

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034007.4

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101036255A

[22] 申请日 2005. 10. 5

[21] 申请号 200580034007.4

[30] 优先权

[32] 2004. 10. 15 [33] JP [31] 301486/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/018465 2005. 10. 5

[87] 国际公布 WO2006/040985 日 2006. 4. 20

[85] 进入国家阶段日期 2007. 4. 5

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 辻庸一郎 上山康博 尾崎祐介
古佐小慎也

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳 彭益群

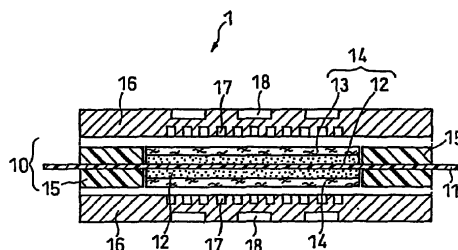
权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 4 页

[54] 发明名称

燃料电池系统

[57] 摘要

本发明公开了一种具有改进的耐久性的包括高分子燃料电池的燃料电池系统，其中，高分子电解质膜的分解和降解被抑制。具体公开了一种包括高分子燃料电池的燃料电池系统，该燃料电池系统包括包含具有氢离子传导性的高分子电解质膜和配置在该高分子电解质膜两侧上的燃料电极和氧化剂电极的膜电极接合体、向燃料电极供给燃料气体并将其从中排放的第一隔板、以及向氧化剂电极供给氧化剂气体并将其从中排放的第二隔板。在该燃料电池系统中，在膜电极接合体中配置有金属离子供给装置，金属离子供给装置供给相当于高分子电解质膜的离子交换容量的 1.0 - 40.0% 的金属离子，该金属离子在水溶液中稳定。



1. 一种包括高分子电解质燃料电池的燃料电池系统，所述的高分子电解质燃料电池包括：包括具有氢离子传导性的高分子电解质膜的膜电极接合体、以及将所述的高分子电解质膜夹在中间的燃料电极和氧化剂电极；第一隔板，其用于将燃料气体供给至所述的燃料电极并将燃料气体从所述的燃料电池中排出；以及第二隔板，其用于将氧化剂气体供给至所述的氧化剂电极并将氧化剂气体从所述的氧化剂电极中排出，该燃料电池系统的特征在于：

所述的系统包括金属离子供给装置，该装置用于将在水溶液中稳定的金属离子供给到所述的膜电解质接合体，这样使得所述的膜电极接合体中含有的所述金属离子的量相当于所述的高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40.0%。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池系统，其特征在于：

所述的金属离子供给装置将所述的金属离子供给至所述的膜电解质接合体，这样使得所述的膜电极接合体中含有的所述金属离子的量相当于所述的高分子电解质膜的离子交换基团容量的 10.0 至 40.0%。

3. 根据权利要求 1 所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的高分子电解质膜的离子交换基团容量为 0.5 至 1.5 meq / g。

4. 根据权利要求 1 所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的金属离子是选自铁离子、铜离子、铬离子、镍离子、钼离子、钛离子和锰离子的至少一种。

5. 根据权利要求 4 所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的铁离子包括 Fe^{2+} 。

6. 根据权利要求 1 所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的金属离子是选自钠离子、钾离子、钙离子、镁离子和铝离子的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的金属离子供给装置如下构造：使所述的金属离子供给装置将所述的金属离子至少从所述的燃料电极侧供给到所述的膜电解质接合体。

8. 根据权利要求1所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的金属离子供给装置如下构造：使所述的金属离子供给装置供给含有所述的金属离子的水溶液。

9. 根据权利要求1所述的燃料电池系统，其特征在于：所述的金属离子供给装置是通过化学反应生成所述的金属离子的金属离子发生元件。

燃料电池系统

技术领域

本发明涉及一种包括高分子电解质燃料电池的燃料电池系统。

背景技术

使用具有阳离子（氢离子）导电性的高分子电解质的传统高分子电解质燃料电池，通过在含有氢的燃料气体和含有氧的氧化剂气体（例如空气）之间引发电化学反应，同时产生电力和热。

图 7 图示了传统高分子燃料电池所包括的单电池 100 的基本构成的例子的截面示意图。图 8 图示了图 7 所述的单电池 100 所包括的膜电极接合体件的基本构成的例子的截面示意图。如图 8 所示，在膜电极接合体 101 中，在选择性地传导氢离子的高分子电解质膜 111 的两个面上形成催化剂层 112，该催化剂层 112 包括通过使碳粉携带电极催化剂（例如，铂类金属催化剂）而获得的催化剂主体（catalyst body）和具有氢离子传导性的高分子电解质。

现在，作为高分子电解质膜 111，通常使用包括全氟碳磺酸（例如，购买自 E. I. du Pont de Nemours and Company 的 Nafion（商品名））。在催化剂层 112 的外表面上，使用例如其上施加了疏水处理的碳纸（carbon paper），形成具有气体透过性和电子传导性的气体扩散层 113。电极（燃料电极或氧化剂电极）114 由催化剂层 112 和气体扩散层 113 组合形成。

传统的单电池 100 包括膜电极接合体 101、衬垫 115 和一对隔板 116。为防止燃料气体和氧化剂气体泄漏到外界或混合在一起，在中间夹有高分子电解质膜的电极周围设置衬垫 115。衬垫预先与电极和高分子电解质膜结合为一体。这些元件的接合体有时被称作膜电极接合体。

在膜电极接合体 101 的外表面上，设置了一对隔板 116，其用于机械地固定膜电极接合体 101。在隔板 116 与膜电极接合体 101 相接触的面上，设置有气体流路 117，其用于向电极供给反应气体（燃料气体或

氧化剂气体)和运走含有电极反应产物或未反应的反应气体的气体。尽管气体流路 117 的设置可以与隔板 116 无关,但典型的方法是在隔板表面形成沟槽(groove),这样,沟槽构成了图 7 所示的气体流路。

如上所述,通过用一对隔板 116 来固定膜电极接合体 101、将燃料气体供给到一个隔板的气体流路、并且将氧化剂气体供给到另一个隔板的气体流路,每个单电池在数十至数百 mA / cm^2 的实际电流密度下产生大约 0.7 V 至 0.8 V 的电动势。但是,当使用高分子电解质燃料电池作为电源时,通常需要数伏特至数百伏特的电压。因此,在实际使用中,将必要数量的单电池串联用作电池堆。

为将反应气体供给到气体流路 117,必须使用歧管,歧管是一种将反应气体供给管分为对应于所使用的隔板数量的分支(branch)并将分支的一端与隔板上的气体流路直接连接的元件。将供给反应气体的外部管道与隔板直接连接的歧管类型被特别称作外部歧管。还存在另一种具有简化结构的歧管,其被称作内部歧管。内部歧管由设置在其上形成有气体流路的隔板上的通孔形成。气体流路的入口/出口与通孔相连,从而使得反应气体能够从通孔供给到气体流路。

气体扩散层 113 具有以下三种主要功能:第一,使反应气体扩散、以便将反应气体从形成于设置在气体扩散层 113 外部的隔板 116 上的气体流路均匀地供给到催化剂层 112 的电极催化剂的功能;第二,将通过催化剂层 112 中的反应而产生的水迅速地排放至气体流路的功能;以及第三,传导反应中需要的或者产生的电子的功能。因此,气体扩散层 113 需要具有优异的反应气体透过性、排水性和电子传导性。

通常,为提供气体透过性,使用具有多孔结构的导电性基材形成气体扩散层 113,该基材由具有改进结构的材料例如细碳粉、成孔剂、碳纸或碳布形成。而且,为提供排水性,将疏水聚合物(典型的例子是碳氟树脂及类似物)分散在气体扩散层 113 中。此外,为提供电子传导性,使用电子传导性材料例如碳纤维、金属纤维或细碳粉(carbon fine power)构成气体扩散层 113。

接下来,催化剂层 112 具有以下四种主要功能:第一,将气体扩散层 113 供给的反应气体供给到催化剂层 112 的反应位点的功能;第二,传导在电极催化剂的反应中需要的或产生的氢离子的功能;第三,

传导在反应中需要的或产生的电子的功能；以及第四，由于优异的催化性能及其大反应面积而促进电极反应的功能。因此，催化剂层 112 需要具有优异的气体透过性、氢离子传导性、电子传导性和催化性能。

通常，作为催化剂层 112，为提供气体透过性，使用具有改进结构的细碳粉或成孔剂来形成具有多孔结构和气体流路的催化剂层。而且，为提供氢离子渗透性，高分子电解质分散在催化剂层 112 的电极催化剂附近以形成氢离子网。此外，为提供电子传导性，电子传导性材料例如细碳粉或碳纤维被用作电极催化剂的载体以形成电子通道。而且，为提高催化性能，其上载有细碳粉和数纳米尺寸的微粒形式的电极催化剂的催化剂主体被高度分散在催化剂层 112 中。

对于如上构造的高分子电解质燃料电池耐久性的下降，还涉及高分子电解质膜的分解。推测高分子电解质膜的分解是以下结果所导致的：通过氧还原反应的副反应所产生的过氧化氢通过下式（1）所表示的反应而变成自由基（例如，非专利文献 1）。



而且，非专利文献 1 报道了金属离子例如铁离子在自由基产生中发挥催化剂的作用。非专利文献 1 还报道了金属离子与高分子电解质膜中的离子交换基团强烈地结合，使得氢离子从高分子电解质膜排放出来，最终导致高分子电解质膜的氢离子传导性下降以及电池电压下降。

作为对策，专利文献 1 提出例如下述技术：其中，在高分子电解质膜中配置催化剂层以减少过氧化氢和攻击高分子电解质膜的自由基的产生、以及防止气体交叉泄露。

通常，由于在上述金属离子中，一些是最初作为杂质被包含在高分子电解质膜中，并且一些是在运行过程中由外部引入，因此优选减少燃料电池中含有的金属离子量以抑制上述高分子电解质膜的氢离子传导性降低和电池电压下降。

考虑到上述内容，例如，专利文献 2 提出了下述技术：使用由特别具有高耐蚀性的金属制成的隔板，因为金属离子从由金属制成的普通隔板中溶出，因此造成对膜电极接合体的伤害。

非专利文献 1: Preliminary Report of 10th Fuel Cell Symposium Lecture (第 10 次燃料电池讨论会演讲预稿集), P.261

专利文献 1: 特开平 6-103992 号公报

专利文献 2: 特开 2000-243408 号公报

发明内容

但是, 在专利文献 1 所公开的前述技术中, 为充分防止阴极邻近的高分子电解质膜的分解, 存在如下改进的空间: 由于该技术采用了在高分子电解质膜中配置催化剂层的构造, 不能充分抑制阴极中例如过氧化氢这样的过氧化物和自由基的生成。而且, 在该技术中, 尤其在长时间使用的情况下, 存在进一步改进的空间: 由于非常难以完全防止金属离子进入膜电极接合体, 因此有可能在不同于阴极附近的部分(例如, 在高分子电解质膜的阳极附近), 逐渐将分解反应提前。

而且, 在专利文献 2 所公开的前述技术中, 尤其在长时间使用的情况下, 还存在改进的空间, 因为不可能完全防止金属离子进入膜电极接合体, 从而导致了即使少量金属离子的进入也可能导致过氧化物和自由基的生成, 因此将高分子电解质膜的分解反应提前。

换句话说, 即使使用专利文献 1 和专利文献 2 所公开的前述技术, 也不可能充分抑制使用金属离子作为催化剂的自由基的生成、以及由所生成的自由基造成的高分子电解质膜的分解和降解。因此, 考虑到获得长时间令人满意的电池性能、以及进一步考虑到在长时间使用的情况下在运行和贮存的过程中充分抑制电池性能的降低, 在这些技术中还存在改进的空间。

考虑到前述问题, 从而实现本发明, 其目的在于提供一种耐久性优异的高分子电解质燃料电池, 尽管重复启动和停止该高分子电解质燃料电池的运行, 其能够长时间抑制高分子电解质膜的分解和降解。本发明的另一个目的在于提供一种耐久性优异的燃料电池系统, 通过使用上述本发明的高分子电解质燃料电池, 该燃料电池系统能够充分防止初始特性的降低, 并且能够长时间地显示令人满意的电池性能。

为实现上述目标, 本发明人进行了坚持不懈的研究, 并且已经发现, 尽管通常认为需要尽可能地减少金属离子, 因为其分解和降解高

分子电解质膜，但是能够提供一种耐久性优异的高分子电解质燃料电池，其能够长时间地抑制高分子电解质膜的分解和降解，并且能够通过使高分子电解质燃料电池的膜电极接合体内部确实地含有金属离子来防止初始特性的降低，从而实现本发明。本发明人还发现，为实现上述目标，与传统观念相反，非常有效的是增加膜电极接合体中含有的金属离子量，以及在高分子电解质燃料电池的长时间运行和贮存过程中将预定量的金属离子补充至膜电极接合体中。

因此，为解决上述问题，本发明提供了一种包括下述高分子电解质燃料电池的燃料电池系统，该高分子电解质燃料电池包括：包括具有氢离子传导性的高分子电解质膜的膜电极接合体，以及将该高分子电解质膜夹在中间的燃料电极和氧化剂电极；第一隔板，其用于将燃料气体供给到燃料电极和将燃料气体从燃料电极中排出；以及第二隔板，其用于将氧化剂气体供给到氧化剂电极和将氧化剂气体从氧化剂电极中排出，该燃料电池系统的特征在于，该系统包括将在水溶液中稳定的金属离子供给到膜电解质接合体的金属离子供给装置，这样膜电极接合体包含相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40.0% 的量的金属离子。

如上所述，通过使高分子电解质燃料电池的膜电极接合体含有金属离子（其在水溶液中是稳定的），使得膜电极接合体含有相当于构成膜电极接合体的高分子电解质膜的离子交换基团容量（ion exchange group capacity）的 1.0 至 40% 的量的金属离子，从而能够获得耐久性优异的高分子电解质燃料电池，该高分子电解质燃料电池尽管在重复启动和停止其运行的情况下，也能够容易和确定地长时间抑制高分子电解质膜的分解和降解，并且能够充分防止初始特性的降低。而且，通过使用高分子电解质燃料电池，能够获得耐久性优异的燃料电池系统，该燃料电池系统尽管在重复启动和停止高分子电解质燃料电池的运行的情况下，也能够充分地长时间防止初始特性的降低。

在这里，本发明中的“使得膜电极接合体含有相当于构成膜电极接合体的高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40% 的量的金属离子”指的是如下状态：假设膜电极接合体中含有的所有金属离子均与高分子电解质膜中含有的离子交换基团进行完全的离子交换，并

且固定在高分子电解质膜中，则所固定的金属离子的总量相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40%。

当膜电极接合体中含有的在水溶液中稳定的金属离子的量相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的不足 1.0% 时，不能充分抑制高分子电解质膜的分解和降解，并且不能充分阻止高分子电解质燃料电池初始特性的降低，结果不能获得包括耐久性优异的高分子电解质燃料电池的燃料电池系统。此外，在超过 40.0% 的情况下，由于过多的金属离子捕获了高分子电解质膜中含有的离子交换基团并损害了有助于质子传导的离子交换基团的连续性，造成高分子电解质膜的降解，并且使得不能充分防止高分子电解质燃料电池初始特性的降低。结果，不能获得包括耐久性优异的高分子电解质燃料电池的燃料电池系统。

在本发明的燃料电池系统中，优选金属离子供给装置向膜电解质接合体供给金属离子，使得膜电极接合体含有相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 10.0 至 40.0% 的量的金属离子。这是优选的，因为在不少于 10.0% 的情况下，能够更确保 H_2O_2 分解。

而且，在本发明的燃料电池系统中，优选金属离子供给装置将金属离子供给到膜电极接合体，使得膜电极接合体含有相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 10.0 至 20.0% 的量的金属离子。例如，作为本发明人的检查结果，已经确认了：与 10.0 至 20.0% 的情况相比，在 20.0% 至 40.0% 的情况下，本发明的燃料电池系统包含的高分子电解质燃料电池输出电压的降低接近 10 mV，并且发电效率的减少接近 1%。因此，与 20.0% 至 40.0% 的情况相比，在 10.0% 至 20.0% 的情况下，能够获得较高的输出电压和更优异的发电效率，同时高分子电解质膜的降解被充分抑制。

这里，高分子电解质膜的离子交换基团容量指的是通过下述方式定义的值：每 1 g 干树脂中，构成高分子电解质膜的高分子电解质（交换树脂）中含有的离子交换基团的等值，即，[毫克当量 / g 干树脂]（后文称作 meq / g）。

此外，这里所使用的“干树脂”指的是通过以下方式获得的树脂：将高分子电解质（离子交换树脂）置于干氮气氛（露点为 $-30^{\circ}C$ ）中 24

小时或更长时间，保持温度为 25℃，其中几乎不能观察到通过干燥造成的质量减少，并且质量随时间的改变汇集为特定值。

而且，本发明中的“金属离子”指的是下述离子：由于其易于操作而在水溶液中稳定，并且能够以与氢离子进行交换的状态存在于高分子电解质膜中，而且其通过具有使电极中产生的过氧化氢分解的催化功能和使高分子电解质膜中亲水簇（hydrophilic cluster）的尺寸减小的功能中的至少一种，能够抑制高分子电解质膜的分解和降解。

而且，本发明的膜电极接合体中含有的金属离子的量通过以下方式确定：获得膜电极接合体，随后将其切割成预定尺寸以得到试样，随后将该试样在 90℃ 下在 0.1 N 的硫酸溶液中浸泡 3 小时，并且通过 ICP 光谱分析对获得的溶液中含有的金属离子定量。在这里，在分析时，金属离子有时以离子键合化合物的形式存在。在进行分析时金属离子有时以离子键合化合物的形式存在的情况下（在有这种可能的情况下），分析样品用酸等进行预处理，从而作为金属离子进行分析。

根据本发明，能够获得耐久性优异的高分子电解质燃料电池，尽管重复启动和停止该高分子电解质燃料电池的运行，还能够抑制高分子电解质膜的分解和降解，并且能够充分防止初始特性的降低；还能够获得耐久性优异的燃料电池系统，通过使用前述高分子电解质燃料电池，尽管重复启动和停止该高分子燃料电池的运行，还能够充分防止初始特性的降低并长时间发挥令人满意的电池性能。

附图说明

图 1 是说明了本发明的燃料电池系统的优选实施方式的高分子电解质燃料电池中所包含的单电池 1 的基本构成的例子的截面示意图。

图 2 是说明了如图 1 所示的单电池 1 中包含的膜电极接合体 10 的基本构成的例子的截面示意图。

图 3 是说明本发明的燃料电池系统的优选实施方式的基本构成的例子的截面示意图。

图 4 是显示本发明的实施例 2 的评价实验 3 中，随着时间推移，废水（drain water）导电性的变化图。

图 5 是显示本发明的实施例 3 的评价实验 4 中，在连续运行高分

子电解质燃料电池的过程中，随着时间推移，溶出到废水中的氟化物离子的量的变化图。

图 6 是显示本发明的比较例 6 的评价实验 4 中，在连续运行高分子电解质燃料电池的过程中，随着时间推移，溶出到废水中的氟化物离子的量的变化图。

图 7 是说明了传统高分子燃料电池的优选实施方式中包含的单电池 100 的基本构成的例子的截面示意图。

图 8 是说明了如图 7 所述的单电池 100 中包含的膜电极接合体 101 的基本构成的例子的截面示意图。

具体实施方式

下面参照附图，详细说明本发明的优选实施方式。相同或相似的部件用相同的数字表示，并且省略对其的解释。

图 1 是说明本发明的燃料电池系统的一个优选实施方式所包含的高分子电解质燃料电池中包含的单电池的基本构成的例子的截面示意图。图 2 是说明图 1 所示的单电池 1 中所包含的膜电极接合体的基本构成的例子的截面示意图。

本实施方式的高分子电解质燃料电池（未示出）具有如下结构：其中，如图 1 所示堆积了多个单电池 1。

如图 1 所示，单电池 1 主要由如下所述的膜电极接合体 10、衬垫 15 和一对隔板 16 构成。衬垫 15 以下述状态设置在电极周围：其中，高分子电解质膜 11 的向外延伸的部分被其夹在中间，从而防止供给到膜电极接合体 10 的燃料气体泄漏到外部，防止氧化剂气体泄漏到外部，以及防止燃料气体和氧化剂气体混合在一起。

如图 2 所示，膜电极接合体 10 构造为使催化剂层 12 在选择性地转运氢离子的高分子电解质膜 11 的两侧上形成，该催化剂层包括通过使电极催化剂（例如，铂类金属催化剂）搭载在碳粉上而获得的催化剂主体和具有阳离子（氢离子）传导性的高分子电解质。

作为高分子电解质膜 11，可以使用包括全氟碳磺酸（例如，购买自 E. I. du Pont de Nemours and Company 的 Nafion（商品名））的高分子电解质膜。在催化剂层 12 的外表面上，使用例如其上施加了防水处

理的碳纸来形成具有气体透过性和电子传导性的气体扩散层 13。气体扩散电极（燃料电极或氧化剂电极）14 由催化剂层 12 和气体扩散层 13 的组合形成。

在膜电极接合体 10 的外表面上，设置了机械地固定膜电极接合体 10 的一对隔板 16。在隔板 16 与膜电极接合体 10 相接触的面上，形成气体流路 17，该气体流路 17 用于将燃料气体或氧化剂气体（反应气体）提供到电极并且将含有电极反应产物或者未反应的反应物运送到单电池 1 的外侧。

如上所述，通过用一对隔板 16 来固定膜电极接合体 10、以及将燃料气体供给到位于一个隔板 16 上的气体流路 17 并将氧化剂气体供给到位于另一个隔板 16 上的气体流路 17，能够从一个单电池 1 产生一定水平的电动势。但是，一般来说，使用高分子电解质燃料电池作为电源通常需要数伏特至数百伏特的电压。因此，在实际使用中，像本发明的实施方式一样，使用了如下的电池堆构造：在该电池堆中，必要数量的单电池 1 串联连接。

为将反应气体供给到气体流路 17，必须使用歧管，歧管是一种将反应气体供给管分为对应于所使用的隔板数量的分支、并将分支的一端与隔板上的气体流路直接连接的元件。将供给反应气体的外部管道与隔板直接连接的歧管类型被特别称作外部歧管。还存在另一种具有简化结构的歧管，其被称作内部歧管。内部歧管由设置在其上形成有气体流路的隔板上的通孔形成。气体流路的入口 / 出口与通孔相连，从而使得反应气体能够从通孔供给到气体流路。在本发明中，可以采用这些类型的歧管中的任意一种。

作为隔板 16 的材料，可以使用各种材料，例如由金属或碳制成的材料、以及通过混合石墨和树脂获得的材料。

而且，构成气体扩散层的材料无需限制，可以使用现有技术中已知的任意材料。例如，可以使用碳纸、碳布等。

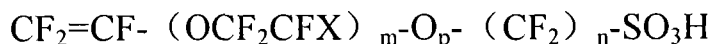
接下来，前述催化剂层 12 由其上负载有包括贵金属的电极催化剂的导电性碳颗粒和具有阳离子（氢离子）传导性的高分子电解质形成。在催化剂层 12 的形成过程中，使用了下述用于形成催化剂层的墨水

(ink): 该墨水中至少含有其上负载有包括贵金属的电极催化剂的导电性碳颗粒、具有阳离子(氢离子)传导性的高分子电解质和分散介质。

高分子电解质的优选例子为, 具有磺酸基、羧酸基、膦酸基、磺酰胺基等作为阳离子交换基团的电解质。考虑到氢离子传导性, 特别优选具有磺酸基的电解质。

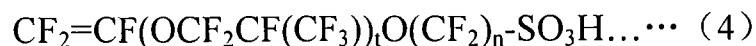
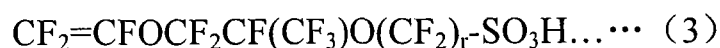
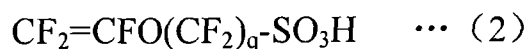
作为具有磺酸基的高分子电解质, 优选离子交换容量的范围在 0.5 至 1.5 meq / g 干树脂的高分子电解质。优选该高分子电解质原因在于: 当高分子电解质的离子交换容量不少于 0.5 meq / g 干树脂时, 发电过程中催化剂层的电阻能够被充分降低; 并且当离子交换容量不高于 1.5 meq / g 干树脂时, 催化剂层中的含水量能够被容易地保持在合适水平, 能够确保适中的湿度, 并且能够确保地防止由于微孔阻塞而导致的溢水(flooding)。特别优选离子交换容量的范围在 0.8 至 1.2 meq / g 干树脂。

优选使用下述共聚物作为高分子电解质: 该共聚物含有基于由



(其中 m 表示 0 至 3 的整数, n 表示 1 至 12 的整数, p 表示 0 或 1 的整数, 并且 X 表示氟原子或三氟甲基)表示的全氟乙烯化合物的聚合单元和基于四氟乙烯的聚合单元。

前述氟乙烯化合物的优选例子为由式(2)至(4)表示的下列化合物。在这些式子中, q 表示 0 至 8 的整数, r 表示 1 至 8 的整数, 并且 t 表示 1 至 3 的整数。



高分子电解质的例子特别是购买自 E. I. du Pont de Nemours and Company 的“Nafion”(商品名)、购买自 Asahi Glass Co. Ltd.的“Flemion”(商品名)等。前述高分子电解质可以用作高分子电解质膜的复合材料。

本发明中使用的电极催化剂以下述状态使用: 该电极催化剂负载在导电性碳颗粒(粉末)上, 并且由金属颗粒组成。金属颗粒无需限制, 并且可以使用各种金属颗粒。例如, 优选使用一种或多种选自铂、

物溶液，因此能够更容易地获得组成材料在催化剂层中良好且均匀的分散状态。特别优选固体浓度为 1 至 10 质量%。

而且，在本发明中，优选将形成催化剂层的墨水制备为，电极催化剂与固体形式的高分子电解质之间的质量比为 50: 50 至 85: 15。优选这样的质量比的原因在于，这样的质量比能够使高分子电解质有效地涂布电极催化剂，因此在构造膜电极接合体时，能够增加三相区域。而且，在前述质量比中，当电极催化剂的量不小于 50: 50，能够确保作为载体的导电性碳颗粒具有足够的微孔，能够确保足够的反应位点，由此能够更容易地确保作为高分子电解质燃料电池的充分的性能。而且，在前述质量比例中，当电极催化剂的量不超过 85: 15，能够更容易地用高分子电解质充分涂布电极催化剂，由此能够更容易地获得作为高分子电解质燃料电池的充分的性能。特别优选以如下方式进行制备：电极催化剂与高分子电解质之间的质量比为 60: 40 至 80: 20。

在本发明中，形成催化剂层的墨水可以根据已知的方法制备。形成方法的具体例子为：利用高速旋转的方法，例如，使用例如均化器和高速搅拌机之类的混合器的方法、以及使用高速射流系统的方法；以及通过使用高压乳化设备等，施加高压将分散体从狭小部分喷射出来，从而对分散体施加剪应力的方法。

在使用本发明的形成催化剂层的墨水来形成催化剂层时，催化剂层在支撑片（support sheet）上形成。例如，将形成催化剂层的墨水喷射或涂覆至支撑片上以涂布支撑片，随后将由形成催化剂层的墨水组成的液体膜干燥，在支撑片上形成催化剂层。

这里，在本发明中，气体扩散电极可以是：（I）由催化剂层单独组成；或（II）由其上形成有催化剂层的气体扩散层组成，即，气体扩散层和催化剂层的组合。

在（I）的情况下，通过将其从支撑片上剥离而获得的催化剂层可以作为产品（气体扩散电极）生产，或在支撑片上可剥离性地形成的催化剂层可以作为产品生产。该支撑片的例子是，如下所述，由不溶于形成催化剂层的混合物溶液的合成树脂制成的片材、具有其中层积了由合成树脂制成的层和由金属制成的层的结构的层积膜、金属片材、

由陶瓷制成的片材、由无机 / 有机复合材料制成的片材、以及高分子电解质膜。

此外，在 (II) 情况下，一个或多个其他层例如疏水层，可以设置在气体扩散层和催化剂层之间。而且，在催化剂层与气体扩散层相反的面上可剥离地粘合了前述支撑片的电极可以作为产品生产。

可用作支撑片的可用物质选自 (i) 高分子电解质膜，(ii) 具有气体扩散特性和电子传导性的由微孔材料制成的气体扩散层，和 (iii) 由不溶于混合物溶液的合成树脂制成的片材、具有其中层积了由合成树脂制成的层和由金属制成的层的结构的层积膜、金属片材、由陶瓷制成的片材、由无机 / 有机复合材料制成的片材。

前述合成树脂的例子是：聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯 / 四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯等。

在形成催化剂层 12 时可用于涂覆混合物溶液的方法包括使用敷料器、棒涂布器、模涂布器、喷射器等的方法，丝网印刷法，相凹版印刷法等。

优选膜电极接合体 10 的两个催化剂层 12 的厚度独立地为 3 至 50 μm 。优选这样的厚度的原因在于：当厚度不小于 3 μm 时，容易形成均匀的催化剂层，容易确保足够量的催化剂，从而能够确保足够的耐久性；并且，当厚度不超过 30 μm 时，供给到催化剂层 12 的气体容易扩散，并且反应容易进行完全。考虑到更确保地实现本发明的效果，特别优选膜电极接合体 10 的两个催化剂层 12 的厚度独立地为 5 至 30 μm 。

使用如上所述获得的催化剂层 12 来生产气体扩散层 14、膜电极接合体 10 和高分子电解质燃料电池。

这样，在使用前述 (i) 的高分子电解质膜作为支撑片的情况下，能够在高分子电解质膜的两个面上形成催化剂层，随后用由例如碳纸、碳布或碳毡的材料形成的气体扩散层将其整个夹在中间，随后使用已知的技术例如热压，来粘合这些层。

而且，在使用前述 (ii) 的气体扩散层作为支撑片的情况下，能够用各自具有催化剂层的两个气体扩散层将高分子电解质膜夹在中间，

使得催化剂层面对高分子电解质膜，随后使用已知的方法例如热压，将其粘合。

而且，在催化剂层在前述(iii)的支撑片上形成的情况下，能够使支撑片的催化剂层与高分子电解质膜和气体扩散层中的至少一个相接触，随后剥离支撑片以转移催化剂层，并用已知技术将其粘合。

在本发明中，允许金属离子被负载在包括气体扩散电极和高分子电解质膜的膜电极接合体上，该气体扩散电极包括催化剂层和气体扩散层。

这样做的一种可能的方法是，在将催化剂层和气体扩散层附着到高分子电解质膜上之前，用含有金属离子的水溶液浸渍高分子电解质膜，随后干燥膜以使得在水溶液中稳定的金属离子被负载于其上，然后将催化剂层和气体扩散层粘合到负载了金属离子的高分子电解质膜上。

另一种可能的方法是，用含有金属离子的水溶液浸渍高分子电解质膜，随后干燥膜以使得在水溶液中稳定的金属离子被负载于其上，随后在其上粘合气体扩散层。

又一种可能的方法是，将催化剂层和气体扩散层粘合至高分子电解质膜上，得到膜电极接合体，使用含有金属离子的水溶液浸渍该接合体，随后干燥该接合体以使得在水溶液中稳定的金属离子被负载于其上。

如上所述，本发明中使用的金属离子在水溶液中稳定，原因在于其易于操作，以与氢离子交换的状态存在于高分子电解质膜中并且能够通过以下方式抑制高分子电解质膜的分解和降解：具有下述两种功能中的至少任何一种：使电极中产生的过氧化氢分解的催化功能、以及使高分子电解质膜的亲水簇的尺寸减小的功能。

作为前述金属离子的具体例子，考虑到能够通过分解电极中产生的过氧化氢来抑制高分子电解质膜的分解和降解，优选至少一种选自铁离子、铜离子、铬离子、镍离子、钼离子、钛离子和锰离子的离子。

其中，优选至少一种选自铁离子、铜离子、镍离子、钛离子和锰离子的离子。

而且，考虑到其在水溶液中的极高稳定性和更充分地确保其在阳极侧水溶液中的稳定性的必要，铁离子优选包括 Fe^{2+} 。

或者，作为前述金属离子，考虑到通过减少高分子电解质膜的亲水簇的大小来改进高分子电解质膜的耐分解性，优选至少一种选自钠离子、钾离子、钙离子、镁离子和铝离子的离子。

含有金属离子的水溶液能够通过将金属盐等溶解在水中而制备。本领域技术人员根据要负载在膜电极接合体上的金属离子的量，可以适当地调节含有金属离子的水溶液中金属离子的浓度。

随后，如上所述获得的膜电极接合体 10 在其制成之后立即含有前述金属离子；但是，在重复启动和停止包括该膜电极接合体的高分子电解质燃料电池的运行的过程中，金属离子逐渐溶出到废水（drain water）中，并与废水一起从高分子电解质燃料电池中排放至外部。当金属离子耗尽时，膜电极接合体 10 中含有的金属离子的量减少，因此导致本发明的抑制高分子电解质膜 11 的分解和降解的效果逐渐降低。

因此，在本发明的燃料电池系统中，优选膜电极接合体 10 配置有金属离子供给装置，该金属离子供给装置用于将在水溶液中稳定的金属离子供给到膜电解质接合体 10。具有这样的配置，在运行过程中或在特定水平的储存过程中，能够保持高分子电解质燃料电池的膜电极接合体中的金属离子浓度，长时间抑制高分子电解质膜的分解和降解，抑制高分子电解质燃料电池初始特性的降低，从而提供优异的耐久性。

尽管只要金属离子供给装置具有能够将在水溶液中稳定的金属离子供给到膜电极接合体的构造而不会削弱本发明的效果，金属离子供给装置不必限制，但是，该装置的例子主要是：将在水溶液中稳定的金属离子作为水溶液供给的第一类型装置；以及采用通过化学反应生成在水溶液中稳定的金属离子的金属离子发生元件的第二类型装置。

如下所述，第一类型金属离子供给装置可以设置在高分子电解质燃料电池的内部，或者也可以设置在高分子电解质燃料电池的外部。在任意一种情况下，本发明的燃料电池系统均由前述金属离子供给装置和高分子电解质燃料电池构成。

在这里，金属离子供给装置可以由，例如，包括含有金属离子的水溶液的金属罐和电磁阀构成。或者，能够将含有金属离子的溶液喷洒至高分子电解质燃料电池堆的内部。

在第二类型金属离子供给装置中，金属离子发生元件设置在膜电极接合体的内部或附近，金属离子发生元件（metal ion generating member）由金属、金属化合物或合金形成，在水溶液中稳定的金属离子尤其是通过化学氧化或分解该元件而电化学或化学地从前述金属、金属化合物或合金生成。因此，第二类型金属离子供给装置主要设置在高分子电解质燃料电池的内部。

例如，可以使用在电池反应进行时从其中生成前述金属离子的金属板作为金属离子发生元件。因此，作为单电池中的隔板材料，可以使用在电池反应进行时从其中产生前述金属离子的金属、金属化合物或合金。

随后，描述了根据本发明的燃料电池系统的优选实施方式。图 3 是说明了本发明的燃料电池系统的一个优选实施方式的基本构成的例子的系统图。

如图 3 所示，本实施方式的燃料电池系统 30 包括包含单电池 C1、C2……和 Cn（其中 n 是自然数）的高分子电解质燃料电池 31，以及对应于前述第二类型金属离子供给装置金属离子罐 34a 和金属离子罐 34b。在这里，单电池 C1、C2……和 Cn 的构造类似于前述图 1 所示的单电池 10。而且，燃料电池系统 30 包括供给燃料气体的燃料气体控制器 33、供给氧化剂气体的氧化剂气体控制器 32、以及监控高分子电解质燃料电池 31 的输出电压的输出电压监控部分 36。并且燃料气体控制器 33、氧化剂气体控制器 32、高分子电解质燃料电池 31 和输出电压监控部分 36 均通过控制器 35 来控制。

金属离子罐 34a 设置在将燃料气体控制器 33 连接至高分子电解质燃料电池 31 的管道系统的某点上，并配置有控制阀，例如能够控制所供给的金属离子量的电磁阀（该阀未显示）。金属离子罐 34b 设置在将氧化剂气体控制器 32 连接至高分子电解质燃料电池 31 的管道系统的某点上，并配置有控制阀，例如能够控制所供给的金属离子量的电磁阀（该阀未显示）。

在本实施方式的燃料电池系统 30 中, 优选使用金属离子供给装置 (金属离子罐 34a 和金属离子罐 34b) 将金属离子至少从膜电极接合体 (未示出, 参见图 2) 的燃料电极侧供给。换句话说, 优选将金属离子罐 34a 设置在将燃料气体控制器 33 连接至高分子电解质燃料电池 31 的管道系统的某点上。这样配置的原因在于, 由于当电池处于发电状态时, 金属离子是类似于氢离子的阳离子, 并且从燃料电极向空气电极流动, 而当供给到燃料电极时, 金属离子在膜电解质膜中被平稳地捕获; 但是, 当供给到空气电极时, 金属离子在与氢离子流动的相反方向进入; 结果, 增加了膜电解质膜中未捕获并排放至外部的金属离子的量。因此, 在供给金属离子时, 更有效地将金属离子从燃料电极侧供给到膜电解质膜。

使用金属离子供给装置 (金属离子罐 34a 和金属离子罐 34b) 供给含有金属离子的水溶液的速率可以在适当水平进行调节, 只要通过燃料电池系统 30 的活化而在膜电解质燃料电池的发电过程中溶出的 (eluted) 金属离子的量能够被补充。在这里, 供给含有金属离子的水溶液的速率可以根据膜电解质燃料电池 31 的各种运行需求进行调节。

而且, 优选燃料电池系统 30 包括从废水中收集金属离子的装置。在该装置中, 含有金属离子的硫酸盐溶液可以通过以下方式获得: 例如, 用离子交换树脂捕获溶出到废水中的金属离子, 并用硫酸溶液适当回收。

相对于金属离子的循环类燃料电池系统可以通过以下方式实现: 收集在膜电解质燃料电池 31 的发电过程中溶出到废水中的金属离子; 然后将所收集的金属离子供给回到金属离子供给装置, 例如金属离子罐 34a 和 34b, 以使其循环。根据循环类燃料电池系统, 更确保地实现长时间运行而无需补充含有金属离子的水溶液。

而且, 在控制器 35 中, 优选通过监控来自膜电解质燃料电池 31 的废水的导电性 (或氟离子浓度), 来确认膜电解质膜的分解度和降解度以及所溶出的金属离子的量 (或浓度)。而且, 优选根据膜电解质燃料电池 31 的温度条件、运行条件、电流密度等, 制作一张显示废水导电性与金属离子浓度之间的关系的表格, 该表格还显

示了它们与预先包含在膜电极接合体中的金属离子的量之间的关系，使控制器 35 将该表格中的数据记忆为数据库，并且根据该数据库控制燃料电池系统 30。

如果膜电极接合体中含有的金属离子的量能够如前所述被监控，则能够判断使用金属离子供给装置供给金属离子的时间和供给金属离子的量。

此外，作为膜电极接合体中金属离子浓度的标准，由于高分子电解质膜的电阻根据金属离子的浓度改变，膜电极接合体或高分子电解质燃料电池的阻抗可以变化。

尽管对本发明的具体实施方式进行了详细的描述，但是应当理解，本发明不必限制于前述实施方式。

例如，尽管在根据本发明的前述燃料电池系统的优选实施方式中包含的高分子电解质燃料电池中，描述了其中堆积多个单电池 1 的实施方式，本发明的燃料电池系统不必限制于此。例如，根据本发明的燃料电池系统中包含的高分子电解质燃料电池可以由一个单电池 1 形成。

实施例

尽管下面将参考实施例和比较例对本发明进行描述，要注意的是本发明不限于这些实施例。

《实施例 1》

首先，制作本发明的高分子电解质燃料电池。

为使膜电极接合体负载 Fe 离子，使 Fe 离子负载在作为膜电极接合体组件的高分子电解质膜上。在高分子电解质膜（E. I. du Pont de Nemours and Company 的 Nafion 112 膜，离子交换基团容量：0.9 meq / g）上，除了用催化剂层涂布的部分之外的部分用聚醚酰亚胺制成的膜掩蔽（mask）。随后，将被掩蔽的高分子电解质膜在含有预定浓度 Fe 离子的水溶液中浸泡 12 小时，随后用水清洗并干燥，从而使 Fe 离子负载在膜上。在这里，作为含有 Fe 离子的水溶液，使用 0.001 M 的硫酸亚铁（II）水溶液。

在这里，膜电极接合体中的 Fe 离子的量的如下测定：将获得的膜电极接合体剪裁成预定大小，得到试样，随后在 90℃将试样在 0.1 N 硫酸溶液中浸泡 3 小时，并通过 ICP 光谱分析对获得的溶液中的 Fe 离子定量。结果，Fe 离子的量相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0%。

接下来，构造气体扩散层。将乙炔黑（Denka black，购买自 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha，粒径为 35 nm）与聚四氟乙烯（PTFE）（D1，购买自 Daikin Industries, Ltd.）的水性分散体相混合，从而制备含有 20 质量%PTFE（干重）的疏水墨水。

随后，将墨水涂布到碳布（CARBOLON GF-20-31E，购买自 Nippon Carbon Co. Ltd.）的表面上，随后使用热风式干燥机在 300℃加热以形成气体扩散层（大约 200 μm）。

随后，构造催化剂层。将 66 质量份的催化剂主体（含有 50 质量%的铂）与 33 质量份的作为氢离子传导性材料的全氟磺酸离子交联聚合物（5 质量%的 Nafion 分散体，购买自美国 Aldrich 公司）和粘合剂相混合，随后使得到的混合物形成催化剂层（10 至 20 μm），其中该催化剂主体是通过将铂作为电极催化剂负载在作为碳粉的 Ketjen Black（Ketjen Black EC，购买自 Ketjen Black International Company，粒度为 30 nm）而获得的。

将如上所述获得的气体扩散层和催化剂层粘合在负载了 Fe 离子的高分子电解质膜的两侧上，并将其整体通过热压成一体化，从而构造出图 2 所示的膜电极接合体。

随后，将橡胶衬板粘合在如上所述构造的膜电极接合体的高分子电解质膜的周围，并形成歧管孔用于使燃料气体和氧化剂气体穿过其中。制备由酚树脂浸渍的石墨板制成的隔板，该隔板的外部大小为 10 cm×10 cm×1.3 mm，并且配置有宽为 0.9 mm 且深为 0.7 mm 的气体流路。

如图 1 所示，隔板通过切削在面对膜电极接合体 10 的一侧上配置沟槽以得到气体流路 17，并且在相反侧上配置沟槽以得到冷却水流路 18。使用两个隔板 16。在膜电极接合体 10 的一面上，层积了其上形成

有氧化剂气体的气体流路的隔板 16；并且在另一面上，层积了其上形成有燃料气体的流路的隔板 16，从而获得单电池 1。

将由不锈钢制成的集电板和由电绝缘材料制成的绝缘板、以及端板配置在单电池的两端，并且进一步使用夹棒将整体固定。相对于隔板面积的闭合压力为 10 kgf/cm^2 。

如上所述，获得包括一个单电池的本发明的高分子电解质燃料电池。

《实施例 2 至 4》

构造具有与实施例 1 相同的配置的本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池，除了膜电极接合体的高分子电解质膜上负载的 Fe 离子的量变成如下表 1 所示的量。

《比较例 1 至 7》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池，除了膜电极接合体的高分子电解质膜上负载的 Fe 离子的量变成如下表 1 所示的量。

《实施例 5 至 8》

构造具有与实施例 1 相同的配置的本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池，除了用含 Cu 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液，并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 2 所示量的 Cu 离子。

《比较例 8 至 12》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池，除了膜电极接合体的高分子电解质膜上负载的 Cu 离子的量变成如下表 2 所示的量。

《实施例 9 至 12》

构造具有与实施例 1 相同的配置的本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Mn 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 3 所示量的 Mn 离子。

《比较例 13 至 17》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了膜电极接合体的高分子电解质膜上负载的 Mn 离子的量变成如下表 3 所示的量。

《实施例 13 至 16》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Cr 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 4 所示量的 Cr 离子。

《比较例 18 至 22》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Cr 离子的量变成如下表 4 所示的量。

《实施例 17 至 20》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Ni 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如小表 5 所示量的 Ni 离子。

《比较例 23 至 27》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Ni 离子的量变成如下表 5 所示的量。

《实施例 21 至 24》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池，除了用含 Mo 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液，并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 6 所示量的 Mo 离子。

《比较例 28 至 32》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池，除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Mo 离子的量变成如下表 6 所示的量。

《实施例 25 至 28》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池，除了用含 Ti 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液，并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 7 所示量的 Ti 离子。

《比较例 33 至 37》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池，除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Ti 离子的量变成如下表 7 所示的量。

《实施例 29 至 31》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池，除了用含 Na 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液，并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 8 所示量的 Na 离子。

《比较例 38 至 43》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Na 离子的量变成如下表 8 所示的量。

《实施例 32 至 35》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 K 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 9 所示量的 K 离子。

《比较例 44 至 48》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 K 离子的量变成如下表 9 所示的量。

《实施例 36 至 49》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Mg 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 10 所示量的 Mg 离子。

《比较例 49 至 53》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Mg 离子的量变成如下表 10 所示的量。

《实施例 40 至 43》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Ca 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 11 所示量的 Ca 离子。

《比较例 54 至 58》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Ca 离子的量变成如下表 11 所示的量。

《实施例 44 至 47》

构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Al 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,并且使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载如下表 12 所示量的 Al 离子。

《比较例 59 至 63》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了负载在膜电极接合体的高分子电解质膜上的 Al 离子的量变成如下表 12 所示的量。

《比较例 64》

构造具有与实施例 1 相同的配置的膜电极接合体和高分子电解质燃料电池,除了使得膜电极接合体的高分子电解质膜不负载金属离子。

《实施例 48》

在本实施例中,构造具有与实施例 1 相同的配置的根据本发明的膜电极接合体和本发明的高分子电解质燃料电池,除了用含 Ni 离子的水溶液来代替含 Fe 离子的水溶液,使得膜电极接合体的高分子电解质膜负载的 Ni 离子的量相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 10%,并使用下述隔板。

在本实施例中,进行下列预备试验。具体的说,制备由不锈钢(SUS 316)制成的包金隔板,然后切割隔板获得试样。测定从所获得的试样表面溶出的金属离子量。结果,溶出的镍离子量为 $0.03 \mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$,且溶出的铁离子量为 $0.004 \mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$ 。

基于该预备试验的结果, 调节前述隔板的面积, 使得每 1000 小时从前述隔板的整个面积溶出的金属离子的量相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 2%。使用如上所述获得的隔板来制作高分子电解质燃料电池。

[表 1]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$)	放电电压 (V)
比较例 1	Fe	0.002	0.282	0.765
比较例 2	Fe	0.003	0.467	0.765
比较例 3	Fe	0.01	1.900	0.765
比较例 4	Fe	0.1	10.280	0.763
比较例 5	Fe	0.15	9.500	0.762
比较例 6	Fe	0.7	1.500	0.76
实施例 1	Fe	1.0	0.560	0.758
实施例 2	Fe	5.0	0.300	0.755
实施例 3	Fe	10.0	0.250	0.753
实施例 4	Fe	40.0	0.220	0.746
实施例 7	Fe	50.0	0.200	0.68

[表 2]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$)
比较例 8	Cu	0.0027	0.300
比较例 9	Cu	0.014	1.120
比较例 10	Cu	0.062	2.400
比较例 11	Cu	0.3	2.140
实施例 5	Cu	1.0	0.400
实施例 6	Cu	7.0	0.180
实施例 7	Cu	15.0	0.180
实施例 8	Cu	40.0	0.170
比较例 12	Cu	45.0	0.170

[表 3]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 13	Mn	0.004	0.300
比较例 14	Mn	0.014	0.800
比较例 15	Mn	0.098	1.600
比较例 16	Mn	0.3	1.470
实施例 9	Mn	1.0	0.230
实施例 10	Mn	7.0	0.180
实施例 11	Mn	15.0	0.180
实施例 12	Mn	40.0	0.170
比较例 17	Mn	45.0	0.170

[表 4]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 18	Cr	0.004	0.100
比较例 19	Cr	0.012	0.250
比较例 20	Cr	0.098	0.920
比较例 21	Cr	0.5	0.360
实施例 13	Cr	1.0	0.150
实施例 14	Cr	4.1	0.180
实施例 15	Cr	12.0	0.180
实施例 16	Cr	40.0	0.170
比较例 22	Cr	56.0	0.170

[表 5]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)	放电电压 (V)
比较例 23	Ni	0.0027	0.274	0.766
比较例 24	Ni	0.0079	0.489	0.764
比较例 25	Ni	0.062	0.870	0.764
比较例 26	Ni	0.17	0.830	0.762
实施例 17	Ni	1.1	0.260	0.757
实施例 18	Ni	7.0	0.170	0.753
实施例 19	Ni	15.0	0.179	0.752
实施例 20	Ni	40.0	0.160	0.740
比较例 27	Ni	49.0	0.179	0.530

[表 6]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 28	Mo	0.004	0.200
比较例 29	Mo	0.011	0.380
比较例 30	Mo	0.06	0.750
比较例 31	Mo	0.3	0.650
实施例 21	Mo	1.0	0.215
实施例 22	Mo	7.0	0.120
实施例 23	Mo	15.0	0.108
实施例 24	Mo	40.0	0.108
比较例 32	Mo	68.0	0.080

[表 7]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 33	Ti	0.0026	0.100
比较例 34	Ti	0.0091	0.250
比较例 35	Ti	0.098	0.450
比较例 36	Ti	0.5	0.332
实施例 25	Ti	1.2	0.120
实施例 26	Ti	4.1	0.080
实施例 27	Ti	12.0	0.072
实施例 28	Ti	40.0	0.063
比较例 37	Ti	68.0	0.054

[表 8]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 38	Na	0.003	0.467
比较例 39	Na	0.01	0.498
比较例 40	Na	0.055	0.514
比较例 41	Na	0.15	0.487
比较例 42	Na	0.9	0.409
实施例 29	Na	5.0	0.352
实施例 30	Na	20.0	0.250
实施例 31	Na	39.0	0.220
比较例 43	Na	89.0	0.200

[表 9]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 44	K	0.0027	0.360
比较例 45	K	0.014	0.385
比较例 46	K	0.062	0.367
比较例 47	K	0.3	0.373
实施例 32	K	1.0	0.284
实施例 33	K	7.0	0.126
实施例 34	K	15.0	0.126
实施例 35	K	40.0	0.112
比较例 48	K	67.0	0.122

[表 10]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 49	Mg	0.0027	0.300
比较例 50	Mg	0.022	0.348
比较例 51	Mg	0.062	0.337
比较例 52	Mg	0.2	0.326
实施例 36	Mg	1.2	0.235
实施例 37	Mg	7.0	0.171
实施例 38	Mg	15.0	0.139
实施例 39	Mg	40.0	0.144
比较例 53	Mg	74.0	0.134

[表 11]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g}/\text{天}/\text{cm}^2$)
比较例 54	Ca	0.004	0.300
比较例 55	Ca	0.014	0.325
比较例 56	Ca	0.098	0.313
比较例 57	Ca	0.3	0.280
实施例 40	Ca	1.3	0.157
实施例 41	Ca	7.0	0.132
实施例 42	Ca	15.0	0.180
实施例 43	Ca	39.0	0.170
比较例 58	Ca	59.0	0.170

[表 12]

	金属类型	含量 (%)	氟化物离子溶出量 ($\mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$)
比较例 59	Al	0.004	0.187
比较例 60	Al	0.018	0.205
比较例 61	Al	0.098	0.235
比较例 62	Al	0.34	0.211
实施例 44	Al	1.0	0.108
实施例 45	Al	4.1	0.102
实施例 46	Al	12.0	0.072
实施例 47	Al	40.0	0.054
比较例 63	Al	56.0	0.040

[评价试验 1]

对从实施例 1 至 47 和比较例 1 至 64 的高分子电解质燃料电池中溶出的氟化物离子的量进行评价。将实施例 1 至 47 和比较例 1 至 64 的高分子电解质燃料电池进行放电试验，其中在电池温度为 70°C 的条件下，将作为燃料气体的氢和作为氧化剂气体的空气供给到各电极，燃料气体利用率 (U_f) 为 70%，且空气的利用率 (U_o) 为 40%。在这里，将燃料气体和空气加湿到每一种气体的露点均为 65°C ，随后再进行供给。

当用空气和燃料气体连续供给时，电池以 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 的电流密度连续运行。当开始发电经过 300 小时后，电压稳定，废气和废水中含有的氟化物离子的量通过离子色谱 (IA-100 Ion Analyzer, 购买自 DKK-TOA Corporation) 来定量。

更具体地说，对于各实施例和比较例，使用 5 个高分子电解质燃料电池。当其电压稳定后（即，从开始发电经过 300 小时），电池运行 500 小时，从而确定溶出的氟化物离子的平均量。氟化物离子溶出量作为使用 5 个高分子电解质燃料电池获得的测量值的平均值，显示在上述表 1 至 12 中。

在这里，作为预备试验的结果，观察到：排放至废水中的氟化物离子的累积量和高分子电解质膜的增加的厚度之间良好相关 (good correlation)。因此将该累积量用作判断高分子电解质膜的分解度的指数。

表 1 至 12 清楚显示, 不论负载哪一种类型的金属离子, 当负载量小时, 随着负载量的增大, 氟化物离子溶出量往往会增加。这是因为, 在使用这些金属离子作为催化剂的电极反应中产生过氧化氢, 从这些过氧化氢中产生自由基, 结果, 分解了高分子电解质膜。但是, 当金属离子的负载量接近 0.1%, 氟化物离子溶出量开始减少; 当负载量不少于 1.0%, 溶出量相当于或少于其中不添加金属离子的比较例 64 ($0.2 \mu\text{g} / \text{天} / \text{cm}^2$) 的溶出量。可以想象, 这是因为大量金属离子的存在造成金属离子作为催化剂来分解自由基, 结果, 抑制了高分子电解质膜的分解。

此外, 在负载具有稳定化合价的金属离子 (例如 Na 离子、K 离子、Ca 离子、Mg 离子或 Al 离子) 的情况下, 氟化物离子溶出量没有显著增加, 甚至当负载量增加也是如此。因此, 可以想象在这些金属离子中, 使产生自由基的过氧化氢分解的催化剂效应小。但是, 当进一步增加 Na 离子、K 离子、Ca 离子、Mg 离子或 Al 离子的负载量时, 如同 Fe 离子、Cu 离子、Cr 离子、Ni 离子、Mo 离子、Ti 离子或 Mn 离子的情况, 降低了氟化物离子的溶出量。可以想象, 这是因为当用这些金属离子来代替质子, 由高分子电解质膜中的亲水离子交换基团构成的簇减少, 并且水含量降低, 高分子电解质膜中易受攻击的部分通过该效果而被保护, 从而改进了高分子电解质膜的耐分解性。

如上所述, 从如表 1 至 12 所示的评价试验 1 的结果, 确认了如下情况: 在本发明中, 优选使在水溶液中稳定的金属离子以相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40.0% 的量, 负载于膜电极接合体的内部。

[评价试验 2]

测定实施例 1 至 4 和比较例 1 至 7 的高分子电解质燃料电池 (包括负载 Fe 离子的膜电极接合体的电池)、以及实施例 17 至 20 和比较例 23 至 27 的高分子电解质燃料电池 (包括负载 Ni 离子的膜电极接合体的电池) 的放电电压。将实施例 1 至 4 和实施例 17 至 20 的高分子电解质燃料电池、以及比较例 1 至 7 和比较例 23 至 27 的高分子电解质燃料电池进行放电试验, 其中在电池温度为 70°C 的条件下, 将作为

燃料气体的氢和作为氧化剂气体的空气供给到每个电极，燃料气体的利用率(U_f)为70%，空气的利用率(U_o)为40%。在这里，将燃料气体和空气加湿到各种气体的露点均为65℃，随后再进行供给。

当用空气和燃料气体连续供给时，电池以200 mA/cm²的电流密度连续运行。当开始发电经过300小时后，测定电池电压(放电电压)。结果在表1和5中显示。

从表1和5清楚显示，当Fe离子或Ni离子的负载量范围在1.0至40.0%时，几乎不能观察到电池电压的下降；但是，当超过40.0%，观察到突降。可以想象，这是因为当量超过40.0%时，高分子电解质膜的离子交换基团中捕获的Fe离子或Ni离子损伤了对质子传导性由帮助的离子交换基团的连续性，因此导致高分子电解质膜的离子传导性的极大减少。

如上所述，如表1和5所示的评价试验2的结果中，证明了：在本发明中，优选使Fe离子或Ni离子以相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的1.0至40.0%的量，负载于膜电极接合体的内部。而且，该结果暗示了，即使在与Fe离子不同的在水溶液中稳定的金属离子的情况下，优选使金属离子以相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的1.0至40.0%的量，负载于膜电极接合体的内部。

[评价试验3]

将实施例2的高分子电解质燃料电池(包括负载了量为5.0%的Fe离子的膜电极接合体的电池)用于构造具有如图3所示的配置的本发明的燃料电池系统，并对外界供给的金属离子进行检查。换句话说，检查膜电极接合体中含有的金属离子的保留量是否能抑制高分子电解质膜的分解和降解，以及是否能长时间保持高分子电解质燃料电池的电池性能(长时间耐久性试验)。在这里，高分子电解质燃料电池31由一个单电池构成，并且配置有用作金属离子供给装置的Fe离子罐34a和Fe离子罐34b。

为将Fe离子供给到膜电极接合体，从高分子电解质燃料电池31的气体入口滴加含有Fe离子的水溶液。作为含有Fe离子的水溶液，使用0.001 M的硫酸亚铁(II)的水溶液。每2000小时滴加0.001 M

的硫酸亚铁(II)水溶液,该硫酸亚铁(II)水溶液含有相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的0.2%的量的铁离子。滴加溶液的部分位于图3所示的燃料电池系统的燃料气体控制器33和氧化剂气体控制器32的下游。

Fe离子从燃料电极侧的Fe离子罐34a或空气电极侧的Fe离子罐34b供给。运行5000小时后,按照前述评价试验1的方式测定废水中氟化物离子的量。

在这里,如下所述进行预备试验以对Fe离子给料(每2000小时)计时。即,测定从高分子电解质燃料电池31排放的废水的导电性。如图4所示,在刚刚给予含有Fe离子的溶液之后,由于当在高分子电解质膜中Fe离子取代氢离子时排放的氢离子等的影响,造成废水的导电性增加。之后,导电性逐渐降低;但是,当由于Fe离子浓度下降而造成高分子电解质膜发生分解时,导电性又开始增加。考虑到此,计算导电性和时间的差分值,并且使用控制器35来判断差分值从负值变为正值的时间。因此,确定每2000小时向高分子电解质燃料电池中给予含有Fe离子的水溶液。

结果,在实施例3的燃料电池系统中(含有负载了量为10.0%的Fe离子的膜电极接合体的系统),在从燃料电极侧供给含有Fe离子的溶液的情况下,膜电极接合体中Fe离子的量为9.7%,没有观察到任何显著下降。相反,在从空气电极侧供给含有Fe离子的溶液的情况下,膜电极接合体中Fe离子的量为7.2%。

可以想象,这是因为Fe离子是类似于氢离子的正离子,当电池处于发电状态时,Fe离子从燃料电极流动至空气电极,当并且供给到燃料电极时,Fe离子在分子电解质膜中平静地被捕获;但是,当供给到空气电极时,Fe离子以与氢离子流动的相反方向进入;结果,增加了未在分子电解质膜中被捕获并排放至外界的Fe离子的量。因此证明,在供给金属离子时,从燃料电极侧供给金属离子至分子电解质膜是更有效的。

如上所述,证明了:通过良好定时地添加Fe离子至本发明的高分子电解质燃料电池31中,在膜电极接合体上能够负载恒定量的Fe离子,能够长时间有效抑制分子电解质膜的分解和降解而无需重复地

启动和停止运行，充分防止高分子电解质燃料电池的初始特性降低，因此该电池显示优异的耐久性。而且，该结果暗示了：即使在不同于 Fe 离子的在水溶液中稳定的金属离子的情况下，优选使金属离子以相当于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 至 40.0% 的量负载于膜电极接合体的内部。

[评价试验 4]

将实施例 3 的高分子电解质燃料电池（含有负载了量为 10.0% 的 Fe 离子的膜电极接合体的电池）和比较例 6 的高分子电解质燃料电池（含有负载了量为 7.0% 的 Fe 离子的膜电极接合体的电池）用于构造各自具有图 3 所示的结构的本发明的燃料电池系统，随后长时间进行连续运行。在连续运行过程中，按照如评价试验 1 的相同方式测定废水中含有的氟化物离子的量。测定结果，即，运行时间和氟化物离子溶出量之间的关系在图 5 和 6 中显示。此时，还测定电池电压。

从图 5 清楚显示，在实施例 3 的高分子电解质燃料电池中，氟化物离子溶出量小，甚至经过 5000 小时后也如此，并且与初始电压相比，电池电压减少 3%。相反，从图 6 清楚显示，在比较例 6 的高分子电解质燃料电池中，在经过接近 2000 小时后，氟化物离子溶出量往往会逐渐增加，并且当经过 3000 小时后，电池电压下降至接近 0 V，且不能运行。

如上所述，证明了：相对于要负载于本发明的膜电极接合体的 Fe 离子的量，这个相当于小于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0 % 的量是不足的。而且，上述结果暗示了，不同于 Fe 离子的在水溶液中稳定的金属离子相当于小于高分子电解质膜的离子交换基团容量的 1.0% 的量，不足以使金属离子负载在膜电极接合体的内部。

[评价试验 5]

用实施例 48 的高分子电解质燃料电池（该电池包括负载了量为 10.0% 的 Ni 离子的膜电极接合体和由金属制成的隔板）来生产具有如图 3 所示的结构的本发明的燃料电池系统，随后进行长时间的连续运行。

在该燃料电池系统中,在 高分子电解质燃料电池运行 2000 小时后,将膜电极接合体分解并测量负载的金属离子的量。结果,检测到 12.3 %的金属离子。从膜电极接合体内部检测到的金属离子主要为 Ni 离子、Fe 离子和 Cr 离子。可以想象,负载在膜电极接合体内部的金属离子的量有所增加,因此金属离子从隔板的流出率在发电的早期高。

如上所述,可以证明:当使用由金属制成的隔板作为金属离子供给装置时,可以以恒定水平保持膜电极接合体中负载的金属离子的量,因此获得耐久性优异的高分子电解质燃料电池。

产业上的可利用性

由于本发明的燃料电池系统能够长时间抑制电极中生产的自由基或过氧化氢造成的高分子电解质膜的分解和降解,优选将本发明的燃料电池系统应用于需要优异的耐久性、尽管重复启动和停止运行也不会减少初始性能、并且电池性能不会下降的场合,例如大型热电联合系统、电车等。

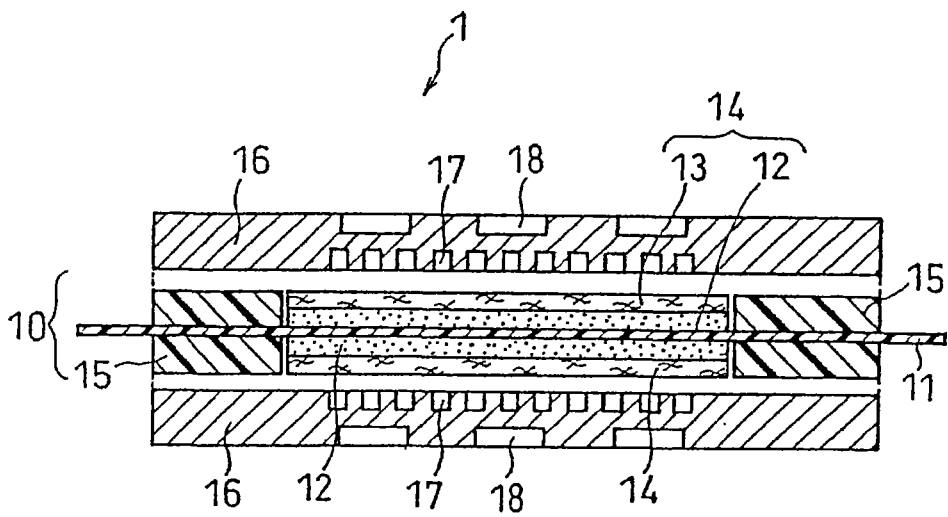


图1

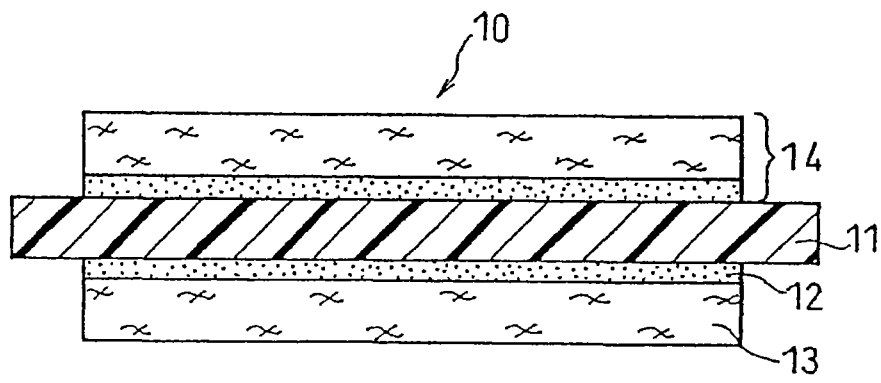


图2

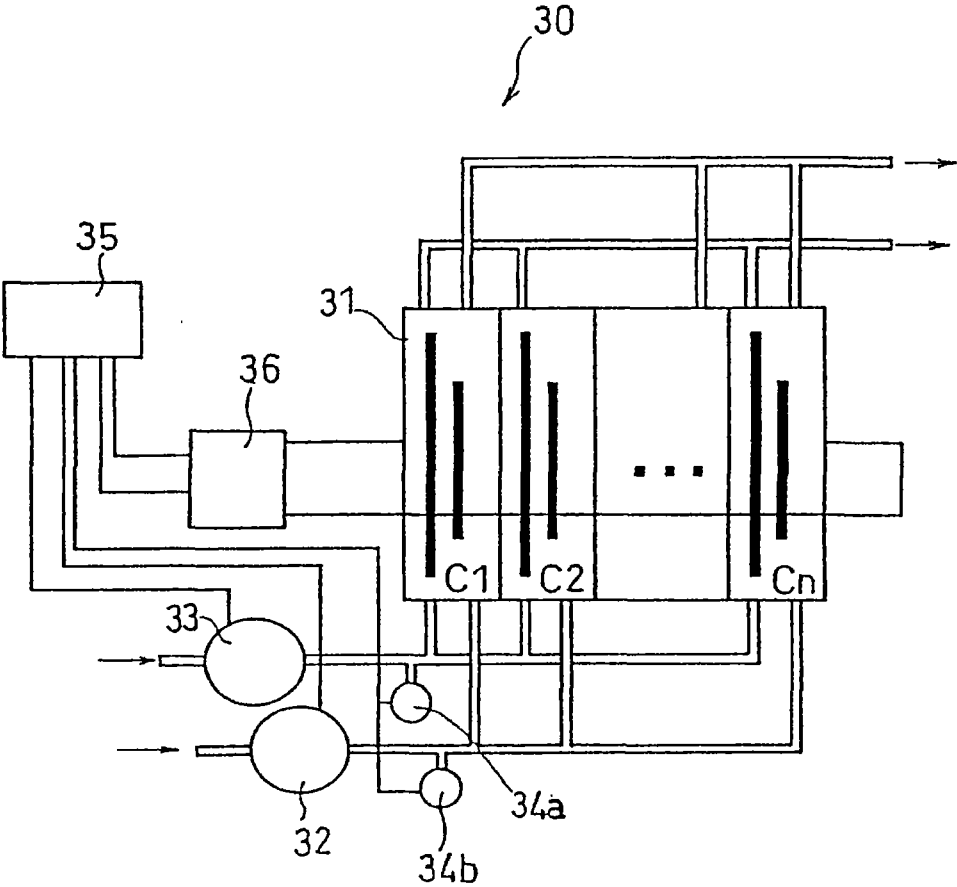


图3

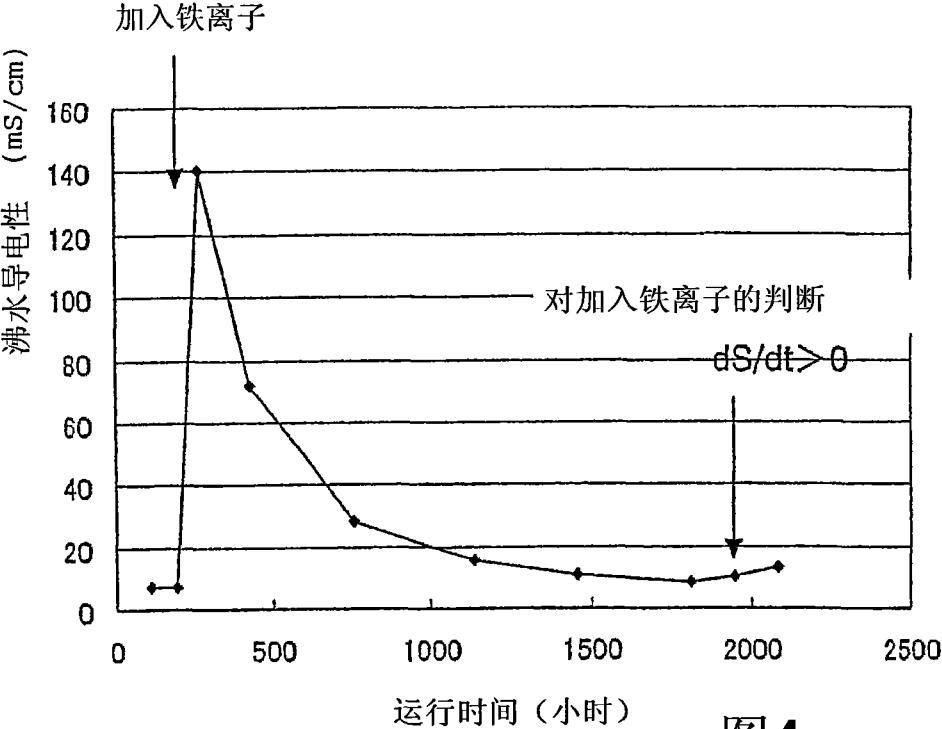


图4

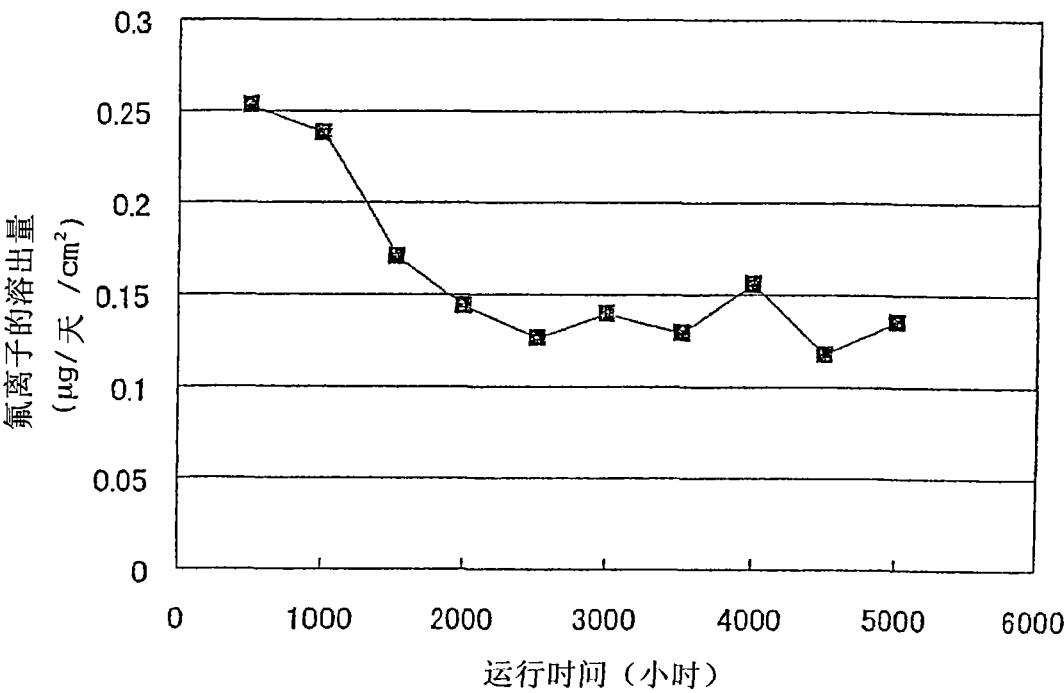


图5

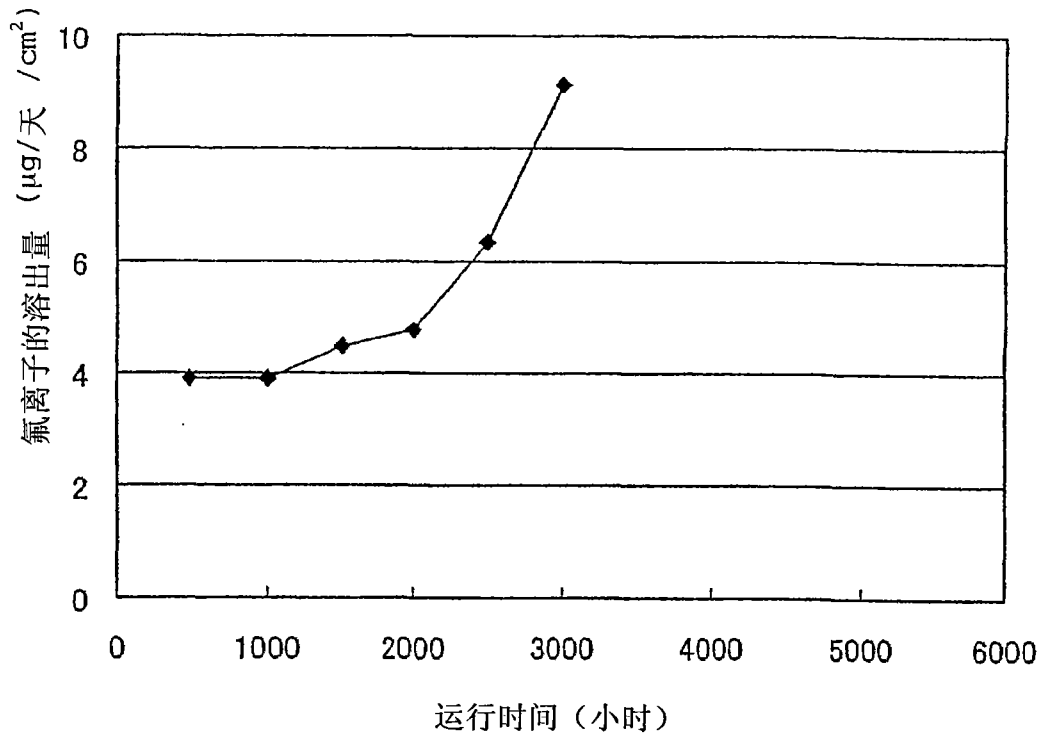


图6

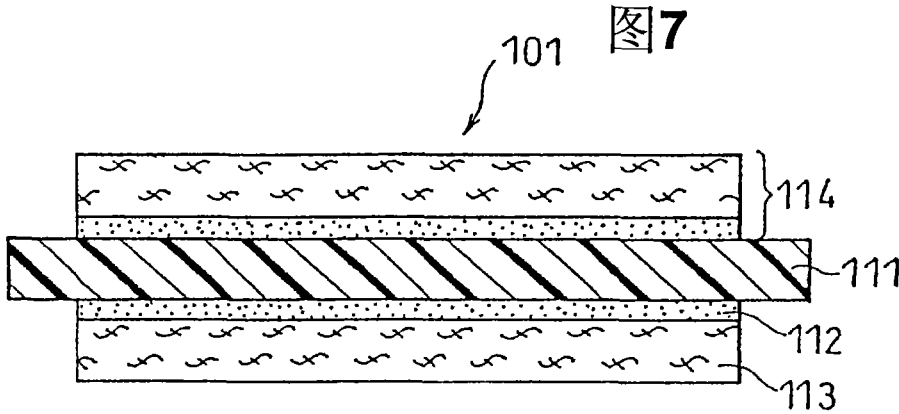
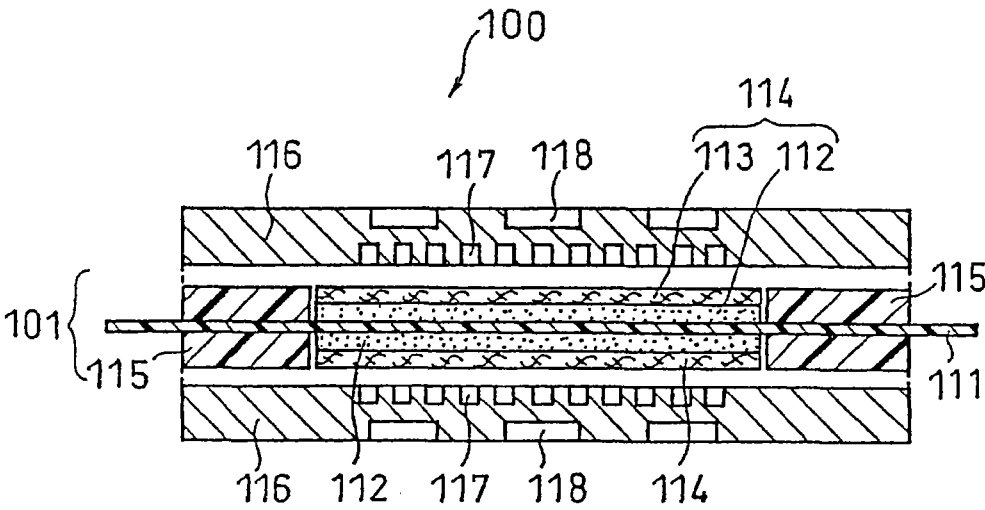


图8