

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4837253号
(P4837253)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	M
HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M	4/86	B
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	4/88	K
			HO 1 M	8/10	

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-558945 (P2003-558945)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成15年1月6日(2003.1.6)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-531884 (P2005-531884A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成17年10月20日(2005.10.20)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/000013	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開番号	W02003/058735		弁理士 吉武 賢次
(87) 国際公開日	平成15年7月17日(2003.7.17)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成17年10月19日(2005.10.19)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	0200253.3	(74) 代理人	100094640
(32) 優先日	平成14年1月8日(2002.1.8)		弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気触媒インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池用の電気触媒インクであって、
粒子状炭素上に担持された一種以上の電気触媒金属と、及び一種以上のプロトン伝導性重合体とを含んでなり、

前記電気触媒インクの重量に対して、1～40重量%の量で存在する粒子状グラファイトをさらに含んでなる、燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項 2】

前記粒子状グラファイトが、前記電気触媒インクの重量に対して、2～25重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項 3】

前記電気触媒金属が白金である、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項 4】

溶剤の少なくとも75重量%が水である、請求項 1～3 の何れか一項に記載の燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項 5】

前記電気触媒インクの固体含有量が5～50重量%である、請求項 1～4 の何れか一項に記載の燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項 6】

前記電気触媒：プロトン伝導性重合体の重量比が1：1～10：1である、請求項1～5の何れか一項に記載の燃料電池用の電気触媒インク。

【請求項7】

請求項1～6の何れか一項に記載の燃料電池用の電気触媒インクの製造方法であって、粒子状炭素上に担持された一種以上の電気触媒材料と、一種以上のプロトン伝導性重合体および粒子状グラファイトとを、水性又は有機系である液体媒体中で混合することを含んでなる、製造方法。

【請求項8】

燃料電池用の電気触媒作用層の製造方法であって、請求項1～6の何れか一項に記載の電気触媒インクを使用し、前記電気触媒インクを基材に塗布することを含んでなる、燃料電池用の電気触媒作用層の製造方法。

10

【請求項9】

ガス拡散基材と、及び請求項1～6の何れか一項に記載の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層とを備えてなる、燃料電池用のガス拡散電極。

【請求項10】

固体重合体メンブランと、及び請求項1～6の何れか一項に記載の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層とを備えてなる、燃料電池用の触媒被覆したメンブラン。

【請求項11】

請求項1～6の何れか一項に記載の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなる、燃料電池用のメンブラン電極機構。

20

【請求項12】

請求項1～6の何れか一項に記載の燃料電池用の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなる、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、粒子状グラファイトを含んでなる改良された電気触媒インクおよびその製造方法に関する。さらに、本発明は、この改良された電気触媒インクの使用に、特に燃料電池および他の電気化学的装置に応用するための高性能触媒層構造の製造における使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電気化学的電池は、それらの基本的なレベルで、固体または液体の電解質および所望の電気化学的反応が起こる2個の電極、アノードおよびカソード、を常を含んでなる。燃料電池は、その燃料の貯蔵された化学的エネルギーを電気的エネルギーに効率的に変換するエネルギー変換装置であり、ガスとして貯蔵された水素または液体またはガスとして貯蔵されたメタノールを酸素と結合させて電力を発生する。水素またはメタノールは電気化学的電池のアノードで酸化され、酸素がカソードで還元される。これらの電池では、気体状反応物および/または生成物が電池の電極構造の中に、および/またはその電極構造から外に拡散する必要がある。従って、電極は、電極における反応物と反応箇所の接触を最適化して反応速度を最大限にするために、多孔質にしてガスが拡散する様に特に設計される。燃料電池中で両方の電極と接触し、電氣的接触を維持する必要がある電解質は、本来、酸性またはアルカリ性の液体または固体でよい。プロトン交換メンブラン燃料電池(PEMFC)は、固定型および携帯用の発電装置を包含する市場で、より効率的で低排出物の発電技術として、および輸送における内燃機関の代替機関として、広く使用される最も一般的な型の燃料電池である。PEMFCでは、水素またはメタノールを燃料としていても、電解質は、一般的にペルフルオロスルホン酸材料を基剤とする固体のプロトン伝導性重合体メンブランである。

40

【0003】

50

PEMFCでは、メンブランおよび2個の電極から形成された組合セラミネート構造は、メンブラン電極機構(MEA)と呼ばれる。MEAは、典型的には幾つかの層を含んでなるが、一般的には、その基本的なレベルで、それらの機能により限定される5個の層を有すると考えられる。メンブランのどちらかの側に、所望の電極反応速度を増加するためのアノードおよびカソード電気触媒が配合されている。電気触媒含有層と接触して、メンブランと接触している面と反対側の面上に、アノードおよびカソードガス拡散基材層がある。アノードガス拡散基材は、多孔質であり、反応物の水素またはメタノールが、その基材の、反応物燃料供給部に露出されている面から進入し、次いで、基材の厚さを通り、通常は白金金属系である電気触媒を含む層に拡散し、水素またはメタノールの電気化学的酸化を最大限にする様に設計されている。アノード電気触媒層も、あるレベルの、同じ電気触媒反応箇所と接触しているプロトン伝導性電解質を含んでなる様に設計されている。酸性電解質型では、アノードで起こる反応の生成物としてプロトンが発生し、これらのプロトンが、アノード反応箇所から電解質を通り、カソード層に効率的に搬送される。カソードガス拡散層も多孔質であり、酸素または空気がその基材に進入し、電気触媒層反応箇所を通して拡散する様に設計されている。カソード電気触媒は、プロトンを酸素と組み合わせ水を生じ、やはりあるレベルの、同じ電気触媒反応箇所と接触しているプロトン伝導性電解質を含んでなる様に設計されている。次いで、生成物の水はカソード構造から外に拡散しなければならない。カソードの構造は、生成物の水を効率的に除去できる様に設計する必要がある。水がカソード中で蓄積すると、反応物の酸素が反応箇所に拡散するのがより困難になり、そのために燃料電池の性能が低下する。メタノールを燃料とするPEMFCの場合、メタノール中に含まれる水がさらに存在し、この水がアノードからメンブランを通り、カソード側に運ばれることがある。カソードで増加する水は除去しなければならない。しかし、プロトン伝導性メンブラン電解質の場合には、カソード構造から水を過剰に除去すると、メンブランが乾燥し、燃料電池の性能が低下することもある。

【0004】

MEA全体は幾つかの方法により構築することができる。電気触媒層をガス拡散基材の一方の表面に結合し、ガス拡散電極と呼ばれるものを形成することができる。次いで、2個のガス拡散電極を固体のプロトン伝導性メンブランと組み合わせ、MEAを形成する。あるいは、2個の多孔質のガス拡散基材からMEAを形成し、固体のプロトン伝導性重合体メンブランに両側で触媒作用させる(触媒被覆されたメンブランまたはCCMとも呼ばれる)か、または1個のガス拡散電極および1個のガス拡散基材からMEAを形成し、固体のプロトン伝導性重合体に、ガス拡散基材に面した側で触媒作用させることもできる。

【0005】

MEAのガス拡散基材層の製造に典型的に使用される材料は、高密度材料、例えば剛性炭素繊維紙(例えば、Toray Industries、日本国から供給されるToray TGP-H-60またはTGP-H-90)または織った炭素布地、例えばZoltek PWB-3(Zoltek Corporation, 3101 McKelvey Road, St. Louis, Missouri 63044、米国)を含んでなる。基材、例えばこれらの基材は、通常、繊維網目中に埋め込まれているか、または大きい平らな表面上に被覆された、またはそれらを組み合わせた粒子状材料で変成されている。典型的には、これらの粒子状材料はカーボンブラックおよび重合体混合物を含んでなる。粒子状カーボンブラック材料は、例えばオイルファーネスブラック、例えばVulcan XC72R(Cabot Chemicals, Billerica, Ma、米国、から市販)、またはアセチレンブラック、例えばShawinigan(Chevron Chemicals, Houston, Texas、米国、から市販)である。最も頻繁に使用されている重合体はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。被覆または埋込は、水管理特性を改良するため、ガス拡散特性を改良するため、触媒層を上へ施す連続表面を与えるため、および導電性を改良するために行われる。さらに最近では、ヨーロッパ特許第0791974号明細書に記載されている様な、炭素繊維の不織網目(炭素繊維構造、例えばOptimat 203、Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria、英国、から市販)を、繊維網目中に埋め込まれた粒子状材料と共に含んでなるガス拡散基材を使用する電極構造が、炭素繊維紙または布地を基材とする構造に匹敵する性能を示している。

10

20

30

40

50

【0006】

アノードおよびカソード構造用の電気触媒材料は、典型的には貴金属、特に白金、を含んでなるが、これは貴金属がすべての低温燃料電池、例えばPEMFC、に最も効率的で安定した電気触媒であることが分かっているためである。白金は、唯一の電気触媒金属としてそれ自体で、または他の貴金属または卑金属との組合せで使用される。白金系電気触媒は、高表面積の非常に小さい粒子（ $\sim 2 - 5 \text{ nm}$ ）として供給され、通常は、より大きな巨視的導電性炭素粒子上に分散、担持され、所望の触媒量を与える。導電性炭素は触媒を担持するのに好ましい材料である。典型的に使用される粒子状カーボンブラック材料は、Vulkan XC72RおよびShawiniganを包含する。白金系電気触媒は、担体を含まなくてもよく、この場合、非担持Pt電気触媒と呼ばれる。

10

【0007】

PEMFC中の各MEAは導電性のフローフィールドプレート間に挟まれており、これらのフローフィールドプレートは、通常は炭素を基材としており、MEAに反応物を供給する通路を含み、生成物はその通路を通して除去される。各MEAは、典型的には $0.6 - 0.7 \text{ V}$ で少なくとも 500 mA cm^{-2} を発生する必要があるので、通常は $10 - 300$ 個のそのようなMEAがフローフィールドプレート間に配置され、積重構造を形成する。これらの積重構造が電氣的に直列または並列に組み合わせられ、特定の用途に望まれる出力を与える。

【0008】

得られる可能性がある高い電流密度を達成するには、MEA構造のすべての構成要素が、それらの最大実用レベルで機能し得る必要がある。従って、電気触媒層中で、プロトン伝導性重合体電解質と接触する触媒表面の比率が実用上可能な限り高く、なお且つ、反応物のガスまたは液体が触媒表面に確実に到達できる必要がある。電気触媒層中での、プロトン伝導性重合体の水和レベルも正しいレベルに維持し、プロトン輸送過程に十分な水を確保できる必要がある。電気触媒層の、 $x - y$ および z の両方向における導電性も、最大限の電池電位を得るのに重要であり、可能な限り高いレベルに維持する必要がある。触媒分散を最大限にし、従って、触媒と電子絶縁性のプロトン伝導性重合体との接触を最大限にする必要性と、触媒粒子間および触媒層とガス拡散基材との間の両方の電子伝導を最大限にする必要性ととの間の2分性は、容易に解決されていない2分性である。

20

【0009】

本発明の目的は、MEAの一部として組み込んだ時に、 $x - y$ および z の両方向で改良された導電性を有する電気触媒作用層を形成するのに使用される、改良された電気触媒材料（以下、「電気触媒インク」と呼ぶ）を提供することである。従って、本発明は、一種以上の電気触媒金属および一種以上のプロトン伝導性重合体を含んでなる電気触媒インクであって、電気触媒の重量に対して $1 - 40$ 重量%の量で存在する粒子状グラファイトをさらに含んでなることを特徴とする電気触媒インクを提供する。

30

【0010】

量は電気触媒の重量に対して測定し、用語「電気触媒」は、一種以上の電気触媒金属および電気触媒金属粒子を担持する担体材料を包含する。

【0011】

本発明者らは、電気触媒材料およびプロトン伝導性重合体を含んでなり、 $1 - 40$ 重量%量の粒子状グラファイトをさらに含んでなる電気触媒インクが、改良された導電性を有する電気触媒作用層を形成できることを見出した。グラファイトは、電気触媒作用層中の電気触媒とプロトン伝導性重合体との間の接触を犠牲にすることなく、電気触媒インクに加えることができる。さらに、グラファイトの添加は、触媒層中の水和レベルに重大な影響を及ぼさない。

40

【0012】

電気触媒インク中の粒子状グラファイトの量は、電気触媒の重量に対して $1 - 40$ 重量%、好ましくは $2 - 25$ 重量%、より好ましくは $2 - 15$ 重量%である。高レベルのグラファイト（例えば 40 重量%を超える）は、触媒層の機能を損ない、触媒とプロトン伝導

50

性重合体との間の相互作用を低下させることがあるので、グラファイトの量は重要である。さらに、高レベルのグラファイトは、電気触媒層中のガス拡散および水和レベルに影響する場合がある。

【0013】

本発明の説明に使用する用語「インク」は、最終的なインク処方物を、電気触媒作用層を堆積させるための大量生産工程に使用できる様に、ビヒクルキャリアー中に分散させ、様々な方法、例えば濾過、真空堆積、スプレー堆積、キャストイング、押出、ロール塗りまたは印刷、により基材に塗布できる材料を意味する。本発明のインクは、基材、例えばガス拡散基材、メンブラン、またはデカルブランク、に塗布し、簡単な操作で電気触媒作用層を形成することができる。

10

【0014】

用語「電気触媒」は、当業者には良く理解される様に、ガス拡散電極中に配合した時に、電気化学的反応を起こし易くする触媒を意味する。本発明で使用する電気触媒金属は、(i)白金族金属(すなわち白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミウム)、

(ii)金または銀、

(iii)卑金属または卑金属酸化物

またはこれらの金属の一種以上を含んでなる合金または混合物から選択することができる。本発明に使用する好ましい電気触媒金属は白金である。電気触媒金属は、担持しなくても、導電性基材上に担持してもよいが、好ましくは例えば高表面積粒子状炭素上に担持する。PEM燃料電池に典型的に使用される電気触媒は、金属粒子がカーボンブラックの表面全体にわたって分散された担持された金属触媒であるか、または担持されていない細かく分割されたメタルブラックである。担持された触媒の場合、炭素の個別粒子または小塊は直径が10~100nmであり、個別粒子の融解により形成された典型的な凝集物は、少なくとも一つの方向で100~500nm(0.1~0.5μm)の最大寸法を有する(T.J. FabishおよびD.E. Schleifer, Carbon, Vol. No.1 19-38, 1984)。炭素上に担持された金属粒子は、典型的には2~5nmの範囲内にある。担持されていないメタルブラックは、典型的には寸法が1~10nmのオーダーにある個別粒子を有し、その様な粒子の凝集物が100~5000nm(0.1~5μm)のクラスターを形成する。

20

【0015】

グラファイトは、異方性形態の炭素であり、平面内で六角形に配置された炭素原子の無限層から構成された構造を有する。平面の積重配置はABABであり、交互の平面内にある原子が互いに整列している。この層構造は、知られている最も異方性の高い構造の一つであり、基底面内の炭素結合が極めて強く、面間の結合が弱い層状構造の直接の結果である。これらの特徴は、例えば基底面における電気抵抗が、基底面を横切る電気抵抗より3等級以上小さいなどの、材料の全体的な物理的特性に反映されている。

30

【0016】

市販グラファイトには2つの主要供給源があり、その第一は天然グラファイト、すなわち世界中の多くの場所で産出する結晶性鉱物形態のグラファイトである。典型的には、その様な材料は幾つかの追加の鉱物元素を含み、それらの物理的外観に層状構造を反映しており、xおよびy方向に対してz寸法が小さいフレークの形態にある。第二は、製造されたグラファイトであり、これは結合された、顆粒状の炭素物体であり、そのマトリックスが典型的には2400°を超える温度にさらされており、そのマトリックスはその温度未満では安定している(Standard Definitions of Terms Relating to Manufacturing Carbon and Graphite, American Society for Testing and Materials)。これらの材料の中で、原子構造は層状のままであり、典型的な物理的特性、例えば導電性、を維持しているが、全体的な物理的構造は、フレーク状材料からx、yおよびz寸法が類似している構造まで様々である。

40

【0017】

本発明で使用するグラファイトは、粒子状グラファイト、例えばフレークグラファイト

50

または球状グラファイト、である。グラファイト粒子の最長寸法は、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好適であり、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。これより大きな粒子は、電気触媒作用層の厚さが典型的には $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、大きな粒子は層の表面から突き出ることがあるので、好ましくない。さらに、大きなグラファイト粒子は、特定のインク塗布方法、例えば印刷、では使用できない場合がある。

【0018】

グラファイトの電気抵抗は、 0.05 cm 未満が好適である。これは、触媒インクで触媒担体として一般的に使用される他の粒子状炭素の抵抗よりも低い。

【0019】

インクは、一種以上の溶剤を含んでなるが、この溶剤は有機系、例えばアルコール、エステル、低級アミド（例えばジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド）およびジメチルスルホキシドでもよいが、水でもよい。好ましくは、溶剤の少なくとも75重量%は水であり、より好ましくは溶剤の少なくとも90%は水である。

【0020】

電気触媒インクの固体含有量は、インクの重量に対して5~50重量%が好適であり、好ましくは10~40重量%である。

【0021】

MEAは、幾つかの異なった部品中にグラファイトを含んでなることができ、例えば電気触媒金属は、粒子状グラファイト上に担持することができる。本発明では、粒子状グラファイトが電気触媒インク中の追加成分として存在する。好適には、電気触媒金属が担持される場合、担体材料の少なくとも75%はグラファイトではない。電気触媒金属が担持される場合、担体材料はグラファイトではないのが好ましい。グラファイトは、粒子の表面積が低く、比較的少量の金属しかグラファイト上に堆積させることができないので、通常、好適な担体材料ではない。担体材料のBET表面積は $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えるのが好ましい。

【0022】

本発明で使用するのに好適なプロトン伝導性重合体には下記の材料が挙げられるが、これらに限定するものではない。

1) 実質的にフッ素化された炭素鎖を有し、所望により実質的にフッ素化された側鎖がそこに付加している構造を有する重合体。これらの重合体は、スルホン酸基またはスルホン酸基の誘導体、カルボン酸基またはカルボン酸基の誘導体、ホスホン酸基またはホスホン酸基の誘導体、および/またはこれらの基の混合物を含む。過フッ化重合体には、E.I. DuPont de Nemours (米国特許第3,282,875号、第4,329,435号、第4,330,654号、第4,358,545号、第4,417,969号、第4,610,762号、第4,433,082号および第5,094,995号の各明細書)、Asahi Glass KKおよびAsahi Chemical Industriesからそれぞれ市販のNafion (商品名)、Flemion (商品名) およびAciplex (商品名) が挙げられる。他の重合体は、米国特許第5,595,676号明細書(Imperial Chemical Industries plc)および米国特許第4,940,525号明細書(Dow Chemical Co.)に開示されている重合体を包含する。

2) 芳香族環を含む、過フッ化された、または部分的にフッ素化された重合体、例えば国際特許第WO95/08581号、第WO95/08581号および第WO97/25369号の各明細書(Ballard Power Systems)に開示されている、 SO_3H 、 PO_2H_2 、 PO_3H_2 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 COOH 、 OSO_3H 、 OPO_2H_2 、 OPO_3H_2 で官能化された重合体。放射線により、または化学的にグラフト化された、過フッ化された重合体も包含され、その際、過フッ化された炭素鎖、例えばPTFE、フッ素化されたエチレン-プロピレン(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン(ETFE)共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルコキシ(PFA)共重合体、ポリ(フッ化ビニル)(PVF)およびポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、が、官能化されてイオン交換基を含むことができるモノマー、例えばスチレン、の存在下で、放射線により、または化学的反応開始により、活性化される。

10

20

30

40

50

3) フッ素化された重合体、例えばヨーロッパ特許第0331321号明細書および第0345964号明細書(Imperial Chemical Industries plc)に記載されている、ペンダント飽和化された環状基を含む重合体鎖および環状基を通して重合体鎖に結合した少なくとも1個のイオン交換基を含む重合体。

4) 芳香族重合体、例えばヨーロッパ特許第0574791号明細書および米国特許第5,438,082号明細書(Hoechst AG)に記載されている重合体、例えばスルホン化されたポリアリーールエーテルケトン。また、国際特許第WO94/16002号明細書(Allied Signal Inc.)に記載されている様な、イオン交換官能基を含む重合体で化学的にグラフト化することができる、ポリエーテルスルホンの様な芳香族重合体。

5) フッ素化されていない重合体は、米国特許第5,468,574号明細書(Dais Corporation)に記載されている重合体、例えばスチレン成分がスルホネートおよび/またはホスホン酸基で官能化されているスチレン-(エチレン-ブチレン)-スチレン、スチレン-(エチレン-プロピレン)-スチレン、およびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体およびターポリマー、を包含する。

6) 米国特許第5,599,639号明細書(Hoechst Celanese Corporation)に記載されている重合体を包含する窒素含有重合体、例えばポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸およびポリベンズイミダゾールアルキルまたはアリーールホスホネート。

【0023】

電気触媒(一種以上の電気触媒金属+すべての触媒担体)とプロトン伝導性重合体の重量比は1:1~10:1であるのが好適である。

【0024】

本発明の第二の態様は、本発明の電気触媒インクの製造方法であって、1種以上の電気触媒材料を一種以上のプロトン伝導性重合体および粒子状グラファイトと、水性でも有機系でもよい液体媒体中で混合することを含んでなる方法を提供する。

【0025】

本発明の第三の態様は、電気触媒インクを基材に塗布することを含んでなる、本発明の電気触媒インクを使用して電気触媒作用層を製造する方法を提供する。基材はガス拡散基材、例えば炭素紙、重合体電解質メンブラン、またはデカルプランク、例えばテフロンプランクでよい。

【0026】

本発明は、ガス拡散基材および本発明の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなる、アノードまたはカソードでよいガス拡散電極も提供する。この電極は、濾過、真空堆積、スプレー堆積、キャストイング、押出、ロール塗りまたは印刷を包含する、この分野で公知のいずれかの方法により、電気触媒インクをガス拡散基材(例えば炭素繊維紙製の)に塗布することにより製造される。

【0027】

本発明は、固体重合体メンブランおよび本発明の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなる触媒被覆したメンブランも提供する。触媒被覆したメンブランは、濾過、真空堆積、スプレー堆積、キャストイング、押出、ロール塗りまたは印刷を包含する、この分野で公知のいずれかの方法により、電気触媒インクをメンブランの片側または両側に塗布することにより製造される。本発明のさらに別の態様は、i)本発明の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなるメンブラン電極機構、およびii)本発明の電気触媒インクを使用して製造した電気触媒作用層を備えてなる燃料電池を提供する。

【0028】

ここで、本発明を例により説明するが、これらの例は本発明を制限するものではない。

【0029】

比較例 1

比較用電気触媒層として使用する触媒インクは、ヨーロッパ特許第0731520号明細書に記載されている方法により、カーボンブラック上40重量%白金(Johnson Matthey

10

20

30

40

50

HiSpec (商品名) 4000) 100 g を、水中に分散させたNafion (商品名) の13重量%溶液520 g に分散させることにより、調製した。粒子状触媒は、高せん断ミキサー (Silverson L4R) を使用して分散させ、滑らかなインクを製造した。

【0030】

例1

電気触媒インクは、比較例1と同様に、カーボンブラック上40重量%白金 (Johnson Matthey HiSpec (商品名) 4000) 40 g およびフレークグラファイトタイプT44 (Timcal Ltd., CH-5643 Sins、スイスから供給) 4.5 g を、脱イオン水310 g および水中に分散させたNafion (商品名) の23.34重量%溶液122.1 g に分散させ、滑らかなインクを形成することにより、調製した。

【0031】

例2

電気触媒インクは、比較例1と同様に、カーボンブラック上40重量%白金 (Johnson Matthey HiSpec (商品名) 4000) 45 g および球状フレークグラファイトタイプSFG 15 (Timcal Ltd., CH-5643 Sins、スイスから供給) 5 g を、脱イオン水310 g および水中に分散させたNafion (商品名) の23.34重量%溶液122.1 g に分散させ、滑らかなインクを形成することにより、調製した。

【0032】

抵抗測定

抵抗測定に使用した装置を図1に示す。複数の、寸法10 cm x 2.5 cmの銅メッキした繊維ガラスプリント回路基板を、基板の中央部分(7.5 cm)の銅被覆を除去して調製した。次いで、インクの試料を個々の基板上に、印刷された層(3)が末端にある銅細片(2)の上に6 mm延びる様にスクリーン印刷した。印刷された層を常温で乾燥させた。電気接続部(4)を両方の末端細片(2)に取り付けた。次いで、Hewlett Packard 4263A LCR (インダクタンス / キャパシタンス / 抵抗) メーターを使用し、印刷された触媒層の面内抵抗を測定した。

【0033】

環境の湿度がNafion重合体に影響することがあるので、すべての測定に、密封された環境チャンバーを使用した。湿度レベルを、乾式測定には18~20%に、湿式測定には94~96%に調整した。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

表1 面内比抵抗値

	乾式			湿式	
	厚さ (cm)	抵抗 (KΩ)	抵抗率 (Ω cm)	抵抗 (KΩ)	抵抗率 (Ω cm)
比較例1	0.001	3.68	1.23	13.84	4.61
例1	0.001	1.154	0.39	4.88	1.63
例2	0.001	1.71	0.57	6.79	2.26

【0035】

比抵抗()は、 $R = \frac{\rho}{l} \times \text{長さ} / \text{断面積}$ により得られ、ここでRは、オームで表した測定抵抗値である。面内測定は、「乾式」測定と「湿式」測定の両方で極めて再現性が高かった。すべての場合で、「乾式」測定が「湿式」測定より著しく低いことが観察された。しかし、標準カソードインク(比較例1)は、すべての場合で、追加のグラファイトを含むインクよりも大幅に高い抵抗を有していた。2組の結果「乾式」と「湿式」間の傾向は等しい。

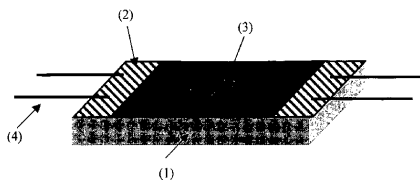
【図面の簡単な説明】

【0036】

【図 1】 図 1 は、抵抗測定に使用した装置を示す図である。

【 図 1 】
Figure 1

5



フロントページの続き

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 シルバン、ブシェ

イギリス国レディング、カパーシャム、パーク、ビレッジ、ダンバートン、ウェイ、8

(72)発明者 カレン、リーン、ホガース

イギリス国レディング、ソニング、コモン、チャーチル、クレッセント、45

(72)発明者 ジョン、マルコム、ガスコイン

イギリス国ハイ、ワイクーム、ブレッドロー、リッジ、ルーツ、グリーン、リダスカ

(72)発明者 トーマス、ロバートソン、ラルフ

イギリス国ウィルトシャー、チッペンハム、ブリンクワース、スクール、ヒル、アップサイド

審査官 服部 智

(56)参考文献 特開平05 - 251086 (JP, A)

特開平07 - 220726 (JP, A)

特開2000 - 067874 (JP, A)

特開2002 - 246033 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/98、

H01M 8/00-8/24