

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4918046号
(P4918046)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M

請求項の数 26 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-550720 (P2007-550720)	(73) 特許権者	507006260
(86) (22) 出願日	平成17年3月29日 (2005.3.29)		アクタ ソシエタ ペル アチオニ
(65) 公表番号	特表2008-527658 (P2008-527658A)		イタリア国、56040 クレスピナ、ヴ
(43) 公表日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		ィア ディ ラヴォリア 56/ジー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/051423	(74) 代理人	100130029
(87) 国際公開番号	W02006/074829		弁理士 永井 道雄
(87) 国際公開日	平成18年7月20日 (2006.7.20)	(74) 代理人	100160749
審査請求日	平成20年2月20日 (2008.2.20)		弁理士 飯野 陽一
(31) 優先権主張番号	F12005A000002	(72) 発明者	ベルト・パオロ
(32) 優先日	平成17年1月11日 (2005.1.11)		イタリア国、22070 コモ、ヴィア
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		ヴィットリオ エマニュエレ セカンド、
			104
		(72) 発明者	ピアンチニ・クラウディオ
			イタリア国、50131 フィレンツェ、
			ヴィア フォッソムプロニ、10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の膜／電極接合体、並びにその製造方法及びそれを含む燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰イオン交換膜を含む燃料電池の膜／電極接合体であり、

二つの主要面は、それぞれの主要面に異なる金属層がめっきされており、該金属層は、
多孔質で且つ電氣的伝導性のある金属層であり、アノードとカソードの電極触媒はそれぞれが前記金属層の一つの上に別々に堆積され、
それらとともに独自の分離不可能な基体を形成する膜／電極接合体。

【請求項 2】

前記アノード膜は、任意のポリマーアルカリ陰イオン交換膜である請求項 1 記載の膜／
電極接合体。

【請求項 3】

以下のもので形成される種類から選択される請求項 2 記載の膜／電極接合体；

ポリオレフィンを基にした膜，

フッ化ポリオレフィン並びにフッ化エチレン／プロピレン共重合体を基にした膜，

ポリスルホンを基にした膜及び

エチレン酸化物 - ポリエピクロロヒドリン共重合体を基にした膜。

【請求項 4】

多孔質で且つ電氣的伝導性のある金属層が、反対側の面に堆積された金属層に接触せず
に、前記膜自体に浸透する請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の膜／電極接合体。

【請求項 5】

前記多孔質で且つ電氣的伝導性のある金属層が A g、A u、P t、N i、C o、C u、P d、S n、R u から形成される種類で選択される金属の化合物又は金属塩で形成され、還元剤によって還元される請求項 3 又は 4 記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 6】

前記金属塩は、以下の物質から形成される種類で選択される請求項 5 記載の膜 / 電極接合体；

クエン酸ニッケル及びコバルト、
テトラクロロ白金酸カリウム、
硝酸銀及びコバルト、
テトラクロロ金酸カリウム。

10

【請求項 7】

触媒は、各々燃料電池の電極のためのカソード又はアノード触媒として振舞うことができることが知られているものである請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 8】

前記触媒は、P t、N i、C o、F e、R u、S n、P d 及びそれらの混合物から形成される種類で選択される請求項 7 記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 9】

電極触媒がコバルトであり、銀でコートされた表面と電極触媒が白金であり、反対側のニッケルでコートされた表面とを持つ陰イオン膜によって形成される請求項 1 から 8 の

20

いずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 10】

電極触媒がコバルトである、銀でコートされた表面をもつ陰イオン膜で形成され、反対側のニッケルでコートされた表面の電極触媒は、鉄、コバルト及びニッケルからなる請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 11】

電極触媒がニッケルである、銀でコートされた表面をもつ陰イオン膜で形成され、反対側のニッケルでコートされた表面の電極触媒はコバルトとニッケルが 60 : 40 の割合で含有して形成される請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体。

【請求項 12】

電極触媒がコバルトである、銀でコートされた表面をもつ陰イオン膜で形成され、反対側のニッケルでコートされた表面の電極触媒は白金とルテニウムが 60 : 40 の割合で含有して形成される請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体。

30

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体を製造する方法であって、

a) 任意の形及び大きさの陰イオン交換膜を、強いブレンステッド塩基の濃縮された水溶液で処置し、続いて、脱イオン水ですすぐステップと；

b) めっきのための所望の金属を含有する陰イオン体を、該陰イオン体と膜の対イオン間のイオン交換反応によって、膜の一つの主要な面上に吸着させるステップと；

c) 膜に含まれる OH⁻基との反応によって、膜の表面を覆う、溶解しない金属水酸化物 / 酸化物の層を形成することができる金属塩の水溶液で、金属酸化物の沈殿物によって表面のすべてが覆われるまで、ステップ b) で処置した膜の主要な面と反対側の表面を処置するステップと；

40

d) 技術分野でよく使われる還元剤の水溶液を使って、膜の一方の面に吸着された金属陰イオンと、膜のもう一方の面に支持された金属酸化物とを金属形態に還元するステップと；

e) 溶液の中に分散している触媒金属前駆体又は触媒金属前駆体の混合物を、燃料電池のカソードとして振舞う金属めっきされた膜の多孔質金属層上に吸着させるステップと；

f) 溶液の中に分散している触媒金属前駆体又は触媒金属前駆体の混合物を、燃料電池のアノードとして振舞う、前の工程で記載された金属めっきされた膜の反対側の多孔質金

50

属層上に吸着させるステップと；

g) 上記した金属前駆体に含まれる金属イオンから金属形態に還元することができる試薬の水溶液中で、金属めっきされたアノード側の膜の表面に吸着された上記した金属前駆体を触媒活性の金属粒子に還元するステップとを含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

ステップ e) において使用される前記金属前駆体は、燃料電池におけるカソード活性触媒を生産することができることが知られているものである請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記前駆体は、ポリアザマクロサイクルとニッケル又はコバルトの錯体、コバルト、ニッケル及びロジウムとフタロシアニン又はテトラフェニルポルフィリン、Co サレン、Ni サレン（サレン = N, N' - ビス（サリチリデン）エチレンジアミン）、銀硝酸塩である請求項 14 記載の方法。

10

【請求項 16】

ステップ f) において使用される前記金属前駆体は、燃料電池におけるアノード活性触媒を生産することができることが知られているものである請求項 13 記載の方法。

【請求項 17】

前記前駆体は、Pt、Ni、Co、Fe、Ru、Sn、Pd の化合物及びそれらの混合物である請求項 14 記載の方法。

【請求項 18】

前記前駆体は、以下の物質で構成される種類から選択される請求項 17 記載の方法：
酢酸鉄、コバルト及びニッケル並びにこれらの混合物、合成樹脂に配位した金属錯体、ヘキサクロロ白金酸、テトラクロロ金酸、パラジウムビス酢酸塩、パラジウムジクロライド、イリジウムトリクロライド、ロジウムトリクロライド、スズテトラクロライド、ルテニウムトリクロライド及びそれらの混合物。

20

【請求項 19】

ステップ g) において使用される前記試薬は、以下の物質で構成される種類から選択される請求項 13 記載の方法：

ヒドラジン、ヒドラジン水和物、アルカリ金属ホウ素水素化物、アルカリ金属ヒドロサルファイト、アルカリ金属亜硫酸塩。

30

【請求項 20】

ステップ g) において使用される前記試薬は、NaBH₄ である請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

膜の主要な両面が均一に覆われるまで、ステップ d) は繰り返される請求項 13 から 19 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の膜 / 電極接合体を含む燃料電池。

【請求項 23】

低温で操作する型である請求項 22 記載の燃料電池。

40

【請求項 24】

以下のもので構成される種類から選択される請求項 23 記載の燃料電池：

H₂ 燃料 P E F C

アルコール及びポリアルコール燃料 D A F C

グルコース、アルデヒド、飽和炭化水素、カルボン酸、アルカリ金属ホウ素水素化物、ヒドラジンを燃料とする D O F C。

【請求項 25】

鉄 - コバルト - ニッケルのアノード触媒が任意の割合で使用される、メタノール又はエタノールを燃料とする電池からなる請求項 22 記載の燃料電池。

【請求項 26】

50

エチレングリコール及び糖を含むポリアルコールを燃料とする電池からなり、コバルト - ニッケルのアノード触媒が任意の割合で使用される請求項 2 2 記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に関し、特に、独自の分離不可能な基体を形成する陰イオン導電膜に電子触媒が埋め込まれる膜 / 電極接合体を含む燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、反応の化学エネルギーを電氣的パワーに直接的に変換する電気装置である。そのような電池において、燃料（一般に、水素、アルコール、炭水化物又は飽和した炭化水素）と酸化剤（一般に、空気中の水素）は、電極に連続的に供給される。理論的には、燃料と酸素が電極に供給される限り、電氣的エネルギーを作り出すことができる。実際に、部品の劣化や故障が、燃料電池の実用上の耐用期限である。

【0003】

近年、発達の様々な段階における燃料電池の多様性が知られている。特に、膜 / 電極接合体（以下で M E A とする）を含む燃料電池として、例として、以下のものがあげられる。水素から燃料を得る固体高分子形燃料電池（P E F C）、アルコールとポリアルコール（メタノール、エタノール、エチレングリコールなど）から燃料を得る直接アルコール形燃料電池（D A F C）、さらに一般的には、水素含有の液体、固体、気体燃料（砂糖、炭水化物、アルデヒド、飽和炭化水素、カルボキシル基を含む酸、アルカリ金属水素化ホウ素、ヒドラジン）で燃料を得る直接酸化燃料電池（D O F C）。

【0004】

上記したタイプのどの燃料電池においても、特徴的かつ大切な材料は、イオン交換重合体膜と電極とによってできる電解質である。これらは、金属又は金属粒子を含む。これは、一般に、電極反応の割合を加速させる役割を持つ、導電性で浸透性のある補助物質として分散される。イオンの移動を促すほかに、膜は、電氣的絶縁体として振舞うのとともに、試薬を分離する役割（例えば、P E M E C 内の水素と酸素、D A F C 内のアルコールと酸素）をもつ。イオン交換ポリマー電解質膜は、ポリマーを導電するプロトンか、ポリマーを導電する、一般に OH^- 、陰イオンを含む。

【0005】

電極と膜の総体は、いわゆる膜 / 電極接合体になる。この技術の M E A は、一般に、電極を機械的に押した両面上のイオン交換電解質膜によって実現される（一方の側はカソード、すなわち、プラス電極であり、他方の側はアノード、すなわち、マイナス電極である）。一般に電極は、金属複合体、金属又はナノサイズの金属粒子が堆積された、導電性かつガス浸透性のある物質（例えば、黒鉛物質）によって形成される。燃料（例えば、P E F C の水素や、D A F C のメタノールやエタノール）を酸化させるために使用される触媒は、白金のみだったり、白金と他の物質（例えば、ルテニウムや、ルテニウム - モリブデンや、スズ）の化合物だったり、鉄及び / 又はコバルトとニッケルの化合物だったりする。

【0006】

当業者にとってよく知られていることであるが、電極とイオン交換膜は互いに隣接していなければならない、これらの部分の相互間結合を最適化することは、燃料電池の性能を最適化することになる。実際、電極と膜の連続的な接触はアノードとカソードとのイオン交換を妨げないように、維持されるべきである。例えば、膜と電極との伝動性維持の劣化など、多くの要因によって、アノードとカソードの導通が妨げられるかもしれない、燃料電池は動作しなくなる。欠点を減らしたり克服したりするために、イオン交換膜の表面の主要な部分には電子触媒が直接的に堆積されるべきである。しかしながら、燃料電池で使用されるプロトン - 交換膜の場合における、膜のカソード側は酸素減少の触媒作用をする金属元素によって直接的に金属化することはできない。というのも、電池の動作中に作られる

10

20

30

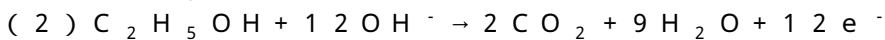
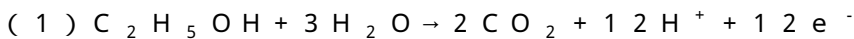
40

50

水は、酸素の吸着と拡散を遅らせるからである。他の目的としては、アンモニア検出の感度が改善された金属フィルム電極を用意して、触媒的な振る舞いをする元素によって、ナフイオン膜の両面を金属化することは実行可能である（特許文献1）。同様に、特許文献2には、水素と酸素から水を形成する際に触媒として機能する細かく分けられた物質が少なくとも一方の膜に適用された陽イオン交換膜が開示されている。

【0007】

研究と開発が進むにつれて、陰イオン交換膜燃料電池は注目されつつある。これらの燃料電池は、カソードからアノードへ水酸化物イオンを伝導させる陰イオン交換膜を含むMEAを有している。陽イオン交換膜よりも陰イオン交換膜を使う利点は、特に、DAFCにおいて、多岐にわたる（例えば、エタノールとメタノールの可逆電位 E_{rev}^0 は、各々、アルカリ媒体で -0.743 から -0.770 Vであり、酸性媒体で $+0.084$ Vから $+0.046$ Vである。）。実際、PEFC、DPFC及びDAFCでは、貴金属でない触媒でも好適に酸化する（特許文献5 プラチナがない電子触媒物質）。プロトン-交換膜を使用することによりもアルカリ陰イオン交換膜を使用することのさらなる利点は、水酸化された水酸化物イオンの電子浸透性抗力がアルコール輸送に抗するように、還元したアルコール交差点によって与えられる。最終的に、水はアノードで生産されるのであって、カソードで生産されるわけではないので、陰イオン膜の主要な面は両方とも触媒として機能しやすい金属で、コートしたほうがよい。陽イオン交換膜か陰イオン交換膜を備える直接エタノール燃料電池のアノードで起こる電子触媒の反応を示す式は以下の1と2である。



それゆえに、機械的に存在する別の部分よりも、アノードとカソードが陰イオン交換膜に必要な部分であるMEAを発達させ、製造することはとても望ましいことである。この願望は、膜の主要な面を電池の酸化のための金属触媒で、他の一方の面を酸素還元のための金属触媒で、しっかりと強く長持ちするように粘着する触媒でコートすることを暗示する。明らかに、ナノ構造の金属粒子の結晶において一般に、触媒は、大部分が、電子が、電極を通じて流れ、背後の電流集電極を通過して外に移動できるようになる伝導性の環境に存する。

【0008】

特許文献3には、膜の反応表面における反応速度を高めるために、固体のポリマー陰イオン交換膜の上に電極を用意する方法が記載されている。特に、塩の分離に使用される電界透析型の電子化学電池について記載されている。記述される過程には、陰イオンが静電気引力によって金属触媒交換を膜の中を含むように、所望の金属触媒が含まれる陰イオン要素を含む溶液にポリマー陰イオン交換膜を浸す工程を含んでいる。その後、金属触媒が触媒のように振舞う金属結晶に還元されるように、膜は還元剤に晒される。

【0009】

特許文献4には、単金属元素でできた電氣的伝送性のあるメタリックフィルムでイオン交換中空繊維膜の表面と内部の中空部分をめっきする方法が記載されている。記述される過程には、めっきされるように、金属の混合溶液に膜の一方の面を接触させる工程と、膜の中への拡散によって金属化合物を還元させることのできる試薬の溶液に膜の他方の面を接触させる工程とを含んでいる。

【特許文献1】台湾特許 第461925号明細書

【特許文献2】米国特許 第5906716号明細書

【特許文献3】米国特許 第5853798号明細書

【特許文献4】米国特許 第3351487号明細書

【特許文献5】国際出願番号PCT/EP2003/006592

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明は、課題を解決するための手段として、陰イオン交換膜を含む燃料電池の膜／電極接合体であり、それらの二つの主要面はめっきされていて、アノードとカソードの電子触媒は、各々前記めっきされた表面の上に堆積され、それらとともに独自の分離不可能な基体を形成する。

【 0 0 1 1 】

また、請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項記載の膜／電極接合体を製造する手順は以下の工程を含む：

a) 任意の形、大きさであり、強いブロンストベースの、濃縮された水溶液で数時間処置し、続いて、イオン除去された水ですすぐこと；

b) 膜の反対導電型イオンと金属含有陰イオン体とのイオン交換反応によって、膜の 10
一つの主要な面に、めっきのための所望の金属が含まれる陰イオン体を吸収すること；

c) 膜に含まれる OH^- 集団との反応によって、膜の表面を覆う、溶解しない金属水酸化物／酸化物の層を形成することができる金属塩の水溶液で、金属酸化物の沈殿物によって表面のすべてが覆われるまで、前の工程で処置したのと反対側の膜の表面を処置すること；

d) 膜の一方の面に吸収された金属陰イオンと、膜のもう一方の面に支持された金属酸化物とを還元して、この技術分野でよく使われる還元剤の水溶液を使って金属の形状にすること；

e) 触媒金属前駆体、又は溶液の中に分散している触媒金属前駆体の混合物を、燃料電池のカソードとして振舞う金属めっきされた膜の浸透性がある金属層に吸収させること； 20

f) 触媒金属前駆体、又は溶液の中に分散している触媒金属前駆体の混合物を、燃料電池のアノードとして振舞う、前の工程で記載された膜と反対導電型の金属めっきされた膜の浸透性がある金属層に吸収させること；及び

g) 上記した金属前駆体に含まれる金属イオンから金属の結晶形に還元することができる試薬の水溶液で、金属めっきされたアノード側の膜の表面に吸収された上記した金属前駆体から触媒的に振舞う金属粒子を還元すること。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明は、アノード及びカソード触媒が独自の分離不可能な基体を形成する膜に埋め込まれた陰イオン交換膜を含む M E A についてであり、また P E F C、D A F C、D O F C 30
、電解槽などの電気化学装置において使用に適する本発明の M E A を作る方法についてもある。

【 0 0 1 3 】

本出願人は、陰イオン交換膜は、簡単で通常行われているような方法で、上記の M E A に変換されうることを見出した。その方法は、膜の主要な表面を、触媒のように振舞う金属や金属化合物のサポート物質として利用される、浸透性があり、かつ電気的伝導性のある金属層で覆うことである。本発明の M E A は、例えば、適当なエネルギーの発光でクロロメチレンやスルホクロロメチレンを移植することで用意される、ポリオルフィン、フッ化エチレン／ポリプロピレン共重合体、ポリスルホン、エチレン酸化ポリエピクロロヒドリン共重合体を基にしている膜である、アルカリ陰イオン交換ポリマー膜を含むこともあ 40
る。

【 0 0 1 4 】

本発明の M E A を作るために使用されうる市販の陰イオン交換膜としては、“徳山ソーダ A M H 膜（徳山ソーダ株式会社 日本）” M o r g a n e A D P、M o g a n e A D (S o l v a y S . A .)、セレミオン A M W (旭硝子)、R A I R 4 0 3 0 膜 (P a l l R A I , I n c . N . Y . , U S A) 50
などがある。

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、上記したような、触媒の助けとして振舞う、浸透性があり、電気的伝導性のある金属層は、陰イオン膜の主要な表面の両方に十分に堆積されることが可能であ

り、明らかに反対側の面に堆積される金属層に到達せずに（もし到達したら、MEAでショートを引き起こすだろう。）、十分に浸透することが可能である。

【0016】

浸透性のある金属層で、陰イオン交換膜の主要な面を覆うために好ましい金属化合物としては、Ag、Au、Pt、Ni、Co、Cu、Pd、Sn、Ruから選ばれる金属の化合物又は塩が好ましく、より好ましくは、ニッケルコバルトクエン酸塩、カリウムテトラクロロプラチネイト、銀コバルト硝酸カリウムやカリウムテトラクロロオウレイトがよい。

【0017】

還元剤として好ましいのは、金属が還元されうる金属化合物の還元エネルギーより大きい還元エネルギーを持っているものであり、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、アルカリメタルボロハイドライド、アルカリメタルハイドロサルファイト、アルカリメタルサルファイトなどである。

10

【0018】

本発明で使用される、触媒的に活動的な金属又は金属化合物は、燃料電池の電極のためのアノード触媒又はカソード触媒として振舞うことができることが知られているものである。アノード触媒は、Pt、Ni、Co、Fe、Ru、Sn、Pd又はこれらの混合物から選択されることが好ましく、一方、カソード触媒は、コバルト、ニッケル、ロジウムフタロシアニン、テトラフェニルボルフィリン、Coサレン、Niサレン（サレン=N,N'-ビス（サリチリデン）エチレンジアミン）、銀硝酸塩などから選択されることが好ましい。

20

【0019】

本発明によれば、MEAは、例えば、以下のステップを含む手順によって製造される。

【0020】

a) 任意の形、大きさであり、強いブロンストベースの、濃縮された水溶液で数時間処置し、続いて、イオン除去された水ですすぐ。

【0021】

b) 所望の硬化された金属、好ましくは、ニッケル又はコバルトが含まれている陰イオン体を、膜に含まれる反対イオンと金属含有陰イオン体とのイオン交換反応によって膜の主要な面に吸収する。

30

【0022】

c) 金属酸化物を凝結させることによってすべての表面が覆われるまで、膜に含まれるOH⁻との反応によって、膜の表面を覆う、溶解しない金属水酸化物/金属酸化物の層を形成することができる金属塩水溶液でステップBで処置されたのと反対側の膜の表面を処置する。金属塩として、もし他方の面がニッケルかコバルトならば、銀塩のほうがよい。

【0023】

d) 膜の一方の面に吸収された金属陰イオンを還元し、この技術分野でよく用いられる還元剤の水溶液による方法で、膜の他方の面に金属の結晶形に支持された金属酸化物を還元する。

【0024】

40

e) 燃料電池でカソードとして振舞う金属めっき膜の浸透性のある金属層上に、溶媒に拡散されて、触媒金属前駆体又は触媒金属混合物の前駆体を吸収する。上記した触媒金属前駆体は、燃料電池における活性化されたカソード触媒を生成することができる技術者にはよく知られていることである（例えば、ポリアザマクロサイクルとニッケル又はコバルトの錯体。）。

【0025】

f) ステップeに記載された金属めっき膜の反対側にある浸透性のある金属層に、溶媒に拡散されて、触媒金属前駆体又は触媒金属混合物の前駆体を吸収する。上記した燃料電池において活性化されたアノード触媒を、還元によって、生成することができる技術者にはよく知られていることである（例えば、Pt、Ni、Co、Fe、Ru、Sn、Pdの

50

化合物及び混合物)。

【0026】

g) 上記した金属前駆体、例えば、水溶液に含まれる NaBH_4 、に含まれる金属イオンを金属結晶に還元できる水溶液状の試薬で、金属めっきされたアノード側の膜の表面に吸収された上記金属前駆体を、触媒的に活動的な金属粒子に還元する。

【0027】

金属陰イオンが吸収された膜の主要な表面を、還元剤の水溶液で処置する工程を含むステップ(d)は、順次入れ替わって起こりうる、すなわち、ステップ(c)がステップ(b)より先んじることがある、ステップ(b)と(c)よりも先んじることがある。

【0028】

ステップ(b)において(ステップ(c)と順序が変わった場合は、ステップ(c)において)、金属陰イオンを使用すると、上記した金属陰イオンが、一般的に陽イオンからなるアミン陽イオンの、膜の凝固した陽イオン活性剤と電気的に結びつく流動的かつ可逆な水酸基イオン(OH^-)と交換可能となる。

【0029】

それゆえ、金属陰イオン体は膜に浸透し、浸透の拡がり母体膜の構造と金属イオン体の水溶液と膜の表面との接触時間とに依存する。この発明において、上記した接触時間は、任意の母体膜に対して室温で2時間未満が好ましい。

【0030】

長い接触時間は明らかな浸透深さの増大をもたらす。このことは、本発明のMEAの組み立てに対して、硬化した膜を役に立たせなくすることである。膜の両方の主要な表面が均一に覆われるまでは、上記した覆う工程は、何回も繰り返されるかもしれない。

【0031】

より好ましい還元剤は、金属が還元された金属化合物の還元エネルギー大きな還元エネルギーを持つものである。具体的には、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、アルカリメタルボロハイドライド、アルカリメタルヒドサルフィート、アルカリメタルサルフィートなどである。

【0032】

本発明の実施形態によれば、上記した過程は、図2及び3に示される装置を使うことで実現されうる。特に、図2(a-b)に示される装置は、浸透性があり、伝導性のある金属の層で、陰イオン交換膜の主要な表面を覆うために使用されうる(ステップa-b)。

【0033】

図2に示されるように、この装置は、基本的には二つの小さなたらい10で形成される。これら各々のたらい10は、プラグ13によって閉じられる入り口11及び出口12を有している。そして、縁14と各々あわせることが可能であり、二つのたらい10の間に挟まれるためのガスケット15によって形つくられる。そして、膜を処置するため支持フレームとして振舞う。

【0034】

上記の膜の一つは、膜シートとボルトによって定位置に堅く保持された接合部分との間のしるしを提供するガスケットによって位置づけられている。膜によって仕切られた各々の仕切りは、反応溶液を導き、通常、イオン除去された水で、膜の表面をすすぐための入り口と、排出された試薬溶液とすすぎに使われた溶液を除去するための出口とを有している。

【0035】

MEAの組み立てよりも他の特別な目的のために、膜の主要な面の片方だけをコートするときに、上記の手順を使い、コートされていない他方の面は離すようにする。

【0036】

図3(a-b)に示される装置は、基本的には、先に説明したものに類似するが(たらい10の底が開いていて、入り口と出口がないことが違う。)、電子触媒物質を、先に硬化された膜の表面に堆積させるために使用される(ステップe-g)。この装置において

10

20

30

40

50

、浸透性がありかつ伝導性のある金属層で両方の主要な面をコートされた陰イオン交換膜は、膜シートとボルトによって定位置に堅く保持された接合部分との間のしるしを提供するガスケットによって位置づけられている。このようにして、二つの仕切りが形成される。各々の仕切りは、簡単なタンクでできている。そして、その底は、上記した金属めっき膜の大部分の側によって構成される。アノード触媒を生成するために選択された触媒金属前駆体の溶液は、上記した溶液で底全体が覆われるように、室温でタンクに注入される。触媒金属前駆体を浸透性のある金属層に吸収させるのに必要とされる時間が経過後、残った溶液は除去され、タンクはイオン除去された水ですすがれる。それから、選択された触媒金属前駆体から吸収されたイオンを還元できる試薬の水溶液、例えば、 NaBH_4 は、上記した還元剤の溶液で底全体が覆われるようにタンクに注入される。室温で所望の時間経過後、タンクの底を覆うすべての液体相は除去され、底の表面はイオン除去された水ですすがれる。

10

【 0 0 3 7 】

上記の手順は、膜の反対側の場合においても繰り返される。ただし、燃料電池のカソード触媒を生成できる、還元剤を必要としない、選択された金属前駆体の溶液を堆積する工程は除く。

【 0 0 3 8 】

アノード触媒の触媒金属前駆体として好ましいのは、特許文献 5 に記載される、ヘキサクロロプラチニック酸、テトラクロロオーリック酸、パラジウム酢酸塩、パラジウムジクロライド、イリジウムチクロロライド、ロジウムチクロライド、スズテトラクロライド、ルテニウムチクロライドなどのような合成樹脂と同等の鉄、コバルト、ニッケルの酢酸塩と混合物である。

20

【 0 0 3 9 】

カソード触媒の触媒金属前駆体として好ましいのは、コバルト、ニッケル、ロジウムフタロシアミン又はテトラフェニルポルフィリン、 Co サレン、 Ni サレン（サレン = N , N' - ビス（サリチリデン）エチレンジアミン）、銀硝酸塩などである。

【 0 0 4 0 】

還元剤として好ましいのは、金属が還元されうる金属化合物の還元エネルギーより大きい還元エネルギーを持っているものであり、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、アルカリメタルボロハイドライド、アルカリメタルハイドロサルファイト、アルカリメタルサルファイトなどである。

30

【 0 0 4 1 】

本発明の M E A は、低い温度で動く燃料電池において、申し分のない性能を示す。特に、20 から 90 において、 H_2 で燃料を得る P E F C、アルコール及びポリアルコール（メタノール、エタノール、エチレングリコール）で燃料を得る D A F C、ブドウ糖アルデヒド、飽和ヒドロカーボン、カルボキシル酸、アルカリメタルボロハイドライド、ヒドラジンで燃料を得る直接酸化燃料電池（D O F C）においてそうである。

【 0 0 4 2 】

膜伝導性を測定するための試験用電池と同様の標準電池である P E F C や D A F C の装備品は燃料電池テクノロジー（アルパカーキ・ニューメキシコ・U S A）。M E A 及び燃料電池の電気化学的な特徴づけは、プリンストン P A R S T A T 2 2 7 3 ポテンティオスタット/ガルバノスタットで実行される。

40

【 0 0 4 3 】

上記の燃料電池の電池抵抗は、本発明の M E A を作るために使用される元の陰イオン交換膜に依存し、浸透性のある金属のコートにも、触媒堆積手順にも全く影響されない。D A F C の場合におけるアルコール交差点は、一見、アルコールの浸透が金属コート手順の影響を受けない元の陰イオン交換膜に依存することがわかっている。

【 0 0 4 4 】

一般に、アノード電気触媒の選択は、その電池に依存する。鉄 - コバルト - ニッケル触媒は、メタノール及びエタノールの電子酸化のために選択されるべき、コバルト - ニッケ

50

ル触媒は砂糖を含むエチレングリコール及びポリアルコールの電子酸化のために選択されるべきである。

【 0 0 4 5 】

本発明の M E A は、温度は、9 0 以下で維持されるという条件で、時間と温度に対して優れた安定性を示す（図 7）。

【 0 0 4 6 】

この発明は、さらに以下の例によって説明される。しかし、これは純粋な説明のためのものであって、この発明自体の範囲を狭めるものではない。

【実施例】

【 0 0 4 7 】

10

（実施例 1）

1）4 センチ四方に切断された、M o g a n e A D（S o l v a y S . A .）製の陰イオン交換膜が、二つの外面空間の容積が 4 . 5 m l の全体体積のための 3 センチ × 3 センチ × 0 . 5 センチである上記した、図 2 に示す装置に置かれ、密封される。

【 0 0 4 8 】

表面の 9 c m ² が晒される膜シートの両面は、その膜を水酸化イオン結晶に交換するために 1 モル（以降、M とする）の水酸化カリウム（K O H）溶液にさらされた。2 4 時間後、図 2 の出口 3 及び 4 を通じて K O H 溶液が二つの空間から排出された。それから、膜の両面はイオン除去された水ですすぐれた。

【 0 0 4 9 】

20

2）図 2 の入り口 1 を通じて、9 2 . 7 g / l のニッケル水酸化物と 1 9 2 . 1 3 g / l のクエン酸が、2 9 0 g / l のニッケルクエン酸水酸化物（昭和ケミカルズ）の水に溶かされたニッケル（I I）イオン溶液の 4 . 5 m l が、これに相当する空間に導入された。

【 0 0 5 0 】

3）図 2 の入り口 2 を通じて、1 7 0 g / l の銀硝酸塩の水に溶かされた銀硝酸溶液の 4 . 5 m l が、これに相当する空間に導入された。

【 0 0 5 1 】

4）1 . 5 時間後、図 2 に示す出口 3 及び 4 は開かれて、二つの空間の中にある液体が排出される。それから、図 2 の装置の両方の空間は、イオン除去された水で 3 回すすがれ、出口 3 及び 4 は再度封じられる。

30

【 0 0 5 2 】

5）それから、各々の空間は、1 5 2 g / l の N a B H ₄ の N a B H ₄ 水溶液 4 . 5 m l で満たされた。3 時間後、この液体は、出口 3 及び 4 から排出される。空間はイオン除去された水ですすぐれる。

【 0 0 5 3 】

（実施例 2）

1）実施例 1 に記述された金属めっき膜は、図 2 に示される装置から移され、図 3 に示される装置に置かれる。

【 0 0 5 4 】

40

2）1 リットルにコバルトフタロシアミン（S T R E M）5 g 溶解させることで得られる、5 m l のジメチルホルムアミド（以降、D M F）/ テトラヒドロフラン（以降、T H F）（1 : 1、v : v）にあるコバルトフタロシアミンの溶液 5 m l は、銀でコートされた膜表面（9 c m ²）に堆積される。2 時間後、室温で、膜表面をイオン除去された水ですすぐ。

【 0 0 5 5 】

3）図 3 に示された装置はさかさまにされ、操作のために、ニッケルでコートされた膜の側をさらされたままにする。0 . 1 リットルに 1 g の H ₂ P t C l ₆ を溶解させることで得られる、ヘキサクロロプラチニック、H ₂ P t C l ₆ の水溶液の A 3 m l 部分は、ニッケルでコートされた膜表面で構成される底をもつタンクにそそがれる。2 時間後、膜

50

表面を覆った液体はすべて、タンクから排出され、イオン除去された水ですすぐれる。最後のすすぎの後に、上記の膜表面は、ポイント5で記述された NaBH_4 水溶液の5ml部分で覆われていて、1時間そのままにする。その後、膜表面を覆う液体はタンクから移動され、膜表面はイオン除去された水ですすぐれる。

【0056】

4) 触媒膜は図3に示される装置から移動され、2時間1モルの KOH に浸され、その後、2時間30の空気で乾かされ、本発明のMEAを得る。

【0057】

(実施例3)

1) 実施例1で記述された金属めっき膜は、図2に示される装置から移され、図3に示される装置に置かれる。

【0058】

2) 1リットルにコバルトメソテトラフェニルポロフィン(STREM)5g溶解させることで得られる、DMF/THF(1:1、v:v)にあるコバルトメソテトラフェニルポロフィンの溶液5mlは、銀でコートされた膜表面(9cm^2)に堆積される。2時間後、室温で、膜表面をイオン除去された水ですすぐ。

【0059】

3) 図3に示された装置はさかさまにされ、操作のために、ニッケルでコートされた膜の側をさらされたままにする。1リットルに40gの金属含有樹脂を溶解させることで得られる、合成樹脂によって配位結合された同等量の鉄、コバルト、ニッケル酢酸エステルからなる金属錯体のアセトン溶液A3ml部分は、ニッケルでコートされた膜表面で構成される底をもつタンクにそそがれる。特許文献5によれば、合成樹脂は、100で水/エタノールに入った NaOH の前で、フェノール及びホルムアルデヒドと、4-{1-[(2,4-(置換基)²-フェニル)-ヒドラゾン]-アルキル}-ベンゼン-1,3-ジオレフィンとを反応させることによって作られる。2時間後、膜表面を覆った液体はすべて、タンクから排出され、イオン除去された水ですすぐれる。最後のすすぎの後に、上記の膜表面は、ポイント5で記述された NaBH_4 水溶液の5ml部分で覆われていて、1時間そのままにする。その後、膜表面を覆う液体はタンクから移動され、膜表面はイオン除去された水ですすぐれる。

【0060】

4) 触媒化された膜は図3に示される装置から移動され、2時間1モルの KOH に浸され、その後、2時間30の空気で乾かされ、本発明のMEAを得る。

【0061】

(実施例4)

1) 4センチ四方に切断された、セレミオン(旭硝子)製の陰イオン交換膜が、二つの外面空間の容積が4.5mlの全体体積のための3センチ×3センチ×0.5センチである上記した、図2に示す装置に置かれ、密封される。表面の 9cm^2 が晒される膜シートの両面は、その膜を水酸化イオン結晶に交換するために1モル(以降、Mとする)の水酸化カリウム(KOH)溶液にさらされた。24時間後、図2の出口3及び4を通じて KOH 溶液が二つの空間から排出された。それから、膜の両面はイオン除去された水ですすぐれた。

【0062】

2) 図2の入り口1を通じて、 92.7g/l のニッケル水酸化物と 192.13g/l のクエン酸の溶液か、 290g/l のニッケルクエン酸水和物(昭和ケミカル)の溶液からなるニッケル(II)イオン水溶液の4.5mlが、これに相当する空間に導入された。

【0063】

3) 図2の入り口2を通じて、 170g/l の銀硝酸塩の水からなる銀硝酸溶液の4.5mlが、これに相当する空間に導入された。

【0064】

10

20

30

40

50

4) 1.5 時間後、図 2 に示す出口 3 及び 4 は開かれて、二つの空間の中にある液体が排出される。それから、図 2 の装置の両方の空間は、イオン除去された水で 3 回すすがれ、出口 3 及び 4 は再度封じられる。

【0065】

5) それから、各々の空間は、 140 g/l の NaBH_4 の NaBH_4 水溶液 4.5 ml で満たされた。3 時間後、この液体は、出口 3 及び 4 から排出される。空間はイオン除去された水ですすぐれる。

【0066】

(実施例 5)

1) 実施例 4 で記述された金属めっき膜は、図 2 に示される装置から移され、図 3 に示される装置に置かれる。

【0067】

2) 1 リットルにニッケルメソテトラフェニルポロフィン (STREM) 10 g 溶解させることで得られる、 DMF/THF ($1:1$, $v:v$) にあるコバルトメソテトラフェニルポロフィンの溶液 5 ml は、銀でコートされた膜表面 (9 cm^2) に堆積される。2 時間後、室温で、膜表面をイオン除去された水ですすぐ。

【0068】

3) 図 3 に示された装置はさかさまにされ、操作のために、ニッケルでコートされた膜の側をさらされたままにする。1 リットルに 40 g の金属含有樹脂を溶解させることで得られる、合成樹脂によって $60:40$ の割合で配位結合された同等量のコバルトとニッケル酢酸エステルからなる金属錯体のアセトン溶液 3 ml 部分 (全体の金属含有量 $3\text{ wt}\%$) は、ニッケルでコートされた膜表面で構成される底をもつタンクにそそがれる。特許文献 5 によれば、合成樹脂は、 100 で水/エタノールに入った NaOH の前で、フェノール及びホルムアルデヒドと、 $4 - \{1 - [(2, 4 - (\text{置換基})^2 - \text{フェニル}) - \text{ヒドラゾン}] - \text{アルキル}\} - \text{ベンゼン} - 1, 3 - \text{ジオリフィン}$ とを反応させることによって作られる。2 時間後、膜表面を覆った液体はすべて、タンクから排出され、イオン除去された水ですすぐれる。最後のすすぎの後に、上記の膜表面は、ポイント 5 で記述された NaBH_4 水溶液の 5 ml 部分で覆われていて、1 時間そのままにする。その後、膜表面を覆う液体はタンクから移動され、膜表面はイオン除去された水ですすぐれる。

【0069】

4) 触媒化された膜は図 3 に示される装置から移動され、2 時間 1 モルの KOH に浸され、その後、2 時間 30 の空気ですぐ乾かされ、本発明の MEA を得る。

【0070】

(実施例 6)

1) 4 センチ 四方に切断された、Morgane ADP (Solvay S.A.) 製の陰イオン交換膜が、二つの外面空間の容積が 4.5 ml の全体体積のための $3\text{ センチ} \times 3\text{ センチ} \times 0.5\text{ センチ}$ である上記した、図 2 に示す装置に置かれ、密封される。表面の 9 cm^2 が晒される膜シートの両面は、その膜を水酸化イオン結晶に交換するために 1 モルの水酸化カリウム (KOH) 溶液にさらされた。24 時間後、図 2 の出口 3 及び 4 を通じて KOH 溶液が二つの空間から排出された。それから、膜の両面はイオン除去された水ですすぐれた。

【0071】

2) 図 2 の入り口 1 を通じて、 92.7 g/l のニッケル水酸化物と 192.13 g/l のクエン酸の溶液か、 190 g/l のニッケルクエン酸水和物 (昭和ケミカル) の溶液からなるニッケル (II) イオン水溶液の 4.5 ml が、これに相当する空間に導入された。

【0072】

3) 図 2 の入り口 2 を通じて、 170 g/l の銀硝酸塩からなる銀硝酸溶液の 4.5 ml が、これに相当する空間に導入された。

【0073】

10

20

30

40

50

4) 1.5 時間後、図 2 に示す出口 3 及び 4 は開かれて、二つの空間の中にある液体が排出される。それから、図 2 の装置の両方の空間は、イオン除去された水で 3 回すすがれ、出口 3 及び 4 は再度封じられる。それから、各々の空間は、 140 g/l の NaBH_4 の NaBH_4 水溶液 4.5 ml で満たされた。3 時間後、この液体は、出口 3 及び 4 から排出される。空間はイオン除去された水ですすぐれる。

【0074】

(実施例 7)

1) 実施例 6 で記述された金属めっき膜は、図 2 に示される装置から移され、図 3 に示される装置に置かれる。

【0075】

2) 1 リットルにコバルトサレン (STREM) 10 g 溶解させることで得られる、DMF/THF (1:1、v:v) にあるコバルトサレンの溶液 5 ml は、銀でコートされた膜表面 (9 cm^2) に堆積される。2 時間後、タンクの室温で、膜表面をイオン除去された水ですすぐ。

【0076】

3) 図 3 に示された装置はさかさまにされ、操作のために、ニッケルでコートされた膜の側をさらされたままにする。 $60:40$ の金属同量率のヘキサクロロプラチニック酸とルテニウム三塩化物の溶液 3 ml 部分は、1 リットルに 4.5 g の金属を溶解させることで得られる (各々、 2.7 g のヘキサクロロプラチニック酸と 1.8 g のルテニウム三塩化物である。)。2 時間後、膜表面を覆った液体はすべて、タンクから排出され、イオン除去された水ですすぐれる。最後のすすぎの後に、上記の膜表面は、ポイント 5 で記述された NaBH_4 水溶液の 5 ml 部分で覆われていて、1 時間そのままにする。その後、膜表面を覆う液体はタンクから移動され、膜表面はイオン除去された水ですすぐれる。

【0077】

4) 触媒化された膜は図 3 に示される装置から移動され、2 時間 1 モルの KOH に浸され、その後、2 時間 30 の空気で乾かされ、本発明の MEA を得る。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】本発明の MEA を操作する模式的な燃料電池の概要を示す断面図である。

【図 2】(a) 金属で陰イオン交換膜の主な表面をコートするために使用される装置の概要を示す図である。(b) (a) で示す図の組み立て図である。

【図 3】(a) 金属で覆われた陰イオン膜の主要な面に電子触媒材料で支持するために、使用される装置の概要を示す図である。(b) (a) で示す図の組み立て図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施例としての MEA を含む、純粋な水素 (1 パール) と酸素 (1 パール) を 60 で燃やして得られる PEFC の分極曲線を示すグラフである。

【図 5】本発明の第 7 の実施例としての MEA を含む、メタノール濃度 $10 \text{ wt}\%$ の水溶液を 50 で (1 パール O_2) 燃やして得られる DMFC の分極曲線を示すグラフである。

【図 6】本発明の第 3 の実施例としての MEA を含む、エタノール濃度 $10 \text{ wt}\%$ の水溶液を 30 で燃やして得られる、自己燃焼型の DEFC の分極曲線を示すグラフである。

【図 7】本発明の第 3 の実施例としての MEA を含むモノプラナー電池に、単位時間に 0.5 V の一定電圧を加えた電流強度の変化を示すグラフである。

【図 8】本発明の第 5 の実施例としての MEA を含む、エチレングリコール濃度 $10 \text{ wt}\%$ の水溶液を 25 で燃やして得られる、自己燃焼型の DAFC の分極曲線を示すグラフである。

【符号の説明】

【0079】

10 たらい

11 入り口

10

20

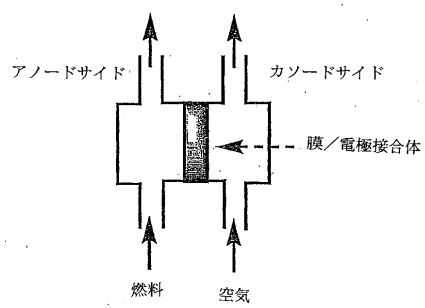
30

40

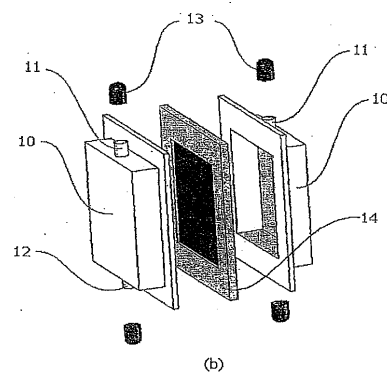
50

- 1 2 出口
- 1 3 プラグ
- 1 4 縁

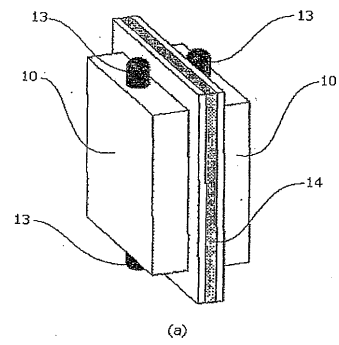
【図 1】



【図 2】

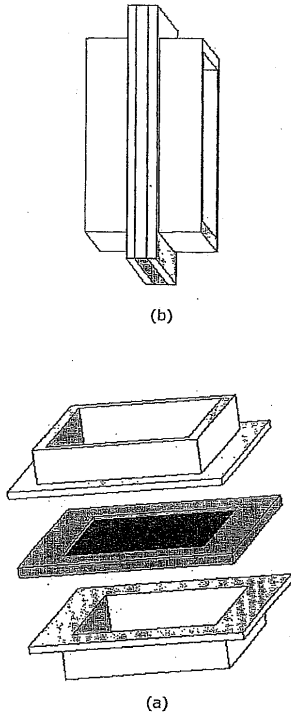


(b)

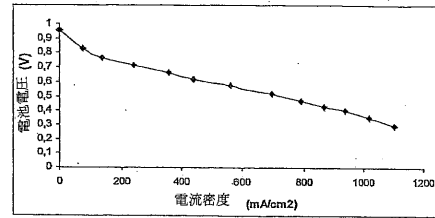


(a)

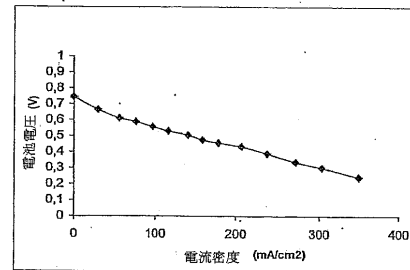
【図 3】



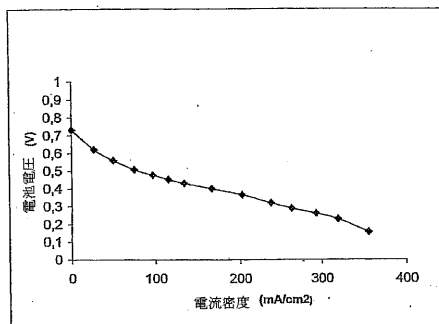
【図 4】



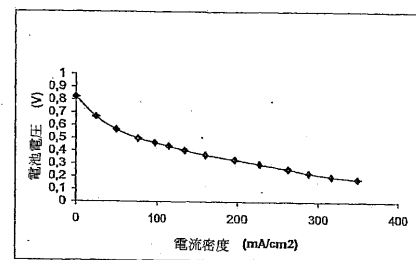
【図 5】



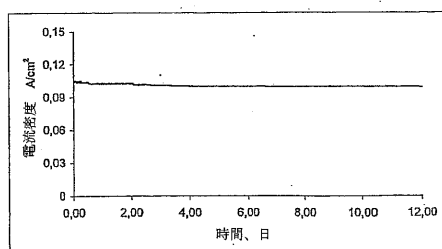
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/22 (2006.01) C 0 8 J 5/22 1 0 4
 C 0 8 J 5/22 C E R

(72)発明者 カタノルチ・ステファノ
 イタリア国、5 7 0 2 5 ピオモビノ、 ロク・ジアッチノニ、3 1 / 7

(72)発明者 ジアムパスチアニ・ギウリアノ
 イタリア国、5 0 0 3 1 バルベリノ ディ ムゲッロ、 ヴィア ディ カッシ、3シー イン
 ト、3

(72)発明者 タムブッチ・アレッサンドロ
 イタリア国、5 7 0 1 4 コッレサルヴェッティ、ヴィア グイド ロッシ 3 6 / エイ

(72)発明者 ヴィッツァ・フランセスコ
 イタリア国、5 0 1 4 1 フィレンツェ、ヴィア アゴスチノ チアルパグリニ、5

審査官 浅井 雅弘

(56)参考文献 特開昭5 6 - 1 3 6 9 8 5 (J P , A)
 特開昭5 9 - 1 5 9 9 9 1 (J P , A)
 特開平0 4 - 0 1 2 4 5 8 (J P , A)
 特開2 0 0 0 - 3 3 1 6 9 3 (J P , A)
 特表2 0 0 6 - 5 0 4 2 3 2 (J P , A)
 特表2 0 0 6 - 5 2 6 8 8 0 (J P , A)
 国際公開第0 2 / 0 1 7 4 2 8 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/86- 4/98

H01M 8/00- 8/02

H01M 8/08- 8/24