

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7002695号
(P7002695)

(45)発行日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(24)登録日 令和4年1月4日(2022.1.4)

(51)国際特許分類		F I			
H 0 1 M	8/1016(2016.01)	H 0 1 M	8/1016		
H 0 1 M	8/1004(2016.01)	H 0 1 M	8/1004		
H 0 1 M	4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86	M	
H 0 1 M	4/88 (2006.01)	H 0 1 M	4/88	K	

請求項の数 11 (全9頁)

(21)出願番号	特願2021-500863(P2021-500863)	(73)特許権者	591245473
(86)(22)出願日	令和1年7月16日(2019.7.16)		ロベルト・ボッシュ・ゲゼルシャフト・
(65)公表番号	特表2021-530842(P2021-530842 A)		ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
(43)公表日	令和3年11月11日(2021.11.11)		ROBERT BOSCH GMBH
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/069124		ドイツ連邦共和国 7 0 4 4 2 シュトゥ
(87)国際公開番号	WO2020/016228		ットガルト ポストファッハ 3 0 0 2
(87)国際公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)	(74)代理人	100177839
審査請求日	令和3年1月11日(2021.1.11)		弁理士 大場 玲児
(31)優先権主張番号	102018211916.3	(74)代理人	100172340
(32)優先日	平成30年7月18日(2018.7.18)		弁理士 高橋 始
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(74)代理人	100182626
			弁理士 八島 剛
		(72)発明者	ナイトハルト, アンドレ
			ドイツ連邦共和国 7 1 6 3 8 ルートヴ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

2つのガス拡散ブライ(70)と2つの電極エレメント(10、10')と1つの膜エレメント(30)とを備える燃料電池(110)であって、前記膜エレメント(30)が前記2つのガス拡散ブライ(70)間に配置されており、ガス拡散ブライ(70)と前記膜エレメント(30)との間にそれぞれ1つの電極エレメント(10、10')が埋設されている燃料電池において、前記膜エレメント(30)がアモルファス炭素層として形成されていることを特徴とする、燃料電池。

【請求項2】

前記膜エレメント(30)は、水素含有アモルファス炭素層として形成されていることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池(110)。

【請求項3】

前記膜エレメント(30)は、四面体水素フリーアモルファス炭素層として形成されていることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池(110)。

【請求項4】

前記アモルファス炭素層はドーブされていることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の燃料電池(110)。

【請求項5】

前記電極エレメント(10、10')の少なくとも1つに触媒構造(31)が配置されていることを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の燃料電池(110)。

【請求項 6】

前記触媒構造(31)は、ドーピング物質として前記膜エレメント(30)に加えられることを特徴とする、請求項5に記載の燃料電池(110)。

【請求項 7】

電気化学的変換時に、気体燃料が前記触媒構造(31)へ流れることを特徴とする、請求項5または6に記載の燃料電池(110)。

【請求項 8】

請求項5～請求項7のいずれか1項に記載の燃料電池(110)を製造する方法において、まず、前記触媒構造(31)を有する前記電極エレメント(10、10')が前記ガス拡散プライ(70)上に設けられる工程と、

10

続いて、前記膜エレメント(30)が前記電極エレメント(10、10')を覆って設けられる工程と、

好ましくはそれに続いて、前記膜エレメント(30)のもう一方の側に前記触媒構造(31)を有する電極エレメント(10、10')が再び設けられる工程と、を特徴とする、方法。

【請求項 9】

請求項5～請求項7のいずれか1項に記載の燃料電池(110)を製造する方法において、まず、前記ガス拡散プライ(70)上で前記膜エレメント(30)のコーティングプロセスが開始される工程と、

前記触媒構造(31)を有する前記電極エレメント(10、10')のためのドーピングプロセスが少なくとも一時的に並行して行われる工程と、

20

好ましくは、前記膜エレメント(30)の前記もう一方の側での前記コーティングプロセスの終了前に、向かい側に位置する前記触媒構造(31)を有する前記電極エレメント(10、10')のための別のドーピングプロセスが開始される工程と、を特徴とする、方法。

【請求項 10】

前もって、前記ガス拡散プライ(70)を活性化するためにエッチングプロセスが行われる、請求項8または請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の燃料電池(110)を動作させる方法において、

30

一方のガス拡散プライ(70)に燃料を提供する工程と、

他方のガス拡散プライ(70)に酸化剤を提供する工程であって、燃料および酸化剤に水分が添加されない、工程と、を特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

燃料電池は、例えば出願公開明細書である特許文献1などの従来技術から公知である。公知の燃料電池は、2つのガス拡散プライ(Gas diffusion layers)と2つの電極エレメントと1つの膜エレメントとを備えている。膜エレメントは、それぞれ1つの電極エレメントの介在下で2つのガス拡散プライ間に配置されている。供給ラインを介して酸化剤、通常、周囲空気が燃料電池に供給され、燃料ラインを介して、例えば水素などの気体燃料が供給される。次いで燃料電池において触媒の関与下で燃料と酸化剤との電気化学反応が起こる。このために膜エレメントがイオン伝導性に、殊に燃料のカチオンが膜エレメントを通して拡散し得るように形成されている必要がある。通常、膜エレメントとしてポリマーが使用される(verwendet)。このポリマーのイオン伝導性はポリマーの含水量とともに上昇する。それゆえポリマーが100未満の動作温度にさらされることしか許されず、それにより液状水は蒸発しない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 2 】

【文献】独国特許出願公開第 1 0 2 0 0 9 0 0 1 1 5 3 号明細書

【発明の概要】

【 0 0 0 3 】

これに対して本発明による燃料電池は格段に高い許容動作温度、すなわち少なくとも 3 5 0 までを有する。それにより燃料電池のための温度管理を格段に簡易化することができ、かつ燃料電池の電力密度を高めることができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

そのために燃料電池は 2 つのガス拡散プライと 2 つの電極エレメントと 1 つの膜エレメントとを備えている。膜エレメントは 2 つのガス拡散プライ間に配置されており、それぞれ 1 つの電極エレメントがガス拡散プライと膜エレメントとの間に埋設されている。膜エレメントはアモルファス炭素層として形成されている。

10

【 0 0 0 5 】

アモルファス炭素層は、気密、電気絶縁性、プロトン伝導性、および非常に耐熱性である。したがって燃料電池の膜エレメントは、比較的高い、殊に 3 5 0 までの温度に適している。それに伴い燃料電池の冷却をより簡単に行うことができ、膜エレメントのプライ厚 (L a g e n d i c k e) を低減することができ、その結果として燃料電池の電力密度が増加する。膜エレメントは、通常より格段に少ない水分でプロトン伝導性を有し、このことはアモルファス炭素層の大きな利点である。

20

【 0 0 0 6 】

その結果として、燃料電池を動作させる方法において、膜エレメントの水分添加 (B e f e u c h t u n g) が不要でない。この方法において、燃料、好ましくは水素が 2 つのガス拡散プライのうちの 1 つに提供され、酸化剤、好ましくは酸素が 2 つのガス拡散プライのうちのもう 1 つに提供される。その際、膜エレメントがアモルファス炭素層として形成され、それに伴い外部からの水分添加がなくてもプロトン伝導性であるので、燃料にも酸化剤にも水分 (F e u c h t i g k e i t) は添加されない。したがって本発明による燃料電池を有する燃料電池システムでは水分添加装置 (B e f e u c h t u n g s e i n r i c h t u n g) を省略することができる。

【 0 0 0 7 】

好ましい実施形態では、膜エレメントは水素含有アモルファス炭素層として形成されているか、または四面体水素含有アモルファス炭素層として形成されている。それにより膜エレメントの電気抵抗が特に高い。

30

【 0 0 0 8 】

これに代わる有利な実施形態では、膜エレメントは四面体水素フリーアモルファス炭素層 (t e t r a e d r i s c h e w a s s e r s t o f f f r e i e a m o r p h e K o h l e n s t o f f s c h i c h t) として形成されている。それにより膜エレメントのプロトン伝導性が特に高い。

【 0 0 0 9 】

アモルファス炭素層はドーピングされていることが有利である。半金属、アルカリ金属、または非金属であることが好ましいドーピングにもとづいて、膜エレメントのプロトン伝導性および電気絶縁性がさらに向上する。

40

【 0 0 1 0 】

有利な展開形態において、電極エレメントのうちの少なくとも 1 つに触媒構造が配置されている。その際、触媒構造、殊に白金が電極エレメントに埋設されていることが有利であり、これらは一緒にいわゆる電極をなす。触媒構造は、燃料電池における電気化学反応のための燃料および/または酸化剤のイオン化に用いられる。膜エレメントがアモルファス炭素層として形成されている場合、特に触媒構造がコーティングプロセス中にドーブ物質として付加される場合に触媒構造と膜エレメントとの間の接続が容易になる。そのために触媒構造がドーブ物質としての膜エレメントに付加されることが好ましい。触媒、殊に白

50

金、もしくは触媒構造は、殊にコーティングプロセスによって膜エレメントに組み込まれてもよい。そのためにまず、触媒構造がガス拡散プライ上に設けられるのが有利であり、続いて、膜エレメントでコーティングが行われ、遷移段階において2つのコーティングが並行して行われてもよい。

【0011】

有利な実施形態では、電気化学的変換時、好ましくはガス拡散プライのうちの1つを介して気体燃料が触媒構造へ流れる。電気化学的変換時に、燃料が酸化剤と反応し、電極エレメントを介して電流が流れる。ガス拡散プライは、電極エレメントに接して、電極エレメントの、膜エレメントから離反した側に配置されるか、もしくは電極エレメントを取り囲む。

10

【0012】

上記の燃料電池を製造する有利な方法において、まず、触媒構造を有する電極エレメントがガス拡散プライ上に設けられる。続いて、膜エレメントがコーティングプロセスで電極エレメントを覆って(über)設けられる。すなわち触媒構造を有する電極エレメントはガス拡散プライと膜エレメントとの間に位置決めされている。コーティングプロセスによって、ガス拡散プライ、電極エレメント、触媒構造、および膜エレメント間の接続が特に良好である。したがって強度(Festigkeit)とプロトン伝導性が最適化されている。それに続いて、膜エレメントのもう一方の側に再び触媒構造を有する電極エレメントが設けられるのが好ましい。それによって燃料電池の製造方法が短いサイクルタイムおよび低コストを有する。

20

【0013】

別の有利な方法において、触媒構造は、少なくとも部分的に膜エレメントと並行してガス拡散プライ上に設けられる。このために方法は以下の工程を包含する。まず、前記ガス拡散プライ上で膜エレメントのコーティングプロセスが開始される。触媒構造を有する電極エレメントのためのドーピングプロセスが少なくとも一時的に並行して行われる。このことは、燃料もしくは酸化剤、膜エレメント、および触媒構造を有する電極エレメントが引き合わせられる(zusammengeführt)いわゆる3相境界(Drei-Phasen-Grenze)を形成するために特に好都合である。その際、コーティングプロセスの終了前に膜エレメントのもう一方の側で向かい側に位置する触媒構造のための別のドーピングプロセスが開始されることが好ましい。それによって膜エレメントの両側に触媒構造が設けられ、2つの触媒構造が違っていてもよい。次いで、最後に第2ガス拡散プライが設けられてもよい。それによって燃料電池の製造プロセスが短いサイクルタイムと低コストとを有する。

30

【0014】

製造方法の場合、前もってガス拡散プライを活性化させるエッチングプロセスを行うことが有利である。エッチングプロセスは、表面を清掃および活性化し、それによってガス拡散プライへの膜エレメントの効果的なドッキング(Andocken)を可能にする。

【0015】

上記燃料電池は、自動車を駆動するための燃料電池システムに使用されることが有利であり得る。

40

【0016】

本発明の他のオプションの詳細および特徴は好ましい実施例の以下の記載から明らかになる。その際、図面を参照されたい。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】従来技術から公知の燃料電池システムの模式図であり、主な領域のみが示されている。

【図2】従来技術から公知の膜電極ユニットの部分図であり、主な領域のみが示されている。

【図3】図2の部分IIIの図である。

50

【図4】図2の部分IVの図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1において、ここでは2つの燃料電池110を有する特許文献1から公知の燃料電池システム100が示されており、主な領域のみが図示されている。これらの燃料電池110は、ハウジング120内で互いに隣接して配置されている。燃料電池110の各々は2つの電極エレメント10、10'を有し、これらの電極エレメントは膜エレメント30に配置されている。電極エレメント10、10'に反応物とも呼ばれる2つの異なる燃料を加えることによって、電気化学反応により電流が生成される。2つの反応物は異なる流体の形で提供されることが多い。対応する2つの電極反応の一例は以下のとおりである。



得られた電流は負荷エレメントで消費され得る。反応物酸素(Reaktand Sauerstoff)は周囲空気の形で燃料電池110に供給されてもよい。いくつかの燃料電池110を配線エレメントによって直列接続することによって、例えば電気モータなどの負荷エレメントに利用可能にされ得る高電圧を達成することが可能である。電極エレメント10、10'への反応物の均等な分配を達成するために、燃料電池110は、フローフィールドプレート(Stroemungsfeldplatte)40を有する。2つの抽出物は、流入エレメント130、131を介して燃料電池の内部に流れ込む。その際、流入エレメント130を通じて水素などの燃料が燃料電池110に供給される。流入エレメント131を通じて酸化剤が燃料電池に流れ込む。電極エレメント10、10'の全面積にわたる燃料の均等な分配を達成するために、燃料電池110に2つのフローフィールドプレート40が配置されている。電極エレメント10、10'とそれぞれのフローフィールドプレート40との間には、ガス拡散プライ70が配置される空間ができる。このガス拡散プライ70は、一般に、プレス加工された炭素不織布からなる。膜エレメント30は、2つの隣接する電極エレメント10、10'と一緒に膜・電極ユニット20をなし、以下に、この膜電極ユニットについて詳しく言及する。

【0019】

図2において、従来技術から公知のような膜・電極ユニット20の一部が示されている。膜・電極ユニット20は、膜エレメント30と、両端面側で隣接しているそれぞれ1つの電極エレメント10、10'と、を備えている。図2の図示では、この事例では水素である燃料を供給するアノード側が左にあり、この事例では酸素である酸化剤を供給するカソード側が右にある。しかし水素は、アノード側の電極エレメント10では酸化されるだけであり、すなわち触媒が使用される場合に電子を放出する。カソード側の酸素の還元についても同じことが当てはまる。

【0020】

これに加えて図3は図2の部分IIIを示す。電極エレメント10と膜エレメント30との接続の領域において、白金からなるとともに粒構造であることが好ましい触媒構造31が配置されている。触媒構造31は、この触媒構造に燃料が直接流れて来る(heranstromen)、もしくは拡散して来ることができ、それと同時にイオン化された燃料が膜エレメント30内に流れる/拡散することができ、電子が電極エレメント10を介して排出され得るように設けられていなければならない。したがって、膜・電極ユニット20には、ガス拡散プライ70に対する3相境界(Drei-Phasen-Grenze)が形成されていなければならない。燃料は、この3相境界でガス拡散プライ70と、電極配線への触媒構造31を有する電極エレメント10とイオン性相としての膜エレメント30とを通過して引き合わせられる。殊に、触媒構造31は白金からなり、好ましくは炭素からなる電極エレメント10とともに電極をなす。

【0021】

相似の3相境界がカソード側に形成されている。このことは図2の部分IVを示す図4から見て取れる。膜エレメント30を通過して拡散された、この事例では水素カチオンである

10

20

30

40

50

燃料イオンが触媒構造 31 の触媒による加速下で酸素および電極エレメント 10、10' を介してアノード側から導かれて来た電子と反応する。それにより、この事例では反応生成物として水が生じる。

【0022】

次に、本発明によれば、膜エレメント 30 が DLC 層 (Diamond-like Carbon) として、すなわちアモルファス炭素層として形成されている。アモルファス炭素層によって、膜・電極ユニット 20 を、膜エレメント 30 のための従来の材料を用いる場合より格段に高い動作温度、有利には 350 にまでさらすことができる。このことは燃料電池 110 のための格段に簡単な水管理 / 温度管理と、さらに燃料電池 110 もしくは燃料電池システム 100 のより高い効率の可能性とを伴う。

10

【0023】

アモルファス炭素層は気密、電気絶縁性、およびプロトン伝導性であり、すなわち主にその点でグラファイト層とは区別され、したがって膜エレメント 30 として非常に適している。アモルファス炭素層は、そのプロトン伝導性のために水分をわずかし、またはそれどころか全く必要とせず、それによりアモルファス炭素層ははるかに耐熱性である。これに加えて、高い耐熱性が冷却コストの低減を可能にし、そのことが燃料電池をより密に詰めること、およびそれに伴い高い電力密度を可能にする。

【0024】

さらに、アモルファス炭素層からなる膜エレメント 30 を有する膜・電極ユニット 20 は製造の利点を提供する。コーティング技術によって、触媒もしくは触媒構造 31 を膜エレメント 30 と、および電極エレメント 10、10' と、あるいは炭素からなることが好ましい支持材料と、電極を形成するべくより簡単に接続することができる。これに代えて、それによって非常に高価な触媒材料がより少なくして、従来技術による同等のシステムと同等の燃料電池システム 100 の効率を達成することができる。

20

【0025】

好ましい製造方法において、コーティング技術により電極エレメント 10、10' の介在下で膜エレメント 30 が DLC 層としてガス拡散プライ 70 上に設けられる。DLC 層の組成 (特に sp² 結合および sp³ 結合ならびに水素結合の含有量) はプロセスパラメータによって変更 / 設定されてもよい。

【0026】

展開形態において、さらに、アモルファス炭素層に異なったドーパントもしくはドーブ物質をドーブ可能であり、それに伴いその特性がプロトン伝導性に関しても改変可能である。したがって触媒構造 31 も、有利にはドーパントとして DLC 層もしくは膜エレメント 30 に埋設されていてもよい。

30

【0027】

膜エレメント 30 として VDI 2840 に記載されるすべてのアモルファス炭素層、例えば a-C:H または ta-C として形成されたアモルファス炭素層が適しており、その際、a-C:H は、水素含有アモルファス炭素層と呼ばれ、ta-C は、四面体水素フリーアモルファス炭素層と呼ばれる。

【0028】

ガス拡散プライ 70 へのアモルファス炭素層もしくは膜エレメント 30 の良好な結合のために、エッチングプロセスが前置されることが有利であり、このエッチングプロセスは、表面を清掃し、活性化し、したがってガス拡散プライ 70 への膜エレメント 30 の効果的なドッキングを可能にする。

40

【0029】

膜エレメント 30 は、所望により両側に触媒構造を (例えば Pt、Rh を PVD コーティングまたは反応性 PVD コーティングによって; PVD = Physical Vapour Deposition) 設けてもよい。その際、2 つの好ましい変形形態に区別される。
1) 図 2 ~ 図 4 に示されるように、触媒構造 31 が膜エレメント 30 の外側に配置され、膜エレメント 30 を取り囲む媒体と直接接触する。これに加えてコーティングプロセスの

50

開始時に、まず触媒層もしくは触媒構造 3 1 がガス拡散プライ 7 0 にコーティングされ、そうして初めて膜エレメント 3 0 がアモルファス炭素層として設けられる。それに続いて、膜エレメント 3 0 のもう一方の側に再び触媒構造 3 1 が設けられ、それに伴い全体として膜エレメント 3 0 の両側に触媒被覆が達成される。

2) 触媒構造 3 1 は、膜エレメント 3 0 に最小限に埋設されている。その場合、反応は、最大で膜エレメント 3 0 を数ナノメートル通って行われる。それに加えて、ガス拡散プライ 7 0 上でまず DLC コーティングプロセスが開始され、埋設深さに応じて触媒構造 3 1 のためのドーピングプロセスが並行して行われる。同様に DLC コーティングプロセスの終了直前に、しかし膜エレメント 7 0 の向かい側に位置する側で再び第 2 の触媒構造 3 1 のための並行したドーピングもしくはコーティングプロセスが行われてもよい。

10

【符号の説明】

【 0 0 3 0 】

1 0、1 0' 電極エレメント

2 0 電極ユニット

3 0 膜エレメント

3 1 触媒構造

4 0 フローフィールドプレート

7 0 ガス拡散プライ

1 0 0 燃料電池システム

1 1 0 燃料電池

1 2 0 ハウジング

1 3 0 流入エレメント

20

30

40

50

【 図面 】
【 図 1 】

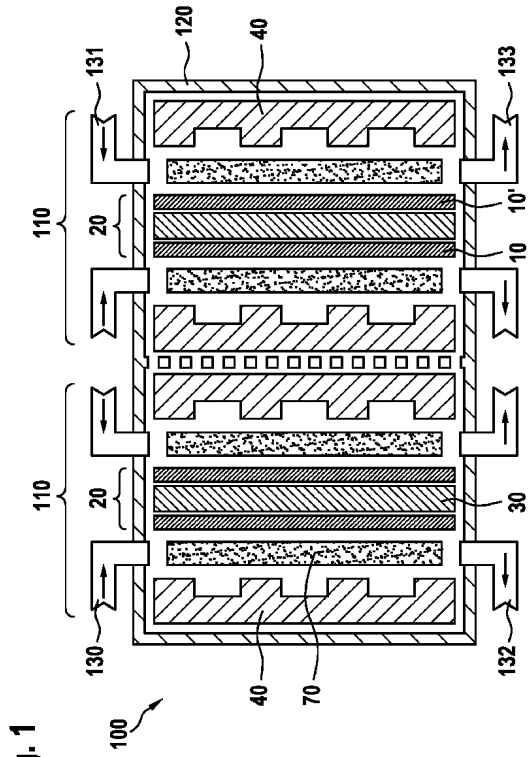
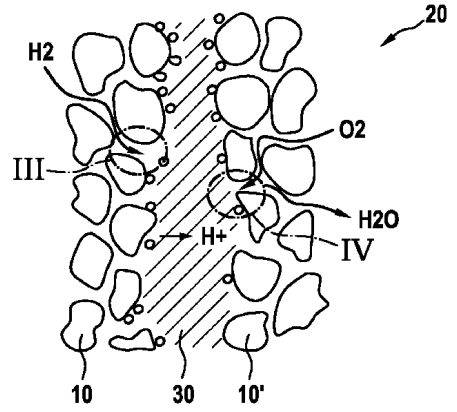


Fig. 1

【 図 2 】

Fig. 2



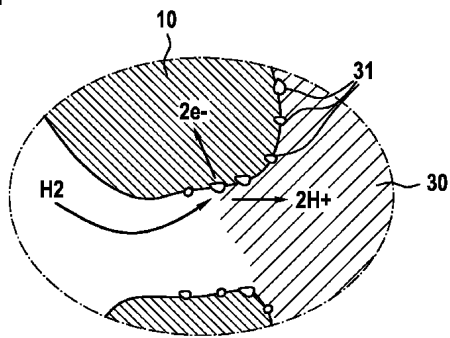
10

20

【 図 3 】

Fig. 3

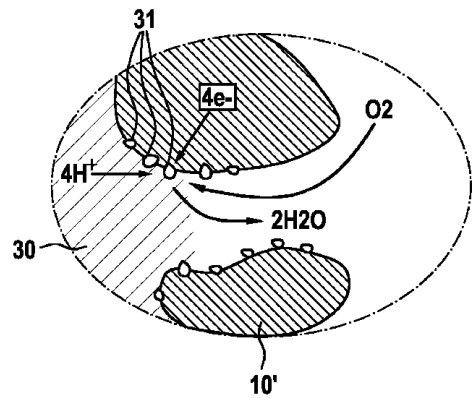
Ausschnitt III



【 図 4 】

Fig. 4

Ausschnitt IV



30

40

50

フロントページの続き

- イヒスブルク フリードリッヒシュトラーセ 68 / 1
(72)発明者 オース, ヤン ヘンドリック
ドイツ連邦共和国 71272 レニンゲン ネルケンシュトラーセ 70
(72)発明者 グローセ, シュテファン
ドイツ連邦共和国 70839 ゲルリンゲン メーターシュトラーセ 4 / 3
審査官 守安 太郎
(56)参考文献 特開2008 - 138118 (JP, A)
特開2004 - 238311 (JP, A)
特開2000 - 272932 (JP, A)
特開2007 - 265916 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 8 / 10