

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/00 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510006309.2

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100388545C

[22] 申请日 2005.1.26

[21] 申请号 200510006309.2

[30] 优先权

[32] 2004.11.11 [33] JP [31] 2004-327487

[73] 专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 渡边悟 弦卷茂 丰田一郎

八岛吉见 山田昭彦 伊藤荣基

[56] 参考文献

US4551553 1985.11.5

JP2001-118591A 2001.4.27

US2003/008196A1 2003.1.9

US6335112B1 2002.1.1

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

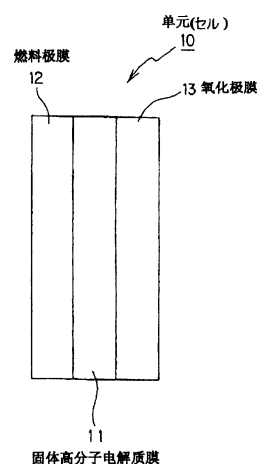
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 5 页

[54] 发明名称

固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组
合体的固体高分子电解质型燃料电池

[57] 摘要

本发明提供一种固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池，其中，可以容易地对固体高分子电解质膜的加湿所涉及的运转管理，并且即使进行每天的运转启动停止或负荷追随运转时，也可以通过抑制固体高分子电解质膜的劣化而提高其长期耐久性，减少更换等的维护频度。在固体高分子电解质膜(11)的一个面上设置燃料极膜(12)、同时在另一个面上设置氧化极膜(13)的固体高分子电解质膜(单元)(10)中，在上述单元(10)内的上述固体高分子电解质膜(11)中，含有 Ce、Tl、Mn、Ag、Yb 中的至少一种金属的离子。



1. 固体高分子电解质膜电极组合体，该组合体在固体高分子电解质膜的一个面上设置燃料极膜，同时在另一个面上设置氧化极膜，其特征在于，含有 Ce 金属的离子。

2. 如权利要求 1 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，所述金属的离子包含在所述固体高分子电解质膜中。

3. 如权利要求 2 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，所述固体高分子电解质膜是 $0.007\sim 1.65\text{mmol/g}$ 的质子传导性取代基被所述金属的离子置换的固体高分子电解质膜。

4. 如权利要求 1 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，所述金属的离子包含在所述燃料极膜及所述氧化极膜中的至少一个中。

5. 如权利要求 4 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，所述燃料极膜和所述氧化极膜中的至少一个中含有产生该金属的离子的化合物，使所述金属的含量在 $0.1\text{nmol/cm}^2\sim 500\mu\text{mol/cm}^2$ 的范围内。

6. 如权利要求 1 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在所述固体高分子电解质膜和所述燃料极膜之间、以及在所述固体高分子电解质膜和所述氧化极膜之间中的至少一方设置了含有所述金属的离子的金属离子含有膜。

7. 如权利要求 6 所述的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，所述金属离子含有膜含有产生该金属的离子的化合物，使所述金属的含量在 $0.1\text{nmol/cm}^2\sim 500\mu\text{mol/cm}^2$ 的范围内。

8. 固体高分子电解质型燃料电池，其特征在于，具有将权利要求1~7 的任何一项所述的固体高分子电解质膜电极组合体多个层叠而形成的堆。

固体高分子电解质膜电极组合体及 使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池

技术领域

本发明涉及固体高分子电解质膜电极组合体（接合体）及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池。

背景技术

固体高分子电解质型燃料电池，是用燃料极膜和氧化极膜夹持具有质子(H^+)传导性的固体高分子电解质膜得到固体高分子电解质膜电极组合体（单元，セル），将多个得到的固体高分子电解质膜电极组合体层叠而构成堆（スタック），将含有氢气(H_2)的燃料气体供给至燃料极膜一侧，同时，将含有氧气(O_2)的氧化气体供给至氧化极膜一侧，通过上述固体高分子电解质膜使氢气和氧气发生电化学反应，由此可以得到电力。

在上述固体高分子电解质型燃料电池中，当固体高分子电解质膜处于干燥状态时，该膜的质子传导性降低，故需要对该膜进行加湿以使该膜不处于干燥状态。这时，当加湿带来的水与伴随电池反应产生的水一起滞留在堆或单元（セル）内时，可能会妨碍燃料气体或氧化气体的流动，使发出的电不稳定，并且因为希望尽可能地将上述膜的加湿所需的辅助动力最小化，以尽可能地提高燃料电池系统的发电效率，因此，尽可能将上述加湿抑制在最小限度。

[专利文献 1]特开 2004-018573 号公报

发明内容

然而，在上述的现有的固体高分子电解质型燃料电池中存在的问题是，在将氢和氧供给至单元（セル）内时、或者在进行上述的反应

时等，生成过氧化氢(H_2O_2)等副产物。这时，当在堆（スタック）或单元（セル）内混入铁离子(Fe^{2+})等杂质，而和该过氧化氢接触时，该铁离子等杂质形成催化剂，由过氧化氢生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等自由基，该羟基自由基与固体高分子电解质膜反应，使该固体高分子电解质膜分解劣化。

这样的问题因为在过于抑制固体高分子电解质膜的加湿时容易发生，因此，在上述的现有的固体高分子电解质型燃料电池中，需要进行细心的运转管理，以使其维持规定的加湿条件。

另外，在每天的运转起动停止时，发电开始前或发电停止中或负荷运转追随运转中，固体高分子电解质膜处于干燥状态时，该膜如上所述产生劣化，从而更有可能引起长期的耐久性降低。

鉴于以上问题，本发明的目的在于提供一种固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池，该组合体可以容易进行固体高分子电解质膜加湿所涉及的运转管理，同时，即使在进行每天的运转起动停止或负荷追随运转（负荷追随运转）时，也可以通过抑制固体高分子电解质膜的劣化而提高长期耐久性，降低更换等的维护频度。

用于解决上述的课题的第一发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体是在固体高分子电解质膜的一个面上设置燃料极膜、同时在另一个面上设置氧化极膜的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在上述单元（セル）内含有 Ce、Tl、Mn、Ag、Yb 中的至少一种金属的离子。

第二发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第一发明中，上述金属的离子包含在上述固体高分子电解质膜中。

第三发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第二发明中，上述固体高分子电解质膜是 $0.007 \sim 1.65 \text{ mmol/g}$ 的质子传导性取代基被上述金属的离子置换的固体高分子电解质膜。

第四发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第一发明中，上述金属的离子包含在上述燃料极膜及上述氧化极膜中的至少一个中。

第五发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第四发明中，上述燃料极膜和上述氧化极膜中的至少一个中含有产生该金属的离子的化合物，使上述金属的含量在 $0.1 \text{ nmol/cm}^2 \sim 500 \mu \text{ mol/cm}^2$ 的范围内。

第六发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第一发明中，使含有上述金属离子的金属离子含有膜（金属イオン含有膜）设置在上述固体高分子电解质膜和上述燃料极膜之间、及上述固体高分子电解质膜和上述氧化极膜之间中的至少一方。

第七发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，在第六发明中，上述金属离子含有膜含有产生该金属的离子的化合物，使上述金属的含量在 $0.1 \text{ nmol/cm}^2 \sim 500 \mu \text{ mol/cm}^2$ 的范围内。

另外，用于解决上述问题的第八发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，其特征在于，具有将第一至第七发明中的任何一个膜电极组合体多个层叠后的堆（スタック）。

根据本发明的固体高分子电解质膜电极组合体，即使对固体高分子电解质膜的加湿进行较强地抑制，也可以抑制铁离子(Fe)等杂质的混入所产生的羟基自由基，同时，可以抑制由产生的羟基自由基所导致的固体高分子电解质膜的劣化，因此可以提高其长期耐久性。

为此，利用本发明的固体高分子电解质膜电极组合体，可以降低固体高分子电解质膜的加湿量而提高燃料电池系统的发电效率和稳定运转性，同时，可以大幅度地扩大固体高分子电解质膜的加湿所涉及的运转条件的自由度，可以使该加湿所涉及的运转管理容易进行，同时，即使在进行每天的运转起动停止和负荷追随运转时，也可以提高其长期耐久性，使交换等维护频度降低，可以降低运转成本。

附图说明

图 1 是本发明的固体高分子电解质膜电极组合体的第一实施方式的构成示意图。

图 2 是本发明的固体高分子电解质型燃料电池的第一实施方式的堆的构成示意图。

图 3 是本发明的固体高分子电解质膜电极组合体的第二实施方式的构成示意图。

图 4 是本发明的固体高分子电解质膜电极组合体的第三实施方式的构成示意图。

图 5 是表示从试验样品 B1 和比较样品 B1 的燃料极膜一侧向氧化极膜一侧泄漏的氢随时间的变化量的图。

符号说明

10, 20, 30 单元

11, 21 固体高分子电解质膜

12, 22 燃料极膜

13, 23 氧化极膜

34 金属离子含有膜

100 堆

101 隔板

101a 燃料气体供给歧管（マニホールド）

101b 氧化气体供给歧管

- 101c 燃料气体排出歧管
- 101d 燃料气体排出歧管
- 101e 燃料气体流路
- 101f 氧化气体流路
- 101g 冷却水供给歧管
- 101h 冷却水排出歧管
- 102 垫片
- 103 集电板
- 104 法兰
- 105 紧固螺栓（締結ボルト）

具体实施方式

下面，参照附图说明本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池的实施方式，但本发明不限于此。

第一实施方式

参照图 1、2，说明本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池的第一实施方式。图 1 是固体高分子电解质膜电极组合体的构成示意图，图 2 是固体高分子电解质型燃料电池的堆（スタック）的构成示意图。

本发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，如图 1 所示，在固体高分子电解质膜 11 的一个面上设置燃料极膜 12、同时在另一个面上设置氧化极膜 13 的固体高分子电解质膜电极组合体(下面称作“单元（セル）”)10 中，在上述单元 10 内的上述固体高分子电解质膜 11 中含有 Ce、Tl、Mn、Ag、Yb 中的至少一种金属的离子。

上述固体高分子电解质膜 11 是具有质子(H⁺)传导性基团(例如磺酸基(SO₃⁻)等)的阳离子交换高分子（陽イオン交換体高分子）(例如

デュボン公司制的“ナフイオン(注册商标)等), 在该质子传导性基团的一部分上配位了上述的金属离子。

通过将上述阳离子交换高分子浸渍在含有上述金属的离子的溶液中, 可以容易地得到上述固体高分子电解质膜 11, 通过在含有规定浓度的上述金属离子的上述溶液中浸渍规定的时间, 可以容易地将在上述质子传导性基团上配位的上述金属离子调整为规定的量。

另外, 上述阳离子交换高分子例如有将以下高分子的一部分磺化, 做成离子交换体的那些, 所述的高分子有: 聚苯并噁唑(PBO)、聚苯并噻唑(PBT)、聚苯并咪唑(PBI)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、聚醚醚砜(PEES)、聚苯醚(PPO)、聚苯亚砜(PPSO)、聚苯硫醚(PPS)、聚苯硫醚亚砜(PPS/SO₂)、聚对苯(PPP)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚酰亚胺(PI)等。上述物质可以单独使用, 也可以使用其多种的共聚物或混合物。特别是当应用将 PPSO、PPS、PPS/SO₂ 的一部分磺化得到的阳离子交换高分子时, 从其特性及通用性等方面考虑是优选的, 更优选使用将 PPS 的一部分磺化得到的阳离子交换高分子。

上述燃料极膜 12 是通过用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt-Ru 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的燃料极膜。通过使负载有上述催化剂的碳粉末和上述粘合剂分散在溶剂(例如乙醇等)中, 使之浆化, 将该浆液在上述固体高分子电解质膜 11 的一个面上喷雾、或涂布等, 并使之干燥, 可以容易地在该固体高分子电解质膜 11 的一个面上设置该燃料极膜 12。

上述氧化极膜 13 是用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的氧化极膜。和上述燃料极 12 的情况相同, 通过使负载有上述催化剂的碳粉末和上述粘合剂分散在溶剂(例如乙醇等)中, 使之浆化, 将该浆液在上述固

体高分子电解质膜 11 的另一个面上喷雾、或涂布等，并使之干燥，可以容易地在该固体高分子电解质膜 11 的另一个面上设置该燃料极膜 13。

用具有气体扩散性和导电性的气体扩散层的交叉碳（カーボンクロス）或碳纸夹持上述构成的单元 10，进一步，如图 2 所示，通过具有导电性的隔板 101 及垫片 102 进行多个单元的层叠，并且将集电板 103 和法兰 104 设置在层叠方向两端侧，用紧固螺栓（締結ボルト）105 进行紧固（締結），由此构成堆 100，其中，具有导电性的隔板 101 及垫片 102 分别形成燃料气体供给歧管 101a，氧化气体供给歧管 101b，燃料气体排出歧管 101c，氧化气体排出歧管 101d，而且在一个面上形成燃料气体流路 101e，同时在另外一个面上形成氧化气体流路 101f。另外，图 2 中 101g 是在形成于隔板 101 内部的冷却水流通路中供给冷却水的冷却水供给歧管；101h 是排出在上述冷却水流通路中流过的冷却水的冷却水排出歧管。

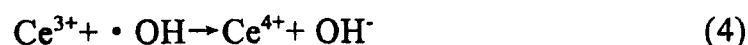
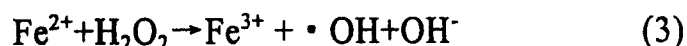
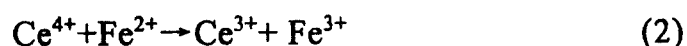
具有上述堆 100 的本实施方式的固体高分子电解质型燃料电池中，将含有氢气(H_2)的燃料气体从各隔板 101 的燃料气体供给歧管 101a 送给燃料气体流路 101e，通过上述气体扩散层分别供给至各单元 10 的燃料极膜 12，同时将含有氧气(O_2)的氧化气体从各隔板 101 的氧化气体供给歧管 101b 送至燃料气体流路 101f，通过上述气体扩散层分别供给至各单元 10 的氧化极膜 13，这时，在各单元 10 中，利用氢气和氧气发生的电化学反应，可以从上述集电板 103 取出电。

另外，供给反应的用过的燃料气体通过各隔板 101 的燃料气体排出歧管 101c，向堆 100 的外部排出；供给反应的用过的氧化气体，通过各隔板 101 的氧化气体排出歧管 101d，向堆 100 的外部排出。

这里，当向单元 10 内供给氢和氧时，在上述的反应时生成过氧化氢(H_2O_2)等副产物，并且，当在上述堆 100 或单元 10 内混入铁离子

(Fe²⁺)等杂质时, 该铁离子等杂质作为催化剂使得由过氧化氢生成羟基(·OH)等自由基, 尽管该羟基自由基和固体高分子电解质膜 11 发生反应, 从而加速该固体高分子电解质膜 11 的分解, 但是, 因为该固体高分子电解质膜 11 含有上述的金属离子, 故该固体高分子电解质膜 11 不分解, 其劣化被抑制。该原因还不确定, 根据以下机理加以推测。

在上述堆 100 或单元 10 内, 在生成过氧化氢的同时, 当混入杂质(例如铁离子)时, 推测固体高分子电解质膜 11 中的上述金属离子(例如 Ce 离子)与该杂质、过氧化氢发生如下的反应。



即, 推测铈离子一方面 Ce³⁺和过氧化氢反应生成 Ce⁴⁺, 并且将过氧化氢还原成水(上述(1)式), 在 Ce⁴⁺和 Fe²⁺反应生成 Ce³⁺, 并将 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺的同时(上述(2)式), 通过 Fe²⁺和过氧化氢的反应生成的羟基自由基(上述(3)式)和 Ce³⁺反应生成 Ce⁴⁺, 使羟基自由基形成化学上稳定的氢氧根离子(上述(4)式)。

也就是, 铈离子等上述金属的离子在将作为羟基自由基产生源的过氧化氢转变成水的同时, 使由过氧化氢产生羟基自由基的 Fe²⁺变成 Fe³⁺, 同时, 使生成的羟基自由基变成氢氧根离子。

坦白地说, 认为上述金属的离子具有以下性能: (1)中止混入堆内的铁离子(Fe²⁺)等杂质的催化作用; (2)在羟基自由基生成之前将过氧化氢变回成水; (3)在和固体高分子电解质膜 11 反应之前, 将羟基自由基变成氢氧根离子。

因此, 考虑即使在堆 100 或单元 10 内混入铁离子(Fe²⁺)等杂质,

是否也能在抑制羟基自由基产生的同时，也能抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 11 的劣化。

因而，根据本实施方式的单元 10，即使较强地抑制固体高分子电解质膜 11 的加湿，也可以抑制铁离子(Fe^{2+})等杂质的混入所导致的羟基产生，同时可以抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 11 的劣化，因而可以提高其长期耐久性。

因此，根据本实施方式的固体高分子电解质型燃料电池，可以通过降低固体高分子电解质膜 11 的加湿量使燃料电池系统的发电效率和稳定运转性提高，同时可以大幅度地增加固体高分子电解质膜 11 的加湿所涉及的运转条件的自由度，可以容易地进行该加湿所涉及的运转管理；同时，即使在进行每天的运转起动停止或负荷追随运转时，也可以提高其长期耐久性，降低更换等的维护频度，降低运转成本。

另外上述固体高分子膜 11 中，优选使其质子传导性取代基的 $0.007\sim 1.65\text{mmol/g}$ 用上述金属的离子置换(更优选 $0.03\sim 0.82\text{mmol/g}$ ，进一步优选 $0.06\sim 0.5\text{mmol/g}$)。之所以如此是因为上述置换量小于 0.007mmol/g 时，上述金属离子带来的上述功能表现不明显，上述置换量超过 1.65mmol/g 时，难以得到足够的发电性能。

第二实施方式

参照图 3，说明本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池的第二实施方式。图 3 是固体高分子电解质膜电极组合体的构成示意图。另外，和上述第一实施方式相同的部分使用上述第一实施方式的说明中使用的相同符号，省略和上述的第一实施方式中说明的事项相同的说明。

本发明涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，如图 3 所示，在固体高分子电解质膜 21 的一个面上设置燃料极膜 22、同时在另一个

面上设置氧化极膜 23 的固体高分子电解质膜电极组合体(单元,セル)20 中,在上述单元 20 内的上述燃料极膜 22 和上述氧化极膜 23 中含有 Ce、Ti、Mn、Ag、Yb 中的至少一种金属的离子。

上述固体高分子电解质膜 21 是具有质子(H^+)传导性基团(例如磺酸基(SO_3^-)等)的阳离子交换高分子(例如デュボン公司制的“ナフイオン”(注册商标)等)。

上述燃料极膜 22 是用由阳离子交换高分子等高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt-Ru 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的燃料极膜,在该粘合剂的质子传导性基团的一部分上配位有上述金属的离子。

通过使负载有上述催化剂的碳粉末和上述粘合剂和产生上述金属离子的化合物(例如上述金属的氧化物或氢氧化物或卤化物(氯化物、氟化物等)或无机酸盐类化合物(硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐等)或有机酸盐类化合物(乙酸盐、草酸盐)等)分散在溶剂(例如乙醇等)中,使之浆化,将该浆液在上述固体高分子电解质膜 21 的一个面上喷雾或涂布等,并使之干燥,可以在该固体高分子电解质膜 11 的一个面上设置上述燃料极膜 22。

上述燃料极膜 23 用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的燃料极膜,在该粘合剂的质子传导性基团的一部分上配位有上述金属的离子。

和上述燃料极膜 22 的情况相同,通过使负载有上述催化剂的碳粉末和上述粘合剂和产生上述金属的离子的化合物(例如上述金属的氧化物或氢氧化物或卤化物(氯化物、氟化物等)、或无机酸盐类化合物(硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐等)、或有机酸盐类化合物(乙酸盐、草酸盐)等),分散在溶剂(例如乙醇等)中,使之浆化,将该浆液在上述固体高分子电解质膜 21 的另外一个面上喷雾或涂布等,并使之干燥,

可以在该固体高分子电解质膜 21 的另一个面上设置上述燃料极膜 23。

也就是，上述的第一实施方式是具有含有上述金属离子的固体高分子电解质膜 11 的单元 10，但本实施方式是具有含有上述金属离子的燃料极膜 22 和氧化极膜 23 的单元 20。

具有通过使用如上构成的单元 20 与上述的第一实施方式情况同样地构成的堆（スタック）的本实施方式的固体高分子电解质型燃料电池，通过与上述第一实施方式同样地进行运转，可以得到电力。

这里，当向单元 20 内供给氢和氧时，在上述的反应时等生成过氧化氢(H_2O_2)等副产物，同时，即使当在上述堆和单元 20 内混入铁离子(Fe^{2+})等杂质时，因为该燃料极膜 22 和氧化极膜 23 含有上述金属的离子，故该固体高分子电解质膜 21 和上述第一实施方式的情况同样地也不分解，其劣化被抑制。

其原因和上述第一实施方式的情况同样也还不确定，但认为是单元 20 的燃料极膜 22 和氧化极膜 23 中的上述金属离子(例如 Ce 离子)、和杂质(例如铁离子)、和过氧化氢与上述第一实施方式同样地发生反应，也就是，燃料极膜 22 和氧化极膜 23 中的铈离子等上述金属的离子使成为羟基自由基产生源的过氧化氢变化成水，同时，使过氧化氢产生羟基自由基的 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} ，与此同时，使生成的羟基自由基变成氢氧根离子。

为此，考虑和上述第一实施方式的情况相同，即使在堆和单元 20 内混入铁离子(Fe^{2+})等杂质，也可以在抑制羟基自由基产生的同时，抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 21 的劣化。

因而，根据本实施方式的单元 20，和上述第一实施方式情况相同，即使较强地抑制固体高分子电解质膜 21 的加湿，也可以抑制铁

离子(Fe^{2+})等杂质的混入所导致的羟基产生,同时可以抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 21 的劣化,因而可以提高其长期耐久性。

因此,根据本实施方式的固体高分子电解质型燃料电池,和上述第一实施方式情况相同,由于固体高分子电解质膜 21 的加湿量降低因此可以提高燃料电池系统的发电效率和稳定运转性,同时可以大幅度地增加固体高分子电解质膜 21 的加湿所涉及的运转条件的自由度,可以容易地进行该加湿所涉及的运转管理,同时,即使在进行每天的起动停止或负荷追随运转时,也可以提高其长期耐久性,降低更换等的维护频度,降低运转成本。

另外,上述燃料极膜 22 和上述氧化极膜 23 优选含有生成该金属的离子的化合物,使上述金属的含量在 $0.1\text{nmol}/\text{cm}^2 \sim 500\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 的范围内(特别地,更优选 $0.1 \sim 100\mu\text{mol}/\text{cm}^2$,进一步优选 $0.3 \sim 5\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)。之所以如此,是因为上述含量小于 $0.1\text{nmol}/\text{cm}^2$ 时,上述金属离子带来的上述功能不能充分表现,当上述含量超过 $500\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 时,难以得到足够的发电性能。

另外,在本实施方式中,对上述燃料极膜 22 和上述氧化极膜 23 两者都含有上述金属离子的情况进行了说明,但根据各种条件,只要燃料极膜和氧化极膜的至少一个的全体或一部分含有上述金属的离子就可以。

第三实施方式

参照图 4,说明本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池的第三实施方式。图 4 是固体高分子电解质膜电极组合体的构成示意图。另外,和上述第一、第二实施方式相同的部分使用上述第一、第二实施方式的说明中使用的相同符号,省略和上述的第一、第二实施方式中说明的事项相同的说

明。

本实施方式涉及的固体高分子电解质膜电极组合体，如图 4 所示，在固体高分子电解质膜电极组合体 21 的一个面上设置燃料极膜 12、同时在另一个面上设置氧化极膜 13 的固体高分子电解质膜电极组合体(单元)30 中，分别在上述固体高分子膜 21 和上述燃料极膜 12 之间、以及上述固体高分子膜 21 和上述氧化极膜 13 之间，设置了含有 Ce、Tl、Mn、Ag、Yb 中的至少一种金属的离子的金属离子含有膜 34。

上述固体高分子电解质膜 21 和上述第二实施方式的说明一样，是具有质子(H^+)传导性基团(例如磺酸基(SO_3^-)等)的阳离子交换高分子(例如デュボン公司制的“ナフイオン(注册商标)等)。

上述燃料极膜 12 和上述第一实施方式的说明一样，是用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt-Ru 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的燃料极膜。

上述氧化极膜 13 和上述第一实施方式的说明一样，是用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将负载了 Pt 系催化剂的碳粉末粘合成膜状的氧化极膜。

上述金属离子含有膜 34 是用由阳离子交换高分子等的高分子电解质构成的粘合剂将产生上述金属的离子的化合物(例如，上述金属的氧化物或氢氧化物或卤化物(氯化物、氟化物等)或无机酸盐类化合物(硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐等)或有机酸盐类化合物(乙酸盐、草酸盐等)等)粘合成膜状的膜。

使上述粘合剂和上述化合物分散在溶剂(例如乙醇等)中，使之浆化，在上述固体高分子电解质膜 21 上形成上述燃料极膜 12 和上述氧

化极膜 13 之前，使该浆液在该固体高分子电解质膜 21 的一个面及另一个面上喷雾或涂布等，并使之干燥，由此，可以分别在该固体高分子电解质膜 21 的两个面上设置这样的金属离子含有膜 34。

也就是，在上述的第一实施方式中，把固体高分子电解质膜 11 制作成含有上述金属离子的单元 10，在上述的第二实施方式中，把上述电极膜 22、23 制作成含有上述金属离子的单元 20，而在本实施方式中，制作的是在固体高分子电解质膜 21 和上述电极膜 12、13 之间新设置了含有上述金属离子的金属离子含有膜 34 的单元 30。

本实施方式的固体高分子电解质型燃料电池具有堆，其中，该堆是使用如上构成的单元 30，与上述的第一、第二实施方式情况同样地构成的堆。通过和上述的第一、第二实施方式相同地进行运转，可以得到电力。

这里，当向单元 30 内供给氢和氧时，在上述的反应等时生成过氧化氢(H_2O_2)等副产物，同时，即使当在上述堆和单元 30 内混入铁离子(Fe^{2+})等杂质时，因为上述金属离子含有膜 34 设置在固体高分子电解质膜 21 和上述电极膜 12、13 之间，故该固体高分子电解质膜 21 和上述第一、第二实施方式的情况同样地不分解，其劣化被抑制。

其原因和上述第一、第二实施方式的情况一样，也还不确定，但认为是单元 30 的金属离子含有膜 34 中的上述金属离子(例如 Ce 离子)、和杂质(例如铁离子)、和过氧化氢与上述第一、第二实施方式的情况同样地发生反应，也就是，金属离子含有膜 34 中的铈离子等上述金属的离子使形成羟基自由基产生源的过氧化氢变化成水，同时使过氧化氢产生羟基自由基的 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} ，与此同时，使生成的羟基自由基变成氢氧根离子。

为此，和上述第一、第二实施方式的情况相同，即使在上述堆和

单元 30 内混入铁离子(Fe^{2+})等杂质,也可以在抑制羟基自由基产生的同时,抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 21 的劣化。

因而,根据本实施方式的单元 30,和上述第一、第二实施方式情况相同,即使较强地抑制固体高分子电解质膜 21 的加湿,也可以抑制铁离子(Fe^{2+})等杂质的混入所导致的羟基产生,同时可以抑制所产生的羟基自由基引起固体高分子电解质膜 21 的劣化,因而可以提高其长期耐久性。

因此,根据本发明的固体高分子电解质型燃料电池,和上述第一、第二实施方式情况相同,由于固体高分子电解质膜 21 的加湿量降低因此可以提高燃料电池系统的发电效率和稳定运转性,同时可以大幅度地增加固体高分子电解质膜 21 的加湿所涉及的运转条件的自由度,可以容易地进行该加湿所涉及的运转管理。并且,即使在进行每天的起动停止或负荷追随运转时,也可以提高其长期耐久性,降低更换等的维护频度,降低运转成本。

另外,上述金属离子含有膜 34 优选含有生成该金属的离子的化合物,使上述金属的含量在 $0.1\text{nmol}/\text{cm}^2 \sim 500\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 的范围内(特别地,更优选 $0.1 \sim 100\mu\text{mol}/\text{cm}^2$,进一步优选 $0.3 \sim 5\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)。之所以如此,是因为当上述含量小于 $0.1\text{nmol}/\text{cm}^2$ 时,上述金属离子带来的上述功能不能充分表现,当上述含量超过 $500\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 时,难以得到足够的发电性能。

另外,本实施方式中,对上述固体高分子电解质膜 21 和上述燃料极膜 12 之间、以及上述固体高分子膜 21 和上述氧化极膜 13 之间分别设置了上述金属离子含有膜 34 的情况进行了说明,但是根据各种条件,只要上述固体高分子电解质膜 21 和上述燃料极膜 12 之间、以及上述固体高分子电解质膜 21 和上述氧化极膜 13 之间的任何一个的全体或其一部分上设置上述金属离子含有膜 34 就可以。

其它的实施方式

另外，作为其它的实施方式，也可以根据需要将上述的第一～第三的实施方式的特征适当组合。

另外，在上述的第一～第三的实施方式中，对在固体高分子电解质型燃料电池中使用将多个单元 10，20，30 层叠得到的堆的情况进行了说明，但作为其它的实施方式，例如，在将多个单元 10，20，30 层叠构成的堆中供给原料水，利用该单元使该原料水进行电解，由此产生含有臭氧的氧和氢的臭氧发生装置中也可以应用。

实施例

以下，说明用于证实本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池的效果的验证试验。

试验 A

首先，将表 1 中上述的产生上述金属离子的化合物和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以 2:1 的摩尔比混合，制成含有的所有金属离子的浓度为 1mol/升的水溶液，在该溶液中浸渍预先称重的固体高分子电解质膜(デュボン公司制的“ナフイオン 112(商品名)”)，并将质子传导性基团(磺酸基)的氢离子位置换成上述金属的离子(包括铁离子)，由此制成试验样品 A1～A5。

然后将上述试验样品 A1～A5 浸渍在 30%过氧化氢水溶液中，将其强制劣化 (70℃×10 小时)后，从该水溶液中取出该试验样品 1～5，将该试验样品 A1～A5 浸渍在稀盐酸水溶液中，再将置换上述质子传导性基团(磺酸基)的上述金属离子(包括铁离子)置换成氢，水洗，干燥，然后称量该试验样品 A1～A5 的重量，并通过计算相对于预先测定的最初的固体高分子电解质膜的重量减少比例，求得试样样品 A1～A5 的劣化情况。

也就是,在进行劣化时,利用的是如下的现象,即,构成固体高分子电解质膜的高分子断裂生成的低分子部分从主体部分脱离而分散在水溶液中,由此使从水溶液中取出的主体部分的重量降低。

另外,为了进行比较,对于不使用上述金属离子、只使用铁离子置换固体高分子电解质膜的质子传导性基团(磺酸基)的氢离子位得到的比较样品 A1 也进行了试验。其结果示于下述表 1 中。

表 1

	试验样品 A1	试验样品 A2	试验样品 A3	试验样品 A4	试验样品 A5	比较样品 A1
化合物	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TlNO_3	$\text{MnCl}(\text{II}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AgCl	YbCl_3	无
金属种类	Ce	Tl	Mn	Ag	Yb	无
置换的离子量 (mmol/g)	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	—
重量减少率(%)	0.53	5.14	1.21	0.44	4.04	6.07

由表 1 可知,试验样品 A1~A5 与比较样品 A1 相比,重量减少率小。其中,试验样品 A1(Ce)、试验样品 A3(Mn)、试验样品 A4(Ag)的重量减少率非常小,特别是试验样品 A1(Ce)和试验样品 A4(Ag)其重量减少率显著小。

试验 B

将 $\text{CeCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉末和阳离子交换高分子液 (デュボン公司制的ナフイオン (商品名)5%液)混合在溶剂(乙醇)中,使干燥时的固体成分的体积比为 1:1,并将该混合溶液涂布在作为固体高分子电解质膜的全氟磺酸树脂膜(デュボン公司制的“ナフイオン 112 (商品名)”)的一个面上,使干燥时的碳酸铈层的厚度为 $15\mu\text{m}$,由此在固体高分子电解质膜的一个面上形成了金属离子含有膜(铈含量:约 $3\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)。

另外，在氮气气氛下，将负载了(45 重量%)铂系催化剂粒子(平均粒径 3nm)的碳黑和全氟磺酸树脂溶液(デュボン公司制的“SE-5112 (商品名)”)混合，使干燥时的重量比为 1:1，之后添加乙醇。然后利用超声波清洗装置在冰冷条件下(0℃)使之分散，制成氧化极膜用浆液。

另外，在氮气气氛下，将负载了(54 重量%)铂钌系催化剂粒子(平均粒径 3nm)的碳黑和全氟磺酸树脂溶液(デュボン公司制的“SE-5112 (商品名)”)混合，使干燥时的重量比为 1.0:0.8，之后添加乙醇。然后利用超声波清洗装置在冰冷条件下(0℃)使之分散，制成燃料极膜用浆液。

然后，将形成了上述金属离子含有膜的上述固体高分子电解质膜保持在规定的温度(60℃)，在该固体高分子电解质膜的该金属离子含有膜的面上涂布上述氧化极膜用浆液，形成氧化极膜，在该固体高分子电解质膜的另一个面上涂布上述燃料极膜用浆液，形成燃料极膜，使其干燥，由此制成单元(试验样品 B1)。另外涂布上述浆液，达到 0.5mg/cm²Pt。

然后，使用在上面设置有由聚四氟乙烯等的拒水剂进行了拒水处理的碳纸的不锈钢制隔板夹持上述单元(试验样品 B1)，将 75%氢气(25%氮气)供给至燃料极膜一侧，将空气供给至氧化极膜一侧，由此进行发电。另外，上述各气体利用温度调节装置及加湿器调整了湿度。这时，各气体供给时的相对湿度为 13%，单元的温度为 85℃。

然后，每隔规定的时间在氧化极膜一侧供给氮气代替空气，随时测定从单元的氧化极膜一侧排出的氮气中的氢气浓度，评价耐久性(因为当固体高分子电解质膜劣化破损时，燃料极膜一侧的氢气向氧化极膜一侧的泄漏量增加)。

另外，为了进行比较，也制作了省略上述试验样品 B1 中的金属离子含有膜的单元(比较样品 B1)，和试验样品 B1 同样地评价其耐久性。结果示于图 5。另外，图 5 横轴用从上述比较样品 B1 的氧化极膜一侧排出的排气中的氢量为 3%时的时间为 1 时的相对时间表示。

由图 5 可知，试验样品 B1 与比较样品 B1 相比，可以长期抑制气体泄漏。因此，可以证明在本发明的固体高分子电解质型燃料电池中，可以大幅度抑制固体高分子电解质膜的劣化产生的破损，大幅度提高其耐久性。

工业上应用的可能性

本发明的固体高分子电解质膜电极组合体及使用该组合体的固体高分子电解质型燃料电池可以非常有效地应用在各种产业中。

图1

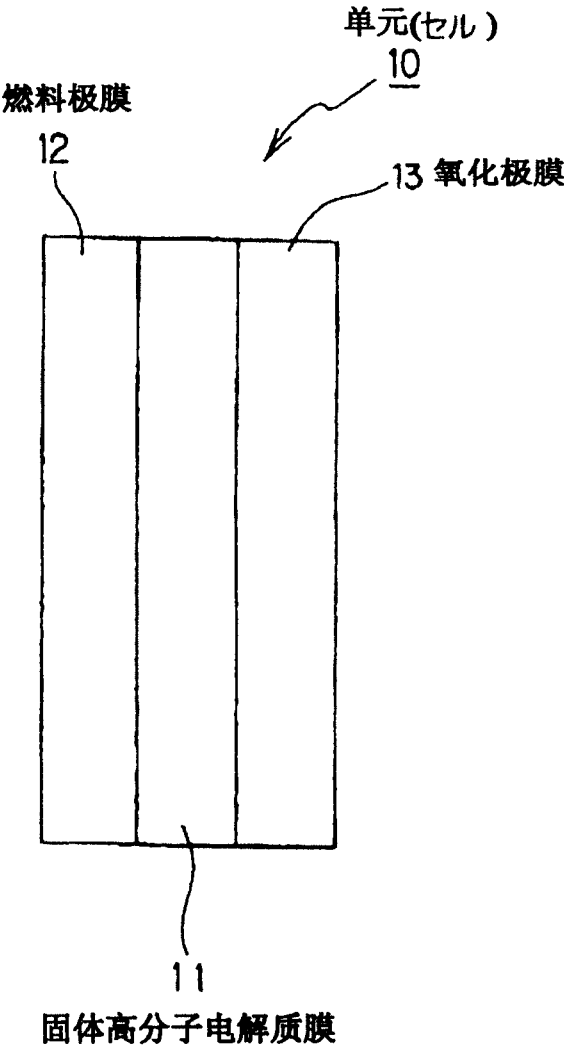


图2

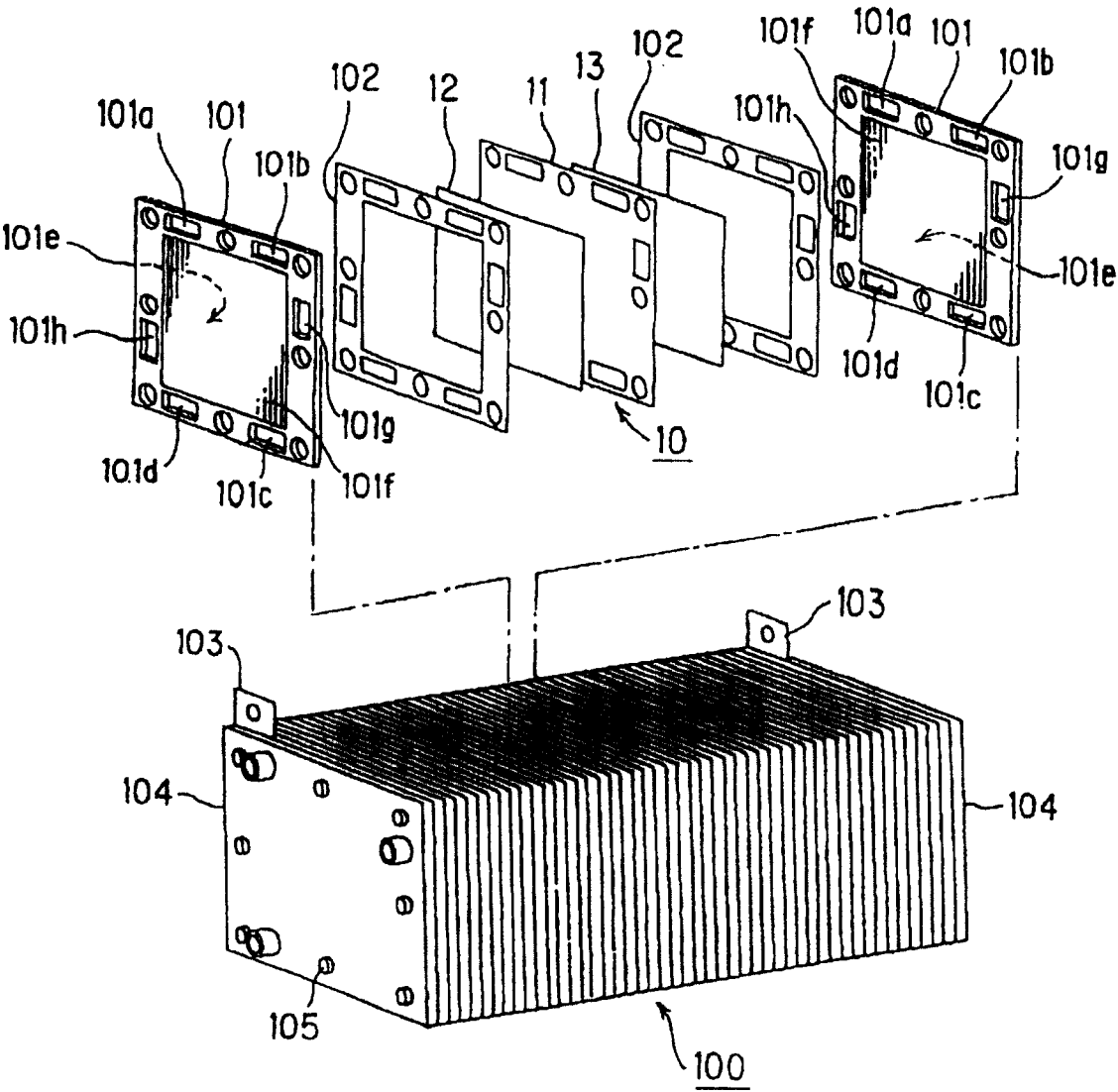
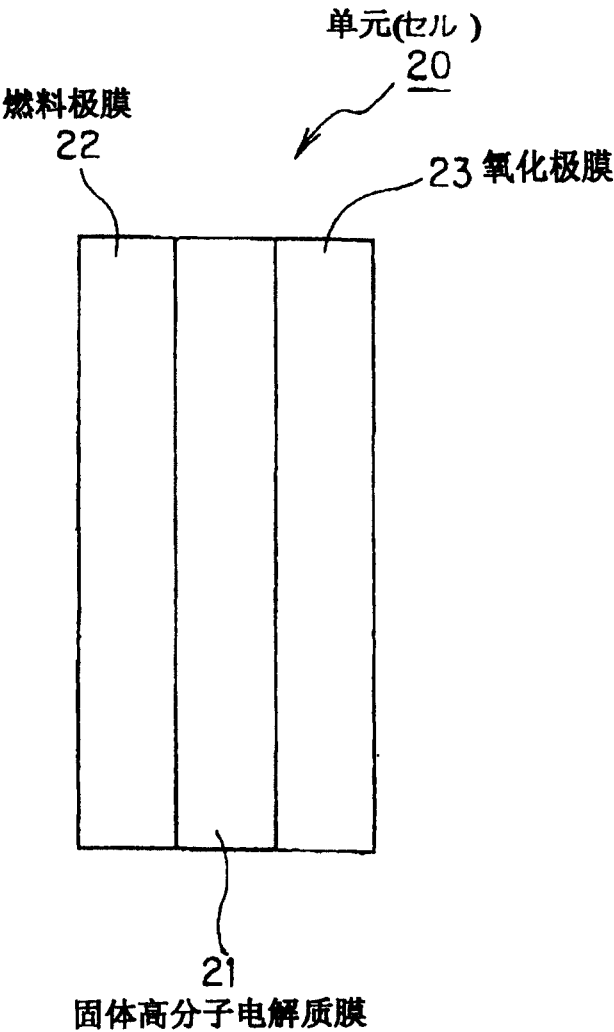


图3



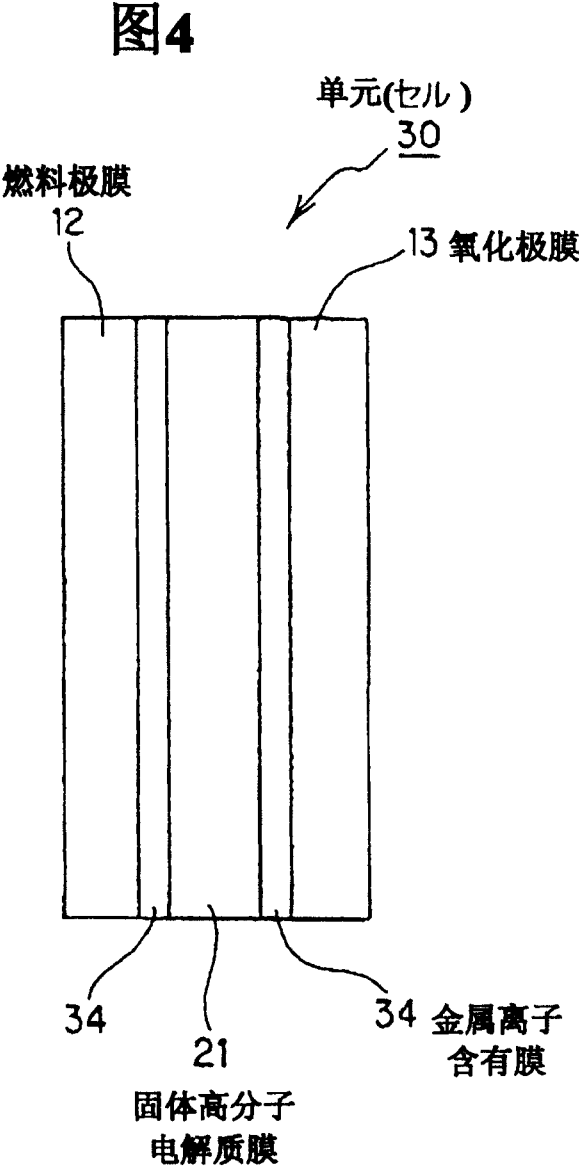


图5

