

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4522502号
(P4522502)

(45) 発行日 平成22年8月11日 (2010. 8. 11)

(24) 登録日 平成22年6月4日 (2010. 6. 4)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 4/86	(2006. 01)	HO 1 M 4/86	B
HO 1 M 4/96	(2006. 01)	HO 1 M 4/96	B
HO 1 M 8/02	(2006. 01)	HO 1 M 8/02	E

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-106197	(73) 特許権者	504416611
(22) 出願日	平成10年4月16日 (1998. 4. 16)		バスフ・ヒュエル・セル・ゲーエムベーハ
(65) 公開番号	特開平10-302804		ー
(43) 公開日	平成10年11月13日 (1998. 11. 13)		ドイツ国 6 5 9 2 6 フランクフルト
審査請求日	平成16年12月20日 (2004. 12. 20)		アン マイン
(31) 優先権主張番号	M197A000907	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成9年4月18日 (1997. 4. 18)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
前置審査		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー膜燃料電池のためのガス拡散電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性多孔質平面基体、アノード及びカソードを含む固体ポリマー電解質燃料電池において、

i) そのアノードがプレレイヤーと触媒層で構成され、
そのプレレイヤーがポリテトラフルオロエチレンに混合されたショーイニガンアセチレン
ブラックカーボンによって前記基材上に形成され、そのポリテトラフルオロエチレンの濃度がプレレイヤーの15～25重量%であり、
その触媒層がポリテトラフルオロエチレンに混合されたバルカンXC-72炭素と触媒によってプレレイヤー上に形成され、その触媒がバルカンXC-72炭素上に分散されている純粋な白金又はその合金でつくられており、その触媒の濃度が触媒層の30～40重量%であり、そのポリテトラフルオロエチレンの濃度が触媒層の10～20重量%であり、
且つ

ii) そのカソードがプレレイヤーと触媒層で構成され、
そのプレレイヤーがポリテトラフルオロエチレンに混合されたショーイニガンアセチレン
ブラックカーボンによって前記基材上に形成され、そのポリテトラフルオロエチレンの濃度がプレレイヤーの50～65重量%であり、
その触媒層がポリテトラフルオロエチレンに混合されたバルカンXC-72炭素と触媒によってプレレイヤー上に形成され、その触媒がバルカンXC-72炭素上に分散されている純粋な白金又はその合金でつくられており、その触媒の濃度が触媒層の30～40重量

10

20

%であり、そのポリテトラフルオロエチレンの濃度が触媒層の10～20重量%である、ことを特徴とする前記電池。

【請求項2】

導電性基体が炭素布でつくられていることを特徴とする、請求項1記載の電池。

【請求項3】

導電性基体が金属材料でつくられていることを特徴とする、請求項1記載の電池。

【請求項4】

金属材料が平らにした金属フォームであることを特徴とする、請求項3記載の電池。

【請求項5】

アノードが300℃で追加熱処理されていることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリマー膜燃料電池のためのガス拡散電極に関する。

【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）とコンバレント（comburent）（例えば、純粋酸素、空気、塩素または臭素）との組み合わせによって放出される反応エネルギーが、熱エネルギーに完全に変換されるのではなく、直流として電気エネルギーに変換されるシステムである。そのような装置では、燃料は負の極性を得るアノードへ供給し、コンバレントは逆に正になるカソードへ供給する。燃料電池、例えば、水素および酸素またはこれらの混合物を供給するこれらの電池の最も一般的なシステムにおける電気エネルギーの発生は、利用燃料効率が高く、そして環境への影響が非常に少ない、ほとんど無視できる程度である、存在しない（有害な放出および騒音がない）という点で非常に関心がもたれている。

20

【0003】

燃料電池のおおまかな分類は、アノードおよびカソード区分室を分けるのに用いられる電解質の種類、従って、それらが操作される温度範囲に一般に基づく。この種の分類は、上記種類の燃料電池の使用目的によって直接影響を受ける。

30

【0004】

特に、高温、すなわち200℃を越える温度で働く燃料電池は、高熱レベルによって確保される興味のあるコジェネレーションの可能性のためにも、今や、大規模プラントの代替電気エネルギー源となっている。これに対して、低温電池（25～200℃）の分野では、高い関心は、負または正の区分室に水素（純粋なまたはその先駆体の触媒変換によって生成される混合物）を、および純粋酸素、好ましくは空気を、各々供給する固体ポリマー電解質燃料電池に集まっている。

【0005】

これらのシステムによる様々な利点の中で、特に注目を引くのは、極めて速い始動、ほぼ瞬時に必要とされる出力を変化させる能力、供給エネルギーの非常に広い分野における高い電気効率である。これら全ての理由から、固体ポリマー電解質燃料電池の非常に好都合な応用分野は、小容量の家庭用電気エネルギーの供給、連続性の少ない電力ユニット、化学および電気化学プラントにおいて副生成物として形成される水素からの高い効率でのエネルギー再変換、送電である。

40

【0006】

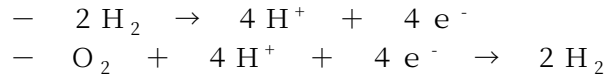
固体ポリマー電解質の一般的な態様は、高いイオン伝導性を特徴とするイオン交換膜からなる。この種の電解質は、多孔質マトリックスに一般に含まれているが2つの区分室の間の圧力が瞬間的にアンバランスになるため厳しい制限のある液体電解質の利用に関連した問題を解決するために、より伝統的な酸性もしくはアルカリ性溶液（例えば、オルトリン酸または水酸化カリウム）に代わるものとして開発された。さらに、上記電解質は非常に

50

腐食性であり、極めて高価な構成材料を必要とする。

【0007】

ポリマーイオン交換膜燃料電池の分野において初めに直面する主な欠点は、電流が正電荷キャリアー（ H^+ イオン）によって運ばれる膜領域と、電子の流れによって導電性が保証される2つの電極表面との間を、完全に電氣的に接続することが困難であったことである。2つのキャリアーの間の電荷の通行は、アノードおよびカソード反応によって電極を活性化する触媒粒子上で生じる。燃料として水素を含有する混合物が供給されるアノードと、酸素を含有する混合物が供給されるカソードとを有する電池の一般的な場合、反応は各々次の通りである：



10

【0008】

非常に効果的な装置を得るには、触媒粒子と膜との接触点に、ガス状反応体が容易に到達しなければならない。このため、電極は、カソード反応によって生成される水を局部的に隔離してガスが自由に接近する状態にしておくことを可能にする疎水性剤（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、P. T. F. E.）を含有している。膜と触媒との接触、並びに反応体の接近が保証される地点が、有効反応部位である。

【0009】

これらの接触点を最大限に増加させる従来技術に見られる第1の解決法は、膜の両側で大量の触媒（一般に、各側の膜 $1 m^2$ 当たり $40 \sim 50 g$ ）を使用するものである。工業的用途に十分に有効であることを保証しうる唯一の触媒は、白金黒である。しかしながら、この物質のコストは、この技術の工業的発展を完全に妨げた。比較のために、電解質としてマトリックスに埋め込んだリン酸を用いる最も近い燃料電池技術では $1/10$ の白金添加量を用いる。リン酸燃料電池で最も一般的に用いられる電極は、薄い導電性炭素布から作られた基体に施した、活性炭素粒子に担持させた白金よりなる触媒によって活性化される。E L A T の登録商標で E - T E K、米国によって商品化されたこれらの電極は、米国特許第4, 647, 359号に記載されている。E L A T（登録商標）電極は、特にリン酸燃料電池用となっている。実際に、基体として作用する炭素布は、すでに述べたように、電解質を多孔質支持マトリックス内部に物理的に閉じ込めるために、一方の側では触媒と疎水性剤との混合物で、そして他方の側では疎水性剤とも混合した導電性炭素で活性化される。米国特許第4, 647, 359号に記載の電極はポリマーイオン交換膜燃料電池で用いるには全く適していない疎水性結合剤を分散させるものである。まず第1に、この形態は、疎水性面が膜に面している活性面と反対側の位置あるものである。これは、上記のように、液体電解質を多孔質マトリックス内部に閉じ込めるためであるが、さらなる抵抗上の不利を要することなく導入しているので、固体電解質の場合には完全に役に立たない。さらに大量生産では、自動加工工程を余計複雑にするので、両面を活性化するのは不利である。米国特許第4, 647, 359号に記載の方法にはまた、電極の活性面が、触媒と疎水性結合剤との均質混合物を含んでいることが記されている。これは、基体の粗さ内の触媒の著しい量の損失を伴う。

20

30

【0010】

米国特許第4, 876, 115号には、やはり膜燃料電池におけるE L A T（登録商標）の使用が記載されている。この発明は、電極の活性面をプロトン性導電性液体で含浸して、電極のさらに外側の面を越える膜相に実際に広がる三次元反応帯域を作り出し、これによって白金の利用を増加させることよりなる。米国特許第3, 134, 697号に記載のような、電極を膜上に加熱プレスすることよりなるその後の段階は、従来技術の白金含有率の高い電極と同じ電気化学的性質を有する膜-電極アセンブリーを得ることを可能にする。膜燃料電池の電極の最高の性能に必要な一般的な貴金属配合量は、活性表面 $1 m^2$ 当たり $5 g$ に減少する。この発明のおかげで、E L A T（登録商標）電極はこの分野での応用がすぐに見いだされたが、これは本来の目的ではなかった。

40

【0011】

50

原則として膜－電極アセンブリーに望ましい電気化学的特性をもたらすこれらの2つの技術の組み合わせは、しかしながら、工業的な観点からは完全に満足のものではない。特に、固体電解質上の2つの電極の加熱プレスは、そのオートメーションに関連する問題のため非常に経費のかかる方法である。実際、各膜－電極アセンブリーは、成分を緊密に接触させるのに十分な時間、加熱および加圧させなければならない。この時間は通常は数分の範囲である。さらに、温度は必ず100℃を越える温度で、相対湿度は100%近い湿度でなければならない、さもなければ、現在市販のまたは文献に記載のどのような燃料電池における使用にも適した膜は不可逆的に劣化してしまう。必要成分が高コストであると、いくつかのパラメーター（時間、温度、圧力、相対湿度）を非常に厳密な許容限度に保たなければならない大量生産において避けられない欠陥アセンブリーの廃棄を受け入れることができなくなる。さらに、膜は熱サイクルおよび相対湿度変化の下で著しく伸長する。逆に、電極は実質的に寸法が安定している。このため、接触面で危険な応力が生じて加熱加圧アセンブリーを損なう可能性があり、これは電池に取り付ける前に厳密な制御条件下で維持しなければならない、従ってさらに加工費が加わることになる。

10

【0012】

固体ポリマー電解質燃料電池の工業的な成功を実質的に妨げるこれらの欠点は、米国特許第5,482,792号に記載のアセンブリーによって解消された。この特許には、残留変形性を示す集電装置の使用のおかげで、単一部品を積み重ねた後に、膜－電極アセンブリーの加熱プレスがその場で行われている。この集電装置は、接触点を均一に分布させ、同時に、電池のクランピングによる圧力を両電極に精密なポイントパターンで均一に分布させる。

20

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、薄くて多孔質の導電性基体を含みかつ液体電解質電池用に考案された従来の電極を、特性を変えて固体ポリマー電解質電池に完全に適したものにすることによって改良することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

特に、本発明は、表面積の小さな導電性炭素および第1の疎水性剤を含むプレレイヤーを有する薄くて多孔質の導電性基体の一方の側のみを活性化すること、その後、第2の疎水性剤に混合された表面積の大きな導電性炭素に担持された白金を含む触媒層を重ねること、および触媒の利用を最適なものにするために、施した層の疎水性度を調整することよりなる。

30

【0015】

ポリマー燃料電池用の電極の電気化学的特性を最適なものにするためには、次の目標を達成すべきである：

- ・ 触媒とプロトン伝導体との活性接触領域の最大限の増加、すなわち、膜との接触とガス状反応体による効果的な供給とが同時に行われる触媒粒子の数の最大限の増加；
- ・ 過剰の水が触媒粒子に加わって反応体の接近を妨げることなく、確実に完全な導電性とするために、電解質を完全に水和する膜－電極アセンブリーに対する最良な水のバランス。

40

【0016】

アノードでは同様な結果が得られないが、カソードの内側と外側との間に少量の疎水性結合剤を分布させると極めて有利であることが意外にも分かった。従って、異なる処理をカソードおよびアノードに施し、各々に対して、最良の配合を工夫した。いずれの場合においても、疎水性結合剤に混合した表面積の小さな導電性炭素のプレレイヤーをまず基体へ施した。プレレイヤーは、必要な疎水特性を電極に与えること、および極めて平らな表面を得るために基体の粗い所を実質的にふさぐことをねらっている。次に、第2の疎水性剤に混合した表面積の大きな炭素に担持した白金ベース触媒を含む触媒層を上記のようにして得られた基体に施した。触媒の白金／炭素比は、白金表面が最も広くさらされるよう

50

に調節した。事実、白金を過度に分散させた触媒では、その量の貴金属を施すと、粘稠な触媒層が得られ、多量の白金があまりにも深い層に隠れてしまう恐れをもたらすことになり、そのため、膜との接近は得られなくなる。これに対して、白金の濃度が高すぎる触媒は、比表面積が小さすぎる（すなわち、施した金属の重量に対して）。

【0017】

不純な水素が供給される燃料電池に用いる場合、白金は毒作用のためにしばしば失活する。これらの場合、燃料電池アノードを白金合金のような白金含有触媒で活性化することによって有意な利点が得られる。例えば、重量換算での白金／炭素比に対する変更は、2成分白金－ルテニウム合金にも及ぶ。

【0018】

10

以下の例から次のことが分かる：

- ・ 純粋な白金またはその合金のいずれの場合も、炭素上への最適な貴金属の分散は30～40重量％である。
- ・ 負極プレレイヤーの最適なP. T. F. E. 濃度は50～60重量％である。
- ・ 正極プレレイヤーの最適なP. T. F. E. 濃度は15～20重量％である。
- ・ 正極および負極触媒層の最適なP. T. F. E. 濃度は10～20重量％である。

【0019】

【実施例】

燃料電池用電極のいくつかのサンプルを次の手順に従って製造した：

- － 炭素25 g/m²の特定の配合量が得られるまで、プレレイヤー成分の水性分散液を基体表面に施し、そして周囲温度で乾燥し；
- － その後、貴金属6 g/m²の特定の配合量が得られるまで、触媒層成分の水性分散液をプレレイヤーに施し、そして周囲温度で乾燥し；
- － このように活性化された基体を30分間、350℃で熱処理し；
- － Nafionの登録商標でデュポン デ ネモアス社から商品化されている過弗素化スルホン化ポリマーの5%ヒドロアルコール系懸濁液を、活性化基体へハケ塗りし、その後周囲温度で乾燥した。最終配合量は10 g/m²であった。

20

【0020】

基体は、厚さが0.35 mmの導電性炭素布（TCとして表1に示す）、または完全に平らにした“金属フォーム”として商業的に知られた網状ニッケル材料（SMとして表1に示す）であった。

30

【0021】

ショーイニガンアセチレンブラックカーボンP. T. F. E. を疎水性結合剤として、プレレイヤーに用いた。

【0022】

同じ疎水性結合剤をPt担持バルカンXC-72炭素と組み合わせて、触媒層に用いた。

【0023】

試料は次の特性を有していた：

【表1】

サンプル	基体の種類	プレ レイヤー 中の P.T.F.E.	触媒層 中の P.T.F.E.	触媒層 中の 貴金属	触媒層中の 炭素上の 貴金属の 重量%
A	TC	15%	50%	Pt	30%
B	TC	30%	50%	Pt	30%
C	TC	40%	50%	Pt	30%
D	TC	50%	50%	Pt	30%
E	TC	65%	50%	Pt	30%
F	SM	50%	50%	Pt	30%
G	TC	20%	50%	Pt	30%
H	TC	25%	50%	Pt	30%
I	SM	60%	50%	Pt	30%
J	TC	70%	50%	Pt	30%
K	TC	60%	15%	Pt	20%
L	TC	60%	15%	Pt	40%
M	TC	60%	15%	Pt	50%
N	TC	60%	15%	Pt	70%
O	TC	15%	30%	Pt	30%
P	TC	15%	10%	Pt	30%
Q	TC	15%	20%	Pt	30%
R	TC	20%	15%	Pt	30%
S	TC	60%	25%	Pt	30%

T	TC	60%	40%	Pt	30%
U	TC	60%	10%	Pt	30%
V	SM	15%	15%	Pt:Ru 1:1	30%
W	TC	15%	15%	Pt:Ru 1:1	50%
X	TC	15%	30%	Pt:Ru 1:1	50%

【0024】

E L A T（登録商標）電極のいくつかのサンプルは、米国のE-T E K社から得た。米国特許第4, 647, 359号の教示に従って製造したサンプルの白金配合量は 6 g/m^2 であった。液体N a f i o n（登録商標）の層は、表1のサンプルに用いたのと同じ手順

10

20

30

40

50

に従ってこのサンプルに施した。これらの追加サンプルはYで示した。米国特許第5, 482, 792号の教示に従って製造した、純粋水素を正極に供給し、空気を負極に供給する、活性領域 25 cm^2 の燃料電池は、Nafion 117膜と組み合わせた表1の電極サンプルをあるいは備えていた。試験は全て同じ操作条件で、同じ6時間、 3 kA/m^2 で行った。電池電圧は各試験の終わりで検出した。結果は表2に示す。

【0025】

【表2】

試験番号	正極	負極	3 kA/m^2 での電池電圧
1	Y	Y	730 mV
2	D	D	740 mV
3	F	F	740 mV
4	A	D	755 mV
5	B	D	750 mV
6	C	D	745 mV
7	J	D	720 mV
8	G	D	755 mV
9	H	D	755 mV
10	A	B	715 mV
11	A	C	745 mV
12	A	E	760 mV
13	A	I	765 mV
14	A	J	740 mV
15	O	E	770 mV
16	P	E	775 mV
17	Q	E	775 mV
18	Q	S	795 mV
19	Q	T	780 mV
20	Q	U	795 mV
21	Q	K	760 mV
22	Q	L	790 mV
23	Q	M	775 mV
24	Q	N	765 mV

25	V	U	790 mV
26	W	U	790 mV
27	X	U	780 mV

【0026】

上の記載は本発明およびそのいくつかの応用の特徴を明示している。しかしながら、本発明の範囲を逸脱することなく記載の電極構造および同等物に対する別の応用も可能であり、これらは特許請求の範囲内に含まれるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 エンリコ・ラムツニ

イタリア国20097 ミラノ, スード・ドナート・ミラネーゼ, ヴィア・ジャンノッツィ 40

(72)発明者 マンフレート・キーンベルガー

ドイツ連邦共和国デー63128 ディーツェンバッハ, ハマンズガッセ 11

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開平06-052871 (JP, A)

特表平09-501541 (JP, A)

特開平01-143151 (JP, A)

特開平08-185866 (JP, A)

特開平08-236123 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/98

H01M 8/00-8/24