

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3577402号  
(P3577402)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

HO 1 M 8/02  
HO 1 M 4/86  
HO 1 M 8/10

HO 1 M 8/02 E  
HO 1 M 4/86 M  
HO 1 M 8/10

請求項の数 1 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-201526 (22) 出願日 平成9年7月28日(1997.7.28) (65) 公開番号 特開平11-45733 (43) 公開日 平成11年2月16日(1999.2.16)     審査請求日 平成14年8月22日(2002.8.22)</p>	<p>(73) 特許権者 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 (74) 代理人 100078765 弁理士 波多野 久 (74) 代理人 100078802 弁理士 関口 俊三 (72) 発明者 永森 泰彦 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株 式会社東芝 浜川崎工場内 (72) 発明者 鈴木 信和 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株 式会社東芝 浜川崎工場内  審査官 守安 太郎</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒層および支持層によりそれぞれ構成されるアノード電極およびカソード電極と、このアノード電極とカソード電極との間に挟まれ、かつプロトン導電性を有するイオン交換膜とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記イオン交換膜を除いて最も親水性の材料を含んだ層をカソード電極の触媒層と支持層との間に設け、前記親水性の材料を、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ のうち、少なくともいずれか一種の金属酸化物を選択するとともに、前記親水性の材料を含んだ層が前記触媒層および前記支持層よりも薄く形成する構成にしたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン導電性を有するイオン交換膜を電解質として用いた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

図3は従来の固体高分子型燃料電池の構成を示す概略図である。この固体高分子型燃料電池は、図3に示すようにプロトン導電性を有するイオン交換膜1を電解質として用い、このイオン交換膜1を挟んでアノード電極2とカソード電極3とを備えて構成されている。

【0003】

イオン交換膜 1 には、通常、N a f i o n ( デュポン社製 ) , F l e m i o n ( 旭硝子株式会社製 ) , A c i p l e x ( 旭化成工業株式会社製 ) , D o w ( ダウ ケミカル社製 ) などが使用されており、それぞれの電極 2 , 3 は、触媒層 4 と、この触媒層 4 を支持する支持層 5 とからなり、各触媒層 4 がイオン交換膜 1 に接するように構成されている。そして、アノード電極 2 に水素を含む燃料ガスを供給する一方、カソード電極 3 に空気を含む酸化剤ガスを供給することにより発電を行う。

【 0 0 0 4 】

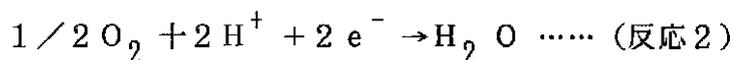
燃料ガス中に含まれる水素 (  $H_2$  ) は、アノード電極 2 にて、

【化 1】



なる反応により酸化される。  $H^+$  ( プロトン ) はイオン交換膜 1 中を移動する一方、  $e^-$  ( 電子 ) は外部負荷 8 を通り電気的な仕事をして、それぞれカソード電極 3 に達する。このカソード電極 3 では酸化剤ガス中の酸素 (  $O_2$  ) が  $H^+$  および  $e^-$  と、

【化 2】



なる反応によって還元される。燃料ガスと酸化剤ガスが供給される限り、上記の酸化・還元反応が継続して進行し、電池は発電し続ける。一個の電池の出力は小さいため、実際の固体高分子型燃料電池は図 3 に示す電池をセパレータを介して複数個積層して用いられることがほとんどである。このため一個の電池のことを単位電池と称する。

【 0 0 0 5 】

イオン交換膜 1 は、水を含むことによって有用なプロトン導電性を示す。したがって、固体高分子型燃料電池が実用性能を発揮するためには、膜は常に水を含んだ状態、すなわち含水していることが必要である。しかし、固体高分子型燃料電池には、イオン交換膜 1 の含水量が変動する要因が以下のようにいくつか存在する。

【 0 0 0 6 】

( 1 ) アノード電極 2 からカソード電極 3 へイオン交換膜 1 中を移動する  $H^+$  ( プロトン ) は、いくらかの水分子 (  $H_2 O$  ) を伴って移動する。

( 2 ) カソード電極 3 では、酸素の還元により水が生成する。

( 3 ) 上記 ( 1 ) , ( 2 ) の水の一部 (  $H_2 O$  ) は、カソード電極 3 からアノード電極 2 へ拡散する。

( 4 ) 燃料ガスによってイオン交換膜 1 のアノード電極 2 側から水が電池外へ取り去られる。

( 5 ) 酸化剤ガスによってイオン交換膜 1 のカソード電極 3 側から水が電池外へ取り去られる。

【 0 0 0 7 】

この中で ( 1 ) と ( 2 ) は電池の反応速度に依存し、膜のカソード電極 3 側の含水量が増す要因である。( 3 ) は ( 1 ) と ( 2 ) との一部であるから、膜のアノード電極 2 側の含水量は減る傾向にある。

【 0 0 0 8 】

( 4 ) , ( 5 ) は共に膜の含水量が減る要因である。含水量が増す要因もあるものの、実際の電池では流量にもよるが、( 4 ) および ( 5 ) の影響が大きく、膜は短時間で乾燥し、結果として電池の特性は低下する。このような現象を解決するために、何等かの方法で予め燃料ガス、あるいは燃料ガスと酸化剤ガスの両方に水分を含ませて、すなわち加湿を行い、電極を通してイオン交換膜 1 に水分を供給する手段が既に採用されている。

【 0 0 0 9 】

燃料ガスを加湿することにより ( 1 ) と ( 4 ) によるアノード側のイオン交換膜 1 の乾燥を防止することができる。酸化剤ガスの加湿は必ずしも必要でないが、( 1 ) と ( 2 ) と加えたものよりも大きい ( 5 ) の場合は酸化剤ガスの加湿を行うことにより、カソード電

10

20

30

40

50

極 3 側のイオン交換膜 1 の乾燥を防止することができる。

【 0 0 1 0 】

このように反応ガスを加湿することにより、イオン交換膜 1 の乾燥を防止することが可能であるが、加湿された反応ガスが電極を通りイオン交換膜 1 に達するため、電極の構造も固体高分子型電池の特性を左右する要因となる。

【 0 0 1 1 】

触媒層 4 は、アノード電極 2 , カソード電極 3 でそれぞれ上記反応 1、反応 2 を促進するための触媒を含んだ層である。触媒は単に白金黒を用いる場合もあるが、通常はアセチレンブラック、ファーネスブラックなどの高い比表面積を有するカーボン表面に、触媒作用を有する白金あるいは白金と他の金属との合金（白金合金）の微粒子を分散担持したもの（カーボン担持白金触媒）を使用する。

10

【 0 0 1 2 】

このカーボン担持白金触媒は、白金の比表面積を増加させることにより、白金の使用量を低減するための工夫であるが、低密度のカーボンを含むため嵩高であり、また触媒層 4 はカーボンの細孔構造を反映した多孔質構造となる。

【 0 0 1 3 】

この多孔質構造は以下のようにいくつかの電池特性の低下要因を含む。（ a ）細孔内に存在するためイオン交換膜 1 に接することができない、すなわちプロトンの供給がなされない白金、あるいは白金合金の割合が増し、電池の触媒活性が低下する。（ b ）ガスに含まれ膜に供給される水や電池反応の生成水が細孔内に滞留し、ガスの移動を阻害して電池のガス拡散性が低下する。

20

【 0 0 1 4 】

（ a ）は固体であるイオン交換膜 1 が触媒層 4 の細孔内に入り込めないことから生じる問題であるが、これに対して、イオン交換膜 1 と同組成の高分子の分散溶液を触媒と混合して触媒層 4 を形成することにより、白金あるいは白金合金の利用率を上げる手段が既に採用されている。（ b ）の問題は、撥水性を有する微粒子を触媒層 4 に混合することで回避されることが多い。

【 0 0 1 5 】

ここで、撥水性を有する微粒子とは、テフロン（デュボン社製：四フッ化エチレン樹脂）を初めとするフッ素樹脂粒子、カーボンとフッ素樹脂の混合物を焼結した後、粉碎したカーボン/フッ素樹脂粒子、カーボンあるいはピッチの表面をフッ素化したフッ化カーボン、フッ化ピッチなどである。これらの撥水性微粒子を触媒層 4 に混合することにより、膜への水の供給や、電池反応による生成水の取り出しがスムーズに行われるようになる。

30

【 0 0 1 6 】

触媒層 4 は 2 0 0 μ m 以下と薄く、かつ脆い。また膜も比較的柔らかいため、共に単層では取扱いが困難な場合が多い。このため、これらの層を補強する支持層 5 が用いられる。この支持層 5 に必要な機能は、電池の取扱いを容易にし、かつ積層に耐え得る強度、電気伝導性、ガス拡散性などであり、多孔質構造を有するカーボン材料に撥水処理を行ったものが使用されることが多い。

【 0 0 1 7 】

具体的には、G（東レ株式会社製）などのカーボンペーパーにフッ素樹脂で撥水処理を行ったものや、カーボンとフッ素樹脂との混合物を板状に焼き固めたものが使用されている。いずれもフッ素樹脂を何等かの方法により含んでいるのは、触媒層 4 での問題（ b ）と同様に細孔内での水の滞留を防止するためである。

40

【 0 0 1 8 】

なお、場合によっては、図 3 に示す触媒層 4 のみを電極と称し、支持層 5 を単独で取り扱うものもあるが、その場合の単位電池での電極と支持層の構成が図 3 の触媒層 4 と支持層 5 の構成と同一であれば、その単位電池は呼称が異なるだけで本発明の従来技術の電池に含まれる。

【 0 0 1 9 】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、以上のような構成の従来の固体高分子型燃料電池では、イオン交換膜 1 は常に高い含水状態であるように反応ガスを加湿して水を供給しなければならない一方、反応ガスの通り道でもある電極内には水が滞留しにくい、すなわち水は電池内に入り易く、かつ出やすい構造となっているため、供給した水が、電池反応で生成した水も含めて、基本的に全てが、未反応の燃料ガスと酸化剤ガスによって電池外に取り出されることになり、大量の電池排水が生じるという問題がある。勿論、この排水を再び循環して電池に供給することも可能であるが、この場合でも、電池プラント内に大量の水を保持していなければならぬ問題に変わりはない。

【0020】

本発明は上述した事情を考慮してなされたもので、イオン交換膜の含水量を従来と同等とし、電池特性を低下させることなく、電池排水の量を低減する固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するために、本発明の請求項 1 は、触媒層および支持層によりそれぞれ構成されるアノード電極およびカソード電極と、このアノード電極とカソード電極との間に挟まれ、かつプロトン導電性を有するイオン交換膜とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記イオン交換膜を除いて最も親水性の材料を含んだ層をカソード電極の触媒層と支持層との間に設け、前記親水性の材料を、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$  のうち、少なくともいずれか一種の金属酸化物を選択するとともに、前記親水性の材料を含んだ層が前記触媒層および前記支持層よりも薄く形成する構成にしたことを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0026】

図 1 は本発明に係る固体高分子型燃料電池の一実施形態を示す概略図である。なお、従来の構成と同一または対応する部分には、図 3 と同一の符号を用いて説明する。

【0027】

図 1 に示すように、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、プロトン導電性を有するイオン交換膜 1 を電解質として用い、このイオン交換膜 1 を挟んでアノード電極 2 とカソード電極 3 とを備えている。それぞれの電極 2、3 は、触媒層 4 と、この触媒層 4 を支持する支持層 5 とからなり、各触媒層 4 がイオン交換膜 1 に接するように構成されている。

【0028】

ここで、カソード電極 3 には、イオン交換膜 1 を除いて最も親水性の材料が含まれ、具体的には触媒層 4 と支持層 5 との間に、これら触媒層 4 および支持層 5 よりも薄く形成された親水性の材料を含んだ親水層 6 が設けられている。そして、親水性の材料としては、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$  などの金属酸化物が用いられる。

【0029】

このようにして構成された単位電池は電池治具 7 に組み込まれ、燃料ガス入口 7 a からアノード電極 2 に加湿した水素を含む燃料ガスを供給する一方、酸化剤ガス入口 7 c からカソード電極 3 に加湿した空気を含む酸化剤ガスを供給することにより発電を行う。そして、燃料ガスおよび酸化剤ガスは、それぞれ燃料ガス出口 7 b および酸化剤ガス出口 7 d から排出される。

【0030】

次に、本実施形態の固体高分子型燃料電池を具体的に説明する。

【0031】

まず、厚さ 300  $\mu m$  のカーボンペーパーに四フッ化エチレン樹脂の分散溶液を含浸させた後、炉で 350 で 20 分間熱処理して支持層 5 を作製した。次に、カーボンと金属酸化物である  $Al_2O_3$  粉末を 6 : 4 の割合でアルコールを溶媒として混合してインク

10

20

30

40

50

を合成し、このインクを支持層 5 に塗布し、乾燥して親水層 6 を形成した。

【0032】

そして、カーボン担持白金触媒と N a f i o n 5 % 溶液を 1 : 3 の割合で混合しインクを合成して親水層 6 に塗布し、乾燥して触媒層 4 を形成し、カソード電極 3 を作製した。アノード電極 2 は、親水層 6 を形成する工程を省略し、支持層 5 に直接触媒層 4 を形成して作製した。触媒層 4 の厚さはアノード電極 2、カソード電極 3 とともに約 100 μm であった。イオン交換膜 1 として N a f i o n 膜を使用して、作製したアノード電極 2、カソード電極 3 を N a f i o n 膜にプレスして単位電池を作製した。この時、親水層 6 のインク塗布量を調整して、親水層 6 の厚さが 50 μm、150 μm の、2 種の単位電池を作製した。また、カソード電極 3 に親水層 6 が設けられていない従来の電池も併せて作製した。

10

【0033】

この 3 種の単位電池を、それぞれ電池治具 7 に組み込み、燃料ガス入口 7 a から加湿した水素を、酸化剤ガス入口 7 c から加湿した空気をそれぞれ供給して発電を行った。水素、空気の加湿量は、それぞれの電池特性が最も良くなるように調節した。発電は 100 時間行い、その間、燃料ガス出口 7 b または酸化剤ガス出口 7 d から排出された水量を測定したところ、従来の電池が約 650 ml であったのに対し、親水層 6 が 50 μm、150 μm の電池の水量は、それぞれ約 300 ml、200 ml であった。また、電池抵抗を測定すると、いずれの電池も約 3 m Ω と変わらなかった。

【0034】

さらに、100 時間運転後の電池特性を図 2 に示す。図 2 によれば、親水層 50 μm の電池と従来の電池の特性はほとんど変わらないが、親水層 150 μm の電池は高電流域での電圧が従来電池より低くなった。また、親水性の材料として S i O<sub>2</sub>、S n O<sub>2</sub> を使用した電池も A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> と同様の結果を示した。

20

【0035】

親水層 150 μm の電池の低特性は、水を保持した親水層 6 が空気の拡散を阻害しているためと考えられる。親水層 6 は電池排水低減に貢献するものの、カソード電極 3 が含む触媒層 4 や支持層 5 の厚さを越えると、撥水処理を行わない、あるいは親水処理を行った触媒層 4 や支持層 5 と変わりがなく、水の滞留による反応ガス拡散阻害の要因となる。このことを逆に考えると、触媒層 4 や支持層 5 が水を保持しても反応ガスの拡散を阻害しなければ、これらの層のいずれかに親水処理をすることによって親水層 6 の機能を兼ね備える

30

【0036】

しかし、既にある機能を有する触媒層 4 や支持層 5 に、親水性という新たな機能を付け加えた場合、親水性の度合の調整が困難であったり、触媒層 4 や支持層 5 の本来の機能を損なう可能性もある。これに対して、親水層 6 を独立して形成することは、材料の組成や量を変更することも容易で、既存の電極に設計変更を行うことなく適用できるという利点もある。

【0037】

また、本実施形態の親水層 6 の親水性は、イオン交換膜 1 を除いた電池内での相対的な親水性であり、換言すれば、イオン交換膜 1 を除いて最も疎水性でない層のことである。したがって、触媒層 4 と支持層 5 がフッ素樹脂などで撥水処理を行っている場合、何等処理を行っていないカーボンのみで親水層 6 を構成することも可能であり、前述の親水層 6 と同様の作用を有する。

40

【0038】

このように本実施形態によれば、イオン交換膜 1 を除いて最も親水性の材料が、カソード電極 3 に含まれることにより、H<sup>+</sup>（プロトン）と共に移動した水と電池反応による生成水とが、この親水性の材料に捉えられ、イオン交換膜 1 の乾燥が抑制されるため、加湿する水の量を低減することができる。

【0039】

また、親水性の材料を含んだ親水層 6 を触媒層 4 と支持層 5 との間に設けたことにより、

50

$H^+$  (プロトン)と共に移動した水と電池反応による生成水とが、イオン交換膜1に近い位置で保持されることとなり、イオン交換膜1の含水量低減が強く抑制され、イオン交換膜1が乾燥せず、かつ支持層5への水の流出が抑制されることにより、支持層5への水の滞留が防止され、支持層5での反応ガスの拡散が阻害されることがなくなる。

【0040】

さらに、親水性の材料が $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ などの金属酸化物であることから、 $H^+$  (プロトン)と共に移動した水と電池反応による生成水とが $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ などの金属酸化物に捉えられ、イオン交換膜1の乾燥が抑制されるため、加湿する水の量を低減することができる。

【0041】

さらにまた、触媒層4と支持層5との間の親水性の材料を含んだ親水層6が、触媒層4および支持層5よりも薄く形成されたことにより、親水層6が水を保持した場合でも、反応ガスの拡散を阻害することがなくなる。

【0042】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の請求項1によれば、イオン交換膜を除いて最も親水性の材料を含んだ層をカソード電極の触媒層と支持層との間に設け、前記親水性の材料を、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ のうち、少なくともいずれか一種の金属酸化物を選択するとともに、前記親水性の材料を含んだ層が前記触媒層および前記支持層よりも薄く形成する構成にしたので、支持層への水の滞留が防止され、支持層での反応ガスの拡散が阻害されることがなくなるとともに、電池特性を低下させることなく、電池排水の量を低減する固体高分子型燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体高分子型燃料電池の一実施形態を示す概略図。

【図2】本実施形態の電池と従来の電池の電池特性を示す図。

【図3】従来の固体高分子型燃料電池の構成を示す概略図。

【符号の説明】

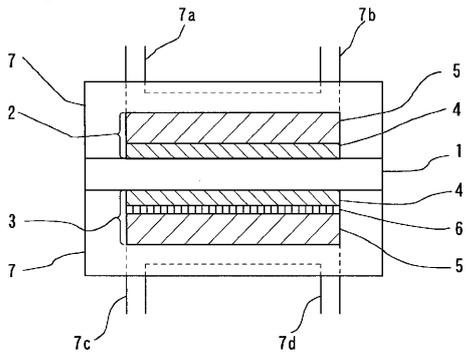
- 1 イオン交換膜
- 2 アノード電極
- 3 カソード電極
- 4 触媒層
- 5 支持層
- 6 親水層
- 7 電池治具
- 7 a 燃料ガス入口
- 7 b 燃料ガス出口
- 7 c 酸化剤ガス入口
- 7 d 酸化剤ガス出口
- 8 外部負荷

10

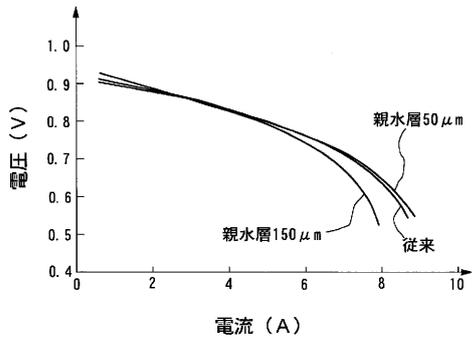
20

30

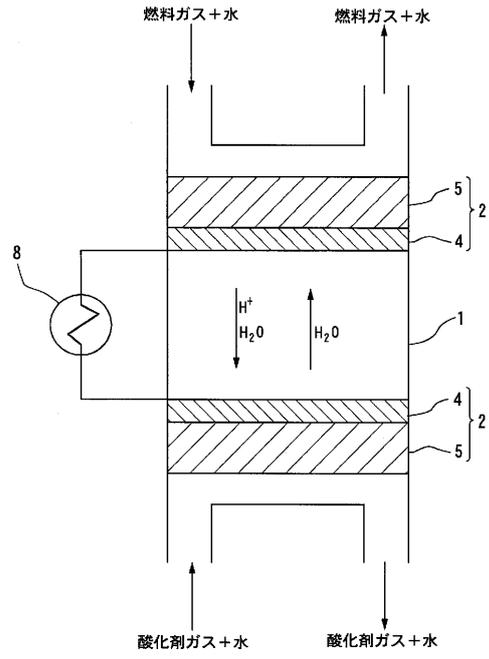
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-111827(JP,A)  
特開平05-109419(JP,A)  
特開平07-105957(JP,A)  
特開平09-245800(JP,A)  
特開平07-090111(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
H01M 4/86-4/96,8/02