

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-335244

(P2004-335244A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl. ⁷	F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02	HO 1 M 8/02	E		5 G 3 0 1
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/02	P		5 H 0 2 6
// HO 1 B 1/06	HO 1 M 8/10			
	HO 1 B 1/06	A		

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-129017 (P2003-129017)	(71) 出願人	000134257
(22) 出願日	平成15年5月7日(2003.5.7)		N E C トーキン株式会社
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
		(72) 発明者	清水 邦彦
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			エヌイーシートーキン株式会社内
		(72) 発明者	西山 利彦
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			エヌイーシートーキン株式会社内
		(72) 発明者	水越 崇
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			エヌイーシートーキン株式会社内
		F ターム (参考)	5G301 CA30 CD01 CE01
			5H026 AA08 BB03 BB10 CX04 EE18
			HH03 HH05

(54) 【発明の名称】 電解質膜電極接合体とその製造方法ならびに固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】クロスオーバーを防止し得るM E Aとその製造方法、このM E Aを用いることで、発電効率と出力変化の際の応答性を向上し得る、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池を提供すること。

【解決手段】助触媒の機能を有する高分子を、高分子電解質膜表面近傍における、側鎖のアニオン基近傍に優先的に生成する。この形成量を制御することによって、燃料のクロスオーバーを抑制し、プロトン伝導性を確保する。助触媒機能を有する高分子としては、ポリピロールやポリチオフェンを代表とする導電性高分子を用いる。また、助触媒機能を有する高分子の生成方法は、酸化剤を含む溶液、該高分子を与えるモノマーの溶液に、高分子電解質膜を順に浸漬して、引き上げ、重合を行うというものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイレクト型の固体高分子燃料電池に用いる電解質膜電極接合体において、該電解質膜電極接合体を構成する電解質膜は、表面近傍に助触媒機能を有する高分子が生成された高分子電解質膜であることを特徴とする、電解質膜電極接合体。

【請求項 2】

前記高分子電解質膜を構成する高分子は、アニオン基を有し、前記助触媒機能を有する高分子は、前記アニオン基近傍に優先的に生成されてなることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質膜電極接合体。

【請求項 3】

前記高分子電解質膜を構成する高分子は、アニオン基として、スルホン基を有することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電解質膜電極接合体。

【請求項 4】

前記助触媒機能を有する高分子は、アニオン基と可逆的に反応することを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電解質膜電極接合体。

【請求項 5】

前記助触媒機能を有する高分子は、芳香族系高分子であることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の電解質膜電極接合体。

【請求項 6】

前記芳香族系高分子は、ポリピロール、ポリピロールの誘導体、ポリチオフェン、ポリチオフェンの誘導体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 5 に記載の電解質膜電極接合体。

【請求項 7】

高分子電解質膜を、酸化剤または酸化剤を含む溶液、助触媒機能を有する高分子を生成するモノマーまたは該モノマーを含む溶液の順に浸し、前記モノマーを重合して前記高分子電解質膜表面近傍に、助触媒機能を有する高分子を形成した後、電極と接合することを特徴とする、電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】

前記モノマーを含む溶液の、モノマーの濃度が 0.5 mol/l 以下である（0 を含まない）ことを特徴とする、請求項 7 に記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の電解質膜電極接合体を用いたことを特徴とする、ダイレクト型の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、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：以下、MEA と記す）と、その製造方法、該 MEA を用いたダイレクト型の固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、水の電気分解の逆の反応を利用するもので、従来の発電方法に比較して高い効率で電気エネルギーを取り出すことが可能なので、省資源などの観点から、様々な技術開発がなされ、実用化されつつある。

【0003】

燃料電池の基本的な構成は、水素イオンを通す電解質膜、電解質膜の両側に配置された燃料極と空気極からなる電極、電極から電気を取り出す集電体、電極への燃料や空気の供給路を仕切るとともに、セル間を電氣的に接続するセパレータからなる。

【0004】

また、燃料として、メタノールなどと水との反応により、二酸化炭素とともに生成する水

10

20

30

40

50

素や、燃料極の触媒の作用により、メタノールなどから直接得られる水素を用いる燃料電池が開発されている。取扱性や利便性の点では、水素よりも、メタノールのような液体の燃料の方が優れているため、メタノールなどから直接得られる水素を用いる、ダイレクト型の燃料電池に対する、実用化の要望が大きくなっている。

【0005】

一方、燃料電池は、電解質の種類により熔融炭酸塩型、固体酸化物型、リン酸型、固体高分子型に分類される。これらの用途を決定する特性として作動温度があり、固体高分子型は、約80℃という作動温度の低さのために特に注目され、モバイル機器用などにも使用できる可能性が高い。

【0006】

以上の観点から、ノート型パーソナルコンピュータを代表とする、モバイル機器に用いられる燃料電池は、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池が主流になる可能性が高い。

【0007】

メタノールなどの炭化水素系の燃料を、電極の触媒により直接反応させるダイレクト型の燃料電池においては、小型化が比較的容易であるが、本来プロトン透過すべき電解質膜を、燃料が透過してしまう、いわゆるクロスオーバーのため、出力が低下するという問題がある。また、この問題は、出力変化の際の応答性が不十分になる問題にも繋がる。

【0008】

ダイレクト型の燃料電池には、Pt系触媒が用いられ、さらに反応の効率向上を目的として、助触媒が利用されることがある。特許文献1、特許文献2には、助触媒として、金属酸化物を用いる技術が開示されている。しかしながら、特許文献1には、クロスオーバーに対処する技術の開示がなく、特許文献2に開示されている技術は、光触媒を用いるものであり、触媒のみでは問題に対処できない。

【0009】

また、非特許文献1には、触媒電極として、アニオンまたはカチオンと、可逆的にドーブ、脱ドーブの電気化学反応を起こす導電性高分子を利用する技術が開示されている。しかし、この文献に開示されている導電性高分子は、触媒としての特性がPt系触媒より劣るため、必ずしも一般的ではない。

【0010】

一方、特許文献3には、クロスオーバーを防止する技術が開示されているが、これは、導電性多孔質材料からなる燃料分配層を、負極と液体燃料含浸層との間に配置するというものであり、構造の複雑化に繋がるものである。

【0011】

【特許文献1】

特開2000-243406号公報

【特許文献2】

特開平10-55807号公報

【非特許文献1】

『導電性高分子の基礎と応用』 吉野勝美監修 株式会社アイピーシー発行

【特許文献3】

特開2003-68325号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、クロスオーバーを防止し得るMEAとその製造方法、このMEAを用いることで、発電効率と出力変化の際の応答性を向上し得る、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するため、MEAを構成する高分子電解質膜に、助触媒機能を有する高分子を導入することを検討した結果されたものである。

10

20

30

40

50

【0014】

即ち、本発明は、ダイレクト型の固体高分子燃料電池に用いるMEAにおいて、該MEAを構成する電解質膜は、表面近傍に助触媒機能を有する高分子が生成された高分子電解質膜であることを特徴とする、MEAである。

【0015】

また、本発明は、前記高分子電解質膜を構成する高分子が、アニオン基を有し、前記助触媒機能を有する高分子が、前記アニオン基近傍に優先的に生成されてなることを特徴とする、前記のMEAである。

【0016】

また、本発明は、前記高分子電解質膜を構成する高分子が、アニオン基として、スルホン基を有することを特徴とする、前記のMEAである。 10

【0017】

また、本発明は、前記助触媒機能を有する高分子が、アニオン基と可逆的に反応することを特徴とする、前記のMEAである。

【0018】

また、本発明は、前記助触媒機能を有する高分子が、芳香族系高分子であることを特徴とする、前記のMEAである。

【0019】

また、本発明は、前記芳香族系高分子が、ポリピロール、ポリピロールの誘導体、ポリチオフェン、ポリチオフェンの誘導体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前記のMEAである。 20

【0020】

また、本発明は、高分子電解質膜を、酸化剤または酸化剤を含む溶液、助触媒機能を有する高分子を生成するモノマーまたは該モノマーを含む溶液の順に浸し、前記モノマーを重合して前記高分子電解質膜表面近傍に助触媒機能を有する高分子を形成した後、電極と接合することを特徴とする、MEAの製造方法である。

【0021】

また、本発明は、前記モノマーを含む溶液の、モノマーの濃度が0.5mol/l以下である(0を含まない)ことを特徴とする、前記のMEAの製造方法である。

【0022】

また、本発明は、前記のMEAを用いたことを特徴とする、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池である。 30

【0023】

高分子電解質膜中のアニオンをドーパントとして可逆的にドーブ、脱ドーブ反応を行うと同時に、プロトンと可逆的に反応する高分子は、炭化水素系化合物から水素を生成するための助触媒として用いることができる。

【0024】

助触媒は急激な温度変化、反応物の濃度変化、電池としての出力変化などの際に、主触媒であるPt系触媒の機能を補う形で、プロトンによる酸化還元反応を促進し、Pt主触媒の触媒反応に由来する応答の遅れを補う助触媒として機能する。即ち、燃料電池における反応で、プロトンの過不足が生じたときに、助触媒として過不足を補正する機能を有する。 40

【0025】

助触媒機能を有する高分子は、高分子電解質膜表面、特に、高分子電解質膜を構成する高分子の側鎖であるアニオン基の近傍に、優先的に生成することができる。これは、側鎖としてアニオン基を有する高分子電解質膜においては、複数の側鎖のアニオン基が凝集して逆ミセル構造を形成し、この部分に取り込まれた水分子が、プロトンの伝導路となる連続的なクラスターを形成するが、高分子電解質膜の化学的な構造によっては、主鎖よりも側鎖の方が、助触媒機能を有する高分子を形成するモノマーとの親和性が高くなることによるものである。つまり、該モノマーが、優先的にアニオン基近傍に吸着することによる。 50

【0026】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について説明する。

【0027】

具体的な助触媒高分子の生成方法は、高分子電解質膜を、酸化剤または酸化剤を含む溶液、及び助触媒高分子を生成するモノマーまたは該モノマーを含む溶液に、順に浸漬して重合反応を行うものである。このような比較的簡単な処理によって、酸化剤とモノマーを、高分子電解質膜中の側鎖のアニオン基近傍に浸透、吸着させ、引き続き重合反応を行って、助触媒高分子を生成できる。このため、高分子電解質膜と助触媒高分子との複合化も容易であり、電解質膜中のアニオン基は助触媒高分子に対してドーパントとして作用する。

10

【0028】

また、前記のように、高分子電解質膜において、側鎖のアニオン基はプロトン伝導路を形成している。助触媒機能を有する高分子が優先的に生成する部分を、高分子電解質膜のプロトンの伝導路近傍とすれば、助触媒機能を有する高分子とのプロトンの授受が容易であり助触媒としての利用効率を高め、少量でも有効に機能させることができる。

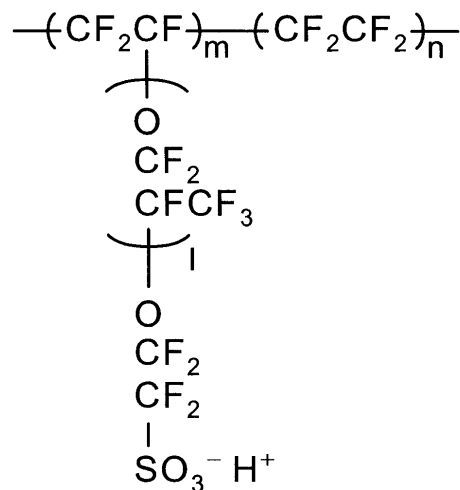
【0029】

燃料電池用の高分子電解質膜に多用されている高分子の例として、化1に、デュポン社製のパーフルオロスルホン酸系高分子であるナフィオン117（登録商標）の化学構造を示す。

【0030】

20

【化1】



30

【0031】

また、図1は、このパーフルオロスルホン酸系高分子の側鎖であるアニオン基が、凝集して逆ミセルを形成している状態を、模式的に示した図である。図1に破線で示した部分が逆ミセルであり、この部分に水が取り込まれてクラスターを形成する。

40

【0032】

そして、このような逆ミセルが、高分子電解質膜の中に連続的に形成され、プロトンの伝導路となる。この部分に、助触媒機能を有する高分子を生成すると、スルホン基によるドーピング、脱ドーピングの反応を促進でき、助触媒としての効果が顕著になる。

【0033】

炭化水素系燃料を改質させずに、触媒を含む電極で直接反応させるダイレクト型燃料電池においては、前記のように、燃料が電解質膜を透過して電池出力が低下するクロスオーバー現象が起きるという問題があるが、助触媒となる導電性高分子を電解質膜表面部、特に燃料及びプロトンの伝導路であるアニオン基近傍に生成すると、助触媒機能以外に燃料分子の透過を阻止することができ、クロスオーバーを抑制することができる。

50

【0034】

これによって、電池出力低下が起きにくくなるため、使用燃料の高濃度化が可能になる。しかし、プロトン伝導路近傍の、助触媒高分子の生成量が過度に多い場合には、プロトンの移動も阻止して、プロトン伝導性を低下させる原因となる。前記のようにアニオン基近傍に助触媒高分子を生成した場合には、生成量が少量でも触媒効果があるため、燃料の透過のみを選択的に阻止する生成量でも触媒効果を発現し、かつプロトン伝導性も損なわないことが可能である。

【0035】

【実施例】

以下、具体的な実施例を示し、本発明についてさらに詳しく説明する。

10

【0036】

(実施例1)

高分子電解質膜として、パーフルオロスルホン酸系高分子であるナフィオン117を用いた。この高分子電解質膜を、酸化剤である過酸化水素を3mol/lの濃度に溶解した水溶液の中に、2時間浸漬し、乾燥した。酸化剤は特に限定されるものではなく、各種の有機過酸化物などを用いることが可能であるが、過酸化水素は酸化剤として反応した後は水になるため、酸化剤の残留による高分子の劣化やプロトン伝導度の低下などを考慮しなくてよいこと、高分子電解質膜に残留した不純物の溶解や除去ができるので、酸化剤として望ましい。

【0037】

20

次に、助触媒機能を有する導電性高分子を生成するモノマーである、3、4-エチレンジオキシチオフエンを、0.1mol/lの濃度で溶解したメタノール溶液に、この高分子電解質膜を、2分間浸漬した後に引き上げた。引き続き、乾燥を行うことにより、重合を行った。乾燥中の重合反応では未反応モノマーを含む溶液が、電解質膜内への浸透して重合する反応と、逆に表面部からの溶媒乾燥によって、高分子電解質膜内部から高分子電解質膜表面部への、未反応モノマーを含む溶液の拡散が起こる。

【0038】

このため表面部近傍の方が高濃度となる、酸化剤やモノマーの濃度勾配を生じ、特にナフィオンのように、主鎖よりも側鎖の方が、溶媒やモノマーとの親和性が高い場合は、前記拡散の過程で、側鎖のスルホン基近傍に、酸化剤溶液、モノマー溶液ともに浸透しやすい

30

【0039】

のため、スルホン基近傍に優先的に助触媒機能を有する高分子を生成することが可能になる。

モノマー溶液への浸漬時間が過度に長いと、高分子電解質膜内部の、プロトン伝導路を形成すべき部分全体が、助触媒機能を有する導電性高分子で占められてしまい、ドーピングを行うことで導電性を発現する。このような状態では、高分子電解質膜自体が電子伝導性を持つことにより、ショートが発生しやすくなることから好ましくない。

【0040】

また、ここでは、重合を行うため、酸化剤を含む溶液、モノマーを含む溶液の順で、高分子電解質膜の浸漬を行ったが、順番は逆でもよく、また、酸化剤とモノマーの両方を含む溶液に浸漬してもよい。重合処理終了後は、高分子電解質膜を、洗浄、乾燥することによって、未反応の酸化剤とモノマーを除去し、助触媒機能を有する高分子を表面近傍に生成した高分子電解質膜を得ることができる。

40

【0041】

次に、空気極と燃料極の製造方法について説明する。空気極用にPt触媒担持カーボン、燃料極用にPt-Ru触媒担持カーボンの各々に、プロトン伝導性高分子であるナフィオンの溶液を加えて触媒ペーストを作製し、カーボンペーパー上に塗布して触媒層を形成した。次いで、所触媒機能を有する高分子と複合化した高分子電解質膜を、各触媒層で挟み、130℃、10MPa、1分の条件でホットプレスを行い、MEAを作製した。

【0042】

50

(実施例 2)

3、4-エチレンジオキシチオフエンを含む溶液の濃度を 0.3 mol/l とした他は、実施例 1 と同様にして、MEA を作製した。

【0043】

(実施例 3)

3、4-エチレンジオキシチオフエンを含む溶液の濃度を 0.5 mol/l とした他は、実施例 1 と同様にして、MEA を作製した。

【0044】

(実施例 4)

ピロールを、助触媒機能を有する導電性高分子を生成するモノマーとして用い、 0.1 mol/l の濃度のメタノール溶液とした他は、実施例 1 と同様にして、MEA を作製した。

【0045】

(比較例 1)

次に、比較に供するために、実施例 1 に用いたパーフルオロスルホン酸系高分子を、無処理のまま高分子電解質膜として用い、空気極と燃料極を形成してから、助触媒機能を有する導電性高分子を生成するモノマーを、含浸、重合させた例を示す。ここでは、過酸化水素を 3 mol/l の濃度に溶解した過酸化水素水溶液の中に、2 時間浸漬し、3、4-エチレンジオキシチオフエンを、 0.1 mol/l の濃度で溶解したメタノール溶液に、この高分子電解質膜を、2 分間浸漬した後に引き上げた。引き続き、乾燥を行うことにより、重合を行い、MEA を作製した。

【0046】

(比較例 2)

また、第二の比較例として、助触媒機能を有する導電性高分子を生成するための重合を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、MEA を作製した。

【0047】

次に、実施例 1 ないし実施例 4、及び比較例 2 の高分子電解質膜について、メタノール透過性の測定を、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。また、実施例 1 ないし実施例 5、及び比較例 1、比較例 2 のMEA を用いて、単セルの燃料電池を組み立て、 2 mol/l のメタノール燃料で、室温下、燃料及び空気を加圧しない条件で、電流を 400 mA から 200 mA に変更したときの電圧、及び電圧が安定するまでの時間を測定した。

【0048】

表 1 は、前記実施例と比較例について、メタノール透過性、電流変化後の電圧、電圧が安定するまでの時間をまとめて示したものである。表 1 において、メタノール透過性は、比較例 2 のメタノール透過性を 100 としたときの、相対値を記載している。また、表 1 中の電圧は、電流変更後の電圧、安定時間は電圧が安定するまでの時間を示す。

【0049】

【表 1】

		メタノール透過性 [%]	電圧 [mV]	安定時間 [秒]
実施例	1	85	380	20
	2	67	375	18
	3	53	365	15
	4	83	383	21
比較例	1	—	375	28
	2	100	385	23

10

【0050】

表1におけるメタノール透過性の結果は、助触媒機能を有する高分子を生成するモノマーの溶液濃度の増加に伴い、数値が減少ことを示している。これは、高分子電解質膜のプロトン伝導路に、助触媒機能を有する高分子が生成していることによると推定され、本発明のクロスオーバー抑制効果が明らかである。

【0051】

一方で、電流変化後の電圧は、比較例に対して最大で、5.2%の減少が認められ、顕著な差が現れない結果となったが、電圧が安定するまでの時間は、最大で34.7%の減少が見られた。この結果から、本発明が、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池における出力変化の際の、応答性を向上させていることは明らかである。

20

【0052】

なお、特に数値を示さないが、助触媒機能を有する高分子を生成するモノマーの濃度が0.5mol/lを超える範囲でも、高分子電解質膜を浸漬する時間を短くすることで、前記実施例と同等の特性が得られることを確認した。しかし、ばらつきが大きく、該濃度は、0.5mol/l以下とすることが望ましいことが分かった。

【0053】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池に用いるMEAの、クロスオーバーを抑制することが可能となり、クロスオーバーに伴う出力低下を防止することができる。また、助触媒機能を有する高分子の効果により、出力変化の際の応答性を向上することができ、優れた特性を有するダイレクト型の固体高分子型燃料電池を提供することができる。

30

【0054】

しかも、本発明によるMEAは、新たな部品の付加を要しないので、ダイレクト型の固体高分子型燃料電池の小型化や製造コスト抑制にも寄与できるものであり、これが燃料電池の用途拡大に繋がることが期待できる。

【図面の簡単な説明】

40

【図1】パーフルオロスルホン酸系高分子の側鎖であるアニオン基が、凝集して逆ミセルを形成している状態を、模式的に示した図。

【 図 1 】

