

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成22年2月12日 (2010.2.12)

【公表番号】特表2009-521790(P2009-521790A)

【公表日】平成21年6月4日 (2009.6.4)

【年通号数】公開・登録公報2009-022

【出願番号】特願2008-547595(P2008-547595)

【国際特許分類】

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

H 0 1 M 4/88 (2006.01)

H 0 1 M 4/90 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 8/02 E

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 4/88 K

H 0 1 M 4/90 M

【手続補正書】

【提出日】平成21年12月18日 (2009.12.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体であって、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜と、

膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、50～90wt%のアノード電解触媒と10～50wt%の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記アノード電解触媒が、少なくとも30wt%の白金と、少なくとも15wt%のルテニウムと、15～50wt%の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極と、

膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、50～90wt%のカソード電解触媒と10～50wt%の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも30wt%の白金と、少なくとも1wt%のコバルトと、15～60wt%の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極と

を含んでなる膜電極組立体。

【請求項 2】

アノード電極中のアノード金属の総装填量が3mg/cm²未満であり、カソード電極中のカソード金属の総装填量が2mg/cm²未満である請求項 1 に記載の膜電極組立体。

【請求項 3】

アノード電極中のアノード金属の総装填量が 2.5 mg/cm^2 未満であり、カソード電極中のカソード金属の総装填量が 1 mg/cm^2 未満である請求項 1 に記載の膜電極組立体。

【請求項 4】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を製造する方法であって、

(a) 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜を提供し、

(b) 膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、 $50 \sim 90 \text{ wt\%}$ のアノード電解触媒と $10 \sim 50 \text{ wt\%}$ の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記アノード電解触媒が、少なくとも $30 \text{ wt\%}$ の白金と、少なくとも $15 \text{ wt\%}$ のルテニウムと、 $15 \sim 50 \text{ wt\%}$ の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極を形成し、

(c) 膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、 $50 \sim 90 \text{ wt\%}$ のカソード電解触媒と $10 \sim 50 \text{ wt\%}$ の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも $30 \text{ wt\%}$ の白金と、少なくとも $1 \text{ wt\%}$ のコバルトと、 $15 \sim 60 \text{ wt\%}$ の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極を形成する

ことを含んでなる方法。

【請求項 5】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムのアノード電解触媒粒子と、溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、かかるアノード電解触媒粒子の少なくとも 98% が、 10 ミクロン 未満の直径を有する工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびコバルトのカソード電解触媒粒子と、溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、かかるカソード電解触媒粒子の少なくとも 98% が、 10 ミクロン 未満の直径を有する工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と

を含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムと、フッ素化溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホニルフルオリド末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびコバルトと、フッ素化溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホニルフルオリド末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と、

アノードおよびカソード電極を、プロトン交換膜の対向する側に適用する工程と、

アノード電極およびカソード電極のイオン交換ポリマー中のスルホンフルオリド末端基を、加水分解処理の後、酸交換工程を行うことにより、酸末端基に変換する工程と

を含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムと、フッ素化溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金と、フッ素化溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と、

アノードおよびカソード電極を、プロトン交換膜の対向する側に適用する工程であって、前記プロトン交換膜が、プロトン形態の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含んでなる工程と

を含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を動作する方法であって、

(a) 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜を提供し、

(b) 膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、50 ~ 90 wt % のアノード電解触媒と 10 ~ 50 wt % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、前記アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、アノード電解触媒が、少なくとも 30 wt % の白金と、少なくとも 15 wt % のルテニウムと、15 ~ 50 wt % の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極を形成し、

(c) 膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、50 ~ 90 wt % のカソード電解触媒と 10 ~ 50 wt % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも 30 wt % の白金と、少なくとも 1 wt % のコバルトと、15 ~ 60 wt % の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極を形成し、

(d) アノード電極とカソード電極の間に電気回路を形成し、

(e) アノード電極に有機燃料を、カソード電極に酸素を供給して、前記電気回路に電流を発生する

ことを含んでなる方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

長期促進耐久性試験を、比較例 F と実施例 3 の触媒コート膜で実施した。長期耐久性試験は、上述した同じ単電池試験組立体および同じ手順により作製した M E A で実施した。電池を室温として、1 M M e O H 溶液と空気を、アノードおよびカソードコンパートメントに、電池の入口から、それぞれ、1 . 5 5 c c / 分と 2 0 2 c c / 分の流量で入れた。単電池の温度を、7 0 に達するまで徐々に上げた。初期オープン電池電圧（印加負荷なし）がまず検出された。抵抗負荷を印加して、3 . 7 5 アンペアの電流を維持し、3 0 分間保持して、平均電圧降下を、この電流で、その時間について測定した。次の 3 0 分試験サイクルを開始する前、抵抗を 3 0 秒間除去した。各試験サイクル中、3 . 7 5 アンペアの電流を維持するのに必要な抵抗を印加し、平均電圧降下を測定し、記録した。長期間にわたって、サイクルを続けた。比較例 F と実施例 3 の M E A についての、経時による平均電圧降下のプロットを図 1 に示す。実施例 3 の M E A （曲線「a」）は、その能力を維持して、比較例 F （曲線「b」）の従来の M E A が劣化した後も、長く電圧降下が得られた。この改善された耐久性は、D M F C 燃料電池において大いに有用なものである。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体であって、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜と、

膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、5 0 ~ 9 0 w t % のアノード電解触媒と 1 0 ~ 5 0 w t % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記アノード電解触媒が、少なくとも 3 0 w t % の白金と、少なくとも 1 5 w t % のルテニウムと、1 5 ~ 5 0 w t % の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極と、

膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、5 0 ~ 9 0 w t % のカソード電解触媒と 1 0 ~ 5 0 w t % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも 3 0 w t % の白金と、少なくとも 1 w t % のコバルトと、1 5 ~ 6 0 w t % の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極と

を含んでなる膜電極組立体。

2. アノード電解触媒が、白金とルテニウムと微粒子カーボンとから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

3. アノード電解触媒が、3 0 ~ 6 0 w t % の白金と、2 0 ~ 4 0 w t % のルテニウムと、2 0 ~ 5 0 w t % の微粒子カーボンとを含む上記 3 に記載の膜電極組立体。

4. カソード電解触媒が、白金とコバルトと微粒子カーボンとから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

5. カソード電解触媒が、3 0 ~ 8 0 w t % の白金と、1 ~ 1 5 w t % のコバルトと、2 0 ~ 6 0 w t % の微粒子カーボンとを有する上記 1 に記載の膜電極組立体。

6. カソード電解触媒が、3 0 ~ 6 0 w t % の白金と、2 ~ 1 0 w t % のコバルトと、2 0 ~ 6 0 w t % の微粒子カーボンとを有する上記 1 に記載の膜電極組立体。

7. アノード電極中のアノード金属の総装填量が 3 m g / c m²未満であり、カソード電極中のカソード金属の総装填量が 2 m g / c m²未満である上記 1 に記載の膜電極組立体。

8. アノード電極中のアノード金属の総装填量が 2 . 5 m g / c m²未満であり、カソード電極中のカソード金属の総装填量が 1 m g / c m²未満である上記 1 に記載の膜電極組立体。

9. カソード電極中のカソード金属の総装填量が 0 . 8 m g / c m²未満である上記 8 に記

載の膜電極組立体。

10. アノード電極中のアノード金属とカソード電極中のカソード金属の総装填量の合計が、 3.0 mg/cm^2 未満である上記 1 に記載の膜電極組立体。

11. プロトン交換膜が、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

12. アノード電極とカソード電極の両方における高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

13. アノードおよびカソード電極が、プロトン交換膜の対向する第 1 および第 2 の側に直接付着している上記 1 に記載の膜電極組立体。

14. プロトン交換膜が、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成され、アノード電極とカソード電極の両方における高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

15. プロトン交換膜の第 1 の側に配置された第 1 の導電性ガス拡散基材において、前記アノード電極が、前記第 1 の導電性ガス拡散基材と、プロトン交換膜の第 1 の側との間に配置されていて、前記アノード電極が、第 1 の導電性ガス拡散基材に付着していて、プロトン交換膜の第 1 の側と直接接触している、第 1 の導電性ガス拡散基材と、

プロトン交換膜の第 2 の側に配置された第 2 の導電性ガス拡散基材において、前記カソード電極が、前記第 2 の導電性ガス拡散基材と、プロトン交換膜の第 2 の側との間に配置されていて、前記アノード電極が、第 2 の導電性ガス拡散基材に付着していて、プロトン交換膜の第 2 の側と直接接触している、第 2 の導電性ガス拡散基材と

をさらに含んでなる上記 1 に記載の膜電極組立体。

16. プロトン交換膜が、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成され、アノード電極とカソード電極の両方における高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化イオノマーから実質的に構成される上記 1 に記載の膜電極組立体。

17. 導電性ガス拡散基材が、カーボンファイバー系紙または布である上記 1 に記載の膜電極組立体。

18. 微粒子カーボンが、乱層状または黒鉛状カーボンの群からである上記 1 に記載の膜電極組立体。

19. 前記カソード電極が、疎水性添加剤をさらに含んでなる上記 1 に記載の膜電極組立体。

20. 前記カソード電極が、電解触媒の総重量に基づいて、約 1.5 ~ 約 15 重量パーセントの高度にフッ素化された疎水性物質をさらに含んでなる上記 1 に記載の膜電極組立体。

21. 前記高度にフッ素化された疎水性物質が、結晶性フルオロポリマーおよびアモルファスフルオロポリマーよりなる群から選択される上記 20 に記載の膜電極組立体。

22. 上記 1 に記載の膜電極組立体を含んでなる有機 / 空気燃料電池。

23. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を製造する方法であって、

(a) 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜を提供し、

(b) 膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、50 ~ 90 wt % のアノード電解触媒と 10 ~ 50 wt % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記アノード電解触媒が、少なくとも 30 wt % の白金と、少なくとも 15 wt % のルテニウムと、15 ~ 50 wt % の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極を形成し、

(c) 膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、50 ~ 90 wt % のカソード電解触媒と 10 ~ 50 wt % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを

含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも30wt%の白金と、少なくとも1wt%のコバルトと、15～60wt%の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極を形成する

ことを含んでなる方法。

24. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムのアノード電解触媒粒子と、溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、かかるアノード電解触媒粒子の少なくとも98%が、10ミクロン未満の直径を有する工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびコバルトのカソード電解触媒粒子と、溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、かかるカソード電解触媒粒子の少なくとも98%が、10ミクロン未満の直径を有する工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と

を含む上記23に記載の方法。

25. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムと、フッ素化溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホニルフルオリド末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびコバルトと、フッ素化溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホニルフルオリド末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と、

アノードおよびカソード電極を、プロトン交換膜の対向する側に適用する工程と、アノード電極およびカソード電極のイオン交換ポリマー中のスルホニルフルオリド末端基を、加水分解処理の後、酸交換工程を行うことにより、酸末端基に変換する工程と

を含む上記23に記載の方法。

26. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を形成することが、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金およびルテニウムと、フッ素化溶媒とを含んでなるアノード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

アノード電解触媒インクのコーティングを形成し、アノード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、アノード電極を形成する工程と、

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーと、微粒子カーボンに担持された白金と、フッ素化溶媒とを含んでなるカソード電解触媒インクを作製する工程であって、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、スルホン酸末端基を有する過フッ素化ポリマーである工程と、

カソード電解触媒インクのコーティングを形成し、カソード電解触媒インクから溶媒を除去することにより、カソード電極を形成する工程と、

アノードおよびカソード電極を、プロトン交換膜の対向する側に適用する工程であって、前記プロトン交換膜が、プロトン形態の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含んでなる工程と

を含む上記 2 3 に記載の方法。

27. 有機 / 空気燃料電池用膜電極組立体を動作する方法であって、

(a) 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーでできた、対向する第 1 および第 2 の側を有するプロトン交換膜を提供し、

(b) 膜の前記第 1 の側に近接するアノード電極であって、50 ~ 90 w t % のアノード電解触媒と 10 ~ 50 w t % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるアノード電極において、前記アノード電解触媒が、カーボンに担持されたアノード金属を含んでなり、前記アノード金属が白金とルテニウムとを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、アノード電解触媒が、少なくとも 30 w t % の白金と、少なくとも 15 w t % のルテニウムと、15 ~ 50 w t % の微粒子カーボンとを含んでなる、アノード電極を形成し、

(c) 膜の前記第 2 の側に近接するカソード電極であって、50 ~ 90 w t % のカソード電解触媒と 10 ~ 50 w t % の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーバインダーとを含んでなるカソード電極において、前記カソード電解触媒が、カーボンに担持されたカソード金属を含んでなり、カソード金属が白金およびコバルトを含んでなり、カーボンが微粒子カーボンであり、前記カソード電解触媒が、少なくとも 30 w t % の白金と、少なくとも 1 w t % のコバルトと、15 ~ 60 w t % の微粒子カーボンとを含んでなる、カソード電極を形成し、

(d) アノード電極とカソード電極の間に電気回路を形成し、

(e) アノード電極に有機燃料を、カソード電極に酸素を供給して、前記電気回路に電流を発生する

ことを含んでなる方法。

28. 有機燃料が、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸およびこれらの組み合わせよりなる群から選択される上記 2 7 に記載の方法。

29. 液体有機燃料が、メタノールである上記 2 8 に記載の方法。