

(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2005-149796

(P2005-149796A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

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

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-382582 (P2003-382582)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成15年11月12日 (2003.11.12)	(74) 代理人	100069017 弁理士 渡辺 徳廣
		(72) 発明者	小林 本和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	山田 雅之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	張 祖依 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質膜および固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質膜と触媒の接触効率を向上させ、触媒上で発生する水素イオンと電子の分離を効率よく行い、高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の面の平均面粗さ R_a' が 30 nm 以上 500 nm 以下で、かつ表面積比 S_r (但し、 $S_r = S/S_0$ であり、 S_0 は測定面が理想的な平面であるときの表面積、 S は実際の測定面の表面積を示す。) が 1.2 以上である固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方の面の平均面粗さ R_a' が 30 nm 以上 500 nm 以下で、かつ表面積比 S_r (但し、 $S_r = S/S_0$ であり、 S_0 は測定面が理想的な平面であるときの表面積、 S は実際の測定面の表面積を示す。) が 1.2 以上であることを特徴とする固体高分子電解質膜。

【請求項 2】

請求項 1 記載の固体高分子電解質膜を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、固体高分子電解質膜およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関し、特に燃料として水素、改質水素、メタノール、ジメチルエーテルなどを用い、空気や酸素を酸化剤として用いる固体高分子型燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、図 5 に示すように、燃料極（アノード）11 と空気極（カソード）12 とが固体高分子型電解質膜 13 を挟持する層構造を有する。この燃料極と空気極は、白金などの貴金属や有機金属錯体が導電性炭素に担持された触媒と電解質、バインダーとの混合体よりなる。燃料極に供給された燃料は、電極中の細孔を通過して触媒に達し、触媒により電子を放出して水素イオンとなる。水素イオンは両電極間にある電解質膜を通過して空気極に達し、空気極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して水が生成される。燃料より放出された電子は、電極中の触媒や触媒が担持されている導電性炭素を通過して外部回路へ導き出され、外部回路より空気極へ流れ込む。この結果、外部回路では燃料極から空気極へ向かって電子が流れ電力が取り出される。

20

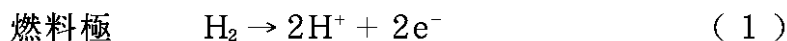
【0003】

つまり燃料として例えば水素を用いると燃料極では以下の (1) 式の反応が起こる。また空気極では以下の (2) 式反応が起こる。

【0004】

【化 1】

30



【0005】

触媒の担持体である導電性炭素は、上記反応の電子の伝導体であり、高分子電解質は水素イオンの伝導体となる。故に電極と高分子電解質の界面では、導電性炭素と高分子電解質がそれぞれネットワーク状に形成され、電子と水素イオンのそれぞれの伝導がスムーズに行われる必要がある。

40

【0006】

電解質膜としては、一般に、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸膜が代表的である。

パーフルオロスルホン酸膜は、電解質基としてスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとテトラフルオロエチレンとの共重合体であり、固体高分子型燃料電池用の電解質膜として広く使用されている。

【0007】

50

また電極は、一般に、白金などの触媒を担持させたカーボン粒子とパーフルオロスルホン酸ポリマーの溶液との混合物をカーボンペーパーあるいはカーボンのクロスに塗布し、その塗布した面を電解質膜に圧着したものである。

【0008】

従来、燃料電池の特性を向上するために、カーボン粒子の細孔を規定し白金などを担持させる方法には種々の改良が行われてきた。

例えば、触媒とした貴金属粒子を高分散の状態で炭素微粉末に担持するために担体である炭素微粉末三次元構造を破壊し、貴金属粒子の吸着サイトを増加させる方法が開示されている。（特許文献1参照）。

【0009】

また、直径8nm以下の細孔の占める容積が $500\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である炭素微粉末の使用が開示されている。（特許文献2参照）

【特許文献1】特開昭63-319050号公報

【特許文献2】特開平9-167622号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

高分子電解質は、水素イオンの伝導体であるため上記の反応式（1）に従って発生した水素イオンを燃料極側から空気極側へ伝導する。また同時に発生した電子は、触媒上または触媒が担持されている導電性炭素のスタックを通して集電体に集まり外部回路へと流れていく。つまり触媒は、高分子電解質と導電性炭素の両方に接触している必要があり、どちらか一方にしか接触していない触媒はその反応に寄与しないことになる。

【0011】

上記した特許文献1および2に開示されている従来の方法では、触媒とした貴金属粒子と導電性炭素の接触率は向上するが、電解質に接触できない触媒も多数存在するため高価な貴金属触媒を有効に利用することができない。つまり反応に寄与しない触媒が存在してしまうことになる。

【0012】

本発明は上記従来の課題を解決するもので、高分子電解質膜と触媒の接触効率を向上させ、触媒上で発生する水素イオンと電子の分離を効率よく行い、高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0013】

また、本発明は、上記の高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池に用いる固体高分子電解質膜を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

即ち、本発明は、少なくとも一方の面の平均面粗さ Ra' が30nm以上500nm以下で、かつ表面積比 S_r （但し、 $S_r = S/S_0$ であり、 S_0 は測定面が理想的な平面であるときの表面積、 S は実際の測定面の表面積を示す。）が1.2以上であることを特徴とする固体高分子電解質膜である。

【0015】

また、本発明は、上記の固体高分子電解質膜を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高分子電解質膜の平均面粗さ Ra' と表面積比 S_r を特定することにより、高分子電解質膜と触媒の接触効率を向上させ、触媒上で発生する水素イオンと電子の分離を効率よく行い、高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【0017】

10

20

30

40

50

また、本発明は、上記の高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池に用いる固体高分子電解質膜を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。

本発明の固体高分子電解質膜（以降、高分子電解質膜と略記する）は、少なくとも一方の面の平均面粗さ Ra' が 30 nm 以上 500 nm 以下で、かつ表面積比 S_r が 1.2 以上であることを特徴とする。

【0019】

図1は、本発明の固体高分子型燃料電池を示す部分概略図である。

10

図1において、本発明の固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜1の両面に電極触媒層2a、2bが設けられ、その外側に拡散層3a、3bが設けられ、さらにその外側に集電体を兼ねた電極（燃料極）4a、電極（空気極）4bが設けられている。

【0020】

高分子電解質膜1は、Du Pont社製のナフィオン膜に代表されるパーフルオロスルホン酸高分子膜、ヘキスト社製の炭化水素系膜などが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではなく、水素イオン導電性を有する官能基例えばスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基をもつ高分子膜を広く用いることができる。

【0021】

またゾルゲル法で作成した無機電解質と高分子膜のハイブリッド電解質膜なども用いることができる。

20

本発明の高分子電解質膜は、少なくとも一方の面の平均面粗さ Ra' が 30 nm 以上 500 nm 以下で、かつ表面積比 S_r が 1.2 以上となる凹凸を設けてなることを特徴とする。

【0022】

この凹凸に後述する電極触媒を封入、固着することにより反応に寄与する触媒が格段に増加し反応効率が向上する。

電解質膜の表面に平均面粗さ Ra' が 30 nm 以上 500 nm 以下、かつ表面積比 S_r が 1.2 以上とする方法はいくつかある。例えば電解質膜表面をサンドブラストなどにより機械的に研磨する方法、プラズマ照射などにより粗す方法、金属表面に凹凸のある型をあらかじめ陽極酸化などで作成しておき、そこに電解質膜を形成することのできる原材料液をコーティングし乾燥または重合することにより硬化させ凹凸を転写する方法、凹凸のある型に電解質膜を加熱下に押圧することにより型材の凹凸形状を転写する方法などがある。これらの方法を特に限定することなくまた組み合わせて用いてもよい。

30

【0023】

このようにして作成した電解質膜の平均面粗さ Ra' は、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さ Ra を、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現し、次式(1)で与えられる。

【0024】

【数1】

40

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y - Z_0)| dx dy$$

(1)

【0025】

Ra' : 平均面粗さ値 (nm)。

50

S_0 : 測定面が理想的にフラットであるとした時の面積 (nm^2)、 $|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$ 。

$F(X, Y)$: 測定点 (X, Y) における高さ (nm)、 X は X 座標、 Y は Y 座標。

$X_L \sim X_R$: 測定面の X 座標の範囲。

$Y_B \sim Y_T$: 測定面の Y 座標の範囲。

Z_0 : 測定面内の平均の高さ (nm)。

【0026】

平均面粗さ R_a' の測定方法は、走査プローブ顕微鏡 (SPM) で測定する。

本発明の高分子電解質膜の平均面粗さ R_a' は 30 nm 以上 500 nm 以下、好ましくは 40 nm 以上 450 nm 以下が望ましい。 R_a' が 30 nm 未満では、その凹部が小さすぎて入ることのできない電極触媒が出てきてしまうため好ましくない。また R_a' が 500 nm を越えると電極触媒と電解質膜の接触面積向上のためへの寄与が少なく好ましくない。

【0027】

また、本発明の高分子電解質膜の表面積比 S_r は、 $S_r = S / S_0$ 。 [S_0 : 測定面が理想的に平面 (フラット) であるときの表面積。 S : 実際の測定面の表面積。] で求められる。

【0028】

表面積の測定方法は、走査プローブ顕微鏡 (SPM) で測定する。

SPM により観察される表面形状像は、 x 、 y 平面上での高さデータを表現したものである。表面形状像において x 、 y 平面上の高さデータ (z 座標) ポイントに対して、隣り合う 3 点で決まる 3 角形で表面を近似し、その総和で像観察の表面積 S とする。

【0029】

表面積比 S_r (但し、 $S_r = S / S_0$) は、この値が大きいほど、表面は起伏に富んでおり、表面が完全に平滑な場合は S_r は 1 となる。

本発明の高分子電解質膜の表面積比 S_r は 1.2 以上、好ましくは 1.3 以上が望ましい。表面積比 S_r が 1.2 未満では電極触媒と電解質膜の接触面積向上のためへの寄与が少なく好ましくない。

【0030】

燃料極側の電極触媒層 2a は、少なくとも白金触媒が担持された導電性炭素に水素イオン解離が可能な有機基を有している電極触媒よりなる。

本発明において用いられる白金触媒は、導電性炭素の表面に担持されていることが好ましい。担持された触媒の平均粒子径は細かいことが好ましく、具体的には、平均粒子径は 0.5 nm ~ 20 nm 、さらには 1 nm ~ 10 nm の範囲が好ましい。 0.5 nm 未満の場合には、触媒粒子単体で活性が高すぎ、取り扱いが困難となる。また 20 nm を越えると、触媒の表面積が減少して反応部位が減少するために、活性が低下するおそれがある。

【0031】

白金触媒の代わりに、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、およびオスミウムなどの白金族金属を用いたり、白金とそれら金属の合金を用いても構わない。特に燃料としてメタノールを用いる場合は、白金とルテニウムの合金を用いることが好ましい。

【0032】

本発明に用いることのできる導電性炭素は、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、カーボンナノチューブなどから選ぶことができる。

また、導電性炭素の平均粒子径が 5 nm ~ 1000 nm の範囲であることが好ましく、更には 10 nm ~ 100 nm の範囲であることが好ましい。ただし実使用時にはある程度凝集がおこるため、粒子径分布としては 20 nm から 1000 nm あるいはそれ以上と幅広くなる。また前述した触媒を担持させるため、比表面積比はある程度大きい方が良く、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 更には、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。

【0033】

導電性炭素表面への触媒の担持方法は、公知の方法を広く用いることができる。例えば白金および他の金属の溶液に導電性炭素を含浸した後これら貴金属イオンを還元し導電性炭素表面に担持させる方法などが知られており、特開平2-111440号公報、特開2000-003712号公報などに開示されている。また担持させたい貴金属をターゲットとし導電性炭素にスパッタなどの真空成膜方法により担持させても構わない。

【0034】

このようにして作製した電極触媒は、単独でまたはバインダー、高分子電解質、撥水剤、導電性炭素、溶剤などと混合し高分子電解質膜と後述する拡散層に密着される。

拡散層3a、3bは、燃料である水素、改質水素、メタノール、ジメチルエーテルおよび酸化剤である空気や酸素を効率よく、均一に電極触媒層に導入できかつ電極に接触し電子の受け渡しを行えるものである。一般的には、導電性の多孔質膜が好ましく、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンとポリテトラフルオロエチレンとの複合シートなどを用いる。 10

【0035】

この拡散層の表面および内部をフッ素系塗料でコーティングし撥水化処理をして用いても構わない。

電極4a、4bは各拡散層に燃料、酸化剤を効率よく供給できかつ拡散層と電子の授受が行えるものであれば従来から用いられているものを特に限定することなく用いることができる。

【0036】

本発明における燃料電池は、高分子電解質、電極触媒層、拡散層、電極を図1のように積層して作成するが、その形状は任意であり作製方法についても特に限定はなく従来の方法を用いることができる。 20

【実施例1】

【0037】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

高分子電解質膜の製造例を示す。

電解質膜としてナフィオン112（パーフルオロスルホン酸膜 デュポン社製）を用いた。この電解質膜を酸素分圧10Paの真空容器内で0.3W/cm²、8分のプラズマ処理を両面行って高分子電解質膜を得た。 30

【実施例2】

【0038】

20℃の10%硫酸水溶液中で、アルミニウム板を1A/dm²の電流密度で1時間陽極酸化処理を行った。次に50℃の5%リン酸水溶液中に前記アルミニウム板を浸漬し、12分間溶解処理を施した。針状の多数の微細な突出部を有する表層が形成されこれを型とした。

【0039】

さらに、電解質膜としてナフィオン112（パーフルオロスルホン酸膜 デュポン社製）を前記型2枚に挟み、100℃5MPaで10分間圧着し、ナフィオン膜の両面に微細な凹凸を設けた高分子電解質膜を得た。 40

【実施例3】

【0040】

実施例2で用いた型を2枚用意し、それぞれの表面に5%ナフィオン117溶液（和光純薬工業（株）製）を乾燥膜厚60μmになるようコーティングし、80℃の乾燥機に30分入れて乾燥した。乾燥したナフィオンの表面同士を張り合わせ、100℃、1MPaで5分間圧着した後型をはずした。このようにしてナフィオン膜の両面に微細な凹凸を設けた高分子電解質膜を得た。

【実施例4】

【0041】

高分子電解質膜のモノマー溶液として、p-スチレンスルホン酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）0.1モル、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート（共栄社化学（株）製）0.5モル、トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社化学（株）製）0.03モル、溶媒としてメタノール150gを混合し混合溶液を作成した。

【0042】

実施例2で用いた型を2枚用意し、それぞれの表面にモノマー溶液を乾燥膜厚50 μ mとなるよう塗工し、乾燥させた。それぞれのモノマー表面に電子線を加速電圧100kV、線量50kg/yで照射し硬化させた。さらに2枚の硬化面同士を張り合わせ100℃1Mpaで5分間圧着した後型をはずした。その後80℃、0.2Mの硫酸水溶液で処理した。このようにして両面に微細な凹凸を設けた高分子電解質膜を作成した。

10

【比較例1】

【0043】

電解質膜として実施例1で用いたナフィオン112（パーフルオロスルホン酸膜、デュポン社製）をそのまま用いた。

【0044】

評価

平均面粗さの測定および表面積比の測定

実施例1～4及び比較例1で製造した高分子電解質膜の表面の平均面粗さRa'および表面積比Srを、セイコー電子工業（株）製走査プローブ顕微鏡、SPI-3800DFMモードによって測定した。

20

その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

	平均面粗さ (Ra') (nm)	表面積比 (Sr)
実施例 1	33	1.5
実施例 2	450	1.2
実施例 3	300	1.4
実施例 4	320	1.4
比較例 1	5 以下	1.0

30

40

【0046】

高分子電解質膜の表面の電子顕微鏡観察

実施例4における高分子電解質膜の薄膜の表面の電子顕微鏡観察による写真を図2に示す。

比較例1における高分子電解質膜の薄膜の表面の電子顕微鏡観察による写真を図3に示す。

【0047】

燃料電池セルにおける電圧－電流曲線の測定

50

触媒（白金 40 wt % - ルテニウム 20 wt %）担持導電性炭素 I E P C 40 A - I I（石福金属興業（株）製）4 g を、水 10 g、ナフィオン 5 % 溶液（和光純薬社製）8 g とともに混合しペースト状にした。

【0048】

このペーストを、実施例 1～4、比較例 1 の各高分子電解質膜の表面に塗工し乾燥させた。この時の白金-ルテニウム合金の塗布量は約 $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

次に、厚さ 0.2 mm のカーボンペーパー（東レ（株）製 T G P - H - 060）を塗工面に密着し、 100°C 、 $50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ でプレス処理し、M E A（M e m b r a n e E l e c t r o d e A s s e m b l y）とした。

【0049】

上記作製した M E A を燃料電池のセルに組み込みそれぞれセルを作製した。セル面積は 25 cm^2 である。

それぞれのセルについて、燃料極側には純水素、空気極側には空気をそれぞれ 0.3 MPa で供給し、これらの利用率が各々 40 %、80 % となるようにした。セル全体を 80°C にて保温しながら発電をおこなった。

【0050】

実施例 1～4 の電解質膜を用いたセルと、比較例 1 の電解質膜を用いたセルの電流と電圧の関係を図 4 に示す。実施例 1～4 の本発明の燃料電池セルにおいては $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ まで安定して出力が取り出せるが、比較例 1 においては実施例よりも低い電流量しかとり出せないことがわかる。これは電解質膜の平均面粗さ（ R_a' ）を $30 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、表面積比（ S_r ）を 1.2 以上とすることで反応面積が増え、発電の効率が向上したためであることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明の高分子電解質膜は、平均面粗さ R_a' と表面積比 S_r を特定することにより、高分子電解質膜と触媒の接触効率を向上させ、触媒上で発生する水素イオンと電子の分離を効率よく行い、高い出力特性を示す固体高分子型燃料電池に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図 1】本発明の固体高分子型燃料電池を示す部分概略図である。

【図 2】実施例 4 における高分子電解質膜の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 3】比較例 1 における高分子電解質膜の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明の実施例 1～4、比較例における燃料電池の電流と電圧の関係を表すグラフ図である。

【図 5】従来の固体高分子型燃料電池を示す部分概略図である。

【符号の説明】

【0053】

- 1 高分子電解質膜
- 2 a、2 b 電極触媒層
- 3 a、3 b 拡散層
- 4 a 電極（燃料極）
- 4 b 電極（空気極）
- 1 1 燃料極（アノード）
- 1 2 空気極（カソード）
- 1 3 固体高分子型電解質膜

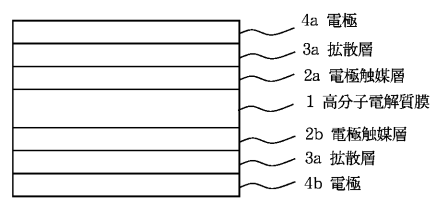
10

20

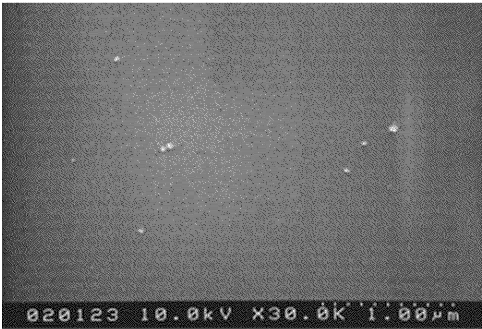
30

40

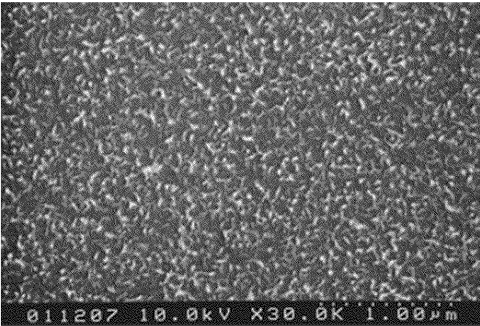
【図 1】



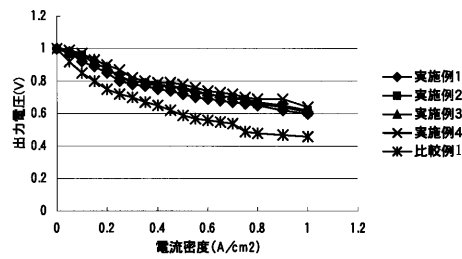
【図 3】



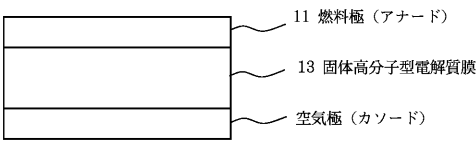
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 襟立 信二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 榑原 悌互

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX04 EE18 HH00 HH02