

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4709518号  
(P4709518)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>H01M</b>	<b>8/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 M</b>	<b>8/02</b>	P
<b>C08G</b>	<b>61/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08G</b>	<b>61/02</b>	
<b>H01B</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 B</b>	<b>1/06</b>	A
<b>H01M</b>	<b>8/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO 1 M</b>	<b>8/10</b>	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2004-285467 (P2004-285467)

(22) 出願日

平成16年9月29日 (2004.9.29)

(65) 公開番号

特開2006-100144 (P2006-100144A)

(43) 公開日

平成18年4月13日 (2006.4.13)

審査請求日

平成19年9月18日 (2007.9.18)

(73) 特許権者

000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74) 代理人

100091351

弁理士 河野 哲

(74) 代理人

100088683

弁理士 中村 誠

(74) 代理人

100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74) 代理人

100075672

弁理士 峰 隆司

(74) 代理人

100109830

弁理士 福原 淑弘

(74) 代理人

100084618

弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

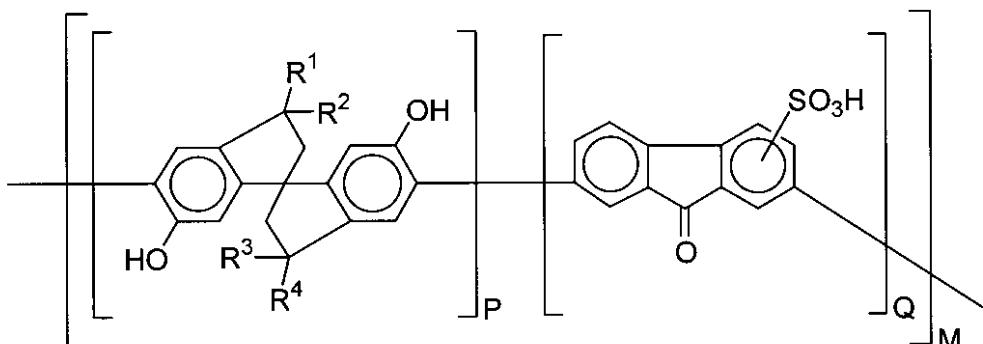
(54) 【発明の名称】プロトン伝導膜及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

芳香族性立体化合物単位とプロトン伝導性化合物単位から構成された下記化2で表される繰り返し単位からなるポリマーを含むことを特徴とするプロトン伝導膜。

## 【化2】



但し、R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>は互いに同じでも異なっていても良く、それぞれ炭素数が1～10の炭化水素基、カルボキシル基、または炭素数が1～10のエーテル基であり、Pは1～200のうちから選ばれる整数で、Qは1～200のうちから選ばれる整数で

、Mは80～30000のうちから選ばれる整数である。

**【請求項2】**

前記Pは20～120のうちから選ばれる整数で、前記Qは20～120のうちから選ばれる整数で、前記Mは3000～25000のうちから選ばれる整数であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導膜。

**【請求項3】**

アノードと、  
カソードと、

前記アノード及び前記カソードの間に配置され、請求項1～2いずれか1項記載のプロトン伝導膜と

10

を具備することを特徴とする燃料電池。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、燃料電池やアルカリ電気分解工業に好適に使用され得るプロトン伝導性ポリマーと、このプロトン伝導性ポリマーを含む電解質膜を備えた燃料電池に関するものである。

**【背景技術】**

**【0002】**

燃料電池は、水素と酸素を使用して電気化学反応で発電するため、クリーンな発電装置として注目されている。この燃料電池としては、水素ガスを燃料とする固体高分子電解質型燃料電池が従来から良く知られている。この固体高分子電解質型燃料電池に使用される固体高分子電解質膜が例えば特許文献1，2に開示されている。

20

**【0003】**

特許文献1は、スルホアルキル基を側鎖に含む芳香族炭化水素系高分子化合物からなる固体高分子電解質膜を使用することにより、電解質膜の耐久性が向上され、固体高分子電解質型燃料電池の出力特性が改善されることを開示している。一方、特許文献2には、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体で形成された主鎖とスルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されている固体高分子電解質膜において、炭化水素系側鎖にメチルスチレン基を含有させることにより、固体高分子電解質膜の酸化劣化を防止することが記載されている。

30

**【0004】**

ところで、メタノールを改質せずに直接燃料電池のアノードに供給する直接メタノール型燃料電池(DMFC)の研究が進められている。この直接メタノール型燃料電池では改質器が不要であるために電池の大幅な軽量・コンパクト化が可能であり、携帯型燃料電池としても期待されている。

**【0005】**

この直接メタノール型燃料電池のプロトン伝導膜としては、特許文献3に記載されているようなパーカーフルオロスルホン酸ポリマー膜が多用されている。しかしながら、このパーカーフルオロスルホン酸ポリマー膜は、メタノールクロスオーバ現象が大きく、そのうえプロトン伝導性においても改良の余地を残しているため、膜電極接合体(MEA)において十分な発電効率を得られていない。

40

**【特許文献1】特開2002-110174号公報**

**【特許文献2】特開2003-36864号公報**

**【特許文献3】特開2002-313366号公報**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0006】**

本発明は、メタノールの透過を抑制する効果が高く、かつプロトン伝導性に優れたプロトン伝導膜と、このプロトン伝導膜を含む燃料電池とを提供することを目的とする。

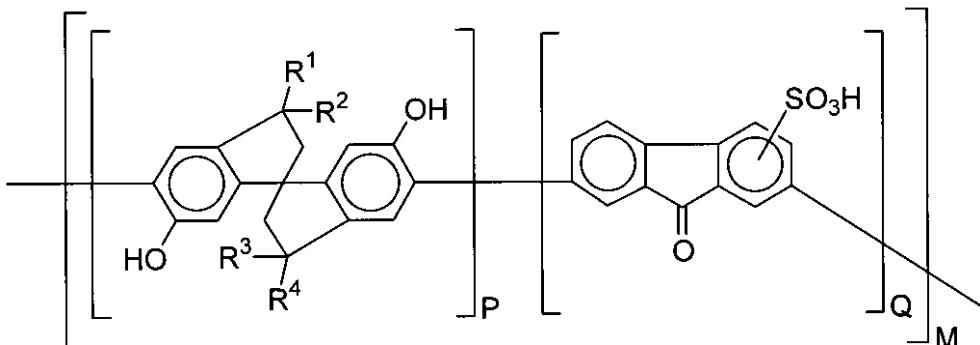
50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明に係る第1の態様によれば、芳香族性立体化合物単位とプロトン伝導性化合物単位から構成された下記化2-2で表される繰り返し単位からなるポリマーを含むことを特徴とするプロトン伝導膜が提供される。

## 【化2-2】



10

但し、R1, R2, R3, R4は互いに同じでも異なっていても良く、それぞれ炭素数が1~10の炭化水素基、カルボキシル基、または炭素数が1~10のエーテル基であり、Pは1~200のうちから選ばれる整数で、Qは1~200のうちから選ばれる整数で、Mは80~30000のうちから選ばれる整数である。

20

## 【0009】

本発明に係る第2の態様によれば、アノードと、カソードと、

前記アノード及び前記カソードの間に配置され、第1の態様に係るプロトン伝導膜とを具備することを特徴とする燃料電池が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、メタノールの透過を抑制する効果が高く、かつプロトン伝導性に優れたプロトン伝導膜と、このプロトン伝導膜を含む燃料電池とを提供することができる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、メタノール排除性化合物単位とプロトン伝導性化合物単位とを含有するプロトン伝導性ポリマーによると、メタノールの透過抑制とプロトン伝導性向上の双方を達成し得ることを見出し、本発明に至ったのである。

## 【0012】

すなわち、芳香族性立体化合物単位とプロトン伝導性化合物単位とを含むプロトン伝導性ポリマーは、パーカルオロアルキルスルホン酸に比較してメタノールとの親和性が低いため、メタノールの透過を抑制することができる。また、このプロトン伝導性ポリマーは、パーカルオロアルキルスルホン酸に比較してプロトン伝導性を向上することができる。さらに、このポリマーは、非フッ素系であるにも拘わらず、酸化分解と熱分解を生じ難く、化学的安定性にも優れている。

40

## 【0013】

従って、このプロトン伝導性ポリマーを含む電解質膜を備えた燃料電池によると、パーカルオロアルキルスルホン酸型膜を備えた燃料電池に比較して膜電極接合体（MEA）の反応効率を高めることが可能である。

## 【0014】

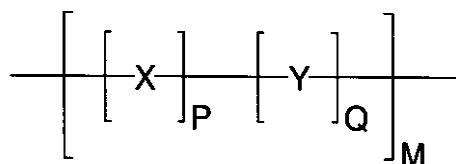
以下、プロトン伝導性ポリマーについて詳しく説明する。

## 【0015】

プロトン伝導性ポリマーは、下記化5で表される繰り返し単位を有することが望ましい

50

。  
【化5】



## 【0016】

但し、Xは芳香族性立体化合物単位で、Yはプロトン伝導性化合物単位で、P, Q, Rはそれぞれ正の整数である。

10

## 【0017】

(芳香族性立体化合物単位)

芳香族性立体化合物単位は、芳香族環及び脂肪族性環状化合物が一つの炭素を中心に化学結合した構造を基本骨格とすることが望ましい。これにより、メタノールの透過を抑制する効果を高めることができる。

## 【0018】

(プロトン伝導性化合物単位)

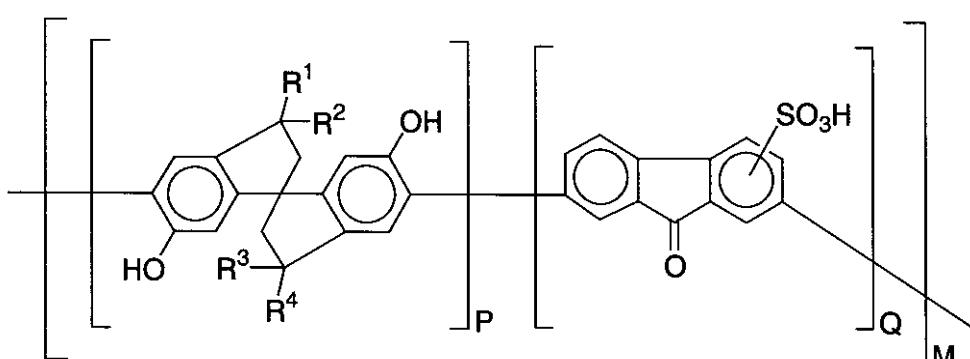
プロトン伝導性化合物単位は、プロトン伝導性官能基が結合した芳香族性化合物から形成されていることが望ましい。このプロトン伝導性官能基は、スルホン酸基であること好ましい。これにより高いプロトン伝導性を実現することができる。

20

## 【0019】

上述した化5で表される繰り返し単位のうち、下記化6で表される繰り返し単位が好ましい。

## 【化6】



30

## 【0020】

但し、R1, R2, R3, R4は互いに同じでも異なっていても良く、それぞれ炭素数が1~10の置換基で、P, Q及びMはそれぞれ正の整数である。

## 【0021】

上記化6で表された繰り返し単位を有するプロトン伝導性ポリマーによると、メタノールとの親和性が低く、カチオニン交換基密度が高いため、メタノール透過抑制とプロトン伝導性の向上の双方を満足することができる。さらに、このポリマーは、非フッ素系であるにも拘わらず、化学的安定性にも優れている。

40

## 【0022】

置換基R1, R2, R3, R4の炭素数を上述した範囲に限定するのは、炭素数が多くなると、高分子特性のうちの一つである剛直性が増大するので、キャスト法や溶融法による膜成型が困難になるばかりか、引っ張り強度が弱くなる恐れがあるからである。

## 【0023】

メタノールの透過抑制効果を十分なものとするために、置換基R1, R2, R3, R4は、それぞれ炭素数が1~10の炭化水素基、カルボキシル基、または炭素数が1~10のエーテル基であることが望ましい。

50

## 【0024】

上記化5または化6に示す構造式を有するポリマーにおいて、Pの好ましい範囲を1～200とし、Qの好ましい範囲を1～200とし、かつMの好ましい範囲を80～30000とすることが望ましい。これにより、メタノール透過率が小さく、プロトン伝導性、化学的安定性及び機械的強度に優れたプロトン伝導膜を実現することができる。Pのさらに好ましい範囲とQのさらに好ましい範囲は、それぞれ、20～120である。また、Mのさらに好ましい範囲は3000～2500である。

## 【0025】

プロトン伝導性ポリマーの好適な用途として、燃料電池用電解質膜、燃料電池用電極、アルカリ電気分解工業が挙げられる。燃料電池の一例としては、直接メタノール型燃料電池が挙げられる。直接メタノール型燃料電池は、アノード触媒層を含むアノードと、カソード触媒層を含むカソードと、アノード及びカソードの間に配置される固体電解質膜とを備えるものである。アノードに供給される液体燃料には、メタノールを含むものが使用される。一方、カソードに供給される酸化剤には、空気などが使用される。この直接メタノール型燃料電池の模式図を図1に示す。

10

## 【0026】

直接メタノール型燃料電池は、アノード触媒層1と、カソード触媒層2と、アノード触媒層1とカソード触媒層2の間に配置される固体電解質膜3と、固体電解質膜3の反対側のアノード触媒層1表面に配置されたアノード拡散層4と、固体電解質膜3の反対側のカソード触媒層2表面に配置されたカソード拡散層5とを備える。これら5層積層物は、一般に膜電極接合体(MEA)6と呼ばれる。

20

## 【0027】

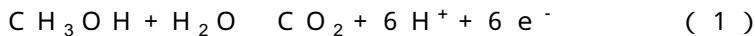
アノード触媒層1に含まれるアノード触媒としては、例えば、Pt-Ru合金のような白金合金が挙げられる。一方、カソード触媒層2に含まれるカソード触媒としては、例えば、Ptが挙げられる。アノード拡散層4は、アノード触媒層1に液体燃料を均一に拡散させるためのもので、例えばカーボンペーパーから形成される。また、カソード拡散層5は、カソード触媒層2に酸化剤を均一に拡散させるためのもので、例えばカーボンペーパーから形成される。固体電解質膜3には、本発明のプロトン伝導性ポリマーを含む電解質膜が使用される。

## 【0028】

30

例えばメタノール水溶液からなる液体燃料は、アノード拡散層4を通してアノード触媒層1に供給される。また、空気のような酸化剤は、カソード拡散層5を通してカソード触媒層2に供給される。アノード触媒層1においては、下記(1)式に示す反応が生じる。

## 【0029】



生成したプロトンは固体電解質膜3を介してカソード触媒層2に供給される。また、電子は外部回路を通ってカソード触媒層2に供給される。これにより、カソード触媒層2において下記(2)式に示す反応、つまり発電反応が生じる。

## 【0030】



40

なお、上記発電反応に伴って生成した二酸化炭素と水は、外部に排出される。また、アノード触媒層1で消費しきれなかった余剰のメタノールを回収して再び燃料として使用することができる。

## 【0031】

このような構成の燃料電池によれば、メタノールクロスオーバーの発生を抑制することができ、電解質膜のプロトン伝導性を向上することができ、同時に発電反応を繰り返すことによる電解質膜の劣化を抑制することができるため、MEAの発電効率を高めることができる。

## 【0032】

[実施例]

50

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

**【0033】**

(実施例1)

<重合反応>

グローブボックス内をアルゴンガス雰囲気に置換し、その内で、テフロン(登録商標)攪拌子を100mL二口丸底フラスコに入れた。このフラスコ内において、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-5,5',6,6'-テトロール(分子量430)1.5g( $3.5 \times 10^{-3}$ mol)をテトラクロロエチレン20mLに溶解させ、マグネチックスターラを施した。金属ナトリウム0.11gを溶液中に入れ、室温下で100rpmで1時間攪拌することによってナトリウムアルコラートを得た。2,7-ジクロロ-9-フルオレノン(分子量249)0.87g( $3.5 \times 10^{-3}$ mol)を添加して4時間200rpmにて攪拌を行った。反応容器をグローブボックスから取り出し、中味を水100mL中に空けた。生成した沈殿物を100mL遠沈管2本に分け入れ、3000rpmで10分間遠心分離操作を行った。上澄み液を捨てさらに水50mLを入れ遠心分離を行う操作を3回繰り返した。アセトン50mLを用いて遠心分離を行った後、風乾、真空乾燥を経て高分子化合物を得た。  
10

**【0034】**

<スルホン化反応>

二口100mL丸底フラスコにリーピッヒ冷却管、攪拌子、マグネチックスターラ及び氷浴を装着した。フラスコ内部に先に得られた重合物を入れ、ピリジン20mLを入れた。次いで、100rpmで15分間攪拌させた。発煙硫酸2mLをメススピペットを用いて内部に入れられた。マグネチックスターラを用いて200rpmで2時間攪拌した。内容物をスポットで取り、水100mL中に滴下した。生成した沈殿を100mL遠沈管2本に入れ3000rpmで20分間遠心分離を行った。その後上澄みを捨てさらに50mL×2本分の水で同様に遠心分離操作を行うことを3回繰り返した。最後にアセトン50mLで遠心分離し、風乾を行った。  
20

**【0035】**

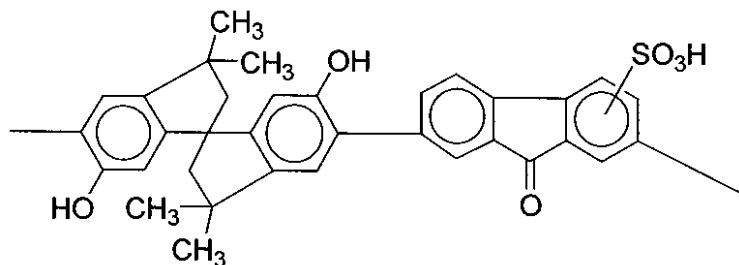
<キャスト膜調製>

得られた樹脂をN,N,ジメチルホルムアミド30mLに溶解させ、ガラス板状にバーコータを用いて引き伸ばし、風乾後、真空乾燥を4時間施し、プロトン伝導膜であるキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムをピンセットで剥離し、0.02mol/lの塩酸に浸して保存した。  
30

**【0036】**

実施例1のプロトン伝導膜に含まれる繰り返しユニットは、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジオール-9-フルオレノンスルホン酸である。繰り返しユニットの構造式を下記化7に示す。

**【化7】**



40

**【0037】**

(比較例)

プロトン伝導膜としてパーカルオロアルキルスルホン酸型膜(DuPont社製の商品名; Nafion112膜)を用意した。

**【0038】**

<メタノールクロスオーバ測定>

内径4cm、長さ5cmの円筒管の端を閉じることにより、開口部に幅2cmの淵を有し本体に

50

内径6mmの穴を有するガラス管2本を準備した。2本のガラス管の間に比較例のプロトン伝導膜を挟み込み、片側の槽をA槽とし、もう一方の槽をB槽とした。A槽に3%メタノール水溶液を充填し、内径6mmの穴にシリコンゴムを詰め込んだ。B槽の穴にもシリコンゴムを詰め込み、その上から針付のゴム風船を突き刺しておいた。A, B槽を合わせたときをスタート0秒とする。20分ごとにB槽のゴム栓にマイクロシリジンを突き刺して内部のガスを20マイクロリットル採取し、ガスクロマトグラフに掛け、メタノールの濃度(ppm)を定量した。横軸に時間(分)を、縦軸にメタノール濃度(ppm)をプロットし、100分後のメタノール濃度を時間で除した値をメタノール拡散速度D0(ppm/分)とした。

#### 【0039】

同様な測定を実施例1のプロトン伝導膜を用いて測定し、そのときの拡散速度をD1とする。(D0/D1)からメタノールクロスオーバ抑制比を算出し、その結果を下記表1に示す。

#### 【0040】

##### <プロトン伝導性の測定>

以下の手順に従って電気伝導度測定用セルを作製した。

#### 【0041】

(A) まず、白金電極を作製するためのセルを製造した。中央部に貫通した液だめ(縦0.5cm×横1.0cm×深さ1.0cm)を有するテフロン(登録商標)板(縦3.5cm×横4.5cm×高さ1.0cm)2枚を用意した。電極である白金箔(厚み0.30mm)を0.5cm×2.0cmにカットし、両面テープでテフロン(登録商標)板液だめの0.5cm辺と白金箔の0.5cmの辺が正確に一致するように貼り付けた。電極に液だめ側の端から0.7cmの位置に保護テープを貼り、電極面積が0.35cm<sup>2</sup>となるように調整した。

#### 【0042】

(B) 次いで、白金黒のめっきを行った。白金電極の表面積を大きくするために、次の手順により白金電極表面に白金黒をめっきした。すなわち、1/40Nの塩酸30mLに、酢酸鉛(Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O):0.008gと、塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O):1gとを溶解させたものをめっき液とした。このめっき液中に上記(A)工程で作製した白金電極付テフロン(登録商標)板を1個ずつ浸し、浴電圧:3.0V、電流:14mA、電流密度:40mA/cm<sup>2</sup>となるように、直流電圧電流発生装置(アドバンテスト製R1644)をセットした。そして、2電極を交互に少しずつめっきするため、約1分ごとに装置側のプラス(+)とマイナス(-)の設定スイッチを入れ換えることにより電極のプラス(+)とマイナス(-)を交換する操作を50分間続けた。その後、2電極を蒸留水で洗浄し、10%希硫酸中において白金黒極板をマイナス極(-)に、また、別の新しい白金極板をプラス極(+)にして10分間3Vの電圧をかけることによりめっき液や吸着した塩素を除去した。最後に蒸留水で電極をよく洗浄し、蒸留水中に保存した。

#### 【0043】

(C) 次いで、交流法(コール・コールプロット)による電気伝導度の測定を行った。比較例のプロトン伝導膜を、前述したA, B工程で作製したセルの液だめと白金黒電極を覆う大きさ、すなわち15mm×12mmの大きさにカットした後、2枚のテフロン(登録商標)(登録商標)板の間に挟んだ。次いで、プロトン伝導膜の両側の液だめに0.03N塩酸を約0.3mL入れて塩酸が伝導膜の両側から伝導膜全体を覆うようにした。セルをスタンドに固定し、白金黒電極をソーラトロン・インピーダンス/ゲイン・フェイスアナライザーS11260に接続し、交流電流を高周波側から低周波側へ電流の周波数を小さくしながら比較例のプロトン伝導膜に流した。この時の抵抗値を実数軸および虚数軸に対してプロットした(コール・コールプロット)。一般的にグラフはこの場合、高周波側で半円を描いた後、低周波側では右上がりの直線の形となる。この半円の直径がサンプルの抵抗を表わしている。本測定においては、この半円の半径を見積り、その値から再生ナフィオン(Nafion)膜-H型の電気伝導度を計算した。

10

20

30

40

50

## 【0044】

この測定によって膜抵抗を得た。膜中で電流が流れる距離はセルの構造上 0.5 cm である。従って、膜の電気伝導度は次の式(1)により求められる。

## 【0045】

$$X = D / (S \times R) \quad (1)$$

但し、Xはプロトン伝導度( $\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )である。Dは電極間距離(cm)で、この場合、0.5(cm)である。Sは膜断面積( $\text{cm}^2$ )で、この場合、膜幅1.0(cm)と膜厚(cm)との積から算出される。Rは膜抵抗値(W)である。

## 【0046】

上記(1)式より求めた比較例のプロトン伝導膜のプロトン伝導度をS0とした。実施例1のプロトン伝導膜について同様な測定を行ったときのプロトン伝導度をS1とした。(S1/S0)からプロトン伝導度相対比を算出し、その結果を下記表1に示す。

## 【0047】

## &lt;耐熱分解性の測定&gt;

比較例1のプロトン伝導膜を10mg採取し、TG-DTA装置を用いて空気中の酸化分解温度を測定した。昇温速度は10 /minで行った。そのときの酸化分解温度をT0( )とした。実施例1のプロトン伝導膜についても同様に測定を行い、そのときの酸化分解温度をT1とした。(T1/T0)から耐熱分解性相対比を算出し、その結果を下記表1に示す。

## 【0048】

## &lt;耐酸化分解性の測定&gt;

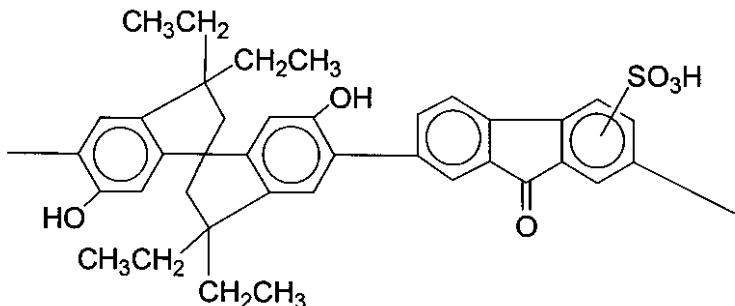
100m1ビーカをオイルバス中に固定し、過酸化水素水3%とFeSO<sub>4</sub>が40ppmから成る酸化性水溶液をビーカ内に入れた。オイルの温度を60 に合わせた。比較例のプロトン伝導膜を3.0gカットし、重量を測定し、W0とした。膜のカットサンプルを先の酸化性溶液中に入れ、10時間静置した。その後サンプルを引き上げ、水洗、風乾、真空乾燥を施した後の重量をW1とし、W0とW1の差(W0 - W1)から重量減量WFを算出した。実施例1の高分子電解質膜の重量減少量を同様にして算出し、WCを得た。(WF / WC)から実施例1の耐酸化分解性比を算出したところ、耐酸化分解性比(WF / WC)が1より大きくなり、実施例1の電解質膜における耐酸化分解性が比較例のフッ素系膜よりも大きいことがわかった。

## 【0049】

## (実施例2)

実施例1の繰り返し構造単位に替わって3,3,3',3'-テトラエチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジオール-9-フルオレノンスルホン酸を有するプロトン伝導膜を調製し、実施例1と同様に膜物性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。また、実施例2のプロトン伝導膜の繰り返しユニットの構造式を下記化8に示す。

## 【化8】



## 【0050】

## (実施例3)

実施例1の繰り返し構造単位に替わって3,3,3',3'-テトラプロピル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジオール-9-フルオレノンスルホン酸を有するプロトン伝導膜を調製し、実施例1と同様に膜物性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。また、実施例3

10

20

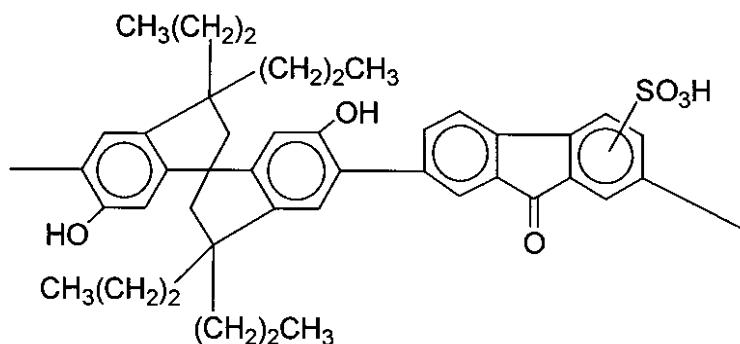
30

40

50

のプロトン伝導膜の繰り返しユニットの構造式を下記化 9 に示す。

【化 9】



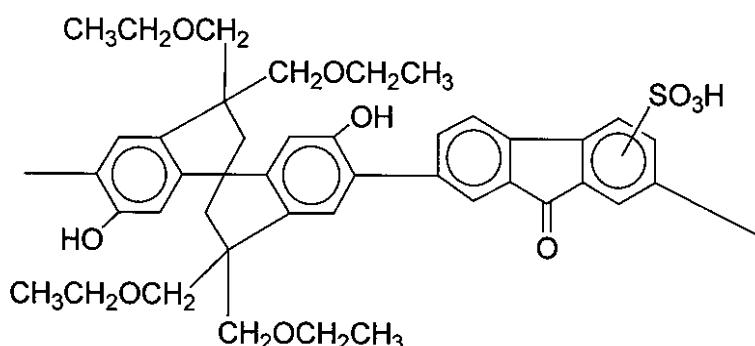
10

【0051】

(実施例 4)

実施例1の繰り返し構造単位に替わって3,3,3',3'-テトラ(メチルエチルエーテル)1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジオール-9-フルオレノンスルホン酸を有するプロトン伝導膜を調製し、実施例1と同様に膜物性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。また、実施例4のプロトン伝導膜の繰り返しユニットの構造式を下記化10に示す。

【化10】



20

【0052】

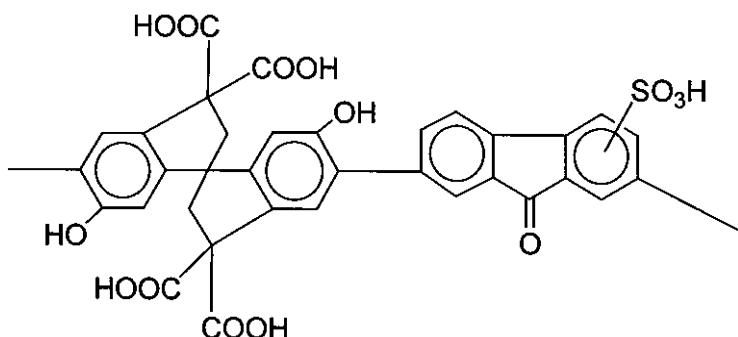
(実施例 5)

実施例1の繰り返し構造単位に替わって3,3,3',3'-テトラカルボキシル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジオール-9-フルオレノンスルホン酸を有するプロトン伝導膜を調製し、実施例1と同様に膜物性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。また、実施例5のプロトン伝導膜の繰り返しユニットの構造式を下記化11に示す。

【0053】

なお、表2に、実施例1～5の繰り返しユニットの重合数P, Q, Mを示す。

【化11】



30

【0054】

【表1】

表1

	メタノール クロスオーバー <sup>+</sup> 抑制比	プロトン 伝導度 相対比	耐酸化 分解性 相対値	耐熱分解性 相対比
実施例1	1.1	1.2	1.3	1.1
実施例2	1.2	1.1	1.2	1.2
実施例3	1.3	1.2	1.2	1.3
実施例4	1.1	1.2	1.2	1.1
実施例5	1.3	1.3	1.1	1.1
比較例	1	1	1	1

10

【0055】

【表2】

表2(ポリマーの重合数)

	重合数P	重合数Q	重合数M
実施例1	60	80	120
実施例2	90	100	550
実施例3	100	120	4000
実施例4	140	140	13000
実施例5	180	190	28000

20

【0056】

表1から明らかなように、実施例1～5の非フッ素系プロトン伝導膜は、比較例のフッ素系プロトン伝導膜に比較してメタノールクロスオーバー抑制効果、プロトン伝導性、耐酸化分解性及び耐熱分解性に優れていることが理解できる。

【0057】

次いで、実施例1～5及び比較例のプロトン伝導膜を用いて直接メタノール型燃料電池を作製し、電流電圧特性を評価した。

30

【0058】

&lt;単セルの組み立て&gt;

炭素粉末からなる担体に白金-ルテニウムを担持させ、アノード触媒を調製した。アノード触媒を含むスラリーをカーボンペーパーに塗布し、カーボンペーパー上にアノード触媒層を形成した(アノード側白金-ルテニウム担持量: 2 mg / cm<sup>2</sup>)。

【0059】

一方、炭素粉末からなる担体に白金を担持させ、カソード触媒を調製した。カーボンペーパーにカソード触媒を含むスラリーを塗布してカソード触媒層を形成した(カソード側白金担持: 1 mg / cm<sup>2</sup>)。

40

【0060】

実施例1～5及び比較例のプロトン伝導膜それから、プロトン伝導膜の一方の面にアノード触媒層を配置し、かつ他方の面にカソード触媒層を配置し、これらを熱圧着することにより電極面積 5 cm<sup>2</sup> の膜電極(MEA)を作製した。

【0061】

得られた各膜電極をサーペンタイン流路を有する2枚のカーボン製セパレータで挟んだ後、さらにこれらを集電体2枚で挟み込んだ。これらをボルト締めし、評価用単セルとした。

【0062】

&lt;単セル評価&gt;

先の単セルを直接メタノール型燃料電池評価装置に装着した。3%のメタノール水溶液

50

を液体燃料として2.5mL/minの流速で単セルのアノード側へ送液した。カソード側空気流量20mL/minで空気を供給した。単セル温度75<sup>o</sup>Cにおける電流-電圧曲線を観察し、その結果を図2に示す。

#### 【0063】

図2から明らかなように、実施例1～5の化学構造を有するプロトン伝導膜を備えた燃料電池における電流-電圧特性が比較例に比べて高かった。これにより、本発明が直接メタノール型燃料電池の出力向上に効果を発揮していることがわかった。

#### 【0064】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0065】

【図1】本発明に係る燃料電池の一実施形態である直接メタノール型燃料電池を示す模式図。

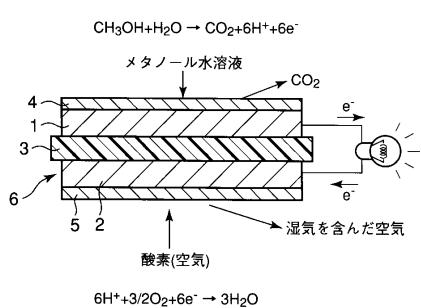
【図2】実施例1～5及び比較例の直接メタノール型燃料電池についての電流電圧特性を示す特性図。

#### 【符号の説明】

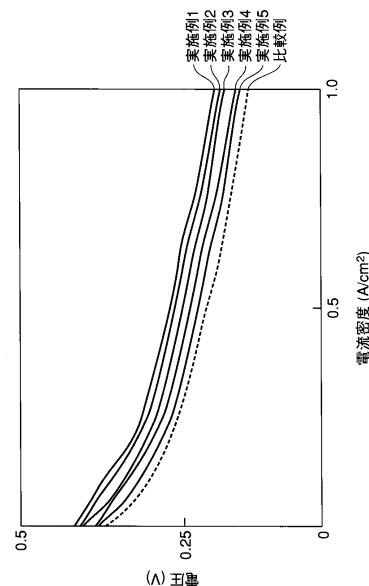
#### 【0066】

1…アノード触媒層、2…カソード触媒層、3…固体電解質膜、4…アノード拡散層、5…カソード拡散層、6…膜電極接合体(MEA)。

【図1】



【図2】



10

20

---

フロントページの続き

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 有村 智朗

東京都青梅市末広町2丁目9番地 株式会社東芝青梅事業所内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開平01-308246 (JP, A)

特開2002-313366 (JP, A)

米国特許出願公開第2003/0219640 (US, A1)

特開2003-031232 (JP, A)

特開平06-317870 (JP, A)

特開平10-114695 (JP, A)

特開平06-107583 (JP, A)

特開平09-031147 (JP, A)

特表2006-508493 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8 / 02

H01B 1 / 06