

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588882号
(P4588882)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 K
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 M
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 8 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-572959 (P2000-572959)
(86) (22) 出願日	平成11年9月17日 (1999.9.17)
(65) 公表番号	特表2002-526900 (P2002-526900A)
(43) 公表日	平成14年8月20日 (2002.8.20)
(86) 國際出願番号	PCT/DE1999/002987
(87) 國際公開番号	W02000/019556
(87) 國際公開日	平成12年4月6日 (2000.4.6)
審査請求日	平成18年1月11日 (2006.1.11)
(31) 優先権主張番号	198 44 983.6
(32) 優先日	平成10年9月30日 (1998.9.30)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	501399500 ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト Umicore AG & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローテンバッハ ショセー 4 Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
(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】高分子電解質膜燃料電池における反応水の排出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極との間にある電解質膜と、この陰極及び陽極に配置された各1つの多孔質膜とを備えた高分子電解質膜燃料電池において、陰極側に、液体バリヤとして機能し、かつ陽極側の膜より小さい孔サイズを持つ疎水性の膜が配置され、反応水が陽極を通して排出されることを特徴とする高分子電解質膜燃料電池における反応水の排出方法。

【請求項 2】

陽極と、陰極と、この陽極と陰極との間の電解質膜と、この陽極及び陰極に配置された各1つの多孔質の導電性膜とを備え、この陰極側の膜が疎水性であり、少なくともその表面に陽極側の膜より小さい孔サイズを持っている、請求項1の方法を実施するための高分子電解質膜燃料電池。

10

【請求項 3】

陰極側の膜がこの陰極に接する表面に陽極側の膜より小さい孔サイズを持つことを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質膜燃料電池。

【請求項 4】

陰極側の膜が炭素のエーロゲル或いはキセロゲルからなることを特徴とする請求項2又は3に記載の高分子電解質膜燃料電池。

【請求項 5】

エーロゲルもしくはキセロゲルの膜が、有機又は無機材料からなる支持骨組みを備えていることを特徴とする請求項4に記載の高分子電解質膜燃料電池。

20

【請求項 6】

有機材料が、多孔質の膜並びに可撓性の纖維フリース及び纖維織布の形のセルローズ、ポリアミド、ポリエステル及びフェノール樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載の高分子電解質膜燃料電池。

【請求項 7】

無機材料が、炭素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム或いは二酸化ケイ素の纖維であることを特徴とする請求項 5 に記載の高分子電解質膜燃料電池。

【請求項 8】

陽極側の膜が多孔質のカーボンペーパーからなることを特徴とする請求項 2 乃至 7 の 1 つに記載の高分子電解質膜燃料電池。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】**

この発明は、高分子電解質膜燃料電池における反応水の排出方法並びにこの方法を実施するための高分子電解質膜燃料電池に関する。

【0002】

燃料電池の動作の際に、即ち、水素 (H_2) が酸素 (O_2) と電気化学的に反応する際に、水 (H_2O) が発生する。陽イオン交換膜が電解質として使用されるいわゆる PEM (高分子電解質膜) 燃料電池において、陽極に水素の酸化により、生ずる陽子 (H^+) はこの膜を通して浸透し、陰極でそこに生じている O^{2-} イオンとで水を形成する。この反応水は、水管理に影響を与えず、一定に保つために、燃料電池から除去されねばならない。 20

【0003】

反応水を PEM 燃料電池から排出するために以下の種々の方法が公知である。

・陰極側における排出（液状）

反応ガスは運転温度、例えば約 60 ~ 80 度完全に加湿される（飽和濃度）。反応水はそのとき液状になり、ガス余剰（移送ガス）と共に陰極ガス空間から排出される（例えば、第 26 回国際協会エネルギー変換エンジニアリング会議の議事録、ボストン、MA、1991 年 8 月 4 日 ~ 9 日、第 3 巻、630 ~ 635 頁参照、この文献に PEM 燃料電池の原理的構造が出ている）。反応ガスとして空気を使用する場合には移送ガスは不活性ガス成分の窒素 (N_2) である。この方法の欠点は、反応ガスの加湿が比較的高価であることがある。 30

・陰極側における排出（部分的にもしくは完全に蒸気状）

反応ガスは全く或いは一部しか加湿されないので、反応水は少なくとも部分的に蒸気で排出される（例えばヨーロッパ特許第 0567499 号明細書参照）。このような運転コンセプトは電解質膜に機械的安定性及び導通性に関して一定の要件を課している。比較的高い運転圧を持つシステムにおいては、反応水を膨張段階で蒸気相に変換して、燃料電池から除去することが可能である。このような方法は従って非常にコストがかかる。

・陽極側における排出

反応水を陽極側で排出する運転コンセプトは陰極と陽極の間の（反応剤の）圧力差で動作する（例えば米国特許明細書第 5366818 号参照）。その場合、反応水は陰極側における高いガス圧、例えば 2 バールの水素に対して 4 バールの空気で、陽極側に押圧されて、そこで余剰水素と共に燃料電池から除去される。（陰極側における）高い圧力の設定は、しかし、圧縮のためにエネルギーを必要とし、このエネルギーは燃料電池から供給されねばならないから、非常に不利である。 40

【0004】

この発明の課題は、陰極及び陽極に配置された各 1 つの多孔質膜を備えた PEM 燃料電池において、反応ガスの加湿を必要とせず、また高いガス圧も必要としないように、反応水の排出を行うことにある。

【0005】

この課題は、この発明によれば、陰極側に陽極側の膜よりも小さい孔サイズを持つ疎水性の膜が使用され、反応水がこの陽極を通して排出されることにより解決される。 50

【0006】

この発明は、それ故、ガスの加湿が行われることなく、そして高い圧力を必要とすることがないという利点を備えた、陽極側における反応水の排出であり、そのために陰極側にいわゆるガス透過膜が設けられる。このガス透過膜はガス透過性であるが、しかしながら液状の水に対しては非透過性である。燃料電池の運転の際に、負荷に応じて、常に水は液状に形成されるから、燃料電池セル内の内圧は陰極側において上昇し、反応水は電極膜を通して陽極に、そしてその陽極を通して押圧され、そこから余剰の反応ガス流と共に離れ、即ち燃料電池から移送される。陽極側における反応ガスの加湿はしかし基本的には行われる必要はない。これは、例えば、水を移送する反応ガスが循環して導かれる場合である。

【0007】

この発明によるコンセプトは以下の利点を持つ。

1. 陰極ガス（酸化剤）、即ち空気或いは酸素は加湿される必要はない。即ち、この陰極ガスは燃料電池に乾燥して供給されるので、電解質膜が乾燥したり、損傷を受けたりすることがない。

2. 陽極ガス、即ち水素も同様に加湿される必要はない。反応水全体は陽極に移送され、そこで充分な湿度を与えられるからである。運転中の乾燥はそれ故に発生しない。

3. PEM燃料電池における水管路を制御する際に陰極側に生ずる問題はこの発明による方法においては、水の排出が的確に陽極側において行われることにより解決される。このことは、多孔質のガス透過膜内の水滴により陰極には酸素の触媒膜への拡散を阻止する不活性ガスクッション（N₂）が形成されない、ことを意味する。

4. 有効な圧力上昇は内部の阻止膜により達成される。このことは、このシステムが反応ガス圧に無関係に機能することを意味する。外部で例えば空気圧縮器を介して実現されねばならない差圧を必要としない。

【0008】

この発明による方法を実施する装置、即ち燃料電池は、陽極、陰極及び電解質膜（陽極と陰極との間）の他に、この陽極と陰極に各1つの多孔質の導電性膜を備え、この膜は陰極側（ガス透過膜）では疎水性であり、少なくともその表面に陽極側の膜より小さい孔サイズを持っている。このようにしてガス透過膜は液状の水に対するバリヤを形成している。

【0009】

このガス透過膜は特に陰極に接する表面に陽極側の膜より小さい孔サイズを持つのがよい。このような構成は例えば非対称の孔構造を有するガス透過膜によって実現することができる。これにより、反応ガスの陰極への移送が比較的僅かにしか阻害されないという利点が生ずる。このことは特に空気を使用する場合に重要である。

【0010】

このガス透過膜は特定の孔サイズを持つ規格化された膜の形で実現することができる。しかしながら、これはまた、燃料電池に通常設けられる導電性の膜と陰極との間に薄いバリヤ膜、即ち特定の孔サイズを持つ膜を配置するように、膜を積み重ねて構成することもできる。このような構造もまた、実現性が容易である他に、反応ガスの移送に対する阻害が小さいという利点を持っている。

【0011】

このガス透過膜は特に炭素のエーロゲル或いはキセロゲルからなるのがよい。導電性のこのような膜は、比較的簡単に、水の透過を阻止するために、必要な特定の孔サイズで作ることができる。

【0012】

炭素のエーロゲルもしくはキセロゲル自体は公知である（例えばドイツ特許出願公開第19523382号明細書を参照）。これらは、例えば熱分解によって有機化合物をベースにしたエーロゲルから作られる。エーロゲルもしくはキセロゲルとして特にレゾルシン及びホルムアルデヒド（モノマーとして）をベースとするものが使用される。レゾルシン（1,3-ジヒドロキシベンゼン）の他に、また他のフェノール化合物、例えばフェノールそれ自体及び他のジヒドロキシベンゼン、即ちピロカテキン及びヒドロキノン、並びに、

10

20

30

40

50

例えばピロガロールやフロログルシンのようなトリジヒドロキシベンゼン、さらにビスフェノールAも使用することができる。フェノール環はその他の置換基、例えばアルキル群、 $-CH_2OH$ のような置換されたアルキル群、及びカルボキシル群を持つことができる。即ち、例えばアルキルフェノールやジヒドロキシベンゾイン酸のような化合物も使用することができる。フェノール成分の代りにメラミンのような化合物も使用することができる。さらに、ホルムアルデヒドは他のアルデヒド、例えばフルフラール($-CH_2CHO$)によって代替することができる。

【0013】

エーロゲルもしくはキセロゲルは有利なことに支持骨組みを持っている。これにより比較的薄い膜の機械的安定性が向上する。この骨組みは特に少なくとも部分的に、有機物からなるのがよい。これについては特にセルローズ、ポリアミド、ポリエステル及びフェノール樹脂(特にノボラック)が挙げられる。この有機物は多孔質の膜並びに可撓性の繊維フリース及び繊維織布の形で存在する。この支持骨組みはしかしながら無機物、特に炭素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニア或いは二酸化ケイ素の繊維とすることもできる。

【0014】

ガス透過膜は例えばしかしながら陰極側の表面が疎水性、即ち液体バリヤとして機能し、特定の孔サイズを持っているカーボンペーパー或いはカーボン織布からなることもできる。そのために、表面には例えば導電性の煤微粉及び/又はポリテトラフルオロエチレン(PTEE)が入れられる。

【0015】

陽極側の多孔質の膜は、通常PEM燃料電池において使用されるカーボンペーパー或いはカーボン織布とすることができます。この膜も同様に疎水性であり、ガス透過膜と同様に、一般に100~300μmの膜厚を持っている。基本的にはこの膜はできるだけ薄いのが望まれるが、しかしその場合でも機械的な取扱い性は保証されねばならない。

【0016】

実施例に基づいてこの発明をなお詳しく説明する。

【0017】

ガス透過膜を作るために40%のホルムアルデヒド溶液10gにレゾルシン7.3gが混合され、これに0.1nのナトリウムカーボネート溶液0.9gと水20gが加えられる。この溶液をセルローズ膜に含浸させ、しかる後この膜はサンドイッチ状に、2つの平行なガラス板の間に挟まれ、閉鎖された容器に約24時間空気を絶って室温に放置された。この場合、ガラス板にはで適当な方法で、例えばねにより、約50バールの押圧力が加えられる。さらに凡そ24時間約50℃で放置した後この試料はゲル化する。この試料をさらに凡そ24時間約90℃の温度でエージングし、次いで孔の液体、即ち水をアセトンで置換する。次に、この試料を約50℃の温度で臨界以下に乾燥する。この時、孔に含まれている水は蒸発する。その際、キセロゲルが得られる。この試料がエージング後二酸化炭素を備えたオートクレープにおいて臨界以上に乾燥されると、エーロゲルが得られる。その後、乾燥された試料を約1050℃で、メタンを5%含むアルゴン雰囲気中で熱分解する(時間:凡そ2時間)。

【0018】

このようにして作られた試料は既に疎水性特性を持っている。付加的な疎水性が望まれる或いは必要な場合には、例えば、試料に含浸されるPTEE溶液によりこれを行う。

【0019】

この方法で、機械的に安定した疎水性のガス透過膜が炭素エーロゲルもしくはキセロゲルとセルローズ膜とが結合した形で得られる。孔サイズが10μmである(最小サイズ:約50nm)この結合体の表面は凡そ3~4μmの厚さの滑らかな被膜で覆われ、その被膜は孔サイズ30nmを持っている(検査に使用された走査型電子顕微鏡の分解能限界)。一般に、1~5μmである被膜の厚さは押圧力によってゲル化の際に調整される。この圧力は凡そ20~100ミリバールである。

【0020】

10

20

30

40

50

この発明の方法を実施するための燃料電池の実施例（有効電極面積：3 c m²）は以下の構造を持っている。陽極ユニットと陰極ユニットとの間に市販のナフィオン膜が配置されている。陽極ユニットは白金触媒を備えたカーボンペーパーからなる。陰極ユニットは上述の方法で作られた疎水性微細多孔質エーロゲルもしくはキセロゲルの膜からなり、その膜の上に白金触媒が設けられている。

【 0 0 2 1 】

この燃料電池は乾燥した反応ガスを備えた H₂ / O₂ セルとして約 8 0 で運転された。陰極側でこのセルは、使用される酸素の純度に応じて、周期的に洗浄された。反応水は陽極側で水素流 () によって洗浄された。この条件で燃料電池は異常なく凡そ 4 0 0 m A / c m² の一定負荷で運転された。セル電圧はその場合凡そ 7 2 0 m V であった。

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 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 ゲプハルト、ウルリッヒ
ドイツ連邦共和国 デー 91094 ランゲンゼンデルバッハ ツェーデルンシュトラーセ 1
8

(72)発明者 ヴァイトハス、マンフレート
ドイツ連邦共和国 デー 90427 ニュルンベルク シュニークリンガー シュトラーセ 2
85

(72)発明者 リピンスキ、マチアス
ドイツ連邦共和国 デー 91052 エルランゲン ダンチガー シュトラーセ 20

(72)発明者 ロイシュナー、ライナー
ドイツ連邦共和国 デー 91091 グローセンゼーバッハ リンデンヴェーク 17

審査官 清水 康

(56)参考文献 特開平06-052871(JP, A)
特開平06-188008(JP, A)
国際公開第96/031913(WO, A1)
欧州特許出願公開第00569062(EP, A1)
国際公開第98/039809(WO, A1)
特開平07-326361(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/04
H01M 4/86
H01M 4/96
H01M 8/02
H01M 8/10