(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3588889号

(P3588889)

(45)発行日　平成16年11月17日(2004.11.17)　(24)登録日　平成16年8月27日(2004.8.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 8/02	H01M	8/02	E
H01M 4/86	H01M	4/86	Z
H01M 8/10	H01M	8/10	

請求項の数 3　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平8-14404
(22)出願日　平成8年1月30日(1996.1.30)
(65)公開番号　特開平9-213350
(43)公開日　平成9年8月15日(1997.8.15)
審査請求日　平成14年5月22日(2002.5.22)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　吉武　優
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　吉田　直樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　石崎　豊暁
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　寺園　真二
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体高分子電解質型燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

膜状固体高分子電解質の一面に燃料極、他面に空気極が配置され、前記燃料極及び前記空気極は、触媒がフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂で被覆されたガス拡散電極からなり、かつ前記燃料極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量が、前記空気極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量より０．０１～１．５ミリ当量／ｇ乾燥樹脂大きいことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項２】

前記燃料極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量は１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以上であり、前記空気極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量は１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下である請求項１記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項３】

前記ガス拡散電極中の前記触媒と前記イオン交換樹脂との重量比が、前記触媒：前記イオン交換樹脂＝０．４０～０．９５：０．０５～０．６０である請求項１又は２記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】
水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子電解質型燃料電池は、かつてジェミニ及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。
【０００３】
一度見捨てられた固体高分子電解質型燃料電池が再び脚光を浴びるに至った理由は次の２点が挙げられる。（１）固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。（２）ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボン担持触媒とし、これをイオン交換樹脂で被覆することにより、きわめて大きな活性が得られるようになった。
【０００４】
これらを生かした固体高分子電解質型燃料電池の電極・膜接合体（以下、単に接合体という）の製造方法に関して多くの検討がなされている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
現在検討されている固体高分子電解質型燃料電池は作動温度が５０～１２０℃と低いため、排熱が燃料電池の補機動力等に有効利用しがたいという欠点がある。これを補う意味でも固体高分子電解質型燃料電池は、特に高い出力密度が要求されている。また実用化への課題として、燃料及び空気利用率の高い運転条件でも高エネルギー効率、高出力密度が得られるような接合体の開発が要求されている。
【０００６】
低作動温度かつ高ガス利用率の運転条件では、水が生成する空気極において水蒸気の凝縮による電極多孔体の閉塞（フラッディング）が起こりやすい。長期にわたり安定な特性を得るためには、フラッディングが起こらないように電極の撥水性の確保が必要である。低温で高出力密度が得られる固体高分子電解質型燃料電池では特に重要である。
【０００７】
そのため、例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）やポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などの撥水性の高いフッ素樹脂等を撥水化剤として電極中に混合する（特開平５－３６４１８参照）などの手段によってフラッディングを抑制する試みがなされてきた。
【０００８】
しかし、撥水化剤の使用量を増やすと、これらの材料は絶縁体であるので電極の電気抵抗が増大し、同時に電極厚みが増加するためにガス透過性の悪化を招くためかえって出力が低下する問題があった。電極の導電性の低下を補うためには触媒担体等のカーボン材料の導電性や触媒を被覆するイオン交換樹脂のイオン導電性を高めることを要し、従来より、カーボン材料やイオン交換樹脂の交換基濃度に関する研究が報告されているが、必ずしも導電性と撥水性が両立できておらず、高出力とセル特性の安定性確保は容易ではなかった。
【０００９】
また上記方法の他にもフラッディング抑制のために、フッ化ピッチを混合する方法（特開平７－２１１３２４）または触媒担体をフッ素化処理する方法（特開平７－１９２７３８）等の方法がある。これらの方法には、触媒表面にイオン交換樹脂を被覆して三層界面を形成する際に触媒表面を均一に被覆できない問題があった。また、電極層の厚み方向に対して撥水性に勾配を持たせる方法（特開平５－２５１０８６、特開平７－１３４９９３）も提案されているが、製造方法が煩雑である。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
導電性及びガス透過性の観点から、高出力を得るためには撥水化剤の使用はできるだけ低

減することが有効であり、また、触媒の被覆に用いるイオン交換樹脂の交換基濃度が高い方が導電性が高く、高出力が得やすい。しかし、交換基濃度の高いイオン交換樹脂を用いた場合には、初期特性は高くなるがフラッディングが生じやすく、出力の低下が起こりやすくなることが判明した。これはイオン交換樹脂の交換基濃度が高くなると、イオン交換樹脂の含水率が高くなり、したがって樹脂の膨潤が大きくなるためと考えられる。

【００１１】

本発明者は、電極の導電性と撥水性の両者を確保するために、鋭意検討を行い、本発明に至った。本発明は、膜状固体高分子電解質の一面に燃料極、他面に空気極が配置され、前記燃料極及び前記空気極は、触媒がフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂で被覆されたガス拡散電極からなり、かつ前記燃料極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量が、前記空気極中の前記イオン交換樹脂のイオン交換容量より０．０１～１．５ミリ当量／ｇ乾燥樹脂大きいことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【００１２】

本発明において、触媒を被覆するフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂のイオン交換容量（酸型で算定）は、燃料極の方が空気極よりも０．０１～１．５ミリ当量／ｇ乾燥樹脂大きく、０．０５～１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂大きいことが特に好ましい。こうしたイオン交換樹脂の採用により、必要最小限の撥水化剤で高出力を安定して得られる。

【００１３】

燃料極のイオン交換樹脂のイオン交換容量は１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以上が好ましく、空気極のイオン交換樹脂のイオン交換容量は１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下が好ましい。

【００１４】

本発明で燃料極及び空気極を構成するガス拡散電極中の触媒（カーボンなどの担体に担持した担持触媒にあっては担体重量を含む）及び上記イオン交換樹脂の重量比は、触媒：上記イオン交換樹脂＝０．４０～０．９５：０．０５～０．６０であることが、導電性と撥水性に優れたガス拡散電極が得られるので好ましい。

【００１５】

本発明のガス拡散電極の製造には、触媒、イオン交換樹脂、及び必要に応じて、撥水化剤、増粘剤、希釈溶媒等の混合液を用いる。イオン交換樹脂として使用されるフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂は、$CF_2=CF_2$ と $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_3H$（式中、ｍは０～３、ｎは１～１２、ｐは０又は１、ＸはＦ又はCF_3。）との共重合体からなるパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましい。

【００１６】

一般にイオン交換樹脂のイオン交換容量が大きいほど、含水率、プロトン導電率、水素透過性が大きい。上記電極を製造する混合液の粘度は、電極触媒層の形成方法を選択することにより、数十ｃＰ程度の分散液状のものから２００００ｃＰ程度のペースト状のものまで、広い粘度範囲のものが使用できる。

【００１７】

撥水化剤にはＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＦＡ等が電極触媒層に対して好ましくは０．０１～３０重量％が使用できる。増粘剤としてはエチルセルロース、メチルセルロースやセロソルブ系のものが使用できるが、除去操作を必要とするので用いない方が望ましい。希釈溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類、水、等が使用できる。

【００１８】

本発明において電極はイオン交換膜上に直接形成する手法、カーボンペーパーなどの基材上に一旦電極を層状に形成した後にこれをイオン交換膜と接合する手法、または別の平板上に電極を形成してこれをイオン交換膜に転写する手法などの様々な手法を適用できる。ガス拡散電極の形成方法としては、上記ガス拡散電極を製造する混合液を噴霧、塗布、濾

過等の既存の方法を適用できる。上記電極を別個に形成した場合、イオン交換膜への接合法としては、ホットプレス法、接着法（特開平７－２２０７４１、特開平７－２５４４２０）などを適用できる。

【００１９】

【作用】

本発明では、燃料極では触媒を被覆するフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂としてイオン交換容量の大きなものを使用するので、より水素透過性が大きく気相から触媒粒子への水素供給が確保される。また、発電時には電気浸透水が燃料極から空気極へ移動するため、触媒を被覆するイオン交換樹脂が脱水されて高抵抗化する傾向にあるが、イオン交換容量の大きい、含水率の高いイオン交換樹脂を用いるので気相の水蒸気から吸水しやすく、これを回避できる。

【００２０】

空気極では、イオン交換容量の小さい含水率の低いイオン交換樹脂を用いることにより、触媒を被覆するイオン交換樹脂の膨潤が少なく、ガスが拡散するパスを確保できる。また、ガス拡散電極中に好ましくは撥水化剤を混合することで、電極の撥水性を向上させうる。したがって、生成水が排出されやすく酸素の供給が確保されるので、大電流密度でも濃度過電圧を小さくできる。

【００２１】

【実施例】

以下に本発明の具体的態様を実施例（例１、例２）及び比較例（例３）によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００２２】

カーボンブラック粉末に白金を４０重量％担持した触媒及びイオン交換容量が異なる$CF_2=CF_2$と$CF_2=CF-OCF_2CF(CF_3)-OCF_2CF_2SO_3H$との共重合体からなるイオン交換樹脂のエタノールを主体とする溶液［溶液中の触媒（担体を含む）とイオン交換樹脂の重量比は０．８０：０．２０］を用いて、触媒分散液１、２、３を調製した。分散液１、２及び３に含まれるイオン交換樹脂のイオン交換容量（ミリ当量／ｇ乾燥樹脂）はそれぞれ０．９１、１．０、及び１．１である。

【００２３】

イオン交換膜としてフレミオン（登録商標）Ｓ膜（旭硝子社製パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜、イオン交換容量１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂、膜厚８０μｍ）を使用し、これに対して、燃料極及び空気極（いずれも電極面積１０cm^2）の白金使用量が１mg/cm^2となるように、上記触媒分散液１、２または３を噴霧し、表１に示す例１～３の電極・膜接合体を作製した。

【００２４】

これらの電極・膜接合体を測定セルに組み込み、３ａｔａ、水素／空気系、セル温度７０℃において０．６５Ｖの定電圧駆動で連続運転したところ、表１に示す結果が得られた。出力電流密度の経時的な低下は例１が最も少なかった。

【００２５】

【表１】

	イオン交換樹脂のイオン交換容量　ミリ当量／ｇ乾燥樹脂		出力電流密度　Ａ／ｃｍ^2		
	燃料極	空気極	10 時間後	500 時間後	1000 時間後
例１	１．１	０．９１	０．９２	０．７８	０．６５
例２	１．１	１．０	０．９１	０．７５	０．５８
例３	１．１	１．１	０．８１	０．５０	０．２８

【００２６】
【発明の効果】
高出力電流密度かつ出力特性の経時劣化の少ない固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

審査官　守安　太郎

(56)参考文献　特開平０７－１３５００４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２３１７８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 8/02,8/10
H01M 4/86