

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056578号
(P4056578)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 M
H O 1 M 8/10 (2006.01)	H O 1 M 8/10

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-67132	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成9年3月21日(1997.3.21)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公開番号	特開平10-3929		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公開日	平成10年1月6日(1998.1.6)		シャフト
審査請求日	平成16年3月4日(2004.3.4)		Umicore AG & Co. KG
(31) 優先権主張番号	19611510.8		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(32) 優先日	平成8年3月23日(1996.3.23)		ッハー ショセー 4
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
前置審査		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜燃料電池用のガス拡散電極およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロトン伝導性ポリマーと該プロトン伝導性ポリマー中に分散されている微粒状の触媒とからなるプロトン伝導性ポリマー膜上の膜燃料電池用のガス拡散電極であって、前記ガス拡散電極が、40%を上回り75%を下回る全細孔度を有する2モードの細孔分布の細孔を有し、前記細孔が、0.5 μmまでの平均直径を有する小さな細孔および1~20 μmの平均直径を有する大きな細孔から構成されているガス拡散電極において、前記小さな細孔が、昇温させたプロトン伝導性ポリマー膜上に前記プロトン伝導性ポリマーを噴霧することにより前記プロトン伝導性ポリマー中の溶剤を蒸発させたことによって形成されたものであることを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項 2】

プロトン伝導性ポリマーと該プロトン伝導性ポリマー中に分散された触媒との質量比が1:1~1:10である、請求項1記載のガス拡散電極。

【請求項 3】

電極が、Pt 0.01~4 mg/cm²の範囲内の白金濃度を有する、請求項1に記載のガス拡散電極。

【請求項 4】

電極が、5~100 μmの範囲内の厚さを有する、請求項1または3に記載のガス拡散電極。

【請求項 5】

10

20

溶剤を含むプロトン伝導性ポリマーの溶液と微粒状の触媒と細孔形成剤とを含有する分散液を、 $130 \sim 170$ の範囲内の温度に昇温させた金属塩型のプロトン伝導性ポリマー膜上に噴霧することにより前記溶剤を蒸発させて被膜を形成し、かつ酸の中で前記プロトン伝導性ポリマー膜および被膜を H^+ 型へ変換させることによって、プロトン伝導性ポリマー膜上の膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極を製造するための方法において、前記細孔形成剤が、平均粒度 $0.1 \sim 10 \mu m$ を有する微粒状の形であることを特徴とする、ガス拡散電極の製造法。

【請求項 6】

細孔形成剤は酸に可溶性である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

細孔形成剤が $50 \sim 170$ の温度範囲内で熱分解可能である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

細孔形成剤が $170 \sim 210$ の温度範囲内で熱分解可能であり、かつ電極被膜を、 H^+ 型への変換前に 5 分までの時間で、 210 までの温度に昇温する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

被覆分散液中の可溶性のイオノマーと細孔形成剤との質量比を、 $0.01 : 1 \sim 10 : 1$ 、有利に $1 : 1 \sim 1 : 2$ の範囲内で選択する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

細孔形成剤として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩を使用する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

細孔形成剤として、炭酸アンモニウムを使用する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

細孔形成剤として、稼酸アンモニウムを使用する、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン伝導性ポリマー膜状の膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極並びに該ガス拡散電極の製造のための方法に関する。燃料電池用のガス拡散電極の使用は、久しい以前から公知技術水準である。膜燃料電池のためには、導電性の炭素担体上の白金もしくは白金合金触媒を基礎とする電気触媒を使用して、前記の電極の製造のための多数の方法が開発された。

【0002】

触媒 / 電解質 / ガスの三相の接触の最適化は、プロトン伝導性の膜を有する膜燃料電池を電解質として製造するような固体電解質系の場合に、特に困難であることが判明した。酸性燃料電池（例えば、リン酸燃料電池）中で使用するための従来のガス拡散電極は、一般に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびガス分配構造体の上に塗布されている白金処理されたカーボンブラックからなる電気触媒からなる混合物から製造される。熱処理過程後に、多孔性で、表面積が大きくかつ部分的に親水性で、部分的に疎水性の電極の構造が得られ、この構造が、液状電解質を有する燃料電池中での運転の場合に、電解質によって同時に良好に湿潤する際に、電気化学的に活性の中心への作業ガスの良好な侵入を可能にする。電極の深部の中への液状電解質の侵入は、前記の電気化学的に活性の中心の十分に多くの数を開通させる。

【0003】

膜燃料電池は、燃料電池の陰極もしくは陽極として両側に載置されたガス拡散電極を有する、以下で略してイオノマーと呼称されるプロトン伝導性ポリマーからなる膜からなる。陰極および陽極は、陽極には燃料、通常、水素の酸化および陰極には酸素の還元促進のための適当な微粒状の電気触媒を含有している。膜を介する電流の伝導は、プロトンの

10

20

30

40

50

運搬によって行われる。

【 0 0 0 4 】

電気触媒の触媒活性成分としては、有利に元素の周期律表の V B 族、V I B 族、V I I I 族および I B 族の 1 つまたはそれ以上の金属で更に合金されていてもよい白金が使用される。触媒活性合金粒子の最適粒度は、 $2 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲内である。燃料電池の電極中での使用のために、触媒活性成分は、担体触媒として使用され、即ち、合金粒子は、微粒状の導電性の炭素材料、例えばカーボンブラックの上に析出し、かつ前記の形で電極の中に混入される。しかしながらまた、合金粒子を担体なしに電極材料の中に直接導入する方法もある。

【 0 0 0 5 】

膜燃料電池の場合、電極の深部の中への電解質の侵入は、容易に可能というのではない。いわゆる三相帯域は、特別な事前の措置を講じることなく、膜と電極との間の接触面の領域を制限したままである。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 4 8 7 6 1 1 5 号明細書の記載から、通常、液状の電極系中で使用されるような市販のガス拡散電極の変性のための方法は公知である。前記の電極は、電極の湿潤性質を調節し、かつ同時に電極層の細孔度を安定させる高分子量の P T F E からなる疎水性粒子を結合剤として含有している。触媒 / 電解質 / ガスの三相の接触を改善するために、予め完成された電極は、プロトン伝導性材料の溶液で、噴霧によって浸漬され、かつ次に、噴霧された側とプロトン伝導性膜とが接触させられる。電極の細孔度は、電気触媒および疎水性 P T F E の粒子の間の間隙によってのみ形成されている。

【 0 0 0 7 】

電極が、プロトン伝導性材料としてのイオノマーで浸漬されている場合には、前記の前処理によって、電極の深部の約 $10 \mu\text{m}$ だけが、電解質によって到達される。このことによって、電気触媒の大部分は、一般に $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さの電極中で、電気化学的に使用されないままである。前記の電極を用いた場合、 $Pt \ 0.35 \sim 0.5 \text{ mg/cm}^2$ の面積濃度で、 $Pt \ 4 \text{ mg/cm}^2$ の面積濃度を有する従来の電極と同様の性能データが達成できる。確かに、最大濃度は、担体触媒の使用の際に、僅か約 $10 \mu\text{m}$ の厚さの電気化学的に使用可能な層厚により、 $Pt \ 約 \ 0.5 \text{ mg/cm}^2$ の値に制限されている。このことにより、触媒に接しての面積濃度の増大による出力増大は、僅かな範囲内でのみ可能である。このことは、今日の知識の水準により、例えば直接メタノール燃料電池 (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle) の場合に必要とされているような $Pt \ 4 \text{ mg/cm}^2$ およびそれ以上の触媒濃度を必要とするような電極を使用させない。電気化学的に使用可能なより高い濃度を有するこの種の電極の製造のためには、担体不含の触媒に変えなければならない。

【 0 0 0 8 】

S. Escribano 他 (Editions de l'Ecole Polytechnique de Montreal、1995 年、第 135 ~ 143 頁) によって、溶解されたイオノマー、触媒および P T F E からなる分散液を昇温された膜の上へ噴霧することによる膜燃料電池用の電極の製造が記載されている。電極は、僅か数マイクロメートルの厚さであり、かつ約 50 nm の孔径を有する細孔を有している。電極層の上に、最終的に、ガス分配構造体は、熱時にプレスされる。この場合、温度は、P T F E 粒子を焼結させるために、ほぼ P T F E の融点 ($320 \sim 360$) が使用される。前記の電極の場合、P T F E は、結合剤および疎水性化剤として使用される。

【 0 0 0 9 】

米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書の記載によれば、結合剤および疎水性化剤としての P T F E を不要にし、かつ触媒およびイオノマーのみからなる非自己支持電極が意図されている。これについては、変法において、溶解されたイオノマーおよび白金処理されたカーボンブラックからなる懸濁液が P T F E 担体上に塗布され、乾燥され、かつ予備成形された電極が P T F E 担体と一緒に膜の上にプレスされている。引き続き、P R F E 担体を、

10

20

30

40

50

残分を残さずに取り出すことができる。約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの電極は、熱プレス工程後に極めて良好に膜の上に付着している。

【0010】

こうして製造された電極は、イオノマーおよび電気触媒からなる気密層からなっている。また、電極層は、本質的に、細孔およびまた疎水性添加物を含有していない。従って、この電極層は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の最大の厚さに制限されている。前記の最大層厚は、更に、触媒粒子への酸素の十分に良好な運搬を、イオノマーによる拡散によって保証している。有利に、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の層厚を得ようと努力されている。また、前記の電極は、 $\text{Pt } 0.35\text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満の単位面積当たりの濃度で、 $\text{Pt } 4\text{ mg} / \text{cm}^2$ の濃度を有する従来の電極と同様の性能データを達成している。確かに、前記の電極の場合も、担持触媒の使用の際には、単位面積当たりの濃度が、僅かな層厚により本質的に増大させることができないので、ほとんど出力の増大を達成できない。

10

【0011】

イオノマーのポリマー膜は、 H^+ 型でかまたはプロトンと一価のイオン、例えば Na^+ および K^+ との交換後に Na^+ 金属塩型 または K^+ 金属塩型 で存在することができる。ポリマー膜の金属塩型は、通常、温度負荷に対して、ポリマー膜の H^+ 型よりも安定性である。従って、電極層の塗布のために、膜は、有利に膜の Na^+ 金属塩型 で使用され、同様に、溶液中に存在するイオノマーは、電極層のために使用される。電極製造の最終処理段階では、ポリマー材料は、いわゆる H^+ 型への変換によって再度 H^+ 型のプロトン伝導性の型に変えられる。このことは、通常、電極 / 膜 / 電極からなるユニット (EME ユニット) の硫酸中での処理によって行われる。

20

【0012】

米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書の記載によれば、触媒およびイオノマー溶液からなる電極層の製造のために使用された懸濁液中の溶解したイオノマーが、熱可塑性の型で存在している場合には、電極層の強度を更に改善することができる。熱可塑性の型は、イオノマーのプロトン伝導性の型と例えばテトラブチルアンモニウム陽イオンとのイオン交換によって得られる。

【0013】

米国特許第 4 4 6 9 5 7 9 号明細書には、塩化ナトリウム電解質電池中での使用のための固体電解質膜上の多孔性の電極の製造が記載されている。この電極は、イオノマーの溶液中の触媒の分散液を用いる膜の噴霧によって製造され、この場合、分散液は、電気分解の際に形成されるガスの運搬のための細孔を製造するために、細孔形成剤を含有していることができる。細孔形成剤は、溶剤の除去後、即ち、電極の乾燥後に、前記電極から溶出される。

30

【0014】

細孔形成剤としては、 $0.025\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ の間の粒度を有する種々の元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩または炭化物が提案されている。有利に、 50 mm までの長さを有する繊維状の細孔形成剤が使用される。有利な細孔形成剤は、乾燥後に、苛性ソーダ溶液を用いて電極から溶出される酸化亜鉛である。

【0015】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 5 4 6 7 0 1 号明細書 (米国特許第 3 3 8 5 7 8 0 号明細書に相応する) には、燃料電池用の多孔性電極を製造するための方法が開示されている。前記の方法によれば、微粒状の触媒は、第一の混合物の製造のために、疎水性ポリマーおよび充填剤と十分に混合されている。第二の混合物は、触媒なしに製造されている。2つの混合物は、2つの別個の層中で、プレス機の中に導入され、かつ次に $350 \sim 840$ バールの圧力でプレスされている。

40

【0016】

引き続き、充填剤が除去され、その結果、1つの多孔性の成形体が生じる。充填剤もしくは細孔形成剤とは、熱分解可能な材料または強塩基で除去できるような材料のことである。蔞酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、珪藻土、アルミナおよび炭酸カリウムが挙げら

50

れる。撥水性ポリマーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレンが使用される。

【 0 0 1 7 】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 5 4 6 7 0 1 号明細書は、電極の意図された細孔度について記載しているものではない。しかしながら、高いプレス圧により、電極材料自体が極めてコンパクトであり、かつ該電極材料の細孔度が、充填剤によって生じさせられた細孔からのみ構成されていることになる。

【 0 0 1 8 】

欧州特許第 0 6 2 2 8 6 1 A 1 号明細書には、同様に膜電極構造体が記載されている。電極の製造のために、いわゆるインキが、イソプロパノール 5 0 %、メタノール 2 5 % および水、1 - メトキシ、2 - プロパノール 2 0 % 中の 5 % のイオノマー溶液および Pt / C - 触媒 (バルカン - カーボンブラック状の 2 0 重量 % の Pt) から製造されている。このインキは、スクリーン印刷法を用いてポリマー膜の上に塗布される。引き続き、電極被覆および膜は、1 2 7 で、2 0 . 7 バールの圧力で互いにプレスされる。前記の特許明細書の記載には、電極被覆が多孔性でなければならないことが記載されている。0 . 0 1 ~ 5 0 μ m、有利に 0 . 1 ~ 3 0 μ m の平均孔径および 1 0 ~ 9 9 %、有利に 1 0 ~ 6 0 % の細孔度が記載されている。しかしながら、当業者には、前記の細孔度が開示された方法を用いた場合に決して実現できないことは明らかである。このことは、孔径並びに細孔度にも当てはまる。

【 0 0 1 9 】

燃料電池の性能データは、選択された酸化剤に、極めて著しく左右される。最大値は、純粋な酸素の使用の際に達成される。空気の使用の際には、性能データは明らかに低下している。

【 0 0 2 0 】

本発明の対象であるポリマー電解質燃料電池は、主に車両の中の電流供与体として使用される。この場合、燃料電池を空気を用いて運転することが意図されている。従って、空気による運転のためのガス拡散電極の最適化は、自動車におけるエネルギー供与体としての燃料電池を効果的に使用するために著しく重要である。

【 0 0 2 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、触媒 / 電解質 / ガスの三相の最適化された接触によって、空気による運転の場合に本質的に改善された性能データを示す膜燃料電池用のガス拡散電極を記載することである。更に、前記ガス拡散電極の製造のための方法が記載されている。

【 0 0 2 2 】

【 課題を解決するための手段 】

前記課題は、プロトン伝導性ポリマーと該プロトン伝導性ポリマー中に分散されている微粒状の触媒とからなるプロトン伝導性ポリマー膜上の膜燃料電池用のガス拡散電極であって、前記ガス拡散電極が、4 0 % を上回り 7 5 % を下回る全細孔度を有する 2 モードの細孔分布の細孔を有し、前記細孔が、0 . 5 μ m までの平均直径を有する小さな細孔および 1 ~ 2 0 μ m の平均直径を有する大きな細孔から構成されているガス拡散電極によって解決される。この電極は、前記小さな細孔が、昇温させたプロトン伝導性ポリマー膜上に前記プロトン伝導性ポリマーを噴霧することにより前記プロトン伝導性ポリマー中の溶剤を蒸発させたことによって形成されたものである ことによって特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

【 発明の実施の形態 】

プロトン伝導性ポリマー膜は、有利に、ベルフッ化炭素とも呼称されるフッ化炭素 - ビニルエーテルコポリマーからなる。この種の膜は、例えば商品名 Nafion (登録商標) でデュポン社 (E . I . duPont) によって販売されている。

【 0 0 2 4 】

電極は、陰極並びに陽極として適している。微粒状の触媒としては、燃料電池の領域で公知の全ての触媒が、担持触媒または担体不含の触媒として使用できる。担持触媒の場合

、通常、微粒状のカーボンブラックがグラファイト処理されているかまたはグラファイト処理されていない形で担体として使用されている。触媒活性成分としては、例えばコバルト、クロム、タングステン、モリブデン、鉄、銅、ニッケルおよびルテニウムのような他の金属で合金されていてもよいような白金が使用される。有利な合金は、例えばカーボンブラック上に2～10 nmの範囲内の粒度で析出されている白金/コバルト/クロムである。

【0025】

電極は、5～100 μmの範囲内の層厚を有していてもよい。5 μmの厚さを下回る場合、電極は、その高い細孔度により、ますますまとまりをなくしていく。100 μmの厚さの上回る場合、高い細孔度に関わらず、層の電気化学的使用可能性は減少する。

10

【0026】

自由に使用できるようになる大きな層厚範囲は、Pt 0.01～4 mg/cm²の触媒の単位面積当たりの濃度を可能にする。前記の目的のために、触媒の全重量に対して白金5～40重量%を有する担持された触媒を使用することができる。層のイオノマーと、該層中に分散された微粒状の触媒との間の重量比は、1:1～1:10の間で選択することができる。有利に、重量比は、1:1.5～1:5の間である。電極の全重量におけるイオノマーの含量が多すぎる場合には、ガスのための触媒粒子の接近し易さは損なわれる。これとは異なり、少なすぎるイオノマー含量は、イオノマー材料の中への触媒粒子の不十分な結び付きを生じる。

【0027】

20

本発明によるガス拡散電極の製造のために、微粒状の触媒からなる被覆分散液は、プロトン伝導性ポリマーの溶液中で調製され、かつ被覆すべきポリマー膜の上に噴霧される。

【0028】

前記の目的のために、プロトン伝導性ポリマー膜は、金属塩型中で使用され、かつ噴霧被覆の間に、130～170 の範囲内の温度に昇温される。触媒とともに、被覆分散液は、細孔形成剤または0.1～10 μmの範囲内の平均粒度を有する種々の細孔形成剤の混合物が添加される。電極被膜の乾燥後に、電極/膜/電極からなる配置のイオノマー材料は、酸、通常1 Nの硫酸を用いる処理によって、プロトン伝導性の型に変えられる。

【0029】

細孔形成剤とは、イオノマー材料の必要とされるH⁺型への変換の際に酸によって溶解される物質であってもよい。前記の種類の有利な細孔形成剤は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩および重炭酸塩である。また、このためには、130～170 の選択された被覆温度の場合に熱分解するような物質を使用することもできる。50～170 の間の分解温度を有する物質は、このために適している。この場合、例えば炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムであってもよい。

30

【0030】

もう1つの方法は、被覆温度を上回る温度の際にようやく分解する細孔形成剤を使用することにある。この種の物質は、例えば180 度ようやく熱分解する磷酸アンモニウムである。従って、この種の細孔形成剤の使用の場合、EMEユニット(電極/膜/電極)は、H⁺型への変換の前に、短時間、最大210 までの温度に昇温される。EMEユニットのイオノマー材料は、180 を上回る温度で材料を持続的に負荷することが、電気化学的目的のために役に立たなくなるにもかかわらず、約10分間までの短時間の負荷の際に、損なわれることなく、前記の最大温度に耐えることが判明した。

40

【0031】

細孔形成剤は、分散液に部分的に可溶性であってもよい。電極被膜の乾燥の際に、溶解された含量は再度晶出し、この場合、細孔形成剤の溶解しなかった含量は、種晶として使用することができる。

【0032】

この方法は、陽極並びに陰極の製造に適している。

【0033】

50

ガス拡散電極のための記載された製造法は、電極層中に２モードの細孔分布を生じる。従って、４０～７５％の全細孔度は、０．５μmまでの平均直径を有する小さな細孔および１～２０μmの平均直径を有する大きな細孔から構成されている。小さい細孔は、熱い膜の上への被覆分散液の噴霧後の溶剤の蒸発の際に形成される。大きな細孔は、細孔形成剤の分解または溶出の際に生じる。従って、細孔の平均直径は、使用された細孔形成剤の粒度によって影響を及ぼされることがある。

【００３４】

２モードの細孔分布は、電極層中での物質運搬の改善を生じる。巨大孔を通して、反応ガスは、迅速に電極層の深部の中へ達し、かつ形成された反応水を導出することができる。この後、小さい細孔は、プロトン伝導性ポリマー中で触媒粒子までの運搬を担っている。この場合に進行する区間は、短いものであり、その結果、小さな細孔中での緩慢にされた運搬は、電極の能力を本質的には損なわない。従来の被覆と比べて電極層中での運搬の明らかな改善は、４０％を上回る全細孔度の場合にようやく観察される。反応媒体を用いる触媒の供給は、細孔度の増大とともに増大する。細孔度の増大とともに、確かに、被覆中での得られる触媒およびイオノマーの量は減少する。これにより、細孔度の増大とともに、イオノマーへの触媒の結合並びに被覆のプロトン伝導性が劣化し、その結果、７５％を上回る細孔度の場合、電極層の性能データは、再度劣化する。

【００３５】

被覆分散液の製造のためには、適当な溶剤中のプロトン伝導性イオノマーの溶液が使用される。この種の溶液は、市販により入手可能である。この場合、９：１の重量比でのイソプロパノールおよび水からなる混合物中のイオノマー５重量％を含有する溶液である。前記溶液中には、触媒および細孔形成剤が分散されている。細孔形成剤は、０．１～１０μmの粒度を有している。粘度および蒸発速度の調節のためには、分散液に他の助剤を添加することができる。例えばグリセリンが、このために適している。また、電極イオノマーの熱可塑性および熱安定性を向上させることができるテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの添加も有利である。テトラブチルアンモニウムヒドロキシドは、最後の成分として被覆分散液に添加される。

【００３６】

電極を有する膜の被覆のためには、この膜は、約１３０～１７０℃に昇温され、かつ分散液を噴霧される。昇温された膜の上への分散液の噴霧によって、溶剤は、強制的に蒸発させられ、かつ電極層は乾燥させられる。被覆の間の温度で早くも分解する細孔形成剤が使用される場合には、乾燥後に、細孔形成は終了させられる。さもなければ、当業者によって溶剤および膜温度の選択によって、約１５～２５％の間の狭い範囲で変動されうる、一定の初期細孔度だけを有する電極層が得られる。細孔形成は、前記の場合、硫酸中でのＥＭＥユニットのH⁺型への変換の間の細孔形成剤の溶出によってかもしくは最大２１０℃の温度までの、乾燥に引き続く昇温によって終了させられる。

【００３７】

使用された細孔形成剤対イオノマーの重量比に応じて、電極層の細孔度は、７５％にまで増大させることができる。細孔形成剤／イオノマーの重量比は、０．１０：１～１０：１の範囲内で変動することができる。細孔形成剤の含量が少なすぎる場合、完成電極の細孔度は、その初期細孔度に比べて、非本質的にのみ増大している。１０：１を上回る細孔形成剤／イオノマーの重量比は、欠陥のある電極を生じる。有利に、１：１の重量比が使用される。

【００３８】

熱噴霧法（昇温された膜の上への分散液の噴霧）の場合の電極分散液の塗布は、適当な粘度および固体含量（電気触媒および細孔形成剤）で、厚さ１００μm未満の良好に付着している電極層を生じ、かつH⁺型への変換後に定義された細孔度を生じる。

【００３９】

電極の細孔度は、比重びんにより、真空中でのトルオールを用いる電極の浸漬およびトルオールの吸収量を測定することによって定めることができる。このことから、電極の細孔

10

20

30

40

50

度 P は、吸収されたトルオール の容積対電極被膜の容積の比として算出される：

【 0 0 4 0 】

【 数 1 】

$$P = \frac{\text{吸収されたトルオール の容積}}{\text{電極被膜の容積}} \cdot 100 [\%]$$

【 0 0 4 1 】

電極被膜の容積は、電極の面積と、独立に走査電子顕微鏡を用いて測定された層厚とから判明する。

10

【 0 0 4 2 】

詳細には、完成した E M E ユニットの電極の細孔度は、以下のようにして定められる：

1．打ち抜かれた E M E 円板（直径 25 mm）を、100 で 10 分間、乾燥させ、引き続き計量する（秤量）。

【 0 0 4 3 】

2．トルオールを有する容器中での E M E 円板の積み重ね。

【 0 0 4 4 】

3．トルオールが沸騰する前の容器の真空化。

【 0 0 4 5 】

4．容器の通気および電極の表面上でのトルオールの除去のための布を用いる E M E 円板の拭除。

20

【 0 0 4 6 】

5．トルオールで浸漬された E M E 円板の計量（重量測定）。

【 0 0 4 7 】

6．重量測定と秤量分との差としての細孔中に吸収されたトルオール量の決定。

【 0 0 4 8 】

7．トルオールの比重を考慮して上記の式による細孔度の算出。

【 0 0 4 9 】

本発明による多孔性の電極は、裂け目の多い表面を有している。従って、該電極の層厚は、走査電子顕微鏡写真からの平均値としてのみ測定することができる。高多孔性の層の場合、このことは、著しい不安定性に結び付けられている。前記の場合、測定誤差は、僅かな細孔度の層を用いる測定の標準化によって最小にすることができる。このためには、E M E ユニットの、細孔形成剤なしに製造され、かつ米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書によれば熱時にプレスされる。こうして製造された電極は、平坦な表面を有している。従って、該電極の厚さは、相対的に正確に定めることができる。

30

【 0 0 5 0 】

前記電極層の細孔度 P_1 は、上記の方法により測定され、この場合、 m_{T1} は、トルオールに質量であり、 m_{E1} は、電極被膜の質量である。高多孔性の電極被膜の細孔度 P_2 の測定のためには、該電極被膜は、同様にトルオールで浸漬され、かつ質量 m_{T2} および m_{E2} を測定される。しかしながら、層厚の測定は不要にされる。むしろ、この場合、細孔度 P_2 は、熱時にプレスされた電極の測定値を借りて計算される：

40

【 0 0 5 1 】

【 数 2 】

$$P_2 = \left(\frac{m_{T1} m_{E2} (1 - P_1)}{m_{T2} m_{E1} P_1} + 1 \right)^{-1} \cdot 100 [\%]$$

【 0 0 5 2 】

本発明による方法は、空気を用いる運転の場合に、従来に方法と比較して高い電池出力お

50

よび触媒の改善された使用を可能にする有利なマクロ細孔度により、改善された物質運搬性質およびガス拡散電極のより少ない拡散抵抗を有する電極を生じる。この方法は、安価であり、かつ簡単に大工業的規模にされ、かつ別の膜材料、例えばスルホン化されたポリエーテルスルホンに上にも使用できる。

【 0 0 5 3 】

以下の実施例は、本発明による製造法を説明する。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

図 5 は、本発明による電極層の略示的横断面図を示している。1 は、ポリマー膜を示し、2 は、電極層を示している。この電極は、プロトン伝導性ポリマーおよび微粒状の Pt / C - 触媒粒子からなるが、しかし、図 5 中には、記載されていない。層の細孔は、溶剤の蒸発の際に形成される小さな細孔 4 および大きな細孔 3 から構成されている。大きな細孔は、細孔形成剤の分解もしくは溶解の際に生じる。

10

【 0 0 5 5 】

以下の実施例中、本発明による E M E ユニット（例 1 ~ 3）および比較例としての米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書に記載の 2 つの E M E ユニットの製造した。全ての場合に、Pt 0 . 1 5 m g / c m²の白金の面積濃度を意図した。

【 0 0 5 6 】

固体電解質として、Na⁺金属塩型での Nafion（登録商標）1 1 7 からなる膜を使用した。電極のための被覆分散液中のプロトン伝導性イオノマーを、それぞれ、テトラブチルアンモニウムヒドロキッドを用いるイオン交換によって、ポリマー膜の上での被膜のより良好な付着を生じた熱可塑性の変性型に変えた。

20

【 0 0 5 7 】

被覆分散液中の触媒 / イオノマーの質量比を、全ての実施例の場合に、2 の値に調節した。細孔形成剤 / イオノマーの質量比については、本発明による実施例の場合、1 の値を選択した。

【 0 0 5 8 】

比較例 1

米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書の記載からの試験データ I により、E M E ユニットの、以下の用に製造した：Pt / C - 触媒（カーボンブラック上の Pt 3 0 重量%、Vulcan（登録商標）XC - 7 2）3 . 1 重量%、イソプロパノール 9 0 重量%および水 1 0 重量%中の 5 %のイオノマー 3 1 . 4 重量%、グリセリン 3 7 . 7 重量%、水 2 5 . 2 重量%およびテトラブチルアンモニウムヒドロキッド 2 . 5 重量%からなる懸濁液を製造し、かつ P T F E 担体の上に刷毛塗りした。前記の電極前駆物質を、1 5 0 の温度で、乾燥させた。引き続き、この電極前駆物質を、イオノマー膜（Nafion（登録商標）1 1 7）の上に両側で載置し、かつ 1 9 0 の温度並びに 1 0 0 パールの圧力でプレスした。熱プレス後に、P T F E 担体を電極から取り出した。この電極は、膜の上に良好に付着していた。1 N の硫酸中でのイオノマーの H⁺型への変換後に、電極の製造は終了した。

30

【 0 0 5 9 】

完成した電極は、5 μ m の厚さ、2 0 % の全細孔度並びに Pt 0 . 1 5 m g / c m²の白金負荷を有していた。

40

【 0 0 6 0 】

空気による運転および酸素による運転の場合、この種の膜燃料電池の電流電圧曲線は、図 1 ~ 図 3 中に記載されている。

【 0 0 6 1 】

比較例 2

比較例 1 の被覆分散液を、米国特許第 5 2 1 1 9 8 4 号明細書の記載からの試験データ I I により、Nafion（登録商標）1 1 7 の上に噴霧した。この噴霧工程を、要求された大きさの電極を得るために、型によって行った。前記の工程を、電極の短時間の乾き始めの後に、数回繰り返すことができる。1 5 0 の温度で、第一の電極の完全な乾燥の約 2 0

50

分後に、対応電極を同じ指示により塗布した。 H^+ 型への変換を、1 Nの硫酸中で行った。前記の電池の電流電圧曲線は、空気による運転および酸素による運転について、図1～図3中に記載されている。こうして製造された電極の全細孔度は、35%、該電極の層厚は、 $10\mu m$ および該電極のPt濃度は、 $Pt\ 0.15\ mg/cm^2$ であった。

【0062】

比較例 3

比較例1によるもう1つのEMEユニットを製造した。比較例1の変法の場合、被覆分散液に、細孔形成剤としての Li_2CO_3 1.5重量%を添加した。

【0063】

完成電極は、約 $5\mu m$ の厚さ、40%の全細孔度並びに $Pt\ 0.15\ mg/cm^2$ の白金負荷を有していた。前記EMEユニットの電流電圧曲線は、図4中に記載されている。

【0064】

比較例 4

触媒（カーボンブラック上のPt 20重量% Vulcan（登録商標）XC 72）、イオノマー溶液、グリセリンおよび水中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAOH）の20%の溶液からなる混合液を製造した。

【0065】

スクリーン印刷に適する稠度を調節するために、ペーストを循環空気乾燥棚中で40～50℃で濃縮した。引き続き Li_2CO_3 を添加し、かつ撈拌した。三軸圧延機を用いて、この混合物を分散させた。生じたペーストは、以下の組成を有していた：

触媒	7.76%
Nafion（ポリマー）	2.56%
Li_2CO_3	2.6%
TBAOH	1%
グリセリン	63.85%
アルコール、水	22.32%

ペーストの粘度は、 $100/s$ の剪断の場合に $1.86\ Pa\cdot s$ であった。このペーストを、VA-スチールシーブ（VA-Stahl-Sieb）（メッシュ80、乳濁液濃度 $150\mu m$ 、スクリーン刻み目面 $5\ cm\times 5\ cm$ ）によって、 Na^+ -形で、Nafion 117膜の上に印刷し、かつ140℃で乾燥させた。前記の方法を、 $0.15\ mg/cm^2$ の白金負荷が達成されるまでの間繰り返した。引き続き、膜の裏面を、同じ方法で製造した。

【0066】

Li_2CO_3 の再プロトン化および分解を、1 Nの硫酸中で行った。完成電極は、31%の細孔度および $Pt\ 0.15\ mg/cm^2$ の白金負荷を有していた。

【0067】

空気による運転および酸素による運転の場合のかかる膜燃料電池の電流電圧曲線は、図4中で曲線VB4として記載されている。

【0068】

例 1

本発明の方法による電極-膜ユニットの製造のために、Pt/C-触媒（Pt 30%）3.1重量%、イソプロパノール90重量%および水10重量%中の5%のイオノマー溶液30.9重量%、グリセリン37.2重量%および水24.8重量%、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド2.5重量%並びに Li_2CO_3 1.5重量%からなる被覆分散液を、比較例2中に記載された方法により、150℃に加熱されナトリウムイオンで負荷されたNafion（登録商標）膜の上に噴霧した。 Li_2CO_3 の H^+ 型への変換および分解を、1 Nの硫酸中で行う。より高い電池電圧および減少された物質運搬抵抗並びに空気中での本質的に改善された触媒使用が認められる前記の電池の電流電圧曲線は、図1中に記載さ

10

20

30

40

50

れている。こうして製造された電極の全細孔度は、65%である。白金濃度は、比較例の濃度と同じであった。平均層厚は、15~20 μ mであった。

【0069】

例 2

もう1つの電極 - 膜ユニットを、例1中に記載されたのと同様にして製造した。例1とは異なり、細孔形成剤として、彦酸アンモニウム1.5重量%を使用した。

【0070】

細孔形成剤の分解を、電極の乾燥後に、5分間で180 $^{\circ}$ Cへの膜の温度の上昇によって行った。引き続き、 H^{+} 型への変換を、例1中と同様にして、1Nの硫酸中で行った。こうして製造された電極の全細孔度は、48%であった。層厚および白金濃度は、例1と同じであった。

10

【0071】

例 3

もう1つの電極 - 膜ユニットを、例1中に記載されたのと同様にして製造した。例1とは異なり、細孔形成剤として、炭酸アンモニウム1.5重量%を使用した。

【0072】

炭酸アンモニウムは、乾燥過程の間に細孔を形成しながら分解した。 H^{+} 型への変換を、再度1Nの硫酸中で行った。前記電極の全細孔度は、42%であった。層厚および白金濃度は、例1と同じであった。

【0073】

20

使用例

上記実施例中で製造された電極 - 膜ユニットの電流電圧曲線を、静電的にほぼ定常にした。このために、EMEユニットを、双方の面の上で、ガス分配器および集電器としてのグラファイト紙で被覆し、かつグラファイトセルブロック中に固定した。有効電極面積は、25cm²であった。

【0074】

電池の温度を、測定の間、75 $^{\circ}$ Cで一定に保持した。陽極側の水素流は、1バールの圧力で毎分300mlであり、かつ平衡蒸気圧に相応する水蒸気で85%で湿潤させた。陰極側では、電池に、毎分300mlもしくは毎分150mlの容量流で乾燥空気または純粋な酸素を供給した。

30

【0075】

図1~図4は、それぞれ、例1~3(B1、B2、B)の本発明による電極 - 膜ユニットの測定された電流 - 電圧曲線を、比較例1~4(VB1、VB2、VB3、VB4)の電極 - 膜ユニットの電流 - 電圧曲線と比較して示している。

【0076】

本発明による電極 - 膜ユニットは、その高い細孔度に基づき、空気による運転の際の本質的に改善された性能データを示す。この性能データは、被覆分散液中の細孔形成剤を使用して熱プレス法(VB3)およびスクリーン印刷法(VB4)で製造された双方の比較例3および4には、当てはまらない。

【0077】

40

唯一、熱噴霧と細孔形成剤との本発明による組合せは、空気による運転の際の改善された性能データの場合に40%を上回るこれまで得られなかった細孔度を生じた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較例2からの常法により製造された電極 - 膜ユニットの性能データと、例1による本発明による電極 - 膜ユニットの性能データとの比較を示す線図。

【図2】 陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較例2からの常法により製造された電極 - 膜ユニットの性能データと、例2による本発明による電極 - 膜ユニットの性能データとの比較を示す線図。

【図3】 陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較

50

例 2 からの常法により製造された電極 - 膜ユニットの性能データと、例 3 による本発明による電極 - 膜ユニットの性能データとの比較を示す線図。

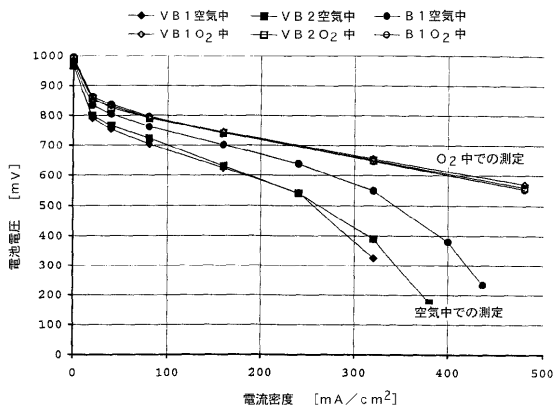
【図 4】 陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例 3 および比較例 4 からの常法により製造された電極 - 膜ユニットの性能データと、例 1 による本発明による電極 - 膜ユニットの性能データとの比較を示す線図。

【図 5】 電極層を通る横断面を示す略図。

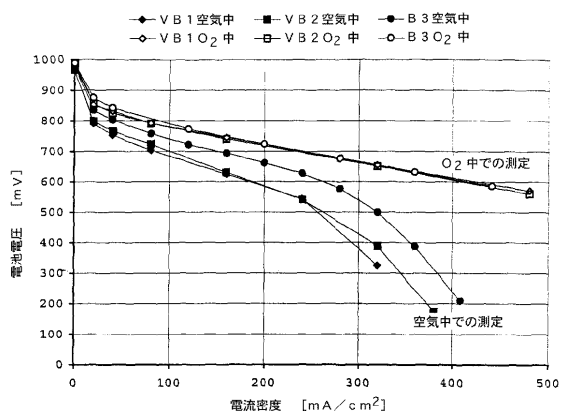
【符号の説明】

- 1 ポリマー膜、 2 電極層、 3 大きな細孔、 4 小さな細孔

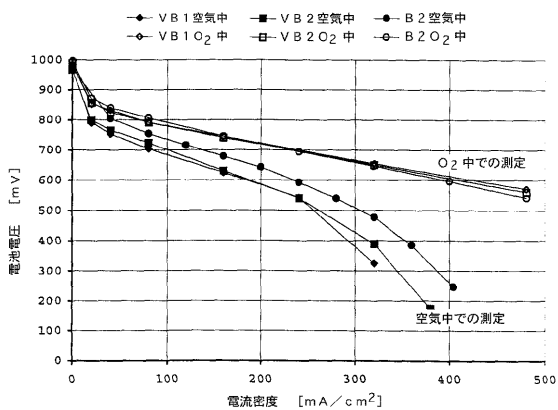
【図 1】



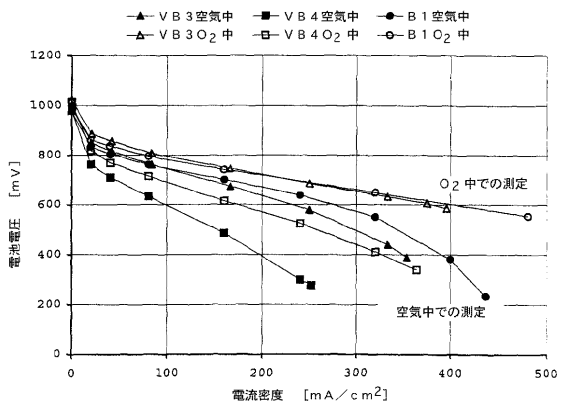
【図 3】



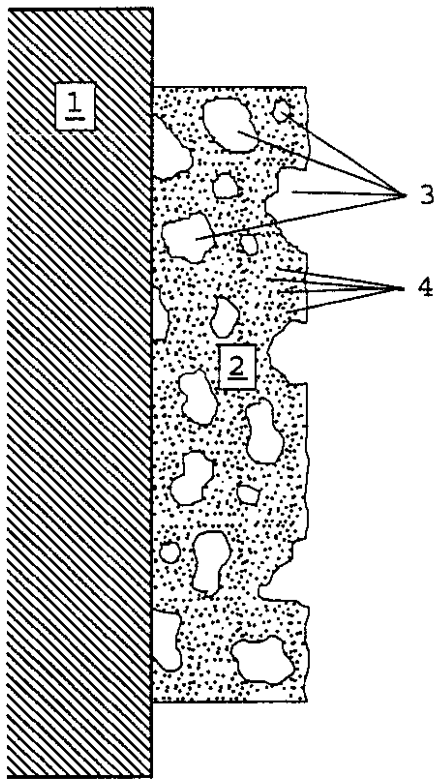
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 アンドレアス フィッシャー
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ミュールハイマー シュトラーセ 17
- (72)発明者 ハルトムート ヴェント
ドイツ連邦共和国 ディーブルク フォルストハウスシュトラーセ 33
- (72)発明者 ラルフ ツーバー
ドイツ連邦共和国 グロースオストハイム ダンツィガー シュトラーセ 19

審査官 守安 太郎

- (56)参考文献 特開平07-296818(JP,A)
特開平08-180879(JP,A)
特開平06-236762(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86-4/96
H01M 8/02