

(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2005-149727
(P2005-149727A)

(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	5HO26
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/02	
	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-380606 (P2003-380606)	(71) 出願人	000134257 NEC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
(22) 出願日	平成15年11月11日 (2003.11.11)	(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 NEC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 NEC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 NECトーキン株式会社内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 AA08 BB04 BB10 CX04 EE05 EE17 EE18 EE19 HH03

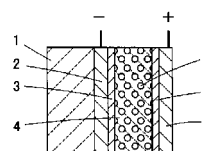
(54) 【発明の名称】 膜電極接合体およびその製造方法ならびにそれを用いたダイレクト型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性に優れ機械強度を併せ持ち、触媒電極層との密着性がよく、かつ空気極側での酸素移動および燃料極側での燃料移動を容易にした電解質膜を有する膜電極接合体およびその製造方法ならびにそれを用いたダイレクト型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 多孔質高分子4の膜中にプロトン伝導性高分子充填部5を重合により形成した電解質膜の燃料極側面に親水性材料層3を、空気極側面に疎水性材料層6を塗布した電解質膜を用いたダイレクト型燃料電池である。

【選択図】 図1



- 1 アルコール燃料
- 2 燃料極側触媒
- 3 親水性材料層
- 4 多孔質高分子
- 5 プロトン伝導性高分子充填部
- 6 疎水性材料層
- 7 空気極側触媒層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料極と、空気極と、多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を充填した電解質膜とを備える膜電極接合体において、前記電解質膜の空気極側には疎水性の膜が形成されたことを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 2】

燃料極と、空気極と、多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を充填した電解質膜とを備える膜電極接合体において、前記電解質膜の燃料極側には親水性の平滑面を有する膜が形成されたことを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 3】

前記多孔質膜は高分子材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の膜電極接合体。

【請求項 4】

前記高分子材料は、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンのいずれかからなることを特徴とする請求項 3 に記載の膜電極接合体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、前記多孔質膜内部で、少なくとも一部のモノマーの水素がスルホン酸基で置換されたエチレンモノマーを重合することによって、前記プロトン伝導性高分子を前記多孔質膜内に合成・充填して前記電解質膜を形成する工程を含むことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、前記多孔質膜内部で、少なくとも一部のモノマーの水素がスルホン酸基で置換されたアクリル系高分子モノマーを重合して前記プロトン伝導性高分子を前記多孔質膜内に合成・充填して前記電解質膜を形成する工程を含むことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】

前記電解質膜の空気極側に、疎水性有機物、またはカーボン類と疎水性有機物との複合物を塗布して疎水性膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求 5 または 6 に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の膜電極接合体を備えることを特徴とするダイレクト型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は加湿ダイレクト型燃料電池に係り、特に膜電極接合体およびその製造方法ならびにそれを用いたダイレクト型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の加湿ダイレクト型燃料電池に用いられる膜電極接合体 (MEA; Membrane Electrode Assembly) は、図 2 に断面図で模式的に示すようであり、1 はアルコール燃料、2 は燃料極側触媒、4 は多孔質高分子、5 はプロトン伝導性高分子充填部、7 は空気極側触媒層である。このような膜電極接合体 (MEA) をユニットとする加湿ダイレクト型燃料電池は小型携帯用燃料電池に適した特徴を備えている。

【0003】

一般に、燃料電池に用いられ、100 以下で動作させる加湿型イオン伝導性高分子電解質膜は、スルホン酸基などの陰イオン基を高分子側鎖中に多く含むほどプロトン伝導性が向上することが知られている。しかしイオン基は親水性も合わせ持つために含水性が上がり水分によって高分子が膨潤して体積変化しやすく、また高分子が軟らかくなる問題があった。また、水分による高分子の膨潤によってプロトンの移動する経路が拡大してプロ

10

20

30

40

50

トン伝導性が向上するが、燃料であるアルコールが電解質膜を透過しやすいという問題があった。この問題はクロスオーバーといわれ、燃料が電解質膜を透過して空気極で反応し、化学的ショート反応によって電池出力が低下する。これらの問題に対しては電解質膜厚みを確保する事によってアルコール透過性を抑制し、機械的強度を確保するという対処法もあるが、電解質膜抵抗が増大するという問題があった。

【0004】

また、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略す）に代表される非プロトン伝導性補強剤を加えたり、電解質高分子間を架橋することにより機械的強度を確保するという方法が、例えば特許文献1に開示されている。この方法では、しかしながら、プロトンの移動性も併せて阻害するために、電解質膜厚みを薄くすることが可能でも、厚み当たりの電解質膜抵抗率が増大するという問題があった。

10

【0005】

以上の対策として、例えば特許文献2には、機械強度に優れた非プロトン伝導性多孔質膜中にプロトン伝導性材料を充填する方法が開示されている。機械強度については基質材料となる多孔性高分子膜によって確保し、プロトン伝導性については多孔質内部にプロトン伝導性材料を充填することによって確保する。その場合、プロトン伝導性材料は電解質膜としての機械強度は要求されないためにプロトン伝導性を優先してスルホン酸基数を増やしても問題が発生しないという利点があり燃料電池用の電解質膜としての研究が行われている。

【0006】

また、ダイレクト型燃料電池では燃料が電解質膜を透過して空気極で反応し、化学的ショート反応によって電池出力が低下するいわゆるクロスオーバー現象が問題になる。機械強度のある多孔性高分子内にイオン伝導性高分子を充填する方法では、多孔性高分子またはイオン伝導性高分子によって水による膨潤を妨げ、高分子の3次元構造を制御してアルコールの透過を阻止する事が容易になり、高濃度燃料の利用が可能になる。

20

【0007】

しかし、これらの多孔質膜中にプロトン伝導材料を充填した高分子電解質は複合材料である。複合材料である電解質膜ではプロトン伝導性高分子を充填したときに、併せて電解質膜表面を平滑化するように制御するのは困難であり、触媒電極層との界面での接触性が悪く、接触抵抗が増大しやすいという問題があった。

30

【0008】

ところで、ダイレクト型燃料電池はエネルギー密度の高い液体燃料を直接燃料極で用いることができる。このため、圧縮ガスも含めた気体燃料を使う気体燃料型燃料電池や同じ液体燃料でも液体燃料から改質器を用いて燃料気体をとりだす改質型燃料電池に比べて、気体燃料使用や改質器が不要であることからコンパクトに構成でき、小型携帯用燃料電池に向いているため、現在盛んに研究開発が行われている。

【0009】

燃料として液体を用いるダイレクト型燃料電池の場合は、燃料極側が液相に接し、空気極側は気相に接している。空気極側では発電時に化学反応によって発生する生成水および電解質膜を透過した移動水によって、空気極電極内の拡散層中の気相領域で酸素移動を妨げられると電池出力の低下が生じるいわゆるフラッディングという現象が起きる。この対策として空気極側では撥水性にすることによって、水分の液滴化を防止して酸素移動を妨げない事が望ましい。逆に液相に接する燃料極側は、燃料のアルコール水溶液が容易に移動して燃料極触媒電極と反応してプロトンが発生し、発生したプロトンが電解質膜へ移動しやすいように、親水性であることが望ましく、特に大電流を放電するとき、すなわちプロトンが多数移動するとき、特に望まれる。このとき、触媒層と電解質膜間が密着しているとプロトンが移動しやすい事が知られている。

40

【0010】

従来は触媒電極側に親水性または疎水性の材料を添加することによって解決を図っていたが、各電極の中間にある電解質膜自体の親水性・疎水性について燃料極側、空気極側で

50

親水性・疎水性を変えることは困難であった。

【0011】

【特許文献1】特開平6-275301号公報

【特許文献2】特開2001-294705号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の状況にあつて、本発明の課題は、プロトン伝導性に優れると共に機械強度を併せ持ち、触媒電極層との密着性がよく、かつ空気極側での酸素移動および燃料極側での燃料移動を容易にした電解質膜を有する膜電極接合体およびその製造方法ならびにそれを用いたダイレクト型燃料電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の膜電極接合体は、燃料極と、空気極と、多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を充填した電解質膜とを備える膜電極接合体において、前記電解質膜の空気極側には疎水性の膜が形成されたことを特徴とする。

【0014】

また本発明の膜電極接合体は、燃料極と、空気極と、多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を充填した電解質膜とを備える膜電極接合体において、前記電解質膜の燃料極側には親水性の平滑面を有する膜が形成されたことを特徴とする。

20

【0015】

前記多孔質膜は高分子材料からなるとよい。

【0016】

前記高分子材料は、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンのいずれかからなるとよい。

【0017】

本発明の膜電極接合体の製造方法は、多孔質膜内部で、少なくとも一部のモノマーの水素がスルホン酸基で置換されたエチレンを重合することによって、前記プロトン伝導性高分子を前記多孔質膜内に合成・充填して前記電解質膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

30

【0018】

本発明の他の膜電極接合体の製造方法は、多孔質膜内部で、少なくとも一部のモノマーの水素がスルホン酸基で置換されたアクリル系高分子モノマーを重合して前記プロトン伝導性高分子を前記多孔質膜内に合成・充填して前記電解質膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0019】

前記膜電極接合体の製造方法は、前記電解質膜の空気極側に、疎水性有機物、またはカーボン類と疎水性有機物との複合物を塗布して疎水性膜を形成する工程を含むとよい。

【0020】

そして本発明のダイレクト型燃料電池は、本発明の膜電極接合体を備えることを特徴とする。

40

【0021】

以上を次のように言い換えてもよい。多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を充填する電解質膜において、空気極側の膜表面に疎水性材料を塗布して水の透過を妨げる。燃料極側には多孔質膜表面に存在する親水性プロトン伝導性高分子の近傍に触媒ペースト層を塗布して親水性とする。電解質膜表面の親水性・疎水性を制御することによってイオン伝導性向上と水の透過抑制ができる。また多孔質膜にプロトン伝導性高分子を充填した電解質膜表面部に親水性または疎水性材料を塗布することによって、膜表面部が平滑となつてMEA作成時に触媒電極部と電解質の密着性が向上できる。これらの効果によって出力の向上したダイレクト型燃料電池が作れる。

50

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、多孔質膜中にプロトン伝導性高分子を重合することによって充填した電解質膜において、燃料極側に親水性材料を塗布してプロトン伝導性を高め、空気極側に疎水性材料を塗布して、フラッドイングを防ぎ、電解質膜と触媒電極間の密着性に優れ、また接触抵抗の低下によって電池出力の向上が可能なダイレクト型燃料電池およびその製造方法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】

【0023】

本発明を実施するための最良の形態について、本発明のMEAの構造を図面を用いて説明する。図1は本発明の膜電極接合体(MEA)の模式的な断面図であり、1はアルコール燃料、2は燃料極側触媒、3は親水性材料層、4は多孔質高分子、5はプロトン伝導性高分子充填部、6は疎水性材料層、7は空気極側触媒層である。

10

【0024】

次にMEAの作製方法を説明する。多孔質膜高分子については、親水性に処理されたPTFE(以降、単に親水性PTFEと記す)、ポリイミド、ポリエチレンなどの材料が好ましい。この実施の形態では、膜厚25 μ mの親水性PTFE多孔質膜を用いるが、材料、膜厚、多孔性、親水性、疎水性等は限定はされない。

【0025】

プロトン伝導性高分子原料は、モノマー、溶媒、ラジカル重合開始剤からなる。またプロトン伝導性高分子原料に架橋剤や共重合体モノマーを加えても良い。プロトン伝導性高分子原料の一例として、これに限定しないが、モノマーのアクリルアミドテトラブチルスルホン酸6g、ラジカル開始剤の2,2-アゾビスアミジノプロパン2塩酸塩0.02g、および水5gを混合したプロトン伝導性高分子原料のモノマー水溶液が挙げられる。

20

【0026】

親水性PTFE多孔質膜をモノマー水溶液に含浸した後、60 $^{\circ}$ C、2時間程度で重合・乾燥を行う。次に温水に浸漬して未重合物、低重合物を洗浄する。多孔質膜の膜厚および空孔率、ならびにプロトン伝導性高分子の充填度に応じて上記重合作業を繰り返して多孔質材料にプロトン電解質を充填した電解質膜を得る。

【0027】

電解質膜の片面にPTFEディスパージョン溶液などを最外部から1 μ m程度の膜厚となるように塗布して疎水性の空気極側とする。PTFEディスパージョンの他にケッチェンブラックやカーボンブラックなどのカーボン類、ナフィオン(登録商標)溶液などを添加しても良い。

30

【0028】

触媒ペーストは燃料極側に白金Pt-ルテニウムRu合金触媒、空気極側に白金Pt触媒をケッチェンブラックなどに担持させて、ナフィオンアルコール溶液を触媒担持量と同量加えて攪拌しペーストとする。

【0029】

次に電解質膜の空気極面とは反対面の燃料極面側にはPt-Ru触媒ペーストを1 μ m程度塗布する。用いた多孔質膜自体が親水性の機能を持つ場合も、平滑性を得るために塗布する。

40

【0030】

また、燃料極用、空気極用の各集電体にPt-Ru合金触媒、Pt触媒を塗布して電解質膜を挟み、加熱・加圧して電解質膜と触媒電極を密着させてMEAを形成する。

【0031】

得られたMEAを用い、燃料メタノール水溶液を無加圧で加え、空気極には空気を大気圧で加えて単セルを組み、また複数のセルを組み合わせ、本発明のダイレクト型燃料電池を得る。

【実施例1】

50

【0032】

MEAの作製後のダイレクト型燃料電池の作製方法は各実施例に共通なので、以下の各実施例では、MEAの作製方法を説明する。

【0033】

実施例1において、多孔質膜高分子については、親水性PTFE、ポリイミド、ポリエチレンなどの材料が好ましい。以下の実施例では、膜厚25 μ mの親水性PTFE多孔質膜を用いるが、材料、膜厚、多孔性、親水性、疎水性等は限定はされない。

【0034】

プロトン伝導性高分子原料としてモノマーのアクリルアミドテトラブチルスルホン酸6g、ラジカル開始剤の2,2-アゾビスアミジノプロパン2塩酸塩0.02g、および水5gを混合してプロトン伝導性高分子原料のモノマー水溶液をつくる。

10

【0035】

親水性PTFE多孔質膜をモノマー水溶液に2分間含浸した後、60 $^{\circ}$ C、2時間で重合・乾燥を行う。60 $^{\circ}$ Cの温水に浸漬して未重合物、低重合物を洗浄する。多孔質膜の膜厚および空孔率、プロトン伝導性高分子の充填度に応じて上記重合作業を繰り返して多孔質材料にプロトン電解質を充填した電解質膜を得る。今回は上記の含浸・重合・洗浄操作を2回繰り返した。

【0036】

得られた電解質膜の片面にPTFEディスパージョン60%溶液を最外部から1 μ mの膜厚となるように塗布して疎水性の空気極側とする。PTFEディスパージョンの他にケッチェンブラックやカーボンブラックなどのカーボン類、ナフィオン溶液などを添加しても良い。

20

【0037】

触媒ペーストは燃料極側に白金Pt-ルテニウムRu合金触媒、空気極側に白金Pt触媒をケッチェンブラックに担持させて、ナフィオンアルコール溶液を触媒担持量と同量加えて攪拌しペーストとした。

【0038】

次に電解質膜の空気極面とは反対面の燃料極面側にはPt-Ru触媒ペーストを1 μ m塗布する。今回用いた多孔質膜自体は親水性の機能をもつが、そのままでは、面の平滑性がよくないので塗布する。

30

【0039】

燃料極用、空気極用の各集電体にPt-Ru合金触媒、Pt触媒を塗布して電解質膜を挟み、ホットプレスにて120 $^{\circ}$ C、8.5MPaで2分間加熱・加圧して電解質膜と触媒電極を密着させてMEAを形成した。

【実施例2】

【0040】

実施例1と同様にして重合を2回行い、多孔質高分子膜にプロトン伝導性高分子を充填する。

【0041】

次に電解質膜の片面にPTFEディスパージョン溶液を塗布して疎水性の空気極側とする。その後、燃料極用、空気極用の各集電体に、Pt-Ru合金触媒、Pt触媒を塗布して電解質膜を挟み、ホットプレスにて加圧してMEAを形成する。

40

【実施例3】

【0042】

実施例1と同様にして重合を2回行い、多孔質高分子膜にプロトン伝導性高分子を充填する。

【0043】

次に電解質膜の片面の燃料極側にPt-Ru触媒ペーストを塗布する。その後、燃料極用、空気極用の各集電体にPt-Ru合金触媒、Pt触媒を塗布して電解質膜を挟み、ホットプレスにて加圧してMEAを形成する。

50

【0044】

また従来技術によるMEAも作製した。実施例1と同様に、重合を2回行い、多孔質高分子膜にプロトン伝導性高分子を充填する。その後、燃料極用、空気極用の各集電体にPt-Ru合金触媒、Pt触媒を塗布して電解質膜を挟み、ホットプレスにて加圧してMEAを形成した。これは、図2で示した従来例に対応している。

【0045】

実施例1～3および従来例の電解質膜によるMEAを用いて、燃料メタノール水溶液10vol%を無加圧で加え、空気極には空気を大気圧で接触させた単セルを組み、電気特性として、25での出力および5での出力、ならびに放電時間を測定した。その結果を表1に示す。

10

【0046】

【表1】

	25℃での最大出力 (mW/cm ²)	5℃での最大出力 (mW/cm ²)	5℃での 放電時間
実施例1	28	12	180分以上
実施例2	23	10	120分
実施例3	25	9	110分
従来例	20	7	90分

20

【0047】

25での最大出力の測定結果から、燃料極での密着性向上とプロトンの電解質膜への移動が容易になったことによって実施例1の出力が向上していることが分かる。次に実施例3が燃料極での密着性向上により従来例に比較して出力が高い。

【0048】

また5での測定結果から分かるように、実施例1の出力、放電時間において特性が良いのは、密着性向上によって出力が上がり、触媒活性が上がって触媒の自己酸化発熱温度が高くなったため、燃料電池反応によって生成する生成水が蒸発しやすく、また電解質膜からの透過水が少ないためフラディングが発生するまでの時間が長いためである。

30

【0049】

以上の実施例では、高分子多孔質膜内部で、水素をスルホン酸基で置換したアクリル系高分子モノマーを、ラジカル重合によって重合してプロトン伝導性高分子を多孔質膜内に合成・充填したが、他に、多孔質膜内部で、アクリル系高分子モノマーと、水素をスルホン酸基で置換したアクリル系高分子モノマーとを、ラジカル重合によって共重合してプロトン伝導性高分子を多孔質膜内に合成・充填してもよい。

40

【0050】

また、多孔質膜内部で、水素をスルホン酸基で置換したエチレンを重合することによって、プロトン伝導性高分子を多孔質膜内に合成・充填してもよく、さらには、エチレンと、水素をスルホン酸基で置換したエチレンとを共重合することによって、プロトン伝導性高分子を多孔質膜内に合成・充填してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明の膜電極接合体の模式的な断面図。

【図2】従来例の膜電極接合体の模式的な断面図。

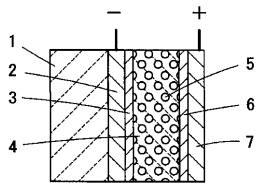
【符号の説明】

【0052】

50

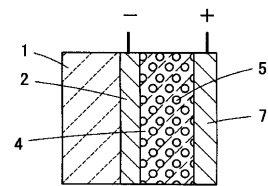
- 1 アルコール燃料
- 2 燃料極側触媒
- 3 親水性材料層
- 4 多孔質高分子
- 5 プロトン伝導性高分子充填部
- 6 疎水性材料層
- 7 空気極側触媒層

【 図 1 】



- 1 アルコール燃料
- 2 燃料極側触媒
- 3 親水性材料層
- 4 多孔質高分子
- 5 プロトン伝導性高分子充填部
- 6 疎水性材料層
- 7 空気極側触媒層

【 図 2 】



- 1 アルコール燃料
- 2 燃料極側触媒
- 4 多孔質高分子
- 5 プロトン伝導性高分子充填部
- 7 空気極側触媒層