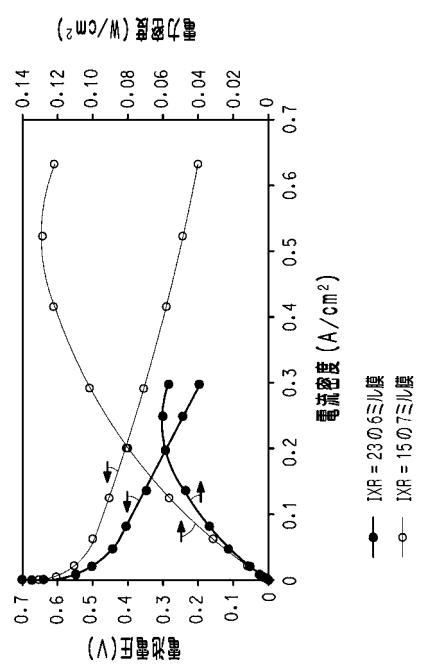


図3

図4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/29160																				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER																						
IPC(7) : H01M 8/10 US CL : 429/30, 33 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) U.S. : 429/30, 33																						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Inventor search																						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST 2.1 (US, JPO, EPO, and Derwent databases)																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
P, Y	US 6,552,093 B1 (CURTIN et al) 22 April 2003, claims	1-17																				
Y	US 6,294,612 B1 (O'Brien) 25 Sept. 2001, cols. 4-5.	1-17																				
Y	US 6,156,451 (BANERJEE et al.) 05 December 2000, cols. 4-5	1-17																				
Y	6,150,426 (CURTIN et al.) 21 November 2000, cols. 4, 5, 12 and the examples.	1-17																				
A	6,110,333 (SPETHMANN et al) 29 August 2000.	1-17																				
Y	US 5,989,741 (BLOOMFIELD et al.) 23 November 1999, cols. 3-4.	1-17																				
Y	US 5,981,097 (RAJENDRAN) 09 November 1999, claims.	1-17																				
Y	WO 98/28811 (RAJENDRAN) 02 July 1998, claims.	1-17																				
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		See patent family annex.																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table> <tr> <td>"A"</td> <td>document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>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)</td> <td>"Y"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"Q"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"Q"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family	"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																			
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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																			
"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)	"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																			
"Q"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family																			
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																					
Date of the actual completion of the international search 16 March 2004 (16.03.2004)	Date of mailing of the international search report 22 APR 2004																					
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Patrick Ryan  Telephone No. 571-272-1292																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW