

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4550948号
(P4550948)

(45) 発行日 平成22年9月22日 (2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日 (2010.7.16)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	Y
HO 1 M	8/24	(2006.01)	HO 1 M	8/24	E
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-169969	(73) 特許権者	500093384
(22) 出願日	平成9年6月26日 (1997.6.26)		デ・ノラ・フュエル・セルス・ソチエタ・
(65) 公開番号	特開平10-55805		ベル・アツィオーニ
(43) 公開日	平成10年2月24日 (1998.2.24)		De Nora Fuel Cells
審査請求日	平成16年4月6日 (2004.4.6)		S. p. A.
(31) 優先権主張番号	M196A001293		イタリア共和国20134 ミラノ、ピア
(32) 優先日	平成8年6月26日 (1996.6.26)		・ピストルフィ35
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		Via Bistolfi 35, 201
			34 Milan, Italy
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100071124
			弁理士 今井 庄亮
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠式

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度に分配された接触面を有する多孔質平坦金属電流導体と接触するガス拡散電極を備えた膜電気化学電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの端板(7)、金属又は金属合金製の双極板(1)、ガス流透過性の金属分配器(2)、金属集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体と縮合物とを排出するための溝を備えたガスケットフレーム(4)、2つのガス拡散電極(5)、及びイオン交換膜(6)を含む電気化学電池において、

前記集電装置(3)の少なくとも1つが多孔度少なくとも50%を有する網状三次元金属繊維製であり、その金属繊維の径が0.1~1mmを占め、その孔は、最終生成物が残留変形能を有しないように、2つの平坦板の間に圧力を加えた後に完全に圧潰されおり、且つ集電装置がステンレススチール、高合金スチール、ニッケル、ニッケル-クロム、導電性の酸化物類で被覆されたチタン、金を含む群において選択される導電性で、耐食性の材料製である、ことを特徴とする前記電池。

【請求項 2】

前記電池が、アノード隔室(陰極)に水素を含有する反応体を、カソード隔室(陽極)に空気を含有するオキシダントを供給する燃料電池である、請求項1記載の電池。

【請求項 3】

前記集電装置(3)の少なくとも1つが最終厚さ0.1~0.5mmを占める、請求項1記載の電池。

【請求項 4】

前記集電装置(3)の少なくとも1つが金網製である、請求項1記載の電池。

【請求項 5】

前記金網が、厚さ 0.1 ~ 0.3 mm を占め、多孔度 50 % 以上を有し、本質的に平坦である、請求項 4 記載の電池。

【請求項 6】

前記金属分配器(2)の少なくとも1つが、多孔度少なくとも50%を有する網状三次元金属繊維製であり、その金属繊維の径が0.1 ~ 1 mm を占め、電池の締付の際に圧縮された後に残留変形能及び弾性を有し、その分配器が限られた面積内に多数の接触点を備えた表面を有し、且つ分配器がステンレススチール、高合金スチール、ニッケル及びその合金、銅及びその合金を含む群において選択される、導電性で、且つ耐食性の材料製である、ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電池。

10

【請求項 7】

前記分配器(2)の少なくとも1つが、対角線 1 ~ 10 mm, 厚さ 1 ~ 5 mm の開口を有するメッシュ又は平坦化されていないエキスパンデッドシートからなる、請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】

イオン交換膜(6)が、厚さ 0.1 mm 以下を有する、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の電池。

【請求項 9】

ガス拡散電極(5)が、厚さ 0.03 mm 以下を有する、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電池。

20

【請求項 10】

ガス拡散電極(5)が、前記集電装置(3)に直接析出させた触媒塗膜製である、請求項 9 記載の電池。

【請求項 11】

電池の少なくとも1つが、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかの電池であることを特徴とする、電氣的に直列に接続された多数の電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2つの端板(7)、金属または金属合金製の双極板(1)、ガス流透過性の金属分配器(2)、金属集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体と縮合物とを排出するための溝を備えたガスケットフレーム(4)、2つのガス拡散電極(5)およびイオン交換膜(6)を含む電気化学電池または電池スタックであり、前記集電装置(3)の少なくとも1つが多孔度少なくとも50%を有する網状三次元金属繊維製であり、その金属繊維の径が0.1 ~ 1 mm を占め、その孔は、最終生成物が残留変形能を有しないように、2つの平坦板の間に圧力を加えた後に完全に圧潰されおり、且つ集電装置がステンレススチール、高合金スチール、ニッケル、ニッケル-クロム、導電性の酸化物類で被覆されたチタン、金を含む群において選択される導電性で、耐食性の材料製であることを特徴とし、そして前記電流導体が、電極面上に、孤立した山を有することなく、高度に分配され、セグメント化された接触面を提供し、凹凸のない極めて平滑な表面を有し、それと同時に、多孔質で、ガス流透過性を有する。

30

40

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、燃料(例えば、水素またはその混合物)のコンビューレント(comburent)(例えば、純粋な酸素、空気、塩素または臭素)との組み合わせによって生ずる反応力の自由エネルギーを熱エネルギーに完全に変換するのではなく、直流の形の電気エネルギーに変換する電気化学装置である。燃料は、負の極性を有するアノードに供給され、コンビューレントは、反対に、正の極性を有するカソードに供給される。大部分の通常の燃料電池、すなわち、水素および酸素またはそれらを含む混合物を供給される燃料電池の電気エネルギーの発生は、その高効率および環境汚染が低いまたは全くない(毒物放出および騒音

50

なし)点で極めて興味深い。

【0003】

燃料電池は、アノード隔室とカソード隔室とを仕切る電解質のタイプを参考にし、したがって、操作温度の範囲によって、概略的に分類することができる。この分類は、これらシステムの特定または予想される使用を正に反映する。高温、すなわち、200 以上で運転される燃料電池は、高熱レベルで許される熱 - 電供給の興味深い可能性の観点においても、特に、巨大寸法の電力プラントにおける電流源にとって代わるものである。逆に、低温(25 ~ 200)の範囲において、1つの側で水素(その前駆体の触媒的な転化により生ずる純粋または混合物としての)を、他の側で純粋な酸素、または、より良好には、空気を供給される固体ポリマー電解質燃料電池に、ますます、関心が集まっている。

10

【0004】

これらシステムは、多くの利点、例えば、始動の早さ、ピークパワー出力、広範な範囲のパワー出力における高い電氣的効率を提供する。これら理由により、固体ポリマー電解質燃料電池は、電力の自家発電、小型のDC発電機、化学および電気化学プラントよりの副生物水素の回収、電気自動制御における最も望ましい適用を見いだす。

【0005】

最も典型的な固体ポリマー電解質は、 H^+ イオンの輸送における高効率、換言すれば、高いイオン導電率を特徴とするイオン交換膜である。このタイプの電解質は、多孔質マトリックスに埋め込まれるが、2つの隔室間の瞬時圧力不均衡に対してさえ厳格な制限を課す液体電解質の使用に関する問題点を解決するために、従来の酸またはアルカリ溶液(オルトリン酸または水酸化カリウム)に対する変法として開発された。さらに、これら電解質は、腐蝕性であり、極めて高価な材料の使用を必要とする。しかし、電解質としての高分子膜は、例えば、米国特許No. 4,647,359に記載されているように、低温、酸環境下で作動する燃料電池に一般に使用されるガス拡散電極に関して問題点を有する。事実、電極と電解質との界面は、一方の側でプロセスを支持する電荷キャリアが電子であり、前述したように、他方の側で、 H^+ イオンである、電流伝達に関して不連続面である。したがって、同時に、

20

- 電子消費およびプロトン発生の半反応、または、その逆が生じ、電極が支持体に直接接触し、電子導電性を保証する、電極を活性化する触媒粒子；
- 前記半反応を達成するために必要とされるガス状の反応体を保証する疎水性の溝；
- イオン輸送体として作用する電解質；

30

に関して三重の接触点を最大とすることが最も重要である。

【0006】

この問題点に対する解決策は、米国特許No. 3,134,697に記載されているように、イオン交換膜上に電極をホットプレスすることによって試みられている。もう1つの解決策は、米国特許No. 4,876,115に記載されているように、電極を電解質と接続させる前に、触媒粒子をプロトン性導電体と密着させることを示唆するものである。

【0007】

これら2つの技術の組み合わせは、電極 - 膜アセンブリに所望される特性を付与するが、工業的用途に対して完全に満足するものではない。特に、2つの電極の固体ポリマー電解質へのホットプレスは、各電極 - 膜アセンブリが構成部分間の緊密な接触を達成するために十分な時間、典型的には、数分、熱および圧力に賦す必要があるという事実により、自動化することのできない極めて高価な処理法であり；この処理法は、市販されているかまたは文献に記載されている膜の不可逆的崩壊を避けるために、温度100 以上および相対湿度100 %で行う必要がある。さらに、高コストの構成部分は、捨てることが許されず、これは、この種の大量生産において通常生ずる。これらの生産プロセスにおいては、数個のパラメータ(時間、温度、圧力、相対湿度)は、厳密な許容範囲内で注意深く制御する必要がある。さらに、熱サイクルおよび相対湿度の変化下の高分子膜は激しい膨潤を受け、他方、電極は、膨張を経験しない。膜の膨潤に関するこの異なる挙動は、界面に危険な内部応力を生じ、これが、熱プレスした試料を損傷する。したがって、試料は、電池

40

50

に組み立てた後、厳密に制御された条件下に保つ必要があり、かくして、この方法の既存の高コストにさらにコストを上積みする。

【0008】

これら欠点は、それが固体ポリマー電解質燃料電池の工業的な利用を実質的に妨げているが、米国特許No. 5,482,792に記載されている電池で一部軽減されている。この電池は、電極 - 膜アセンブリを含み、多数の接触点上の両電極に締付圧を配分しつつ、高度に分配された電気接触面を提供する残留変形能を有する導電性のコレクタによって、異なる構成部分を整列させた後、一旦組み立て、電池それ自体の内部でホットプレスに賦される。しかし、この解決策は、なお未解決の幾つかの基本的な問題点を残しており、本発明は、それらを克服せんとするものである。特に、本システムの効率および電流密度を増大させ、それと同時に、貴重な構成部分（膜および電極）のコストを低減することによってのみ、工業的な成果を収めることができるであろうことに着眼する必要がある。

10

【0009】

これら理由により、工業的に重要な燃料電池は、それらの電気抵抗（および同一の比電力（specific power）における効率ならびに単位重量および単位体積当たりの電流密度）および単位活性面積当たりに使用するポリマーの量（かくして、単位電力当たりのポリマーのコスト）を最小とするために、既に市販されている、極めて厚さの薄い膜を装備する必要がある。さらに、実際の商業的に重要なシステムは、米国特許No. 5,482,792に記載されているものとは本質的に異なる触媒の高度に特異的な利用で電極を使用する必要がある。事実、これら電極は、機械的な保護支持体、例えば、カーボン布またはグラファイト紙を含み、これらは、追加の抵抗負荷を課し、触媒の高度利用を許さない。導入される構成部分は、コレクタが薄い膜を損傷する可能性のある危険な突出終端部分を示すので、米国特許No. 5,482,792に記載された電池内の保護支持体なしでは使用することができない。これら終端部分の目的は、不動態化することの可能な金属製の双極板との効率のよい電気接触を提供するために、特に、特許請求されている。さらに、その非活性面が本質的にグラファイトまたは導電性カーボン製である電極の使用は、電極面上の電流が大きくなり過ぎることによる抵抗負荷を避けるために、接点が可能な限り非局在化されるのみならず、また、均一に分配される必要があり、これは、かなり良好な導電性を有するが、例えば、金属製のそれに匹敵する程ではない。米国特許No. 5,482,792に記載されたコレクタは、高度に進歩した性能に要求されるような十分な均一性を提供することはできない。

20

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の欠点を解消することの可能な、少なくとも1つのガス隔室を含む膜電気化学電池、例えば、ポリマー燃料電池の新しい仕様を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための解決手段】

特に、本発明は、金属双極板によって仕切られ、電解質として機能するイオン交換膜と、そのうちの少なくとも1つがガス拡散タイプである2つの電極とを備えた1個の電気化学電池または電氣的に直列の多数の電気化学電池に係り、該電気化学電池は、2つの端板、金属又は金属合金製の双極板、ガス流透過性の金属分配器、金属集電装置、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体と縮合物とを排出するための溝を備えたガasketフレーム、2つのガス拡散電極、及びイオン交換膜を含み、前記集電装置(3)の少なくとも1つが多孔度少なくとも50%を有する網状三次元金属繊維製であり、その金属繊維の径が0.1~1mmを占め、その孔は、最終生成物が残留変形能を有しないように、2つの平坦板の間に圧力を加えた後に完全に圧潰されおり、且つ集電装置がステンレススチール、高合金スチール、ニッケル、ニッケル-クロム、導電性の酸化物類で被覆されたチタン、金を含む群において選択される導電性で、耐食性の材料製である、ことを特徴とする。ガス拡散電極で作動されるガス状の相を有する隔室において、電極面と接触する集電装置およびガス状の流れに対する金属導電性分配器は、仕切られ、かつ、識別されるものの、とはいえ、相互に接触し、電気連続性を生ずる。

40

50

【0012】

好ましい実施態様の幾つかにおいて、集電装置は、孔の初期径0.05～5mmおよび初期厚さ約2mmを有する網状金属材料製であり、商業的には、金属発泡体として知られ、図2に示され、これは、材料内に最初に存在する全ての孔を圧潰するために十分な圧力に賦される。最終製品は、本質的に、一定の厚さ0.1～0.5mmを有し、残留変形能はなく、突出部のない極めて平滑な表面を示し、多孔度約50%を有する。集電装置の最終態様は図3に示す。

【0013】

もう1つの実施態様において、集電装置は、本質的に、平滑で、かつ、厚さ0.1～0.3mmを有し、多孔度約50%を有する金網製である。いずれの場合においても、集電装置の材料は、ステンレススチール、高合金スチール、ハステロイ(Hastelloy)、ニッケル、ニッケル-クロム、導電性の酸化物類で被覆されたチタン、貴金属を含む群に属する。

10

【0014】

幾つかの実施態様において、ガス分配器は、網状金属製、すなわち、前述した金属スポンジ製であり、機械的な処理法によってはつぶれなく、かくして、残留変形能特性、および、金属双極板上に形成された酸化物層に侵入することのできる山および突出部を有する表面を示す。

【0015】

その他の実施態様において、分配器は、メッシュ、または、対角線1～10mmを有する空隙を有する平坦化されていないエキスパンデッドメタル製である。全ての場合において、分配器は、厚さ1～5mmを有し、ステンレススチール、高合金スチール、ニッケルおよびその合金、銅およびその合金を含む群において選択される材料製である。

20

【0016】

さらなる実施態様において、分配器は、双極板上への十分な接触圧を保証し、それと同時に、ガスを供給し、生成した水および縮合物を排出するための溝を形成するメッシュまたは平坦でないタイプのエキスパンデッドシート製であってもよい。

【0017】

さて、写真および図面を参考としつつ、本発明を説明するが、同一の参照符号は、同一の素子を特定するために使用した。

図1は、本発明の電気化学電池の概略図である。

30

図2は、金属スポンジとして特定され、圧潰されていない、ガス分配器として使用される網状材料の拡大写真である。

図3は、集電装置として使用した孔の完全な圧潰の際の同材料の拡大写真である。

図4は、本発明の燃料電池スタックの概略図である。

【0018】

図1を参照すると、本発明の電池は、2つの双極板(1)、1対の分配器(2)、1対の集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケットフレーム(4)、1対のガス拡散電極(5)、イオン交換膜(6)を含む。

【0019】

これとは別に、電池は、2つの双極板(1)、唯一の集電装置(3)に結合した唯一の分配器(2)、および、ガス拡散電極(5)を含み、全てが、第1の実施態様についてのように、膜(6)の同一側に組み立てられ；さらに、図に示さなかったが、1対のガスケット(4)、および、膜(6)の他の側に、いずれかの構成の電解半電池を含んでもよい。

40

【0020】

図2は、いわゆる金属発泡体、すなわち、金属網状材料製であり、その孔が閉鎖または開放ジオメトリーを有し、その表面に、鋭い山が統計学的に均一に分布して突出し、それが、典型的には、電池の締付後に典型的に作用する圧力5～25kg/cm²下、典型的には、不動態化可能な金属、例えば、アルミニウム、チタンおよびそれらの合金またはステンレススチール製の双極板(1)上に形成される酸化物表面層を破壊することのできるガス分配

50

器の詳細を示す。網状材料は、双極板の可能な凹凸に従うために十分な変形能と弾性とを有し、双極板との無視可能な電気接触抵抗、発生した熱を分散させるための十分な熱伝導性、反応体の縦流(longitudinal flow)に対する低い抵抗降下およびカソード半反応によって生ずる水を容易に放出するための良好な水圧透過性を有する。

【0021】

図3の写真是、図2と同様の構造を有する集電装置の詳細を示すが、2つの完全に平坦なシート間にプレスされた集電装置の平面に垂直圧を加えることからなる機械加工に賦され、かくして、三次元構造物を製造し、圧潰し、一定厚さを有する多孔質シートが得られる。かくして得られる集電装置の厚さは、機械加工の間に作用する圧力に大きく依存することではなく、材料を形成する繊維の幾何学的な特性にのみ依存する。

10

【0022】

かくして得られる集電装置は、反応体流を許す優れた残留多孔度、正しく1点上ではなく、限られたセグメントに沿って、電気接点の分布を許す本質的に平坦な面を有する。総表面積は、図2の圧潰しない材料で得られるそれよりも少なくとも一桁大きい。したがって、通常の締付荷重を加えることによって、電極の種々の点に作用する圧力は、それを穿孔するのに十分ではなく、膜が非常に薄い場合でさえ、また、電極が支持布、フェルトまたはグラファイトもしくはカーボン紙によって保護されておらず、非常に薄い付着層からなるか、または、膜が触媒粒子で直接金属化(活性化)される時も、膜を損傷する。三次元網状構造物に先に配置された一定数の層を圧潰することによって最終製品を得ると、最終多孔度が非常に狭く、分配器(2)の鋭い山による侵入が回避される。膜の結合性を保護する以外に、その製品は、たまたま分配器(2)を集電装置として使用することに関して、電界が電極平面上で従う必要のある通路をそれが最小とするので、電極側上の電気接触を著しく改良し、その接触は、点により、セグメントによらない、すなわち、エキスパンデッドメッシュまたはシートであり、その空隙率は、むしろ制限される。

20

【0023】

別の実施態様において、集電装置は、非常に薄いゲージであってもよく、好ましくは、圧延によって平坦化されているのがよく、空隙率は、ユニットに近く、いずれの場合にも、メッシュで達成されるよりもはるかに高い。ゲージは、また、電極表面の可能な凹凸に適合する可能性を有する。

【0024】

図4は、燃料電池のスタック配列を示し；端板(7)は、外部電力回路に接続され、その回路は、スタックによって発生した電流を取り出す。

30

【0025】

【実施例】

幾つかの実施例を用いて、本発明をさらに例示するが、これら実施例は、本発明をそれらに限定することを意図するものではない。

【0026】

実施例 1

電氣的に直列に接続した6個の燃料電池を図4に示したスキームに従い組み立てた。1対の双極板(図4における参照符号1)、1対のガス分配器(2)、1対の集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケット(4)、1対のガス拡散電極(5)、イオン交換膜(6)および2つの端板(7)を含む各電池を、発生した電流を取り出すために、外部回路に接続した。

40

【0027】

試験の間一定に保たれるおおよその操作条件は、以下の通りである：

電極、ガス分配器および集電装置の寸法：20 cm × 20 cm

膜：Du Pont de Nemours, USAより供給されている、厚さ約0.06 mmを有するNafion^R 112

電極：

- Solution Technology, USAより商品名Nafion Solution 5の下に市販されている、膜と

50

同一のポリマーよりなる水 - アルコール懸濁液

- 白金担持炭素を基体とする電気触媒粉末

- Du Pont de Nemours, USAより市販されているTeflon 30 N^Rの水性懸濁液

を含有するインキより得られる薄膜

かくして得られたペイント（インキ）は、白金荷重 2 g/m²を得るまで膜の 2 つの側に直接はけ塗りした。

膜の活性面積：2 0 cm × 2 0 cm

内部寸法 2 0 cm × 2 0 cm および外部寸法 2 5 cm × 2 5 cm、厚さ 1 . 6 mm を有し、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝備えたフレームの形のガスケット。構成材料：Du Pont de Nemours, USAより市販されているHytrel^R

外部寸法 3 0 cm × 3 0 cm と、厚さ 5 mm の市販のシートを造形することによって得られる強制空気で冷却するためのフィンとを有するAnticorodal 100 TA 16(イタリア共和国標準)アルミニウム合金製の双極板

アノード隔室（負）に、絶対圧 3 5 0 0 0 0 Pa、外部容器中 8 0 で予備湿潤した、反応の化学量論量の 1 . 5 倍の流速を有する純粋な水素を供給すること

カソード隔室（正）に、絶対圧 4 0 0 0 0 0 Pa、外部容器中 8 0 で予備湿潤した、精製合成空気を供給すること

平均電池温度：7 0

合計電流密度：8 0 0 0 アンペア/m²活性面積

合計運転時間：4 0 0 時間

【 0 0 2 8 】

各電池は、以下の別個の構成部分を備えていた：

A . 平均孔径約 0 . 2 mm および厚さ 1 . 3 mm を有する 5 0 - 5 0 クロム - ニッケル合金製の図 2 に示した網状三次元材料製のガス分配器。このタイプの材料は、金属発泡体の商品名の下に、種々の供給元より市販されており、入手可能である。

B . 合計厚さ 1 . 3 mm を有する平坦化されていない AISI 304 ステンレススチールシート製のガス分配器

C . 2 つの平坦な板の間に圧力を加えることによって先に圧潰し、孔の平均径約 0 . 1 mm を有する多孔質シート厚さ 0 . 3 mm を得た、A のガス分配器と同一材料製の集電装置

D . 径 0 . 1 5 mm、合計厚さ約 0 . 3 mm を有するワイヤーより得られる AISI 316-L ステンレススチール製の薄いゲージからなる集電装置

E . 合計厚さ 0 . 3 mm を有する平坦化されていない AISI 304 ステンレススチールエキスパンデッドシートからなる集電装置

F . 径 0 . 1 5 mm を有するワイヤーを編成することによって得られる、合計厚さ 0 . 3 mm を有する平坦な AISI 304 ステンレススチールメッシュからなる集電装置

単一の電池についての平均電池電圧は、ミリボルトで表し、表 1 に報告する。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

10

20

30

表1

分配器	A	B
集電装置		
C	736	736
D	730	729
E	654	654
F	650	652

10

【0030】

実施例 2

各々が、1対の双極板(図4における参照符号1)、1対のガス分配器(2)、1対の集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケット(4)、1対のガス拡散電極(5)、イオン交換膜(6)を含む6個の燃料電池を電気的に直列に接続した。1対の双極板(1)、網状集電装置(3)(金属発泡体)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケット(4)、1対のガス拡散電極(5)、イオン交換膜(6)を含むもう1つの燃料電池を第1の6個の電池に電気的に直列に接続した。全ての電池を図4の組み立てスキームに従いスタックに組み立て、両端に2つの端板(7)を配し、発生した電流を取り出す外部回路に接続した。

20

【0031】

試験の間一定に保たれるおおよその操作条件は、以下の通りである：

電極、ガス分配器および集電装置の寸法：20 cm × 20 cm

膜：Du Pont de Nemours, USAより供給されている、厚さ約0.15 mmを有するNafion^R 115

電極：E-TEK, USAにより商標ELATTMの下に供給されている、厚さ0.5 mmおよび白金荷重10 g/m²を有する、膜と接触する側を活性炭に担持された電気触媒粒子を含有するフィルムで被覆された可撓性のカーボン布。活性化された表面は、続いて、Solution Technology, USAにより商品名“Nafion Solution 5”の下に市販されているポリマーを含有する懸濁液を噴霧することによって、膜のそれと類似のポリマーで被覆した。電極は、スタックを組み立てる前に、膜に加熱プレスしなかった。

30

膜の活性面積：20 cm × 20 cm

内部寸法20 cm × 20 cmおよび外部寸法25 cm × 25 cm、厚さ1.6 mmを有し、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えたフレームの形のガスケット。構成材料：Du Pont de Nemours, USAより市販されているHytrel^R

外部寸法30 cm × 30 cmと、厚さ5 mmの市販のシートを造形することによって得られる強制空気で冷却するためのフィンとを有するAnticorodal 100 TA 16(イタリア共和国標準)アルミニウム合金製の双極板

40

アノード隔室(負)に、絶対圧35000 Pa、外部容器中80 で予備湿潤した、反応の化学量論量より1.5倍速い流速で純粋な水素を供給すること

カソード隔室(正)に、絶対圧40000 Pa、外部容器中80 で予備湿潤した、精製合成空気を供給すること

平均電池温度：70

合計電流密度：8000 アンペア/m²活性面積

合計運転時間：400時間

【0032】

50

第1の6個の電池は、以下の別個の構成部分を備えていた：

A．平均孔径約0.2mmおよび厚さ1.3mmを有する50-50クロム-ニッケル合金製の図2に示した網状三次元材料製のガス分配器。このタイプの材料は、金属発泡体の商品名の下に種々の供給元より市販されており、入手可能である。

B．合計厚さ1.3mmを有する平坦化されていないAISI 304ステンレススチールシート製のガス分配器

C．2つの平坦な板の間に圧力を加えることによって先に圧潰し、孔の平均径約0.1mmを有する多孔質シート厚さ0.3mmを得た、Aのガス分配器と同一材料製の集電装置

D．径0.15mm、合計厚さ約0.3mmを有するワイヤーより得られるAISI 316-Lステンレススチール製の薄いゲージからなる集電装置

E．合計厚さ0.3mmを有する平坦化されていないAISI 304ステンレススチールエキスパンデッドシートからなる集電装置

F．径0.15mmを有するワイヤーを編成することによって得られる、合計厚さ0.3mmを有する平坦なAISI 304ステンレススチールメッシュからなる集電装置第7番目の電池は、Aと類似であるが厚さ1.6mmを有するGを備えており、ガス分配器として機能し、それと同時に、集電装置として、電極に直接接触する。

単一の電池についての平均電池電圧は、ミリボルトで表し、表2に報告する。

【0033】

【表2】

表2

分配器	A	B	G
集電装置			
C	632	630	
D	625	622	
E	587	585	
F	580	577	
			586

【0034】

実施例 3

各々が、1対の双極板（図4の符号1）、平均孔径約0.2mmおよび厚さ1.3mmを有する50-50ニッケル-クロム合金製の図2の網状三次元材料からなる1対のガス分配器（2）、平均孔径約0.1mmを有する厚さ0.3mmの多孔質シートを得るために、2つの平坦な板間に圧力を加えることによって先に圧潰した図3における同一の材料製の1対の集電装置（3）、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケット（4）、1対のガス拡散電極（5）、イオン交換膜（6）を含む3個の燃料電池（Xタイプと定義する）を電氣的に直列に接続した。

【0035】

1対の双極板（1）、平均孔径約0.2mmおよび厚さ1.6mmを有する50-50クロム-ニッケル合金製の図2の網状三次元材料からなる図2の素子、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスケット（4）、1対のガス拡散電極（5）、イオン交換膜（6）を含む3個の追加の燃料電池（Yタイプと定義する）を第1の3個の電池に直列に接続した。

【0036】

6個の燃料電池は、図4の組み立てスキームに従いスタックに組み立て、2つの端板（7

)を両端に配し、電流を取り出すための外部回路に接続した。

【0037】

以下のパラメータを一定に保った：

電極、ガス分配器および集電装置の寸法：20 cm × 20 cm

膜：Du Pont de Nemours, USAより供給されている、厚さ約0.06 mmを有するNafion^R 112

電極：

- Solution Technology, USAより商品名Nafion Solution 5の下に市販されている、膜と同一のポリマーよりなる水-アルコール懸濁液

- 白金担持炭素を基体とする電気触媒粉末

- Du Pont de Nemours, USAより市販されているTeflon 30 N^Rの水性懸濁液を含有するインキより得られる薄膜

かくして得られたインキは、白金荷重2 g/m²を得るまで膜の2つの側に直接はけ塗りした膜の活性面積：20 cm × 20 cm

内部寸法20 cm × 20 cmおよび外部寸法25 cm × 25 cm、厚さ1.6 mmを有し、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えたフレームの形のガスケット。構成材料：Du Pont de Nemours, USAより市販されているHytrel^R

外部寸法30 cm × 30 cmと、厚さ5 mmの市販のシートを造形することによって得られる強制空気で冷却するためのフィンとを有するAnticorodal 100 TA 16(イタリア共和国標準)アルミニウム合金製の双極板

【0038】

スタックを始動させる前に、アノード隔室を窒素で相対圧力5000 Paに加圧して漏れ試験を行った；目視可能なガス泡立ちがカソード隔室の出口のウォーターヘッド(water head)で観測され、2つの隔室間の物理的仕切りとして機能する素子である少なくとも1つの膜(6)の破壊を示唆した。

【0039】

燃料電池スタックを分解し、膜が仕切りとして機能する、水圧緊密システムの内部の水平位置で水に浸漬し、膜の底部を窒素で加圧することによって、各々の膜を漏れ試験に賦した。

【0040】

その結果は、以下の通りである：

- Xタイプの電池に収容された3つの膜を介する漏れは観測されず、
- 実質的な漏れは、Yタイプの電池に先に組み立てられた3つの膜において生じ、全面にわたって小さなピンホール形の損傷を有する。

【0041】

上記実施例は、高効率である場合には、電極よりの電流の取り出しと、膜電気化学電池のガス隔室内部への反応体の分配との2つの機能の間の分離が絶対に必要であり、かくして、極めて薄い電極および膜が使用されるべきであることを示す。上記集電装置(実施例1において、C、D、E、Fとして特定した)は、ガス分配器(AおよびBとして特定した)と組み合わせた場合、膜を孔より保護するのに最適である。

【0042】

しかし、抵抗率に関しては、CおよびDとして特定した集電装置が、抵抗率負荷(resistivity penalties)によってマイナスの影響を受ける非金属材料製である電極面上の平均的により短い電流系統路を特徴とする電気接点のより良好な分布により、EおよびFに勝り著しい利点を提供する。

【0043】

これは、また、集電装置CおよびDを従来の膜および電極を有する実施例2に示したような集電装置および分配器の両方として機能する図2の素子と比較する場合に当てはまる。

【0044】

表面全体に均一、かつ、統計学的分布を有する鋭い山との接触は、なお、アルミニウム双

10

20

30

40

50

極板上のガス分配器によって提供され、実質的により低い抵抗率を有するこれら負荷によっては影響を受けず、その上に、その表面に自然に形成された不動態酸化物層を局部的に破壊するのに十分な圧力を加えることがさらに必要である。

【 0 0 4 5 】

実施例 4

電氣的に直列に接続した4個の燃料電池を図4に示したスキームに従いスタックに組み立てた。1対の双極板(図4における参照符号1)、1対のガス分配器(2)、1対の集電装置(3)、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えた1対のガスカート(4)、1対のガス拡散電極(5)、イオン交換膜(6)および2つの端板(7)を含む各電池を発生した電流を取り出すための外部回路に接続した。

10

【 0 0 4 6 】

試験の間一定に保たれるおおよその操作条件は、以下の通りである：

電極、ガス分配器および集電装置の寸法：20 cm × 20 cm

膜：Du Pont de Nemours, USAより供給されている、厚さ約0.06 mmを有するNafion^R 112

集電装置：図3に示したような圧潰したニッケル-クロム発泡体

膜の活性面積：20 cm × 20 cm

内部寸法20 cm × 20 cmおよび外部寸法25 cm × 25 cm、厚さ1.6 mmを有し、ガス状の反応体を供給し、過剰の反応体および縮合物を排出するための溝を備えたフレームの形のガスカート。構成材料：Du Pont de Nemours, USAより市販されているHytrel^R

20

外部寸法30 cm × 30 cmと、厚さ5 mmの市販のシートを造形することによって得られる強制空気で冷却するためのフィンとを有するAnticorodal 100 TA 16(イタリア共和国標準)アルミニウム合金製の双極板

アノード隔室(負)に、絶対圧35000 Pa、外部容器中80 で予備湿潤した、反応の化学量論量の1.5倍の流速を有する純粋な水素を供給すること

カソード隔室(正)に、絶対圧40000 Pa、外部容器中80 で予備湿潤した、精製合成空気を供給すること

平均電池温度：70

合計電流密度：8000 アンペア/m² 活性面積

合計運転時間：900 時間

30

【 0 0 4 7 】

各電池は、以下の別個の構成部分を備えていた：

A. 平均孔径約0.2 mmおよび厚さ1.3 mmを有する50クロム-50ニッケル合金製の図2に示した網状三次元材料からなるガス分配器。このタイプの材料は、金属発泡体の商品名の下に種々の供給元より市販されており、入手可能である。

B. 合計厚さ1.3 mmを有する平坦化されていないAISI 304ステンレススチールシート製のガス分配器

H. - Solution Technology, USAより商品名Nafion Solution 5の下に市販されている膜と同一のポリマーよりなる水-アルコール懸濁液

- 白金担持炭素を基体とする電気触媒粉末

40

- Du Pont de Nemours, USAより市販されているTeflon 30 N^Rの水性懸濁液

を含有するインキより得られる薄膜の形の電極

かくして得られたインキは、超音波によって一部凝固させ、白金荷重2 g/m²を得るまでアノードおよびカソードの集電装置の1つの側にへらによって適用した。

J. E - T E K, U S Aにより商標E L A TTMの下に供給されている、厚さ0.5 mmおよび白金荷重10 g/m²を有する、膜と接触する側を活性炭に担持された電気触媒粒子を含有するフィルムによって被覆された可撓性のカーボン布より得られる電極。活性化された表面は、続いて、Solution Technology, USAにより商品名“Nafion Solution 5”の下に市販されているポリマーを含有する懸濁液を噴霧することによって、膜のそれと類似のポリマーで被覆した。

50

単一の電池についての平均電池電圧は、ミリボルトで表し、表 3 に報告する。

【 0 0 4 8 】

【表 3】

表 3

<u>分配器</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
電極		
H	736	736
J	733	731

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電気化学電池の概略図である。

【図 2】金属スポンジとして特定され、圧潰されていない、ガス分配器として使用される網状材料の拡大写真である。

【図 3】集電装置として使用した三次元セルの完全な圧潰の際の同材料の拡大写真である。

【図 4】本発明の燃料電池スタックの概略図である。

20

【符号の説明】

- 1 双極板
- 2 ガス分配器
- 3 集電装置
- 4 ガスケットフレーム
- 5 ガス拡散電極
- 6 イオン交換膜
- 7 端板

フロントページの続き

- (74)代理人 100075236
弁理士 栗田 忠彦
- (74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100092015
弁理士 桜井 周矩
- (72)発明者 エンリコ・ラムンニー
イタリア共和国ミラノ 20097, サド・ドナト・ミラネス, ピア・ジャンノッジー 40
- (72)発明者 ジャンピエロ・フレバ
イタリア共和国ミラノ 20134, ピア・ファラッド・ヴィラ 6
- (72)発明者 マシーモ・ブラムピラ
イタリア共和国ミラノ 20060, ピュセロ, ピア・ピアブ 8

審査官 小川 進

- (56)参考文献 特開平06-349508(JP, A)
特開昭61-052383(JP, A)
特表平07-509756(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02
H01M 8/10
H01M 8/24