

(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2006-202598

(P2006-202598A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M	4/86	H	4 J 0 0 2
CO 8 K 3/08 (2006.01)	CO 8 K	3/08		5 H 0 1 8
CO 8 L 1/08 (2006.01)	CO 8 L	1/08		5 H 0 2 6
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M	8/02	P	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-12620 (P2005-12620)

(22) 出願日 平成17年1月20日 (2005.1.20)

(出願人による申告) 平成16年度新エネルギー・産業技術総合開発機構、固体高分子形燃料電池システム技術開発事業、固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 足立 眞哉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 河野 俊司

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 希代 聖幸

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4J002 AB011 DA076 DA116 FD206 GQ00

5H018 AA07 AS07 EE16

5H026 AA08 CX05 EE18

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】

燃料に対する耐久性が優れ、工業生産性に優れた燃料電池用電極および該電極を使用した燃料電池を提供しようとするものである。

【解決手段】

本発明の燃料電池用電極は金属粒子および/または金属担持体粒子および結着剤から構成される触媒層を有し、該結着剤としてイオン性基を有するアルキルセルロースを含有することを特徴とし、本発明の燃料電池は該燃料電池用電極を用いることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粒子および/または金属担持体粒子および結着剤から構成される触媒層を有し、該結着剤としてイオン性基を有するアルキルセルロースを用いることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】

該イオン性基を有するアルキルセルロースがカルボキシメチルセルロースである請求項 1 に記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用電極を少なくともアノードに使用した燃料電池。

10

【請求項 4】

9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン由来の成分および/または 4, 4 ' - ジヒドロキシテトラフェニルメタン由来の成分を含有するスルホン酸基含有芳香族炭化水素系高分子からなる膜を有することを特徴とする請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】

アノードに水を含む液体燃料を供給することを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料に対する耐久性が優れ、また工業生産性に優れた燃料電池用電極および該電極を使用した燃料電池に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、排出物が少なく、かつエネルギー効率がよく、環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ、比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。また、小型移動機器、携帯機器の電源としても注目されており、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池の代替として、あるいは二次電池の充電器として、またあるいは二次電池との併用 (ハイブリッド) により、携帯電話などの携帯機器やパソコンなどへの搭載が期待されている。

30

【0003】

高分子電解質型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell) においては、水素ガスを燃料とする従来高分子電解質型燃料電池 (以下、PEFC と記載する場合がある) に加えて、メタノールなどの燃料を直接供給する直接型燃料電池も注目されている。直接型燃料電池は、従来 PEFC に比べて出力が低いものの、燃料が液体で改質器を用いないために、エネルギー密度が高くなり、一充填あたりの携帯機器の使用時間が長時間になるという利点がある。

【0004】

高分子電解質型燃料電池は通常、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソードとの間でプロトン伝導体となる高分子電解質膜とが、膜電極複合体 (MEA) を構成し、この MEA がセパレーターによって挟まれたセルをユニットとして構成されている。ここで、電極は、ガス拡散の促進と集 (給) 電を行う電極基材 (ガス拡散電極あるいは集電体とも云う) と、実際に電気化学的反応場となる触媒層とから構成されている。たとえば PEFC のアノード電極では、水素ガスなどの燃料がアノード電極の触媒層で反応してプロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは高分子電解質膜へと伝導する。このため、アノード電極には、ガスの拡散性、電子伝導性、プロトン伝導性が良好なことが要求される。一方、カソード電極では、酸素や空気などの酸化ガスがカソード電極の触媒層で、高分子電解質膜から伝導してきたプロトンと、電極基材が

40

50

ら伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、カソード電極においては、ガス拡散性、電子伝導性、プロトン伝導性ととも、生成した水を効率よく排出することも必要となる。

【0005】

また、PEFCの中でも、メタノールなどを燃料とする直接型燃料電池においては、水素ガスを燃料とする従来のPEFCとは異なる性能が要求される。すなわち、直接型燃料電池においては、アノード電極ではメタノール水溶液などの燃料がアノード電極の触媒層で反応してプロトン、電子、二酸化炭素を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは高分子電解質に伝導し、二酸化炭素は電極基材を通過して系外へ放出される。このため、従来のPEFCのアノード電極の要求特性に加えて、メタノール水溶液などの燃料透過性や二酸化炭素の排出性も要求される。さらに、直接型燃料電池のカソード電極では、従来のPEFCと同様な反応に加えて、電解質膜を透過したメタノールなどの燃料と酸素あるいは空気などの酸化ガスがカソード電極の触媒層で、二酸化炭素と水を生成する反応も起こる。このため、従来のPEFCよりも生成水が多くなるため、さらに効率よく水を排出することが必要となる。

10

【0006】

従来、触媒粒子の結着剤として“ナフィオン”(R)(デュポン社製)に代表されるパーフルオロ系プロトン伝導性ポリマーが使用されてきた(特許文献1)。しかし、これらのパーフルオロ系プロトン伝導性ポリマーを使用する場合、メタノール水溶液などを燃料とした直接液体燃料供給型燃料電池においては燃料の中のメタノールなどの濃度が高くなると、パーフルオロ系プロトン伝導性ポリマーが過度に膨潤し、触媒の脱落や流出が起こり、電池出力や耐久性に悪影響をおよぼすという問題があった。さらに、パーフルオロ系プロトン伝導性ポリマーはフッ素を使用するという点から価格も非常に高いものである。また、該文献には、アルコキシセルロースなどのパーフルオロ系プロトン伝導性ポリマー以外の結着剤も記載されているが、いずれも触媒層の耐久性と電池出力(結着剤のイオン伝導性不十分)を両立できなかった。

20

【0007】

また、特許文献2、3においては、カルボキシメチルセルロース樹脂のアンモニウム塩やメチルセルロースを電極の結着剤に使用した例が記載されているが、用途が非水電解液を使用する電気二重層キャパシタの分野であり、燃料電池に使用できることは全く記載されていない。これは、要求される条件が、電気二重層キャパシタでは活性炭などの炭素材料との結着力と集電体金属との接着性などであり、燃料電池用途で要求される水(湿気)を含む燃料に対する耐久性、発電に伴う生成物の排出性(出力に影響)などと異なるためであり、通常、水または湿気を含む燃料が供給される電極に、耐水性に劣るカルボキシメチルセルロース樹脂のアンモニウム塩を結着剤に使用することは一般的には考えられない。

30

【特許文献1】特表平10-507872号明細書

【特許文献2】特公昭59-42448号明細書

【特許文献3】特開平11-102844号明細書

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、燃料に対する耐久性が優れ、工業生産性に優れた燃料電池用電極および該電極を使用した燃料電池を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の燃料電池用電極は、金属粒子および/または金属担持体粒子および結着剤から構成される触媒層を有し、該結着剤としてイオン性基を有するアルキルセルロースを含有することを特徴とし、燃料電池は該燃料電池用電極を用いることを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、燃料に対する耐久性が優れ、工業生産性に優れた燃料電池用電極を提供可能であり、かかる燃料電池用電極を用いることによって、耐久性の優れた高出力密度の燃料電池を提供することが可能となる。特に、水を含む液体燃料をアノードに供給するタイプの燃料電池に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0012】

本発明の燃料電池用電極は、金属粒子および/または金属担持体粒子および結着剤から構成される触媒層を有し、該結着剤としてイオン性基を有するアルキルセルロースを含有することが必要である。

10

【0013】

発明者らは、従来から結着剤として使用されていた高価なパーフルオロ系プロトン伝導性ポリマーに代わる安価な材料として、イオン性基を有するアルキルセルロースが意外にも燃料に対する耐久性が優れていることを見出し、さらに燃料電池としての出力に悪影響をおよぼさず、後述する電解質膜との組み合わせると高出力密度が得られることを突き止め本発明に至った。また、該結着剤前駆体（イオン性基を有するアルキルセルロースの塩）を含む触媒ペーストは、イオン性基を有するアルキルセルロースの塩を少量含むだけで増粘効果があり、非常に塗工性および保存安定性の優れた水系ペーストが得られる。

20

【0014】

すなわち、金属粒子および/または金属担持体粒子に対してイオン性基を有するアルキルセルロースの塩の少量の添加でこれらの粒子の結着性とペースト塗液の安定性を得ることができる。

【0015】

イオン性基を有するアルキルセルロースのイオン性基としては、スルホン酸基（ $-SO_2(OH)$ ）、硫酸基（ $-OSO_2(OH)$ ）、スルホンイミド基（ $-SO_2NH_2$ ）、ホスホン酸基（ $-PO(OH)_2$ ）、リン酸基（ $-OPO(OH)_2$ ）、カルボン酸基（ $-CO(OH)$ ）、水酸基（ $-OH$ ）およびこれらの塩等が挙げられる。また、これらのイオン性基は前記高分子材料中に2種類以上含むことができる。組み合わせはポリマーの構造などにより適宜決められる。これらのイオン性基のなかでも耐燃料性の観点からカルボン酸基が好ましく、イオン性基を有するアルキルセルロースとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられ、これらのNa塩、Mg塩、Ca塩、アンモニウム塩などが含まれていてもよい。

30

触媒層に含まれる結着剤の量としては、特に限定されるものではないが、重量比で0.1%以上50%以下の範囲が好ましく、1%以上30%以下の範囲がさらに好ましい。0.1%以上であれば、金属粒子の滑落が防げ、50%未満であれば、燃料やガス透過性の透過を阻害せず、燃料電池としての性能に対する悪影響が小さい。

40

【0016】

また、本発明の燃料電池用電極には、前記イオン性基を有するアルキルセルロース以外のポリマーも結着剤として併用可能である。特にイオン伝導性を向上させる目的で、触媒の耐久性を損なわない程度に、イオン性基を有した高分子材料が使用できる。耐久性やコストの観点から、結着剤中のイオン性基を有するアルキルセルロースの含有率は30%以上100%以下が好ましく、50%以上がさらに好ましい。

【0017】

イオン性基を有した高分子材料の具体例としては、イオン伝導度、燃料耐久性などの観点から、主鎖に芳香環を有する高分子電解質材料が好ましく、イオン性基含有ポリフェニレンオキシド、イオン性基含有ポリエーテルケトン、イオン性基含有ポリエーテルエーテ

50

ルケトン、イオン性基含有ポリエーテルスルホン、イオン性基含有ポリエーテルエーテルスルホン、イオン性基含有ポリエーテルホスフィンオキシド、イオン性基含有ポリエーテルホスフィンオキシド、イオン性基含有ポリフェニレンスルフィド、イオン性基含有ポリアミド、イオン性基含有ポリイミド、イオン性基含有ポリエーテルイミド、イオン性基含有ポリイミダゾール、イオン性基含有ポリオキサゾール、イオン性基含有ポリフェニレンなどの、イオン性基を有する芳香族炭化水素系ポリマーが挙げられる。また、燃料の種類や燃料濃度によっては、イオン性基含有ポリオレフィン、イオン性基含有パーフルオロポリマーも併用可能である。

【0018】

また、燃料耐久性をさらに向上させるためには、前記ポリマー群のイオン性基を含有しないものも併用可能である。また、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素原子を含むポリマーを添加することもできる。さらに、必要に応じて、放射線や金属アルコキシドなどを用いて架橋構造を導入してもよいし、多官能モノマーなどで架橋体のネットワークを形成されていてもよい。

10

【0019】

また、作業環境や、生産性、コスト等の観点からポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性ポリマーの併用もでき、金属カップリング剤やエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ホルムアルデヒドなどによる架橋で耐水性をあげてもよい。

【0020】

金属粒子および/または金属担持体粒子については、一般公知のものが使用できる。例えば、金属粒子としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、金などの貴金属が好ましく用いられる。これらの内の1種類を単独で用いてもよいし、合金、混合物など、2種類以上を併用してもよい。

20

【0021】

また、上記金属を担持した粒子を使用することで、金属触媒の利用効率が向上し、電池性能の向上および低コスト化に寄与できることがある。担持体としては、炭素材料、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 RuO_2 、ゼオライトなどが使用できるが電子伝導性観点からの炭素材料が好ましい。

【0022】

炭素材料としては、非晶質、結晶質の炭素材料が挙げられる。例えば、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが電子伝導性と比表面積の大きさから好ましく用いられる。ファーネスブラックとしては、キャボット社製“バルカンXC-72”(R)、“バルカンP”(R)、“ブラックパールズ880”(R)、“ブラックパールズ1100”(R)、“ブラックパールズ1300”(R)、“ブラックパールズ2000”(R)、“リーガル400”(R)、ケッチェンブラック・インターナショナル社製“ケッチェンブラック”EC(R)、EC600JD、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製“デンカブラック”(R)などが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素なども使用することができる。これらの炭素材料の形態としては、不定形粒子状のほか繊維状、鱗片状、チューブ状、円錐状、メガホン状のものも用いることができる。また、これら炭素材料を後処理加工したものを併用してもよい。これらは、前記、金属の担持体として使用しても、触媒層の電子伝導向上剤として単独で使用してもよい。

30

40

【0023】

本発明の燃料電池用電極の作製方法としては、通常公知の方法が適用できる。例えば、結着剤を溶媒で溶解後、金属粒子および/または金属担持体粒子を加え、攪拌混練することで触媒ペーストを作製し、電極用基材や電解質膜上に塗工、乾燥、必要によってはプレスを行うことで作製できる。

50

【0024】

本発明はイオン性基を有するアルキルセルロースを含むが、触媒ペーストとしてはイオン性基を有するアルキルセルロースの金属塩、またはアンモニウム塩の状態を使用することが好ましい。これらは、塗工後、塩酸や硫酸などの酸でプロトン置換を行うことができる。さらに、アンモニウム塩は、加熱して除去することもできるので、生産性の観点から特に好ましい。

【0025】

結着剤の溶解に使用できる溶媒としては特に制限はないが、イオン性基を有するアルキルセルロースの誘導体を使用する場合は水が好ましい。また、併用するポリマーによっては、水と有機溶剤との混合系や水と有機溶剤とのエマルジョンで使用できる。有機溶剤の例としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホントリアミド等の非プロトン性極性溶媒、
-ブチロラクトン、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、あるいはイソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノールなどのアルコール系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒などが挙げられる。

【0026】

触媒ペーストの塗工方法としては、通常公知の方法が使用でき、スプレーコート、刷毛塗り、ディップコート、スリットダイコート、カーテンコート、フローコート、スピニングコート、スクリーン印刷などの手法が適用できる。

【0027】

また、本発明の燃料電池用電極は、燃料が液体や気体の場合には、その液体や気体が透過しやすい構造を有していることが好ましく、電極反応に伴う副生成物質の排出も促す構造が好ましい。その例として電極基材に触媒層を形成する方法が挙げられる。

【0028】

また、電極基材としては、電気抵抗が低く、集電あるいは給電を行えるものを用いることができる。また、前記触媒層を集電体兼用で使用する場合は、特に電極基材を用いなくてもよい。電極基材の構成材としては、たとえば、炭素質、導電性無機物質が挙げられ、例えば、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。これらの、形態は特に限定されず、たとえば繊維状あるいは粒子状で用いられるが、燃料透過性の点から炭素繊維などの繊維状導電性物質（導電性繊維）が好ましい。導電性繊維を用いた電極基材としては、織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。たとえば、東レ（株）製カーボンペーパーTGPシリーズ、SOシリーズ、E-TEK社製カーボンクロスなどが用いられる。かかる織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など、特に限定されることなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法によるものなど特に限定されることなく用いられる。また編物であってもよい。これらの布帛において、特に炭素繊維を用いた場合、耐炭化紡績糸を用いた平織物を炭化あるいは黒鉛化した織布、耐炭化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工した後に炭化あるいは黒鉛化した不織布、耐炭化糸あるいは炭化糸あるいは黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に、薄く強度のある布帛が得られる点から不織布、やクロスを用いるのが好ましい。

【0029】

かかる電極基材に用いられる炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などがあげられる。

10

20

30

40

50

【0030】

また、かかる電極基材には、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐための撥水処理や、水の排出路を形成するための部分的撥水、親水処理や、抵抗を下げるための炭素粉末の添加等を行うこともできる。また、電極基材と触媒層の間に、少なくとも無機導電性物質と疎水性ポリマーを含む導電性中間層を設けることもできる。特に、電極基材が空隙率の大きい炭素繊維織物や不織布である場合、導電性中間層を設けることで、触媒層が電極基材にしみ込むことによる性能低下を抑えることができる。

【0031】

また、電解質膜上に触媒層を形成する場合でも、前記電極基材を触媒層上に重ねて使用し、集電効率や燃料や副生成物の拡散性の向上を促しても特に問題ない。

10

【0032】

次に、本発明の燃料電池用電極を使用した燃料電池を説明する。燃料電池としては、本発明の燃料電池用電極をアノードおよびカソードの少なくとも何れか一方に使用し、電解質膜を挟んだ状態の膜電極複合体(MEA)で使用する。燃料電池の燃料の種類によって前述の金属種および付着量を適宜実験的に決定することができ、アノード、カソード同種の金属を使用した一对の電極を使用してもよいし、アノード、カソードで異なる金属を使用した電極を使用してもよい。例えば、アノードに水素、カソードに空気または酸素を使用する燃料電池は両極とも金属としてPtを使用することが好ましく、アノードにメタノール水、カソードに空気または酸素を使用する燃料電池の場合アノードはPtRu、カソードはPtを使用することが好ましい。

20

【0033】

本発明の燃料電池用電極は特に、水を含む液体燃料に対する耐久性がよく、かつ液体燃料保持性がよいことから液体燃料供給型の燃料電池に好適で、少なくともアノードに使用することが好ましい。

【0034】

次に燃料電池として使用する電解質膜の説明をする。電解質膜としては、“ナフィオン”(R)(デュポン社製)に代表されるパーフルオロ系電解質膜や炭化水素系電解質膜など特に制限無く適用できる。

【0035】

特に、アノードにメタノール水などの液体燃料を供給するタイプの燃料電池には、高耐熱性、高強度、高引っ張り弾性率および低含水率の電解質膜を使用することが好ましい。その理由としてパーフルオロ系電解質膜では、メタノールの濃度が高くなると、メタノールが電解質膜を透過する量が大きくなり(燃料クロスオーバー現象)、燃料電池の性能を低下させるためである。また、水素ガスをアノードに供給するタイプでも、パーフルオロ系電解質膜ではフッ素イオンによるフッ酸が発生し燃料電池の劣化の原因となる。使用する電解質膜としては、具体的にはガラス転移温度130以上、引っ張り弾性率100MPa以上、含水率40重量%以下などの膜が挙げられ、イオン性基含有ポリフェニレンオキシド、イオン性基含有ポリエーテルケトン、イオン性基含有ポリエーテルエーテルケトン、イオン性基含有ポリエーテルスルホン、イオン性基含有ポリエーテルエーテルスルホン、イオン性基含有ポリエーテルホスフィンオキシド、イオン性基含有ポリエーテルエーテルホスフィンオキシド、イオン性基含有ポリフェニレンスルフィド、イオン性基含有ポリアミド、イオン性基含有ポリイミド、イオン性基含有ポリエーテルイミド、イオン性基含有ポリイミダゾール、イオン性基含有ポリオキサゾール、イオン性基含有ポリフェニレン、イオン性基含有ポリアゾメチン、イオン性基含有ポリイミドアゾメチン、イオン性基含有ポリスチレンおよびイオン性基含有スチレン-マレイミド系架橋共重合体などのイオン性基含有ポリオレフィン系高分子およびその架橋体などのイオン性基を有する芳香族炭化水素系高分子が挙げられる。特に、メタノール水溶液などの液体を供給するタイプの燃料電池では、耐メタノール性の観点から、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン由来の成分および/または4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン由来の成分を含有するスルホン酸基含有芳香族炭化水素系高分子からなる膜が好適である。

30

40

50

これらの高分子材料は単独、あるいは二種以上併用して使用でき、ポリマーブレンド、ポリマーアロイ、また二層以上の積層膜として使用できる。

【0036】

特にイオン性基としては、前述のようにスルホン酸基を有する高分子材料が最も好ましいが、スルホン酸基を有する高分子材料を使用する一例として、 $-SO_3M$ 基(Mは金属)含有のポリマーを溶液状態より製膜し、その後高温で熱処理し溶媒を除去し、プロトン置換して膜とする方法が挙げられる。前記の金属Mはスルホン酸と塩を形成しうるものであればよいが、価格および環境負荷の点からはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Wなどが好ましく、これらの中でもLi、Na、K、Ca、Sr、Baがより好ましく、Li、Na、Kがさらに好ましい。これらの金属塩の状態では製膜することで高温での熱処理が可能となり、該方法は高ガラス転移点、低吸水性が得られる高分子材料系には好適である。

10

【0037】

前記熱処理の温度としては、得られる膜の吸水性の点で100~500が好ましく、200~450がより好ましく、250~400がさらに好ましい。100以上とするのは、低吸水性を得る上で好ましい。一方、500以下とすることで、高分子材料が分解するのを防ぐことができる。

【0038】

使用する電解質膜の膜厚としては、通常3~2000 μm のものが好適に使用される。実用に耐える膜の強度を得るには3 μm より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには2000 μm より薄い方が好ましい。膜厚のより好ましい範囲は5~1000 μm 、さらに好ましい範囲は10~500 μm である。

20

【0039】

膜厚は、種々の方法で制御できる。例えば、溶媒キャスト法で製膜する場合は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御することができるし、また、例えばキャスト重合法で製膜する場合は板間のスペーサー厚みによって調製することもできる。

【0040】

また、本発明の電解質膜は、必要に応じて放射線照射などの手段によって高分子構造全体あるいは一部を架橋せしめることもできる。架橋せしめることにより、燃料クロスオーバーおよび燃料に対する膨潤をさらに抑制する効果が期待でき、機械的強度が向上し、より好ましくなる場合がある。放射線照射の種類としては例えば、電子線照射や γ 線照射を挙げることができる。架橋構造を有することにより、水分や燃料の浸入に対する高分子鎖間の広がりを抑えることができる。吸水量を低く抑えることができ、また、燃料に対する膨潤も抑制できることから、結果的に燃料クロスオーバーを低減できる。また、高分子鎖を拘束できるため耐熱性や剛性も付与できる。ここでの架橋は、化学架橋であっても物理架橋であってもよい。この架橋構造は通常公知の方法で形成でき、例えば、多官能単量体の共重合や電子線照射によって形成できる。特に多官能単量体による架橋が経済的観点から好ましく、単官能ビニル単量体と多官能単量体の共重合体やビニル基やアリル基を有する高分子を多官能単量体で架橋したものが挙げられる。ここでの架橋構造とは、熱に対しての流動性が実質的に無い状態か、溶剤に対して実質的に不溶の状態を意味する。

30

40

【0041】

また、本発明の電解質膜中には、イオン伝導性や燃料クロスオーバーの抑制効果を阻害しない範囲内において、機械的強度の向上、イオン性基の熱安定性向上、加工性の向上などの目的のために、フィラーや無機微粒子を含有しても、ポリマーや金属酸化物からなるネットワークや微粒子を形成させても構わないし、支持体などに含浸した膜でも差し支えない。

【0042】

本発明の燃料電池の燃料としては、酸素、水素およびメタン、エタン、プロパン、ブタンメタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、グリセリン、エチレングリコール、ギ酸、酢酸、ジメチルエーテル、ヒドロキノン、シクロヘキサンなどの炭素数1~6の

50

有機化合物およびこれらと水との混合物等が挙げられ、1種または2種以上の混合物でもよい。特に発電効率や電池全体のシステム簡素化の観点から水素、炭素数1～6の有機化合物を含む燃料が好適に使用され、発電効率の点でとりわけ好ましいのは水素およびメタノール水溶液である。

【0043】

メタノール水溶液を用いる場合、メタノールの濃度としては、使用する燃料電池のシステムによって適宜選択されるが、できる限り高濃度のほうが長時間駆動の観点から好ましい。例えば、送液ポンプや送風ファンなど発電に必要な媒体を膜電極複合体に送るシステムや、冷却ファン、燃料希釈システム、生成物回収システムなどの補機を有するアクティブ型燃料電池はメタノールの濃度30～100%以上の燃料を燃料タンクや燃料カセットにより注入し、0.5～29%程度に希釈して、またはそのまま膜電極複合体に送ることが好ましく、補機がないパッシブ型の燃料電池はメタノールの濃度が10～100%の範囲の燃料が好ましい。

10

【0044】

また、本発明の膜電極複合体は複数枚のスタック状で使用しても並べた状態で使用してもよい。また、燃料電池は使用する機器に内蔵してもよいし、外付けのユニットとして使用してもよい。また、メンテナンスの観点から、燃料電池セルから膜電極複合体が脱着可能な構成であることも好ましい。

【0045】

本発明の燃料電池の用途としては、移動体の電力供給源が好ましいものである。特に、携帯電話、パソコン、PDA、ビデオカメラ（カムコーダー）、デジタルカメラ、ハンディターミナル、PFI Dリーダー、各種ディスプレイ類などの携帯機器、電動シェーバー、掃除機等の家電、電動工具、家庭用電力供給機、乗用車、バスおよびトラックなどの自動車、二輪車、電動アシスト付自転車、電動カート、電動車椅子や船舶および鉄道などの移動体の電力供給源として好ましく用いられる。特に携帯用機器では、電力供給源だけではなく、携帯機器に搭載した二次電池の充電用にも使用され、さらには二次電池や太陽電池と併用するハイブリッド型電力供給源としても好適に利用できる。

20

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの例は本発明をよりよく理解するためのものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

[測定方法]

(1) 燃料電池用電極の金属量の定量

セイコーインスツルメンツ社製卓上蛍光X線分析計“SEA2120”を使用して測定した。

(2) 燃料浸漬評価

60%メタノール水溶液を60℃に加熱し、燃料電池用電極を4cm²角に切り取って1週間浸漬し、下記(式1)で重量保持率を計算し、90%以上なら耐久性良好とした。試験前後の乾燥は100℃で8時間熱風乾燥した値を用いた。

【0047】

40

$$\text{重量保持率}(\%) = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100 \quad (\text{式1})$$

基材のみの4cm²の乾燥重量 : W₀ (g)

試験前の基材込みの電極の乾燥重量 : W₁ (g)

試験後の基材込みの電極の乾燥重量 : W₂ (g)

(3) スルホン酸基密度

25℃の純水中で24時間以上攪拌洗浄したのち、100℃で24時間真空乾燥した後精製、乾燥後のポリマーについて、元素分析により測定した。C、H、Nの分析は、全自動元素分析装置varioELで、また、Sの分析はフラスコ燃焼法・酢酸バリウム滴定、Pの分析についてはフラスコ燃焼法・リンバドモリブデン酸比色法で実施した。それぞれのポリマーの組成比から単位グラムあたりのスルホン酸基密度(mmol/g)を算

50

出した。

(4) 重量平均分子量

ポリマーの重量平均分子量をGPCにより測定した。紫外検出器と示差屈折計の一体型装置として東ソー製HLC-8022GPCを、またGPCカラムとして東ソー製TSK gel SuperHM-H(内径6.0mm、長さ15cm)2本を用い、N-メチル-2-ピロリドン溶媒(臭化リチウムを10mmol/L含有するN-メチル-2-ピロリドン溶媒)にて、流量0.2mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算により重量平均分子量を求めた。

(5) 膜厚

ミットヨ製グラナイトコンパレータスタンドBSG-20にセットしたミットヨ製ID-C112型を用いて測定した。 10

(6) 引っ張り弾性率

株式会社オリエンテック社製“テンシロン”を用いて、ロードセル50N、レンジ40%、チャック間距離3cm、クロスヘッドスピード100mm/min、n=5の条件で引っ張りモードの弾性率を測定した。

【0048】

試験サンプルは、フィルム状に製膜したポリマーを25℃の水中に24時間浸漬し、長さ約5cm、幅2mmの短冊状に切り出して作製した。

[参考例]

(1) イオン性基を有した高分子材料の合成例 20

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン109.1gを発煙硫酸(50%SO₃)150mL中、100℃で10h反応させた。その後、多量の水中に少しずつ投入し、NaOHで中和した後、食塩200gを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、エタノール水溶液で再結晶し、ジソジウム3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを得た。(収量181g、収率86%)。

【0049】

炭酸カリウムを6.9g、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを14g、および4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを2.6g、および前記ジソジウム3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン12gを用いて、N-メチル-2-ピロリドン中、190℃で重合を行った。多量の水で再沈することで精製を行い、ポリマー(A)を得た。 30

【0050】

得られたポリマー(A)のプロトン置換膜のスルホン酸基密度は、元素分析より2.4mmol/g、重量平均分子量24万であった。

(2) 電解質膜の作製例

上記ポリマー(A)をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し固形分25%の塗液とした。当該塗液をガラス板上に流延塗布し、70℃にて30分さらに100℃にて1時間乾燥して72μmのフィルムを得た。さらに、窒素ガス雰囲気下、200~300℃まで1時間かけて昇温し、300℃で10分間加熱する条件で熱処理した後、放冷し、1N塩酸に12時間以上浸漬してプロトン置換した後、大過剰量の純水に1日間以上浸漬して充分洗浄し電解質膜(A)を得た。膜の引っ張り弾性率は1300MPaであった。 40

(3) 界面抵抗低減性ペーストの作製

上記ポリマー(A)を10g、可塑剤としてN-メチル-2-ピロリドン60g、グリセリン40gを容器にとり、80℃に加熱して均一になるまで攪拌して界面抵抗低減性ペースト(A)とした。

[実施例1]

カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩(ダイセル化学工業株式会社製“DN-800H”)1.5gを水98.5gに攪拌しながらゆっくり添加しカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩の水溶液とした。

【0051】

次にジョンソンマッセイ (Johnson & Matthey) 社製 Pt-Ru 担持カーボン触媒 “HiSPEC” (R) 7000 と Pt/Ru ブラック “HiSPEC” (R) 6000 をそれぞれ 1 g 量りとり、前記カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩の水溶液を 7 g 加え、乳鉢で混練し触媒ペースト (A) を作製した。

【0052】

触媒ペースト (A) を電極基材 (東レ (株) 製カーボンペーパー TGP-H-060) にナイフコーターで塗布し、100 の熱風乾燥機で 30 分間乾燥し、ついで 130 で 15 分間熱処理を行いカルボキシメチルセルロースのカルボン酸アンモニウム塩をカルボン酸とし燃料電池用電極 (A) を作製した。この電極の単位面積あたりの Pt 付着量は 2.0 mg/cm^2 であった。

10

【0053】

この電極について燃料浸漬評価を行ったところ、重量保持率 99% であり優れた耐久性を示した。

[実施例 2]

田中貴金属工業株式会社製燃料電池用触媒 “TEC10V50E” を 2 g、前記カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩の水溶液を 7 g、N-メチル-2-ピロリドン を 2 g 加え、乳鉢で混練し触媒ペースト (B) を作製した。

【0054】

触媒ペースト (B) を電極基材 (炭素繊維の織物からなる米国イーテック (E-TEK) 社製カーボンクロス “W1400”) にナイフコーターで塗布し、100 の熱風乾燥機で 30 分間乾燥し、ついで 130 で 15 分間熱処理を行い、燃料電池用電極 (B) を作製した。この電極の単位面積あたりの Pt 付着量は 1.0 mg/cm^2 であった。この電極について燃料浸漬評価をおこなったところ、重量保持率 98% であり優れた耐久性を示した。

20

[比較例 1]

ジョンソンマッセイ (Johnson & Matthey) 社製 Pt-Ru 担持カーボン触媒 “HiSPEC” (R) 7000 と Pt/Ru ブラック “HiSPEC” (R) 6000 をそれぞれ 1 g 量りとり、Aldrich 社製 “ナフィオン (R)” 溶液を 1.1 g 加え、さらにイソプロピルアルコールを 2 g 加え乳鉢で混練し触媒ペースト (C) を作製した。

【0055】

触媒ペースト (C) を電極基材 (東レ (株) 製カーボンペーパー TGP-H-060) にナイフコーターで塗布し、100 の熱風乾燥機で 30 分間乾燥し、ついで 130 で 15 分間熱処理を行ない、燃料電池用電極 (C) を作製した。この電極の単位面積あたりの Pt 付着量は 2.0 mg/cm^2 であった。

30

【0056】

この電極について燃料浸漬評価をおこなったところ、重量保持率 3% であり耐久性が不十分であった。

[比較例 2]

田中貴金属工業株式会社製燃料電池用触媒 “TEC10V50E” を 2 g、Aldrich 社製 “ナフィオン (R)” 溶液を 1.1 g 加え、N-メチル-2-ピロリドン を 2 g 加え、乳鉢で混練し触媒ペースト (D) を作製した。

40

触媒ペースト (D) を電極基材 (炭素繊維の織物からなる米国イーテック (E-TEK) 社製カーボンクロス “W1400”) にナイフコーターで塗布し、100 の熱風乾燥機で 30 分間乾燥し、ついで 130 で 15 分間熱処理を行い、燃料電池用電極 (D) を作製した。この電極の単位面積あたりの Pt 付着量は 4.0 mg/cm^2 であった。

【0057】

この電極について燃料浸漬評価をおこなったところ、重量保持率 5% であり耐久性が不十分であった。

[実施例 3]

前記、燃料電池用電極 (A) および燃料電池用電極 (D) の表面に界面抵抗低減性ペー

50

スト(A)を、 3 mg/cm^2 となるように塗工し、100で1分間熱処理した。これらの電極を電極面積 5 cm^2 となるようにカットし、電解質膜(A)を挟むように設置し、100で5分間、5MPaの条件でプレスし、純水に30分間浸漬し可塑剤および残存溶媒を洗浄し膜電極複合体を得た。

【0058】

燃料電池用電極(A)側に30%メタノール水溶液を 0.5 ml/min で供給し、燃料電池用電極(D)側に空気を 50 ml/min で流して発電評価を行った。また、セパレーターの裏側に温調水を流し、50に調整した。評価は、膜電極複合体に定電流を流し、そのときの電圧を測定した。電流を順次増加させ、電圧が 10 mV 以下になるまで測定を行った。各測定点での電流と電圧の積が出力となる。この燃料電池の電圧-電流特性を第1図に示す。燃料電池用電極(D)は燃料浸漬評価では耐久性不十分であったが、空気極に使用したことおよび燃料クロスオーバーの少ない電解質膜を使用したことで触媒層の崩壊は見られなかった。

10

[実施例4]

実施例3の燃料電池用電極を燃料電池用電極(A)および燃料電池用電極(B)に変更した以外は実施例3と同様に使用して燃料電池を作製し評価した。燃料電池の電圧-電流特性を第1図に示す。

[比較例3]

実施例3の燃料電池用電極を燃料電池用電極(C)および燃料電池用電極(D)に変更した以外は実施例3と同様に使用して燃料電池を作製し評価した。燃料電池の電圧-電流特性を第1図に示す。

20

【0059】

図1から明らかなように、実施例3、4の方が比較例3より燃料電池として優れた電圧-電流特性を示した。

[実施例5]

電極として前記燃料電池用電極(B)を2枚使用した以外は、実施例3と同様に燃料電池を作製した。この燃料電池セルをセル温度： 60 、燃料ガス：水素、酸化ガス：空気、ガス利用率：アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最大出力は 400 mW/cm^2 であった。

[実施例6]

電解質膜(A)を基材として使用し、スリットダイコーターで触媒ペースト(A)を電極面積 5 cm^2 となるように塗工し、100で乾燥し電極(E)を形成した。さらに電解質膜(A)のもう一方の面に電極(E)と対向するようにスリットダイコーターで触媒ペースト(B)を電極面積 5 cm^2 となるように塗工し、100で乾燥し電極(F)を形成した。次にこれを130で30分間熱処理し、膜電極複合体を作製した。この膜電極複合体の電極部分を切り出し、燃料浸漬評価をしたところ触媒層の崩壊、触媒粒子の滑落が見られず、優れた耐久性を示した。重量保持率は97%であった。

30

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の燃料電池用電極は、種々の燃料電池用に好適であり、特に液体を燃料とする燃料電池に好適である。

40

【0061】

本発明の燃料電池の用途としては、特に限定されないが、携帯電話、パソコン、PDA、ビデオカメラ、デジタルカメラなどの携帯機器、コードレス掃除機等の家電、玩具類、電動自転車、自動二輪、自動車、バス、トラックなどの車両や船舶、鉄道などの移動体の電力供給源、据え置き型の発電機など従来の一次電池、二次電池の代替、もしくはこれらや太陽電池とのハイブリッド電源、もしくは充電用として好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】は本発明の実施例3、4および比較例3の燃料電池の電圧-電流特性図である。

50

【 図 1 】

