(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3541466号
(P3541466)
(45)発行日　平成16年7月14日(2004.7.14)　(24)登録日　平成16年4月9日(2004.4.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 8/02	H01M	8/02	P
B01J 39/20	B01J	39/20	A
C08J 5/22	C08J	5/22	101
H01M 8/10	H01M	8/10	

請求項の数 4　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-315173
(22)出願日　平成6年12月19日(1994.12.19)
(65)公開番号　特開平8-171920
(43)公開日　平成8年7月2日(1996.7.2)
審査請求日　平成13年6月29日(2001.6.29)

(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　下平　哲司
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　實方　清成
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　三宅　晴久
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

審査官　高木　康晴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された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】

スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体電解質とし、該陽イオン交換膜を介して対向する正極と負極とを備える燃料電池において、前記陽イオン交換膜が、異なる含水率を有する重合体フィルムの少なくとも３層以上の積層構造を有し、前記正極と隣接する重合体フィルム及び前記負極と隣接する重合体フィルムの含水率は、１１０～２００重量％（１１０重量％を除く）であり、かつ前記正極とも前記負極とも隣接しない重合体フィルムの含水率よりも高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】

前記正極とも前記負極とも隣接しない重合体フィルムの含水率が３０～１００重量％である請求項１に記載の燃料電池。

【請求項３】

前記正極と隣接する重合体フィルム及び前記負極と隣接する重合体フィルムの厚さは、それぞれ前記陽イオン交換膜の厚さの２～３０％である請求項１又は２に記載の燃料電池。

【請求項４】

前記パーフルオロカーボン重合体が、$CF_2=CF_2$と$CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_q-(CF_2)_n-A$（式中mは０～３の整数、nは０～１２の整数、qは０又は１、XはF又はCF_3、Aはスルホン酸基）との共重合体である請求項１、２又は３に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
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】
クリーンでかつ高効率という特徴から燃料電池の研究が進められている。なかでも低温で作動し出力密度の高い固体高分子電解質型燃料電池が近年特に注目されてきている。
【０００３】
固体高分子電解質型燃料電池に用いられる隔膜は、通常厚さ１００～２００μｍのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れ広く検討されている。
【０００４】
燃料電池は出力が高いことに加えて長期に安定して作動する耐久性が求められる。電池の出力を向上させるには、イオン交換膜に抵抗の低い膜を用い電池の内部抵抗損を小さくする必要があり、現状ではスルホン酸基濃度を増加させたり、膜厚を低減することが試みられている。しかし、スルホン酸基濃度の著しい増加は膜の機械的強度を低下させたり、長期運転において膜がクリープしやすくなるなど耐久性を低下させる問題が生じる。また、膜厚の低減も膜の機械的強度を低下させ、さらにガス拡散電極との接合等の加工性・取り扱い性を低下させるなどの問題が生じる。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は高出力が得られかつ機械的強度の優れた隔膜を使用した固体高分子電解質型燃料電池の提供を目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは燃料電池用隔膜を形成するパーフルオロカーボン重合体フィルムの多層化について鋭意検討した結果、含水率の異なるフィルムを積層することにより高出力と高強度が両立することを見出し、本発明に至った。
【０００７】
すなわち、本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体電解質とし、該陽イオン交換膜を介して対向する正極と負極とを備える燃料電池において、前記陽イオン交換膜が、異なる含水率を有する重合体フィルムの少なくとも３層以上の積層構造を有し、前記正極と隣接する重合体フィルム及び前記負極と隣接する重合体フィルムの含水率は、１１０～２００重量％（１１０重量％を除く）であり、かつ前記正極とも前記負極とも隣接しない重合体フィルムの含水率よりも高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。
【０００８】
本発明における陽イオン交換膜において、正極と隣接する重合体フィルムと負極と隣接する重合体フィルムとの含水率は１１０～２００重量％、好ましくは１２０～１６０重量％である。かつ正極とも負極とも隣接せず上記２枚のフィルムの間に存在する重合体フィルム（以下、中間の重合体フィルムという。）の含水率は３０～１００重量％、特には４０～６０重量％であることが好ましい。中間の重合体フィルムの含水率が３０重量％以下では陽イオン交換膜の機械的強度は高いものの電気抵抗が高く高出力が得られない。１００重量％以上では電気抵抗は低いが十分な機械的強度が得られない。負極に隣接する重合体フィルムと正極に隣接する重合体フィルムは、そのいずれか一方が他方よりも高い含水率を有していてもよい。
【０００９】
本発明で重合体フィルム（スルホン酸型）の含水率（ΔＷ）は次のように定義される。
【００１０】

【数１】
$\Delta W = (W_1 / W_2 - 1) \times 100$（重量％）
W_1：９０℃、純水中２４時間浸漬後のフィルム重量、
W_2：W_1を測定後、１００℃にて１６時間真空乾燥後のフィルム重量。
【００１１】
負極に隣接する重合体フィルムと正極に隣接する重合体フィルムの厚さは、それぞれ陽イオン交換膜全体の厚さに対して２～３０％の厚さ、特には３～２５％の厚さであることが好ましい。２％未満では出力への改良効果が小さく、３０％超では陽イオン交換膜の機械的強度が低下する。
【００１２】
パーフルオロカーボン重合体フィルムを積層してなる陽イオン交換膜は、膜厚として３０～３００μｍ、特には５０～２５０μｍ、であるのが好ましい。上記範囲の下限値未満では隔膜強度及び電極接合等における膜取り扱い性が低下し、一方上限値超では膜抵抗が上昇し、出力が低下するため好ましくない。
【００１３】
本発明に用いられるスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体としては、テトラフルオロエチレン$CF_2=CF_2$と$CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_q-(CF_2)_n-A$（式中ｍは０～３の整数、ｎは０～１２の整数、ｑは０又は１、ＸはＦ又はCF_3、Ａはスルホン酸基）で表されるフルオロビニル化合物との共重合体が好ましく採用できる。
【００１４】
上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、化１の各化合物などが挙げられる。
【００１５】
【化１】

$$CF_2=CFO(CF_2)_{1-8}-SO_3H$$

$$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_{1-8}-SO_3H$$

$$CF_2=CF(CF_2)_{0-8}-SO_3H$$

$$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_{1-5}-(CF_2)_2-SO_3H$$

【００１６】
なお、上記パーフルオロカーボン重合体を構成する単量体に加えて、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等を共重合させることもできる。
【００１７】
上記パーフルオロカーボン重合体フィルムの積層体である陽イオン交換膜は、フィブリル状、織布状、又は不織布状のパーフルオロカーボン重合体で補強することもできる。
【００１８】
本発明の、異なる含水率を有する重合体フィルムからなる陽イオン交換膜は通常の既知の手法に従ってその表面にガス拡散電極を密着させ、次いで集電体を取り付け、燃料電池として組み立てられる。
【００１９】
ガス拡散電極は、通常白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をポリテトラフルオロエチレンなどの疎水性樹脂結着材で保持させた多孔質体のシートよりなる。該多孔質体がスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体や該重合体で被覆された微粒子を含んでいてもよい。
【００２０】
ガス拡散電極と陽イオン交換膜とは加熱プレス法等により密着される。集電体は燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板等が用いられる。

【００２１】
【作用】
本発明で良好な効果が達成される機構は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。
【００２２】
例えば水素／酸素燃料電池においては以下の反応に従って化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。
【００２３】
【化２】
負極：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 、
正極：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$。
【００２４】
燃料電池における陽イオン交換膜中のプロトンの移動性は、該膜の含水率に大きく関係し、含水率が高いほどプロトン移動性は高く、膜抵抗は低下する。
【００２５】
陽イオン交換膜の正極側では、上記反応に従って水が生成するため、正極側のフィルムの含水率は高い状態にありプロトン移動性は高い。一方、負極側は相対的に含水率が低くなり膜のプロトン移動は負極側が律速になると推定される。
【００２６】
かかる膜の負極側に高い含水特性を有する層を設置することにより、プロトン移動性の低下を防止でき、結果として燃料電池の高出力化が達成されると考えられる。
【００２７】
さらに、正極で発生した水分子は膜内を負極側へ拡散していくが、かかる膜の正極側にも高い含水特性を有する層を設置することにより、膜内への水分子の拡散が加速すると考えられる。この結果負極側の低含水状態を緩和し抵抗の低い隔膜が得られると推定される。
【００２８】
【実施例】
［実施例１］
$CF_2=CF_2$ と $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$ とを共重合し、イオン交換容量０．９３ミリ当量／ｇ乾燥樹脂、及び１．３３ミリ当量／ｇ乾燥樹脂の共重合体を得た。それぞれの共重合体を２２０℃で押し出し製膜し、前者の共重合体から８０μｍのフィルムＡを、後者の共重合体から２０μｍのフィルムＢを得た。
【００２９】
上記の各フィルムをＢ／Ａ／Ｂの順に重ね、２２０℃の熱ロールを用い積層した後、ジメチルスルホキシド３０重量％と水酸化カリウム１５重量％を含有する水溶液中で加水分解した。次に多量の２Ｎ－ＨＣｌに１６時間浸漬後水洗し、スルホン酸型の隔膜を得た。なお、別途フィルムＡ、Ｂそれぞれを同じ条件でスルホン酸型に変換し含水率を測定したところ、フィルムＡは４０重量％であり、フィルムＢは１４０重量％であった。またスルホン酸型隔膜の破裂強度を温度２５℃、相対湿度５０％の空気中で測定したところ３．０ｋｇ／cm^2 であった。
【００３０】
この陽イオン交換膜を隔膜に用いた燃料電池の特性を評価した。
【００３１】
２０重量％の白金担持量のカーボンブラック粉末にポリテトラフルオロエチレンを混入し、ロールプレスを用いて厚さ１２０μｍのシート状ガス拡散電極を製作した。ガス拡散電極の白金触媒量は０．６ｍｇ／cm^2 であった。
【００３２】
次に、スルホン酸型のフィルムＢをエタノールに溶解した溶液に上記ガス拡散電極を浸漬した後、１１０℃で乾燥し、白金触媒の表面をスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体で被覆した。この２枚のガス拡散電極の間に上記のスルホン酸型隔膜を挿入し平板熱プレ

ス機を用い積層することにより膜電極接合体を作成した。

【００３３】

この膜電極接合体を温度調節器を備えた有効膜面積９ｃｍ^2 のチタン製燃料電池セルに組込み、正極に酸素、負極に水素を常圧で供給し、５０℃で出力特性を評価したところ、電流密度０．６Ａ／ｃｍ^2 でセル電圧０．５６Ｖであった。

【００３４】

［比較例１］

実施例１で使用したのと同じイオン交換容量０．９３ミリ当量／ｇ乾燥樹脂の共重合体を２２０℃で押し出し製膜し、厚さ１２０μｍのフィルムを得た。これに実施例１と同様な処理を行い、単層の隔膜を製造した。この隔膜の破裂強度は３．５ｋｇ／ｃｍ^2 であった。

【００３５】

次に、実施例１と同様の方法で膜電極接合体を形成し燃料電池としての出力特性を測定したところ、電流密度０．６Ａ／ｃｍ^2 でセル電圧０．２１Ｖであった。

【００３６】

［比較例２］

$CF_2=CF_2$ と$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$とを共重合し、イオン交換容量１．１ミリ当量／ｇ乾燥樹脂共重合体を得た。この共重合体を２２０℃で押し出し製膜し、２０μｍのフィルムＣを得た。フィルムＣと実施例１で用いたフィルムＡをＣ／Ａ／Ｃの順に重ね、２２０℃の熱ロールを用い積層した後、実施例１と同様の処理を行いスルホン酸型の隔膜を得た。なお、別途フィルムＣを同じ条件でスルホン酸型に変換し含水率を測定したところ、７０重量％であった。またこのスルホン酸型隔膜の破裂強度を測定したところ３．２ｋｇ／ｃｍ^2 であった。

【００３７】

次に、実施例１と同様の方法で膜電極接合体を形成し燃料電池としての出力特性を測定したところ、電流密度０．６Ａ／ｃｍ^2 でセル電圧０．０３３Ｖであった。

【００３８】

【発明の効果】

低い電気抵抗及び高い機械的強度を有する陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることにより、出力の高い高性能の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

(56)参考文献 特開平６－２３１７８３（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２５１７８２（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３４２６６５（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２５１７９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 8/02
H01M 8/10
B01J 39/20
C08J 5/22 CEW