

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5389768号  
(P5389768)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

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

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-245873 (P2010-245873)	(73) 特許権者	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(22) 出願日	平成22年11月2日(2010.11.2)	(74) 代理人	110000350 ポレール特許業務法人
(65) 公開番号	特開2012-99336 (P2012-99336A)	(72) 発明者	大沼 篤彦 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内
(43) 公開日	平成24年5月24日(2012.5.24)	(72) 発明者	川治 純 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内
審査請求日	平成25年2月1日(2013.2.1)	(72) 発明者	鈴木 修一 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜並びにこれを用いた膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン交換容量が異なる高分子電解質で形成された2種類の膜である第一の膜及び第二の膜を含み、前記第一の膜は、片面の面積がアノード電極又はカソード電極の片面の面積と同等又はそれよりも広いものであり、前記第二の膜は、片面の面積が前記第一の膜よりも狭く前記カソード電極が接触する面側におけるガス流入領域に配置したものであってイオン交換容量が前記第一の膜よりも小さいものであることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項2】

イオン交換容量が異なる高分子電解質で形成された2種類の膜である第一の膜及び第二の膜を含み、前記第一の膜は、片面の面積がアノード電極又はカソード電極の片面の面積と同等又はそれよりも広いものであり、前記第二の膜は、片面の面積が前記第一の膜よりも狭く前記カソード電極が接触する面側におけるガス流入領域に配置したものであって数平均分子量が前記第一の膜よりも大きいものであることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項3】

前記第二の膜は、過酸化水素分解触媒を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の高分子電解質膜。

【請求項4】

さらに、前記第二の膜は、前記カソード電極が接触する面側におけるガス流出領域に配置されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子電解質膜。

【請求項5】

前記第一の膜の前記片面は、長形状であり、前記第二の膜はそれぞれ、前記片面の対角に配置されていることを特徴とする請求項 4 記載の高分子電解質膜。

【請求項 6】

前記高分子電解質は、芳香族炭化水素系電解質であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の高分子電解質膜。

【請求項 7】

前記高分子電解質のイオン交換容量は、 $0.3 \sim 5.0 \text{ meq/g}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の高分子電解質膜。

【請求項 8】

前記高分子電解質の数平均分子量は、GPC 法によるポリスチレン換算で  $10000 \sim 250000 \text{ g/mol}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の高分子電解質膜。

10

【請求項 9】

前記アノード電極と、前記カソード電極と、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の高分子電解質膜とを含み、前記高分子電解質膜は、前記アノード電極と前記カソード電極との間に挟み込まれた構成を有することを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 10】

少なくとも前記第二の膜に接する前記カソード電極は、過酸化水素分解触媒を含むことを特徴とする請求項 9 記載の膜電極接合体。

【請求項 11】

20

請求項 9 又は 10 に記載の膜電極接合体を用いたことを特徴とする固体高分子形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質膜並びにこれを用いた膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池用の固体高分子電解質膜としては、ナフィオン（登録商標、デュポン株式会社製）、Aciplex（登録商標、旭化成ケミカルズ株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）などの高いプロトン伝導性を有するフッ素系電解質膜が知られている。しかし、フッ素系電解質膜は非常に高価である。また、廃棄時に焼却するとフッ酸が発生する問題もある。

30

【0003】

さらに、イオン伝導度が低下するため、 $100$  以上の高温では使用できないという課題がある。また、直接メタノール形燃料電池（以下、DMFC と称する。）の電解質膜として使用した場合には、メタノールクロスオーバーにより電圧低下や発電効率低下などの課題がある。

【0004】

40

そのため、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池用の固体高分子電解質膜としては、フッ素系電解質の他に、特許文献 1 及び 2 に記載されているように、安価なポリエーテルスルホン系やポリエーテルケトン系の高分子からなる炭化水素系高分子電解質膜が提案されている。

【0005】

ところで、燃料電池においては、電極反応によって電極触媒層において過酸化水素が生成され、この過酸化水素が拡散しながらラジカル化することにより過酸化水素ラジカルとなって電解質を侵食し、劣化させるという現象が生じる。この過酸化水素ラジカルの生成は、特に供給燃料（ガスまたは液体）または電解質を湿潤状態に保つために供給燃料に混合されるミストの供給配管から溶出する金属イオン（ $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等）によって促進される

50

。そのため、ポリエーテルスルホン系ブロック共重合体やポリエーテルケトン系ブロック共重合体で形成された高分子電解質膜においては、耐酸化性が必ずしも高くないために、過酸化ラジカルにより電解質が酸化され分解・劣化してしまい、寿命が短いという課題があった。

【0006】

特許文献3及び4には、電極触媒層と電解質層との間に過酸化分解触媒である金属酸化物を含む層を形成し、電解質膜の劣化を抑える技術が開示されている。

【0007】

特許文献5には、スルホアルキル基を側鎖に含む芳香族炭化水素系高分子化合物からなる固体高分子電解質が開示されている。

10

【0008】

特許文献6には、固体のプロトン伝導性物質および触媒を含む触媒層を備えたアノードおよびカソードを含み、アノードの触媒層中に含まれるプロトン伝導性物質の当量重量(EW値)を、カソードの触媒層中に含まれるプロトン伝導性物質のEW値よりも大きくした直接酸化型燃料電池用膜電極接合体が開示されている。

【0009】

特許文献7には、固体高分子電解質膜を挟んで両主面に配設した触媒層が、触媒粉末およびEW値の異なる少なくとも2種類のイオン交換樹脂を含むものとして構成され、この触媒層内におけるイオン交換樹脂のEWを、触媒層の厚さ方向および面方向に沿って変化させてなる固体高分子型燃料電池が開示されている。

20

【0010】

特許文献8には、電極の触媒層に、プロトン伝導性樹脂を含有する電解質が含浸されており、該電解質中のプロトン伝導性樹脂のEWが、当該電極と接するガス流路の上流側から下流側に向かって漸増している膜/電極接合体が開示されている。

【0011】

特許文献9には、交換容量にして0.1~3ミリ当量/グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が $0.05 \sim 2 \cdot \text{cm}^2$ で、かつ、メタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{cm/min}$ 以下である親水性膜からなるイオン導電性に優れた燃料電池が開示されている。特許文献9には、交換容量の定量方法も記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2003-31232号公報

【特許文献2】特表2006-512428号公報

【特許文献3】特開2005-216701号公報

【特許文献4】特開2005-353408号公報

【特許文献5】特開2002-110174号公報

【特許文献6】特開2007-134306号公報

【特許文献7】特開2002-164057号公報

【特許文献8】特開2005-317287号公報

40

【特許文献9】特公平1-52866号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記の従来技術(特に、特許文献3及び4)においては、膜電極接合体の長寿命化の効果は必ずしも大きくはなく、金属酸化物等の添加剤を投入するために膜電極接合体のイオン伝導抵抗が大きくなる点で改善の余地が残されていた。

【0014】

本発明の目的は、燃料電池の膜電極接合体におけるイオン伝導抵抗の増大を抑制し、かつ、固体高分子電解質膜の劣化を抑制することにある。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明の高分子電解質膜は、イオン交換容量が異なる高分子電解質で形成された2種類の膜である第一の膜及び第二の膜を含み、前記第一の膜は、片面の面積がアノード電極又はカソード電極の片面の面積と同等又はそれよりも広いものであり、前記第二の膜は、片面の面積が前記第一の膜よりも狭く前記カソード電極が接触する面側におけるガス流入領域に配置したものである。そして、前記第二の膜は、イオン交換容量が前記第一の膜よりも小さいものであること、又は数平均分子量が前記第一の膜よりも大きいものであることを特徴とする。

## 【発明の効果】

10

## 【0016】

本発明によれば、安価で、かつ、優れた機械的特性及び耐酸化性を有する固体高分子電解質膜を得、これを用いた膜電極接合体及び燃料電池を提供することができる。これにより、高出力、かつ、高耐久性（長寿命）の燃料電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1A】実施例の高分子電解質膜を示す断面図である。

【図1B】実施例の高分子電解質膜を示す正面図である。

【図1C】図1Aの高分子電解質膜を用いた膜電極接合体（MEA）を示す断面図である。

20

【図1D】図1Aの高分子電解質膜を用いた膜電極接合体（MEA）を示す正面図である。

【図1E】図1CのMEA及びガス拡散層を示す断面図である。

【図1F】図1CのMEA及びガス拡散層を示す正面図である。

【図2】実施例の固体高分子形燃料電池を示す分解斜視図である。

【図3A】実施例の高分子電解質膜を示す断面図である。

【図3B】実施例の高分子電解質膜を示す正面図である。

【図3C】図3Aの高分子電解質膜を用いたMEAを示す断面図である。

【図3D】図3Aの高分子電解質膜を用いたMEAを示す正面図である。

【図4A】実施例の高分子電解質膜を示す断面図である。

30

【図4B】実施例の高分子電解質膜を示す正面図である。

【図4C】図4Aの高分子電解質膜を用いたMEAを示す断面図である。

【図4D】図3Aの高分子電解質膜を用いたMEAを示す正面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

本発明は、燃料電池に係り、より詳細には、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池に関する。

## 【0019】

本発明者は、直接メタノール形燃料電池の連続発電試験において、長期耐久性に優れる固体高分子形燃料電池を見出すべく、鋭意検討を重ねた。

40

## 【0020】

本発明者は、1種類の電解質で形成された固体高分子電解質膜と、固体高分子電解質膜の両面に形成された電極触媒層とを含む固体高分子電解質膜/電極接合体を備える直接メタノール形燃料電池の長期連続発電試験を行った。その結果、本直接メタノール形燃料電池において、電解質膜の劣化により発電不能となることがわかった。さらに、電解質膜において、劣化している部分は、燃料電池セルを形成した際にカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域（ガス流入領域）及びカソード側の酸化性ガスの出口近傍に対応する第2の領域（ガス流出領域）であることがわかった。

## 【0021】

電解質膜の劣化の原因は、燃料電池における反応の過程で発生する過酸化水素等の過酸

50

化物と考えられる。

【0022】

本発明者は、燃料電池セルを形成した際にカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域及びカソード側の酸化性ガスの出口近傍に対応する第2の領域の劣化を抑えられれば、電解質膜の劣化が抑えられ、直接メタノール形燃料電池の長寿命化が可能であると考え、検討を重ねて本発明を想到するに至った。

【0023】

本発明の固体高分子形燃料電池は、次のような特徴を有する。

【0024】

電解質からなる固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置された電極触媒層とを接合して一体化した固体高分子電解質膜/電極接合体と、電極触媒層に接するように固体高分子電解質膜/電極接合体の両面に設けられたガス拡散層とを備えた固体高分子形燃料電池であって、次のような特徴を持つ。

10

【0025】

電解質膜のうち、燃料電池セルを形成した際にカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域は、該電解質膜の他の領域よりも相対的に小さいイオン交換容量を有する。

【0026】

前記第1の領域は、該電解質膜のカソード触媒層側表面に他の領域の電解質よりも相対的に小さいイオン交換容量の電解質層を有する。

20

【0027】

前記第1の領域は、該電解質膜の他の領域よりも相対的に大きい数平均分子量を有する。

【0028】

前記第1の領域は、電解質膜のカソード触媒層側表面に他の領域の電解質よりも相対的に大きい数平均分子量の電解質層を有する。

【0029】

膜電極接合体は、前記第1の領域に存在する電解質が過酸化水素分解触媒を有する。

【0030】

膜電極接合体は、前記第1の領域に接触した電極触媒層が過酸化水素分解触媒を有する。

30

【0031】

また、膜電極接合体は、電解質膜のうち、燃料電池セルを形成した際にカソード側の酸化性ガスの出口近傍に対応する第2の領域は、該電解質膜の他の領域よりも相対的に小さいイオン交換容量を有する。

【0032】

膜電極接合体において、前記第2の領域は、電解質膜のカソード触媒層側表面に他の領域の電解質よりも相対的に小さいイオン交換容量の電解質層を有する。

【0033】

膜電極接合体において、前記第2の領域は、該電解質膜の他の領域よりも相対的に大きい数平均分子量を有する。

40

【0034】

膜電極接合体においては、前記第2の領域に存在する電解質が過酸化水素分解触媒を有する。

【0035】

膜電極接合体において、前記第2の領域は、電解質膜のカソード触媒層側表面に他の領域の電解質よりも相対的に大きい数平均分子量の電解質層を有する。

【0036】

膜電極接合体においては、前記第2の領域に接触した電極触媒層が過酸化水素分解触媒を有する。

【0037】

50

前記電解質は、イオン交換容量が $0.3 \sim 5.0 \text{ meq/g}$  ( $0.3 \text{ meq/g}$ 以上かつ $5.0 \text{ meq/g}$ 以下)であることが好ましい。

【0038】

以下、本発明の一実施形態に係る高分子電解質膜並びにこれを用いた膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池の特徴をまとめて記載する。

【0039】

前記高分子電解質膜は、イオン交換容量が異なる高分子電解質で形成された2種類の膜である第一の膜及び第二の膜を含む。第一の膜は、片面の面積がアノード電極又はカソード電極の片面の面積と同等又はそれよりも広いものである。そして、第二の膜は、片面の面積が第一の膜よりも狭くカソード電極が接触する面側におけるガス流入領域に配置したものであってイオン交換容量が第一の膜よりも小さいものである。

10

【0040】

前記高分子電解質膜は、イオン交換容量が異なる高分子電解質で形成された2種類の膜である第一の膜及び第二の膜を含む。第一の膜は、片面の面積がアノード電極又はカソード電極の片面の面積と同等又はそれよりも広いものである。そして、第二の膜は、片面の面積が第一の膜よりも狭くカソード電極が接触する面側におけるガス流入領域に配置したものであって数平均分子量が第一の膜よりも大きいものである。

【0041】

前記高分子電解質膜において、第二の膜は、過酸化物分解触媒を含む。

【0042】

前記高分子電解質膜において、第二の膜は、カソード電極が接触する面側におけるガス流出領域にも配置されている。

20

【0043】

前記高分子電解質膜において、第一の膜の片面は、長方形状であり、第二の膜はそれぞれ、前記片面の対角に配置されている。

【0044】

前記高分子電解質膜を形成する高分子電解質は、芳香族炭化水素系電解質である。

【0045】

前記膜電極接合体は、アノード電極と、カソード電極と、前記高分子電解質膜とを含み、前記高分子電解質膜は、前記アノード電極と前記カソード電極との間に挟み込まれた構成を有する。

30

【0046】

前記膜電極接合体において、少なくとも第二の膜に接するカソード電極は、過酸化物分解触媒を含む。

【0047】

前記固体高分子形燃料電池は、前記膜電極接合体を用いたものである。

【0048】

以下、本発明の直接メタノール形燃料電池の実施形態について詳細に説明する。

【0049】

本発明の直接メタノール形燃料電池は、基本的には、電解質で形成された固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置された電極触媒層とを接合して一体化した固体高分子電解質膜/電極接合体と、前記電極触媒層に接するように前記固体高分子電解質膜/電極接合体の両面に設けられたガス拡散層とを備えた固体高分子形燃料電池である。

40

【0050】

本発明においてイオン交換容量とは、ポリマーの単位重量あたりのイオン交換基数をいい、値が大きいほどイオン交換基の導入度が大きいことを示す。イオン交換容量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトロスコピー、元素分析、特許文献9に記載されている酸塩基滴定、非水酸塩基滴定(規定液はカリウムメトキシドのベンゼン・メタノール溶液)等により測定が可能である。

50

## 【0051】

本発明の直接メタノール形燃料電池において、電解質膜のイオン交換容量は、好ましくは0.3 meq/g以上かつ5.0 meq/g以下である。イオン交換容量が0.3 meq/gより小さいと、燃料電池発電時に電解質膜の抵抗が大きくなるため出力が低下し、5.0 meq/gを超えると、メタノール透過性が増大することや機械的特性が低下することがあり、どちらの場合も好ましくない。従って、優れた機械特性を有する電解質膜を得るためと、固体高分子形燃料電池の高出力化のためには、イオン交換容量が0.3 meq/g以上で5.0 meq/g以下であるのが好ましい。

## 【0052】

本発明の固体高分子形燃料電池に用いられる高分子材料としては、パーフルオロアルキルスルホン酸、スルホン化エンジニアプラスチック系電解質、炭化水素系電解質及びエンジニアプラスチック系用重合体が挙げられる。これらには置換基が結合していてもよい。

10

## 【0053】

スルホン化エンジニアプラスチック系電解質の例としては、スルホン化ポリケトン、スルホン化ポリスルホン及びスルホン化ポリフェニレンが挙げられる。

## 【0054】

炭化水素系電解質の例としては、スルホアルキル化ポリケトン、スルホアルキル化ポリスルホン、スルホアルキル化ポリフェニレン及びスルホアルキル化エンジニアプラスチック系電解質が挙げられる。

## 【0055】

エンジニアプラスチック系用重合体の例としては、ポリエーテルケトン系共重合体、ポリエーテルエーテルケトン系共重合体、ポリエーテルスルホン系共重合体、ポリイミド系共重合体、ポリベンゾイミダゾール系共重合体及びポリキノリン系共重合体が挙げられる。

20

## 【0056】

本発明において、過酸化物分解触媒を有する層とは、過酸化物を分解する触媒作用を有するものであれば、特に限定されない。例えば、金属、金属酸化物、金属リン酸塩、金属フッ化物、大環状金属錯体、カーボン等が挙げられる。これらから選ばれる一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。このうち、金属としては、Ni、Ce、Co、Cr等が、金属酸化物としては、NiO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、PdO<sub>2</sub>、RuO、WO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等が、金属リン酸塩としてはCePO<sub>4</sub>、CrPO<sub>4</sub>、AlPO<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub>等が、金属フッ化物としては、CeF<sub>3</sub>、FeF<sub>3</sub>等が、大環状金属錯体としては、Fe-ポルフィリン、Co-ポルフィリン、ヘム、カタラーゼ等が好適である。

30

## 【0057】

また、ここで言うカーボンとは、特に限定されるものではないが、活性炭、アモルファスカーボン、グラファイト、カーボンナノチューブ等が挙げられる。また、過酸化物分解触媒を有する層には、電解質が存在していてもよい。ここでいう電解質とは、前記スルホン化エンジニアプラスチックの他、ポリパーフルオロアルキルスルホン酸が挙げられる。

## 【0058】

本発明の固体高分子形燃料電池に用いられる高分子材料の数平均分子量は、GPC法(Gel Permeation Chromatography)によるポリスチレン換算の数平均分子量で表して10000~250000 g/molである。好ましくは、20000~220000 g/molであり、更に好ましくは、25000~200000 g/molである。数平均分子量が10000 g/molより小さいと電解質膜の強度が低下し、250000 g/molを超えると出力性能が低下することがあり、どちらの場合も好ましくない。

40

## 【0059】

本発明の固体高分子形燃料電池に用いられる高分子材料は、高分子膜状態で使用される。高分子膜の製造方法としては、例えば、溶液状態より製膜する溶液キャスト法、溶融プレス法、及び溶融押し出し法がある。この中でも溶液キャスト法が好ましく、例えば、高

50

分子溶液を基材上に流延塗布した後、溶媒を除去して製膜する。

【0060】

この製膜方法に用いる溶媒は、高分子材料を溶解した後に除去できるものであれば、特に制限はなく、例えば、非プロトン性極性溶媒、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルコール及びテトラヒドロフランが挙げられる。非プロトン性極性溶媒の例としては、N、N - ジメチルホルムアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン及びジメチルスルホキシドが挙げられる。アルキレングリコールモノアルキルエーテルの例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。アルコールの例としては、i s o - プロピルアルコール及びt - ブチルアルコールが挙げられる。

10

【0061】

本発明の固体高分子形燃料電池に用いられる高分子電解質膜を製造する際には、通常の高分子に使用される可塑剤、酸化防止剤、過酸化分解触媒、金属捕捉材、界面活性剤、安定剤、離型剤等の添加剤を、本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【0062】

酸化防止剤としては、例えば、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、燐系酸化防止剤が挙げられる。アミン系酸化防止剤の例としては、フェノール - ナフチルアミン、フェノール - ナフチルアミン、ジフェニルアミン、p - ヒドロキシジフェニルアミン及びフェノチアジンが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の例としては、2、6 - ジ(t - ブチル) - p - クレゾール、2、6 - ジ(t - ブチル) - p - フェノール、2、4 - ジメチル - 6 - (t - ブチル) - フェノール、p - ヒドロキシフェニルシクロヘキサン、ジ - p - ヒドロキシフェニルシクロヘキサン、スチレン化フェノール及び1、1' - メチレンビス(4 - ヒドロキシ - 3、5 - t - ブチルフェノール)が挙げられる。硫黄系酸化防止剤の例としては、ドデシルメルカプタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルサルフィッド及びメルカプトベンゾイミダゾールが挙げられる。燐系酸化防止剤の例としては、トリノリルフェニルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト及びトリラウリトリチオホスファイトが挙げられる。

20

【0063】

過酸化分解触媒は、過酸化物を分解する触媒作用を有するものであれば、特に限定されない。例えば、前記の酸化防止剤のほかに、金属、金属酸化物、金属リン酸塩、金属フッ化物、大環状金属錯体等が挙げられる。これらから選ばれる一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。なかでも、金属としては、Ru、Ag等が、金属酸化物としては、RuO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等が、金属リン酸塩としてはCePO<sub>4</sub>、CrPO<sub>4</sub>、AlPO<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub>等が、金属フッ化物としては、CeF<sub>3</sub>、FeF<sub>3</sub>等が、大環状金属錯体としては、Fe - ポルフィリン、Co - ポルフィリン、ヘム、カタラーゼ等が好適である。特に、過酸化物の分解性能が高いという理由から、RuO<sub>2</sub>やCePO<sub>4</sub>を用いるとよい。

30

【0064】

金属捕捉剤は、Fe<sup>2+</sup>やCu<sup>2+</sup>等の金属イオンと反応して錯体を作り、金属イオンを不活性化し、金属イオンの持つ劣化促進作用を抑制するものであれば、特に制限は無い。このような金属捕捉剤として、例えば、テノイルトリフルオロアセトン、ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)や1、5 - ジフェニル - 3 - チオカルバゾン、さらには、1、4、7、10、13 - ペンタオキシシクロペンタデカンや1、4、7、10、113、16 - ヘキサオキシシクロペンタデカン等のクラウンエーテル、4、7、13、16 - テトラオキサ - 1、10 - ジアザシクロオクタデカンや4、7、13、16、21、24 - ヘキサオキシ - 1、10 - ジアザシクロヘキサコサン等のクリプタンド、さらにまた、テトラフェニルポルフィリン等のポルフィリン系の材料を用いても構わない。

40

【0065】

50



また、高分子電解質膜を製造する際に、各種材料の混合量は、実施例に記載した量に限定されるものではない。これらの材料のうち、特にフェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤との併用系は、少量で効果があり、燃料電池の諸特性に悪影響を及ぼす程度が少ないので好ましい。これらの酸化防止剤、過氧化物分解触媒及び金属捕捉材は、電解質膜及び電極に加えてもよく、電解質膜と電極との間に配してもよい。特に、カソード電極、又は、カソード電極と電解質膜との間に配した場合、少量で効果があり、燃料電池の諸特性に悪影響を及ぼす程度が少ないので好ましい。

**【 0 0 6 6 】**

本発明の固体高分子形燃料電池に用いられる高分子電解質膜の厚さは、特に制限はないが、10～300 μmが好ましく、特に15～200 μmがより好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10 μm以上が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能向上のためには300 μm以下が好ましい。

10

**【 0 0 6 7 】**

溶液キャスト法の場合、膜厚は、溶液濃度又は基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態より製膜する場合、膜厚は、溶融プレス法または溶融押し出し法等で得た所定厚さのフィルムを、所定の倍率に延伸することで制御できる。

**【 0 0 6 8 】**

電極触媒層は、本発明の高分子電解質膜と触媒を担持させたカーボン粉末とを、プロトン伝導する高分子電解質を用いて接着させて作製する。高分子電解質としては、従来のフッ素系高分子電解質や炭化水素系電解質を使用できる。このような炭化水素系電解質としては、例えば、スルホン化エンジニアプラスチック系電解質、スルホアルキル化エンジニアプラスチック系電解質、炭化水素系電解質、及び上記のプロトン伝導性付与基と耐酸化性付与基を導入した炭化水素系高分子が挙げられる。スルホン化エンジニアプラスチック系電解質の例としては、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、スルホン化ポリスルフィッド及びスルホン化ポリフェニレンが挙げられる。スルホアルキル化エンジニアプラスチック系電解質の例としては、スルホアルキル化ポリエーテルエーテルケトン、スルホアルキル化ポリエーテルスルホン、スルホアルキル化ポリエーテルスルホン、スルホアルキル化ポリスルホン、スルホアルキル化ポリスルフィッド、スルホアルキル化ポリフェニレン及びスルホアルキル化ポリエーテルエーテルスルホンが挙げられる。炭化水素系電解質の例としては、スルホアルキルエーテル化ポリフェニレンが挙げられる。

20

30

**【 0 0 6 9 】**

アノード電極やカソード電極に用いられるアノード触媒やカソード触媒としては、燃料の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム若しくはチタン又はこれらの合金が挙げられる。このような金属の中で、特に白金(Pt)が多くの場合に用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は1～30 nmである。これらの触媒は、カーボン等の担体に付着させると使用量が少なくなり、コスト的に有利である。触媒の担持量は、電極が成形された状態で0.01～20 mg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

40

**【 0 0 7 0 】**

膜電極接合体(固体高分子電解質膜/電極接合体、MEA)に使用される電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や結着剤(バインダ)が含まれていてもよい。また、触媒を担持していない導電材と必要に応じて含まれる撥水剤や結着剤とからなる層を、触媒層の外側に形成してもよい。触媒金属を担持させる導電材としては、電子導伝性物質であればいずれのものでもよく、例えば各種金属や炭素材料等が挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素、活性炭、又は黒鉛を用いることができ、これらは単独で使用してもよく、混

50

合して使用してもよい。

【0071】

撥水剤としては、例えばフッ素化カーボンが使用される。

【0072】

バインダ（結着剤）としては、電解質膜と同系統の炭化水素電解質の溶液を用いることが接着性の観点から好ましいが、他の各種樹脂を用いても差し支えない。また、撥水性を有する含フッ素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体又はテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体を加えてもよい。

【0073】

燃料電池として製造する際の高分子電解質膜と電極とを接合する方法についても、特に制限はなく、公知の方法を適用することが可能である。膜電極接合体の製作方法の例としては、導電材（例えばカーボン）に担持させたPt触媒粉とポリテトラフルオロエチレン懸濁液とを混ぜ、カーボンペーパーに塗布、熱処理して触媒層を形成し、バインダとして高分子電解質膜と同一の高分子電解質溶液またはフッ素系電解質を触媒層に塗布し、高分子電解質膜とホットプレスで一体化する方法がある。この他、高分子電解質膜と同一の高分子電解質の溶液を予めPt触媒粉にコーティングする方法、触媒ペーストを、印刷法、スプレー法又はインクジェット法で高分子電解質膜に塗布する方法、高分子電解質膜に電極を無電解鍍金する方法、高分子電解質膜に白金族の金属錯イオンを吸着させた後、還元する方法等がある。このうち、触媒ペーストをインクジェット法で高分子電解質膜に塗布する方法は、触媒のロスが少なく優れている。

【0074】

上記の高分子材料を電解質膜に用いて、電解質膜の主面の片面が酸素極、他の片面がメタノール極で挟持されている高分子電解質膜/電極接合体と、酸素極側及びメタノール極側にそれぞれ別個に各電極と密着して設けられているガス拡散シートと、各ガス拡散シートの外側表面にそれぞれ酸素極及びメタノール極へのガス及び液体供給通路を有する導電性セパレータとを備えた直接メタノール形燃料電池単セルを形成することができる。

【0075】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の趣旨とするところは、ここに開示した実施例のみに限定されるものではない。

【実施例1】

【0076】

(1) 高分子電解質膜の作製

図1A及び図1Bに示す高分子電解質膜1を作製した。図1Aは、高分子電解質膜の断面図であり、図1Bは、高分子電解質膜の正面図である。

【0077】

これらの図において、高分子電解質膜1は、第一の膜23（電解質Aで形成されている。）を基板として、第一の膜23の表面の一部に第二の膜24（電解質Bで形成されている。）を付設したものである。

【0078】

特許文献5の実施例14に記載の方法にて、イオン交換容量 $1.3\text{ meq/g}$ 、数平均分子量 $(M_n) 8 \times 10^4\text{ g/mol}$ のスルホメチル化ポリエーテルスルホンを作製し、これを電解質Aとした。電解質Aの濃度が15重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、電解質Aの溶液を作製した。

【0079】

電解質Aと同様の方法でイオン交換容量 $1.0\text{ meq/g}$ 、数平均分子量 $(M_n) 8 \times 10^4\text{ g/mol}$ のスルホメチル化ポリエーテルスルホンを作製し、これを電解質Bとした。電解質Bの濃度が15重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、電解質Bの溶液を作製した。

【0080】

10

20

30

40

50

電解質 A をキャスト製膜した後、図 1 B に示すカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第 1 の領域及びカソード側の酸化性ガスの出口近傍に対応する第 2 の領域にのみ電解質 B を電解質膜 A の表面にキャストして加熱乾燥し、次いで、硫酸及び水に浸漬し、乾燥して膜厚 4.0  $\mu\text{m}$  の高分子電解質膜 1 を作製した。

【0081】

本実施例においては、第二の膜 2.4 (電解質 B で形成されている。) を付設した位置は、第一の膜 2.3 (電解質 A で形成されている。) の対角に当たる位置の近くである。

【0082】

数平均分子量測定に用いた GPC (Gel Permeation Chromatography: ゲル浸透クロマトグラフィー) の測定条件は、以下のとおりである。

10

【0083】

GPC 装置: 東ソー株式会社製 HLC-8220 GPC

カラム: 東ソー株式会社製 TSK gel Super AWM-H x 2 本

溶離液: N-メチル-2-ピロリドン (NMP、10 mmol/L 臭化リチウム添加)

(2) 膜電極接合体 (MEA) の作製

図 1 C 及び図 1 D に示す膜電極接合体 1.0.1 (MEA) を作製した。図 1 C は、膜電極接合体 1.0.1 の断面図であり、図 1 D は、膜電極接合体 1.0.1 の正面図である。

【0084】

これらの図において、膜電極接合体 1.0.1 は、高分子電解質膜 1 をアノード電極 2 とカソード電極 3 とで挟み込んだものである。

20

【0085】

アノード電極 2 は、次のようにして作製した。

【0086】

炭素担体上に白金とルテニウムとを 1:1.5 の割合で分散した微粒子を 80 wt% 分散担持した触媒粉末と、5 wt% のポリパーフルオロスルホン酸とを、1-プロパノール、2-プロパノール及び水を混合して作製した混合溶媒に混合してスラリーを調整した。このスラリーを、触媒重量が 2 g/cm<sup>2</sup> になるように高分子電解質膜 1 の片面にスプレー塗布し、厚さ約 2.0  $\mu\text{m}$ 、幅 200 mm、長さ 150 mm とした。

【0087】

カソード電極 3 は、次のようにして作製した。

30

【0088】

炭素担体上に白金微粒子を 70 wt% 分散担持した触媒粉末と、5 wt% のポリパーフルオロスルホン酸とを、1-プロパノール、2-プロパノール及び水を混合して作製した混合溶媒に混合してスラリーを調整した。このスラリーを、触媒重量が 2 g/cm<sup>2</sup> になるように高分子電解質膜 1 のアノード電極 2 を塗布した面とは反対の面にスプレー塗布し、厚さ約 2.0  $\mu\text{m}$ 、幅 200 mm、長さ 150 mm とした。

【0089】

この後、120、13 MPa でホットプレスし、膜電極接合体 1.0.1 とした。

【0090】

(3) 直接メタノール形燃料電池 (DMFC) の作製及びその発電性能

40

図 1 E 及び図 1 F は、作製した MEA を、その両面に配置されたガス拡散層であるアノード拡散層とカソード拡散層とで挟み込んだ構成を示す図である。図 1 E は断面図であり、図 1 F は正面図である。

【0091】

膜電極接合体 1.0.1 (MEA) は、図 1 C 及び図 1 D に示す膜電極接合体 1.0.1 (MEA) と同一である。

【0092】

アノード電極 2 の外側には、アノード拡散層 4 を配置し、アノード電極 2 と密着させてある。同様に、カソード電極 3 の外側にカソード拡散層 5 を配置し、カソード電極 3 と密着させてある。図 1 F は、カソード拡散層 5 が配置されている面の側から見た図である。

50

## 【0093】

アノード拡散層4及びカソード拡散層5は、図1E及び図1Fに示すように、それぞれ、アノード電極2、カソード電極3の全面を覆うように配置される。さらに、図1Fに示すように、アノード拡散層4及びカソード拡散層5は、高分子電解質膜1の面内に収まるように（はみ出さないように）配置される。

## 【0094】

アノード拡散層4の外側にアノード側セパレータを設け、カソード拡散層5の外側にカソード側セパレータを設け、それぞれをアノード拡散層4及びカソード拡散層5に密着させて、固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）を作製した。

## 【0095】

図2は、固体高分子形燃料電池の内部構造を示す分解斜視図である。

## 【0096】

本図において、固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜1（固体高分子電解質膜）、アノード電極2、カソード電極3、アノード拡散層4、カソード拡散層5、アノード側セパレータ17、及びカソード側セパレータ18で構成されている。これらの構成要素を密着させて、直接メタノール形燃料電池の単セル201を形成する。

## 【0097】

アノード側セパレータ17の燃料流路には3wt.%のメタノール水溶液19を流し、カソード側セパレータ18の空気流路には空気31（酸化性ガス）を流す。メタノール水溶液19は、燃料流路を通過する過程において酸化されるとともに、プロトン（ $H^+$ ）として高分子電解質膜1の内部を拡散し、空気流路を通過する空気31に含まれる酸素と反応して水33となる。水33と、反応生成物及び未反応残存物（メタノール水溶液、二酸化炭素及び水蒸気）を含む排ガス34とは、混合状態で単セル201の外に排出される。また、空気31は、水蒸気を含む空気32となって、単セル201の外に排出される。

## 【0098】

図2に示す小型の単セル201を用いて発電試験を行い、上記のMEAを用いた直接メタノール形燃料電池の発電性能を測定した。

## 【0099】

この測定においては、単セル201を恒温槽に設置し、アノード側セパレータ17及びカソード側セパレータ18の内部に設置した熱電対（図示していない）の温度が60℃になるように恒温槽の温度を制御した。

## 【0100】

カソード電極3は、単セル201の外部に設置した加湿器を用いて加湿し、加湿器出口付近の露点が40℃になるように加湿器の温度を37～43℃の間で制御した。負荷電流密度を150mA/cm<sup>2</sup>とし、メタノール利用率が10%、空気利用率が6%となる条件で発電した。その結果、単セル201は、0.4V以上の出力を示し、2500時間以上安定して発電可能であることがわかった。

## 【0101】

（4）直接メタノール形燃料電池（DMFC）発電中における電解質膜分子量測定

本実施例の（3）で示される連続試験を更に2回を行い、連続試験時間500hr及び1000hrでカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域及びカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第2の領域の部分の電解質膜を切りだし、分子量測定を行った。

## 【0102】

その結果、第1の領域においては、500hr及び1000hrにおける数平均分子量（Mn）がそれぞれ、 $8 \times 10^4$  g/mol、 $7 \times 10^4$  g/molであった。また、第2の領域においては、500hr及び1000hrにおける数平均分子量（Mn）がそれぞれ、 $8 \times 10^4$  g/mol、 $8 \times 10^4$  g/molであった。

## 【実施例2】

## 【0103】

10

20

30

40

50

## (1) 高分子電解質膜の作製

図3 A及び図3 Bに示す高分子電解質膜を作製した。図3 Aは、高分子電解質膜の断面図であり、図3 Bは、高分子電解質膜の正面図である。

## 【0104】

これらの図において、高分子電解質膜1は、第一の膜23(電解質Aで形成されている。)を基板として、第一の膜23の表面の一部に第二の膜25(電解質Cで形成されている。)を付設したものである。

## 【0105】

特許文献5の実施例14に記載の方法にて、イオン交換容量 $1.3\text{ meq/g}$ 、数平均分子量( $M_n$ ) $10 \times 10^4\text{ g/mol}$ のスルホメチル化ポリエーテルスルホンを作製し、これを電解質Cとした。電解質Cの濃度が15重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、電解質Cの溶液を作製した。

10

## 【0106】

実施例1の電解質Aをキャスト製膜した後、図3 Bに示すカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域及びカソード側の酸化性ガスの出口近傍に対応する第2の領域にのみ電解質Cを電解質膜Aの表面にキャストして加熱乾燥し、次いで、硫酸及び水に浸漬し、乾燥して膜厚 $40\text{ }\mu\text{m}$ の高分子電解質膜1を作製した。

## 【0107】

本実施例においては、第二の膜25(電解質Cで形成されている。)を付設した位置は、第一の膜23(電解質Aで形成されている。)の対角に当たる位置の近くである。

20

## 【0108】

## (2) 膜電極接合体(MEA)の作製

実施例1の(2)と同様の方法を用いて膜電極接合体101(MEA)を作製した。膜電極接合体101を図3 C及び図3 Dに示す。

## 【0109】

## (3) 直接メタノール形燃料電池(DMFC)の作製及びその発電性能

実施例1の(3)と同様の方法を用いてMEAを用いた直接メタノール形燃料電池(単セル)の発電性能を測定した。その結果、単セルは、 $0.4\text{ V}$ 以上の出力を示し、 $2000$ 時間以上安定して発電可能であることがわかった。

## 【0110】

30

## (4) 直接メタノール形燃料電池(DMFC)発電中における電解質膜分子量測定

実施例1の(4)と同様の方法を用いて連続試験時間 $500\text{ hr}$ 及び $1000\text{ hr}$ でカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域及びカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第2の領域の部分の電解質膜を切りだし、分子量測定を行った。

## 【0111】

その結果、第1の領域においては、 $500\text{ hr}$ 及び $1000\text{ hr}$ における数平均分子量( $M_n$ )がそれぞれ、 $8 \times 10^4\text{ g/mol}$ 、 $6 \times 10^4\text{ g/mol}$ であった。また、第2の領域においては、 $500\text{ hr}$ 及び $1000\text{ hr}$ における数平均分子量( $M_n$ )がそれぞれ、 $10 \times 10^4\text{ g/mol}$ 、 $9 \times 10^4\text{ g/mol}$ であった。

## 【0112】

40

分子量を大きいほど電解質の低分子化が遅くなるため、本実施例のように第一の膜23に比べて第二の膜25の分子量を大きくすることにより、電解質膜の劣化を抑制することができる。

## 【0113】

## (比較例)

## (1) 高分子電解質膜の作製

図4 A及び図4 Bに示す高分子電解質膜を作製した。図4 Aは、高分子電解質膜の断面図であり、図4 Bは、高分子電解質膜の正面図である。

## 【0114】

実施例1の電解質Aをキャスト製膜した後、加熱乾燥し、次いで、硫酸及び水に浸漬し

50

、乾燥して膜厚40 μmの高分子電解質膜1を作製した。

【0115】

(2) 膜電極接合体(MEA)の作製

実施例1の(2)と同様の方法を用いて膜電極接合体101(MEA)を作製した。膜電極接合体101を図4C及び図4Dに示す。

【0116】

(3) 直接メタノール形燃料電池(DMFC)の作製及びその発電性能

実施例1の(3)と同様の方法を用いて膜電極接合体101(MEA)を用いた直接メタノール形燃料電池(単セル)の発電性能を測定した。その結果、単セルは、0.4V以上の出力を示したが、1500時間で膜劣化のため発電不能となった。

10

【0117】

(4) 直接メタノール形燃料電池(DMFC)発電中における電解質膜分子量測定

実施例1の(4)と同様の方法を用いて連続試験時間500hr及び1000hrでカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第1の領域及びカソード側の酸化性ガスの入り口近傍に対応する第2の領域の部分の電解質膜を切りだし、分子量測定を行った。

【0118】

その結果、第1の領域においては、500hr及び1000hrにおける数平均分子量(Mn)がそれぞれ、 $5 \times 10^4$  g/mol、 $3 \times 10^4$  g/molであった。また、第2の領域においては、500hr及び1000hrにおける数平均分子量(Mn)がそれぞれ、 $7 \times 10^4$  g/mol、 $5 \times 10^4$  g/molであった。

20

【0119】

以上の結果から、実施例1~2及び比較例の固体高分子形燃料電池は、0.4V以上の電圧が得られ、燃料電池の実用化条件を満たす高出力特性を持つことがわかった。また、比較例よりも実施例1~2の固体高分子形燃料電池の方が長寿命であった。発電中の電解質膜の分子量についても、比較例と比べて実施例1~2の方が大きく、劣化に強いことがわかった。

【0120】

以上より、本発明の直接メタノール形燃料電池は、高出力であり、比較例のものよりも耐久性に優れている(長寿命である)ことがわかった。

【0121】

本発明の固体高分子形燃料電池に用いる高分子電解質膜は、優れた機械特性や耐酸化性を有する高分子材料を用いて作製されているため、高分子電解質膜及び膜電極接合体(MEA)も長寿命であることがわかった。

30

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明の高分子電解質膜は、直接メタノール形燃料電池や固体高分子形燃料電池等に利用可能である。

【符号の説明】

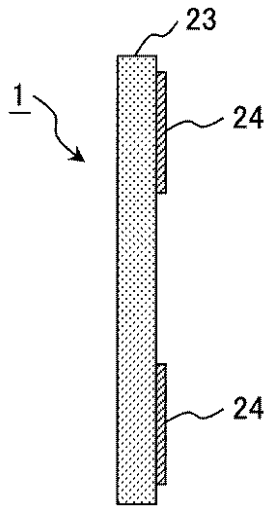
【0123】

1：高分子電解質膜、2：アノード電極、3：カソード電極、4：アノード拡散層、5：カソード拡散層、17：アノード側セパレータ、18：カソード側セパレータ、19：メタノール水溶液、23：第一の膜、24、25：第二の膜、31：空気、32：水蒸気を含む空気、33：水、34：排ガス、101：膜電極接合体、201：単セル。

40

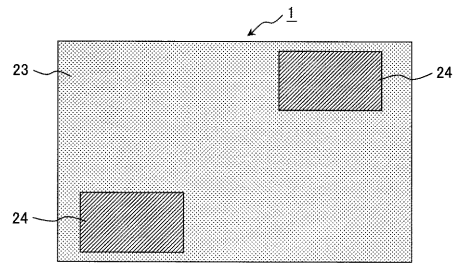
【図 1 A】

図 1A



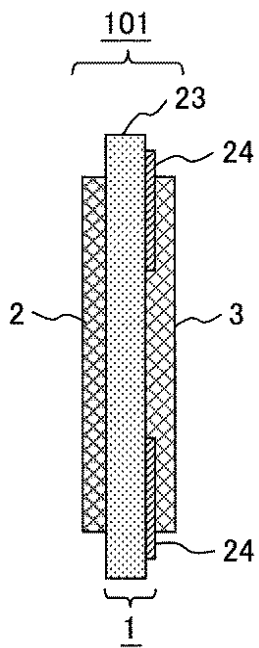
【図 1 B】

図 1B



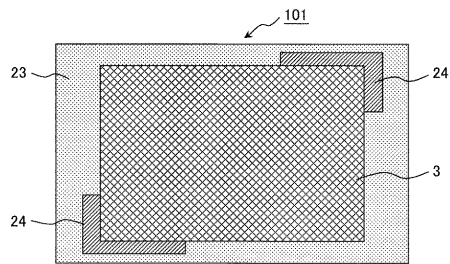
【図 1 C】

図 1C



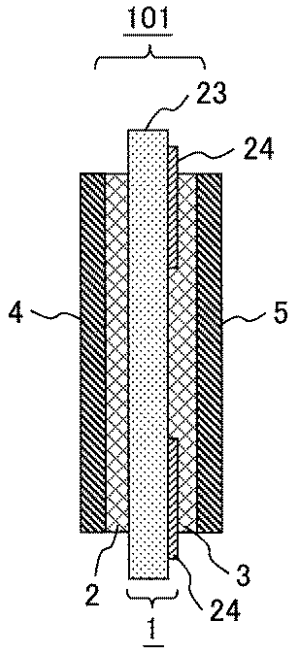
【図 1 D】

図 1D



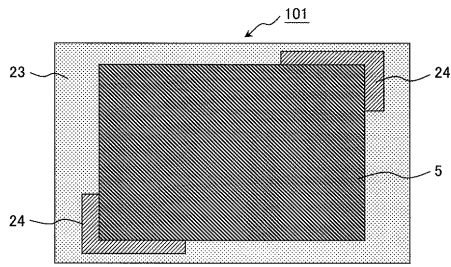
【図 1 E】

図 1E



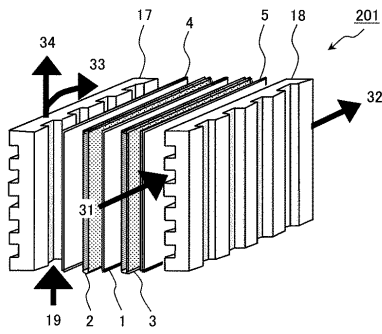
【図 1 F】

図 1F



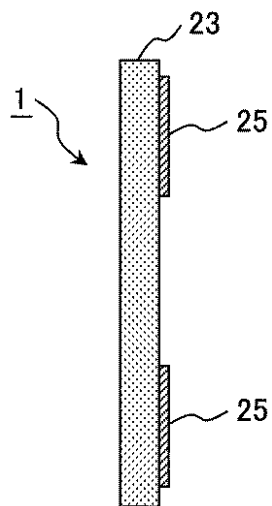
【図 2】

図 2



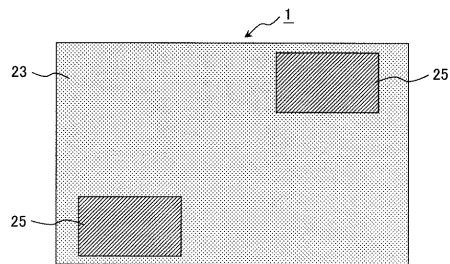
【図 3 A】

図 3A



【図 3 B】

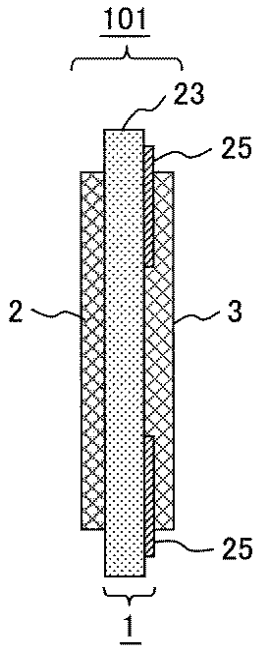
図 3B





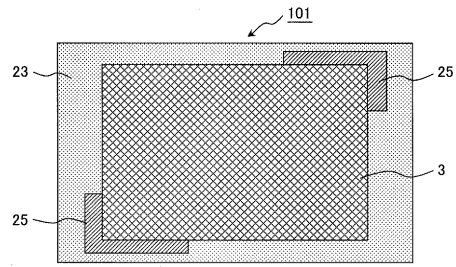
【図 3 C】

図 3C



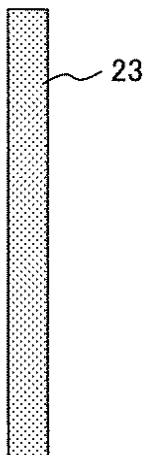
【図 3 D】

図 3D



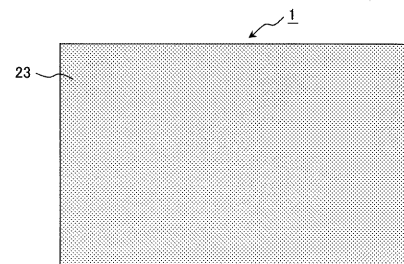
【図 4 A】

図 4A



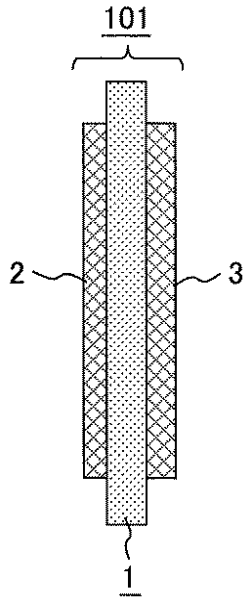
【図 4 B】

図 4B



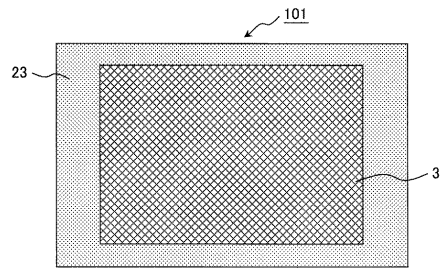
【図 4 C】

図 4C



【図 4 D】

図 4D



---

フロントページの続き

(72)発明者 高森 良幸

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2010-108908(JP,A)

特開2007-213997(JP,A)

特開2009-217999(JP,A)

特開2011-071068(JP,A)

特開2000-277130(JP,A)

特開2008-091101(JP,A)

特開2005-019270(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 4/86