

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3245929号

(P3245929)

(45)発行日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(24)登録日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86  
8/02

H 0 1 M 4/86  
8/02

M  
E

請求項の数20(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-50365

(22)出願日 平成4年3月9日(1992.3.9)

(65)公開番号 特開平5-251086

(43)公開日 平成5年9月28日(1993.9.28)

審査請求日 平成10年9月28日(1998.9.28)

(73)特許権者 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社

日立製作所 日立研究所内

(72)発明者 今橋 甚一

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社

日立製作所 日立研究所内

(72)発明者 堀場 達雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社

日立製作所 日立研究所内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

審査官 高木 康晴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池及びその応用装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン伝導体を挟んで一対の電極を有し、上記イオン伝導体を挟んだ上記電極の上記イオン伝導体と接していない側に電子伝導体を有する燃料電池であって、上記一対の電極の少なくとも一方の電極には撥水体を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で上記撥水体の濃度に勾配を有し、上記イオン伝導体側の撥水体の濃度は上記電子伝導体側の撥水体の濃度よりも高いことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】イオン伝導体を挟んで一対の電極を有し、上記イオン伝導体を挟んだ上記電極の上記イオン伝導体と接していない側に電子伝導体を有する燃料電池であって、上記一対の電極の少なくとも一方の電極には撥水体及び触媒活性成分を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で撥水体の濃度と触媒活性成分の濃

2

度にそれぞれ勾配を有し、上記イオン伝導体側の撥水体の濃度は上記電子伝導体側の撥水体の濃度よりも高く、上記イオン伝導体側の触媒活性成分の濃度は上記電子伝導体側の触媒活性成分の濃度よりも高いことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】イオン伝導体を挟んで一対の電極を有し、上記イオン伝導体を挟んだ上記電極の上記イオン伝導体と接していない側に電子伝導体を有する燃料電池であって、上記一対の電極の少なくとも一方の電極には撥水体及び触媒を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で上記撥水体の濃度と上記触媒の気孔率にそれぞれ勾配を有し、上記イオン伝導体側の撥水体の濃度は上記電子伝導体側の撥水体の濃度よりも高く、上記イオン伝導体側の触媒の気孔率は上記電子伝導体側の触媒の気孔率よりも高いか、または、等しくしたことを特徴

10

とする燃料電池。

【請求項4】イオン伝導体を挟んで一对の電極を有し、上記イオン伝導体を挟んだ上記電極の上記イオン伝導体と接していない側に電子伝導体を有する燃料電池であって、上記一对の電極の少なくとも一方の電極には撥水体と上記イオン伝導体と同質又は異質のイオン伝導体とを含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で撥水体の濃度と上記電極に含まれる上記イオン伝導体の濃度にそれぞれ勾配を有し、上記イオン伝導体側の撥水体の濃度は上記電子伝導体側の撥水体の濃度よりも高く、上記イオン伝導体側のイオン伝導体の濃度は上記電子伝導体側のイオン伝導体の濃度よりも高いか、または、等しいことを特徴とする燃料電池。

【請求項5】特許請求の範囲第1項乃至第4項のうちいずれか1項において、上記イオン伝導体は、電解質であることを特徴とする燃料電池。

【請求項6】特許請求の範囲第5項において、上記電解質は、高分子電解質であることを特徴とする燃料電池。

【請求項7】特許請求の範囲第5項において、上記イオン伝導体はパーフルオロスルホン酸樹脂又はパーフルオロカルボン酸樹脂からなるイオン交換膜であることを特徴とする燃料電池。

【請求項8】特許請求の範囲第2項において、上記触媒活性成分は白金であることを特徴とする燃料電池。

【請求項9】特許請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項において、上記電極に含有する撥水体は、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化黒鉛又はこれらの混合物を含有することを特徴とする燃料電池。

【請求項10】特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項において、上記燃料電池は、水素-酸素型燃料電池であることを特徴とする燃料電池。

【請求項11】特許請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項において、上記電極の勾配は、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で連続的に変化することを特徴とする燃料電池。

【請求項12】特許請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項において、上記電極の勾配は、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で非連続的に変化することを特徴とする燃料電池。

【請求項13】供給される水素ガスと酸素ガスを制御するレギュレータと、

上記レギュレータから供給される水素ガスと接触する第1の電極と、上記レギュレータから供給される酸素ガスと接触する第2の電極と、上記第1及び上記第2の電極に挟まれるイオン伝導体と、上記イオン伝導体を挟んだ上記電極の上記イオン伝導体と接していない側に電子伝導体を有し、上記電極の少なくとも一方の電極には撥水体を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で上記撥水体の濃度に勾配を有し、上記イオン伝導体側の撥水体の濃度は上記電子伝導体側の撥水体の濃度

よりも高い燃料電池と、

上記燃料電池によって発電された出力である直流電流を交流電流に変換するインバータと、

上記交流電流によって駆動される動力システムと、上記動力システムによって駆動される駆動システムとを有することを特徴とするシステム。

【請求項14】特許請求の範囲第13項において、上記電極の少なくとも一方の電極には触媒活性成分を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で触媒活性成分の濃度に勾配を有し、上記イオン伝導体側の触媒活性成分の濃度は上記電子伝導体側の触媒活性成分の濃度よりも高いことを特徴とするシステム。

【請求項15】特許請求の範囲第13項又は14項のいずれか1項において、上記電極の少なくとも一方の電極には触媒を含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で上記触媒の気孔率に勾配を有し、上記イオン伝導体側の触媒の気孔率は上記電子伝導体側の触媒の気孔率よりも高いか、または、等しいことを特徴とするシステム。

【請求項16】特許請求の範囲第13項、14項又は15項のいずれか1項において、上記電極の少なくとも一方の電極には上記イオン伝導体と同質又は異質のイオン伝導体とを含有し、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で上記電極に含まれる上記イオン伝導体の濃度にそれぞれ勾配を有し、上記イオン伝導体側のイオン伝導体の濃度は上記電子伝導体側のイオン伝導体の濃度よりも高いか、または、等しいことを特徴とするシステム。

【請求項17】特許請求の範囲第13項、14項、15項又は16項のいずれか1項において、上記水素ガスは、メタノールから水素を抽出する改質器によって生成された水素ガスであることを特徴とするシステム。

【請求項18】特許請求の範囲第13項乃至第17項のいずれか1項において、上記燃料電池からの出力を充電する二次電池と、上記二次電池からの出力を変換するインバータとを有し、上記動力システムへ上記インバータの出力が供給されることを特徴とするシステム。

【請求項19】特許請求の範囲第13項乃至第18項のいずれか1項において、上記勾配は、上記イオン伝導体側と上記電子伝導体側との間で非連続的に変化することを特徴とするシステム。

【請求項20】特許請求の範囲第13項乃至第19項に記載のシステムを用いた電気自動車であることを特徴とする電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に係り、特に高分子電解質を有する水素-酸素型燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術】高分子電解質を有する燃料電池の一般的

構造は「表面」V o 1. 26、No. 12、1988年に開示されているように、イオン伝導体としてイオン交換膜を使用しその両側に酸素極、水素極を設置して一体化したものである。

【0003】また、「DENKIKAGAKU」V o 1. 53、No. 10、1985年に開示されているように、両電極は白金触媒、触媒担体であるカーボン、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと記載する。）及びイオン交換膜と同質の樹脂からなる。

【0004】燃料電池の反応は主に次の三種類からなる。

- 【0005】（1）水素及び酸素の触媒表面への拡散
- （2）触媒表面反応（水素極、酸素極）
- （3）プロトン伝導（触媒内部、イオン交換膜内）

それぞれのプロセスでの拡散あるいは反応速度が電池出力特性に大きく影響する。（1）の水素及び酸素の触媒表面への拡散を効率的に行うために、波型集電体を使用することが特開昭58-204188号公報の図2、特開昭60-35472号公報の図1及び特開昭55-113272号公報に示されており、矩形溝を有するカーボンプレートを使用することが特開平2-260371号公報、特開平3-102774号公報及び特開平2-86071号公報に示されている。

【0006】波型集電体や矩形溝付きカーボンプレートを電極に接触させると接触面に空間ができ、この空間を通して水素あるいは酸素が電極表面に拡散する。イオン交換樹脂を使用した燃料電池では通常上記のような構造が採用されており、ある程度の出力が発現されているが、上記の構造はあくまでも燃料ガス本流から触媒表面までのガス拡散を支援するためのものである。

【0007】しかし、ガス拡散は電極内部でも生じており、電極内部での拡散を効率的に行うことにより更に高出力を発現できる可能性がある。これを改善するための方法として特開平1-143151号公報に開示されているように電極内の気孔率を高める方法があり、これによって触媒と反応ガスとの接触効率が高まり反応速度の増加が可能であるとしている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上の従来技術には次の問題点がある。イオン交換膜を伝導してきたプロトンは、該交換膜と酸素極との界面で反応が高速で進むため酸素極界面では水が生成され、特に高電流密度では水膜が形成され、いわゆるフラッディング現象が生じる。この水膜のために電極内を拡散してきた酸素ガスと触媒との接触効率が低下し、出力密度の減少が起り電池性能が不安定化する。この現象は特に電極とイオン交換膜との界面で生じやすい。さらに該水膜が酸素極界面に存在すると、イオン交換膜から伝導してきたプロトンの酸素極内への伝導効率も低下して電池性能の劣化を引き起こす。

【0009】本発明の目的は、酸素極における水のフラッディングを防止した高分子電解質を有する水素-酸素型燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】酸素極における水のフラッディングを防止するという目的を達成するために、本発明は一对の電極の少なくとも一方好ましくは両方に電解質側の撥水性が高く電子伝導体側の撥水性が低い濃度勾配をもたせることを特徴とする。

10 【0011】また、一对の電極の少なくとも一方に電解質側の触媒活性成分濃度が高く電子伝導体側の触媒活性成分濃度が低い濃度勾配をもたせることを特徴とする。

【0012】また、一对の電極の少なくとも一方の電解質側の気孔率を電子伝導体側の気孔率と同じか或いは大きくすることを特徴とする。

【0013】また、一对の電極の少なくとも一方に電解質と同質あるいは異質のイオン伝導体を含有し、該イオン伝導体の電解質側の濃度を電子伝導体側のイオン伝導体の濃度と同じか或いは高くすることを特徴とする。

20 【0014】本発明によれば、上記目的を達成できることに加えて、更に電極内のガス拡散を高効率化し、電極とイオン交換膜の界面で生じる酸化還元反応を加速し、また電極内のイオン導電性を向上することができるという効果が得られる。

【0015】電極内のイオン伝導体或いは触媒活性成分の濃度分布、気孔率の大きさの分布、或いは撥水性の強さの分布は、連続的に変化していてもよいし、不連続であってもよい。

30 【0016】イオン伝導体は、パーフルオロスルホン酸樹脂あるいはパーフルオロカルボン酸樹脂からなるイオン交換膜であることが望ましい。触媒活性成分は白金が望ましい。

【0017】電極内の撥水性の強さに勾配をもたせるためにポリテトラフルオロエチレン、フッ化黒鉛あるいはこれらの混合物からなる撥水体を含有し、その量を変化させることが望ましい。

【0018】

40 【作用】酸素-水素型高分子電解質型燃料電池は、酸素極側で水のフラッディングが生じるために酸素の拡散が抑制され、電池性能が劣化するという欠点がある。しかし、電極の撥水性を電解質側で高く電子伝導体側で小さくすることにより、水のフラッディングを防止することができる。なぜならばイオン伝導体と電極との界面の撥水性が強いので水が侵入してきても水膜とはならず液滴となり触媒活性成分への被覆が防止されるからである。

50 【0019】図1に電極内の親水性レベルを点線で示した。電子伝導体3側では相対的に水に濡れやすく、イオン伝導体（電解質）1との界面5では相対的に水に濡れにくい。従って界面5で生成された水は、界面5側の疎水性領域から電子伝導体3側の親水性領域へ移動し蒸発

等により系外に除去される。この際に水の濃度は界面5で高く電子伝導体3側で低くなる。この濃度勾配により電子伝導体3側への水の拡散速度が大きくなり、水を高効率で除去することが可能となり、界面5における水のフラッディングを更に効率良く防止することが出来る。

【0020】図2の電極は触媒成分が電解質21側で高濃度になるように調製されているが、これによって電解質21側の界面26で電極反応が進行し易くなり電池性能が向上する。これは次のような理由によるものである。即ち電解質21から伝導してきたプロトンは界面26で電解質21の外部に放出され、酸素と電子をうけて水となる。或いは該プロトンは電極22内に含有する電解質に伝導し同様の過程を辿る。従ってプロトン濃度は界面26で最も高く電子伝導体23側に行くほど低下する。反応速度はプロトン濃度に比例するので界面26で最も高いことになる。

【0021】電極反応は触媒上で生じるので反応サイトとしての触媒量が多い方が反応速度は大きくなる。このような理由で図2の様な触媒成分の分布をもつ電極では界面26で、酸素の還元反応の反応速度が従来のものよりも著しく高く、電池性能を向上させることができる。また図2のように撥水体濃度が界面26で高くなっているが、撥水体は触媒成分を被覆する効果があるので反応速度を低下させてしまう。図2の電極は触媒成分濃度が界面26で高くなっているため触媒表面積が大きく、撥水体により多少被覆されても反応を進行させるに十分な触媒表面を有している。

【0022】図3の電極では電極内の気孔率が曲線36或いは37の分布を有するものである。重要なことは気孔率が電解質31側で低下しない分布である必要がある。図1から図3に示された電極はいずれも電解質1, 21, 31側で撥水体の濃度が高くなっている。撥水体は電極の疎水化に有効であるが、濃度が高くなった場合には触媒成分の表面即ち反応サイトを被覆してしまい、触媒反応の進行を抑制するという欠点がある。

【0023】これを防止するための方策として触媒成分を図2のように高濃度として触媒表面積を増加することがある。また、図3に示したように気孔率を高くすることにより、撥水体による触媒表面の被覆面積を少なくする方法がある。これを図6に示す。図6(1)は気孔率が小さい場合の電極内の触媒近傍の構造を示したものである。図6(1)では触媒61が触媒担体62に担持されており、撥水体濃度が高いので撥水体63により触媒が被覆されている。図6(1)で示した担体62の内側に位置する点線で囲った触媒64は直接、撥水体に被覆されてはいないが、細孔65を通してのガスの拡散は起こりにくく、結果的に図6(1)の構造では内側の触媒64は不活性である。これに対して図6(2)は図6

(1)の電極の気孔率を高くした場合の構造である。気孔69が新しく存在するので点線で示した内側の触媒7

0が気孔側に露出したようになっている。従ってガス68が容易に触媒70に接触し活性サイトが有効利用できる。このように気孔率の増加により触媒を有効利用でき、さらにガス拡散が促進され触媒表面とガスとの接触効率が向上される効果がある。特に図3のように電極32と電解質31との界面38では触媒反応が最も進行しやすいので、該界面領域での気孔率が高い場合には反応速度の向上とひいては電池性能の向上を図ることが出来る。

【0024】図4の電極は電極内の電解質が曲線48, 49の分布を有するものである。ここでの重要性は、電解質が界面50側で低下しないような分布とすることである。電解質41から放出されるプロトンは電極内に分散された電解質に伝導し、この分散された電解質を通して気相中の酸素と接触して反応が進行する。電極内に分散された電解質の表面積は大きいいためプロトンと酸素との接触面積も大きくなるので、電極内に電解質を分散させることは反応の進行を促進するものである。しかし、電極内の電解質濃度が図4内の界面50で低下するような電極では電極内に分散された電解質の表面積が、反応が最も盛んな界面50で減少するので酸素とプロトンとの接触面積が小さくなり、反応の進行が抑制される。従って前述のように電極内に分散された電解質が界面50側で低下しないような分布が必要である。

【0025】図5の電極は電極56が3層に分離されたものであり、撥水体の濃度分布がステップで変化した例である。図5の電極は撥水体の濃度が電解質51側で高くなっている。酸素-水素型高分子電解質型燃料電池の場合には前述のように酸素極側で水のフラッディングが生じるために酸素の拡散が抑制され、電池性能が劣化するという欠点があった。しかし図5の電極では電解質51と触媒56との界面57で撥水体濃度が高くなっているため、水のフラッディングが防止される。なぜならば界面57では撥水体濃度が高いので疎水性が高くなっており、このため水が侵入してきても水膜とはならず液滴となり触媒成分の被覆が防止されるからである。親水性のレベルは電子伝導体55側では相対的に水に濡れやすく、界面57では相対的に水に濡れにくい。従って界面57で生成された水は、界面57側の疎水性領域から電子伝導体55側の親水性領域へ移動し蒸発等により系外に除去される。この際に水の濃度は界面57で高く電子伝導体55側で低くなる。この濃度勾配により電子伝導体55側への水の拡散速度が大きくなり、水を高効率で除去することが可能となり、界面57における水のフラッディングを更に効率良く防止することが出来る。

【0026】

【実施例】本発明の基本的な電池構造を図1に示す。電池は電解質1を挟んで一対の電極2を有し更にその外側に電子伝導体3を有する。図1は電解質1の一部とその一方の側に備えられた電極及び電子伝導体のみを示して

いる。電極2は触媒活性成分、撥水体成分、電解質1と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図1内に撥水体の濃度分布4を示した。イオン交換膜（電解質）1側での撥水体濃度が高くなるように調製されている。

【0027】図2の電池は電解質21、電極22、電子伝導体23から構成されている。電極22は触媒成分、撥水体成分、電解質21と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図2内に撥水体24及び触媒活性成分25の濃度分布を示した。両者とも電解質21側で濃度が高くなるように調製されている。図3の電極は電解質31、電極32、電子伝導体33から構成されている。電極32は触媒活性成分、撥水体成分、電解質31と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図3内に撥水体34、触媒活性成分35の濃度分布及び気孔率分布36、37を示した。いずれも電解質31側で高くなるように調製してある。気孔率分布36、37についてはどちらかを選択する必要があるが、重要なことは電解質31側で気孔率が低くなるようにしてはならないことである。

【0028】図4の電池は電解質41、電極42、電子伝導体43から構成されている。電極42は触媒活性成分、撥水体成分、電解質41と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図4内に撥水体44、触媒活性成分45、電解質48、49及び気孔率46、47について分布を示した。電解質48、49は電解質41と同質あるいは異質のものであり48あるいは49の分布から一つを選択する必要がある。重要なことは電極内の電解質成分濃度が電解質41側で低下するような分布を与えてはならないことである。

【0029】図5に濃度分布が不連続である場合の電極構造を示す。電池は電解質51と電極52、53、54及び電子伝導体55からなる。電極は3つの層52、53、54に分割されており、それぞれに含まれる撥水体、触媒活性成分、電解質の濃度分布は図5のように段階的に変化する。また電極内の気孔率も図5のように段階的に変化させることができる。図5では一種類のものの濃度分布しか記載していないが撥水体、触媒活性成分、電解質、及び気孔率のそれぞれを段階的に変化させてもよい。また図5では触媒が三層からなるが特に層の数には限定がない。また以上で述べた電子伝導体とはいわゆる電子伝導性の良い集電体や拡散層等も含む。

【0030】次に図1～図5に示したような濃度分布を有する電極の調製方法を開示する。まず図1～図4のような連続的な濃度分布を形成する方法を開示する。撥水体の分布の調整には塗布法が適している。これは予め電子伝導体上に薄膜として形成した触媒表面に撥水体を分散させた液をブラッシングなどにより塗布したのち、該電極とイオン伝導体を接着するやり方である。例えばカーボンペーパーのような電子伝導体上に塗布した触媒層表

面に、PTFEを水に分散した希釈液を塗布することにより図1の4の分布を作製できる。

【0031】イオン伝導体の分布の調整にも塗布法が適している。これは予め電子伝導体上に薄膜として形成した触媒表面にイオン伝導体を分散させた液をブラッシングなどにより塗布するやり方である。例えばカーボンペーパーのような電子伝導体上に塗布した触媒層表面に、ナフイオン117などのイオン交換樹脂でイソプロアルコール等に分散された液を塗布することにより図4の48、49の分布を作製できる。

【0032】触媒成分の調整には貴金属を予め担持した触媒層を電子伝導体上に薄膜として形成し、その表面から新たに貴金属成分を付加する方法が良い。その方法としては蒸着、イオン打ち込み等の気相から堆積させる方法などがある。

【0033】気孔率の調製には例えば予め電子伝導体上に薄膜として形成した触媒表面に水蒸気を接触させることにより可能である。水蒸気が触媒層に侵入することにより触媒中に気孔を形成するので水蒸気の流量や濃度キャリアガスの調製により種々の大きさ、分布の気孔の調整が可能である。

【0034】次に図5で示した濃度分布の調整法を開示する。触媒、担体、撥水体、イオン伝導体の濃度を種々調製して図5内触媒層52～54を予め調製しスラリー化する。次に先ず電子伝導体55に触媒層54を塗布する。更に触媒層53、52を順次塗布したのち、イオン伝導体51を接着することにより図5の構造を形成することができる。触媒、撥水体、イオン伝導体の濃度は以上の方法により図5のようなステップ状にすることが可能である。一方、気孔率分布の調整は次のようにして行う。第一は触媒層52～54をそれぞれ調製する際に含有させる水或いは有機溶媒の量を変化させる方法である。このようにして調製して塗布した触媒層を乾燥すると、水或いは有機溶媒が蒸発する際に気孔を形成し、その大きさや分布は触媒層に添加した水、有機溶媒の量、乾燥速度等により自由にコントロールできる。また第2の方法としては例えば電子伝導体55に塗布した触媒層54の表面に水蒸気を接触させることにより気孔率を変化させることが出来る。乾燥後更に触媒層54上に第2層目の触媒層53を塗布し同様の操作を行う。このような方法によっても触媒層内の気孔率の分布を変化させることが可能である。

【0035】次に上記燃料電池の応用システムを説明する。図10は動力システムを示したものである。水素ガス102、酸素ガス101をレギュレータ103で制御したのち燃料電池104に供給し発電する。燃料電池104からの出力はインバータ105により交流に変換されたのち、モータ等の動力システム106へ供給され、駆動システム107を動作させる。水素ガス102はメタノールなどの改質器により生成されたものを使用する

ことも可能である。

【0036】図11は別の動力システムを示したものである。水素ガス112、酸素ガス111をレギュレータ113で制御したのち燃料電池114に供給し発電する。燃料電池114からの出力はインバータ115により交流に変換されたのち、モータ等の動力システム116へ供給され、駆動システム117を動作させる。水素ガス112はメタノールなどの改質器により生成されたものを使用することも可能である。一方、燃料電池からの出力は二次電池118に充電でき、該二次電池118

10 の出力をインバータ119を介して動力系へ供給することが可能である。

【0037】このシステムでは燃料電池114と二次電\*

\*池118の内のどちらか一方或いは両方からの出力を動力系に供給することが可能である。

【0038】また図10及び図11のシステムを電気自動車に搭載してもよい。

【0039】(実験例1)図7に本実験例で使用した電極の構造を示す。図内Bは電解質膜71と水素極74及び酸素極73および拡散層75とからなる。電解質膜としてデュボン社製ナフィオン117を使用した。また拡散層に細孔径約100μm、厚み100μmのカーボンペーパーを使用した。電極73、74の組成を表1に示した。

【0040】

【表1】

表 1

項 目	電 極		
	7 3	7 2	7 4
P T F E	0.46	0.85	1.5
ナフィオン117	0.51	0.51	1.0
白 金	3.22	3.22	3.0
ε	40	40	40

単位 mg/cm<sup>2</sup> (εのみvol%)

【0041】図内Aは電解質膜71と水素極74及び72、73からなる酸素極により構成されている。酸素極72、73及び水素極74の組成を表1に示す。電極Aの特徴は酸素極が二層となっており、電解質膜71側の電極層72中の撥水体であるPTFEの濃度が、外側の電極層73よりも高くなっていることである。

【0042】電極の作製法を以下に示す。先ず前述のカーボンペーパー150cm<sup>2</sup>の上に、表1の組成に従って調製した電極スラリーを均一に塗布した。このあとカーボンペーパーを切りだし30mm×30mmの電極を作成した。

【0043】図7内Aの酸素電極72、73の作製は次のようにして行った。即ち前述のようにカーボンペーパー上に先ず73の電極を塗布したのち、更に72の電極層を塗布した。

【0044】以上の方法で調製した電極のナフィオンへ

30 の接着はホットプレス法により行った。AおよびBの構造のものを100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で温度120℃で15分プレスした。以上のように作製した電極A、Bをセルに組み込み、電流-電圧特性を検討した結果を図8に示した。従来例による電極Bは限界電流密度が200mA/cm<sup>2</sup>であるのに対して、本発明の電極Aの限界電流密度は300mA/cm<sup>2</sup>を超えた。このように酸素極を二層化して、電解質膜側の電極の撥水体濃度を高くすることにより、大幅に電池性能を向上することが出来た。

【0045】(実験例2)図9に本実験例で使用した電池を示す。電池はナフィオン膜91、水素電極74、酸素電極92、73及び拡散層93とからなる。電極92、73及び74の組成を表2に示す。

【0046】

【表2】

表 2

電 極	7 3	9 2	7 4
項 目			
P T F E	0.46	0.85	1.5
ナフイオン117	0.51	0.51	1.0
白 金	3.22	3.22	3.0
$\varepsilon$	40	50	40

単位  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ( $\varepsilon$ のみvol%)

【0047】この電極の特徴は酸素極が二層化されており、拡散層側の電極73の気孔率は40%であるのに対して、ナフイオン膜側の電極92は気孔率が50%となるように調製してある。

【0048】気孔率の調整は以下のようにして行った。電極73は50重量% (wt%) 白金担持カーボン3.86g, PTFE60%分散液0.27g, ナフイオンのイソプロピルアルコール5%溶液0.31g, 純水4ccをらいかい機により混合したのち先のカーボンペーパーに塗布した。これが図9の電極73である。これを80℃で5h乾燥した。次に該電極にさらに50wt%白金担持カーボン3.86g, PTFE60%分散液0.27g, ナフイオンのイソプロピルアルコール5%溶液0.31g, 純水8ccをらいかい機で混合したのち触媒を一層塗布した先の電極に上塗りした。これが図9の電極92である。電極92は調製段階で純水を電極73よりも多量に含有しているので、乾燥時にこの水が蒸発して細孔を形成し、結果的に気孔率が高くなった。

【0049】図8に電極Cの電圧-電流特性を示した。気孔率40%の電極からなる電極Aに対して、酸素極の気孔率を50%と電極Cは限界電流密度が400mA/cm<sup>2</sup>を超え、電池性能が更に向上した。

【0050】

【発明の効果】本発明により高分子電解質を有する酸素-水素型燃料電池の酸素電極の活性を従来のものよりも大幅に向上でき、電池性能を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体の分布を示す説明図。

【図2】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体及び触媒活性成分の分布を示す説明図。

【図3】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、気孔率の分布を示す説明図。

【図4】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、イオン伝導体の分布、気孔率の分布を示す説明図。

【図5】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、イオン伝導体、気孔率の代表的ステップ分布を示す説明図。

【図6】気孔率の異なる触媒層内の構造を示す概略図。

【図7】(A)及び(B)は電極構造を示す概略図。

【図8】高分子電解質型燃料電池の電圧-電流特性図。

【図9】電極構造を示す概略図。

【図10】本発明の燃料電池を用いた動力システムを示す概略図。

【図11】本発明の燃料電池を用いた他の動力システムを示す概略図。

【符号の説明】

1…イオン伝導体、2…電極、3…電子伝導体、4…撥水体分布、5…界面、101…酸素ガス、102…水素ガス、103…レギュレータ、104…燃料電池、105…インバータ、106…動力システム。

【図1】

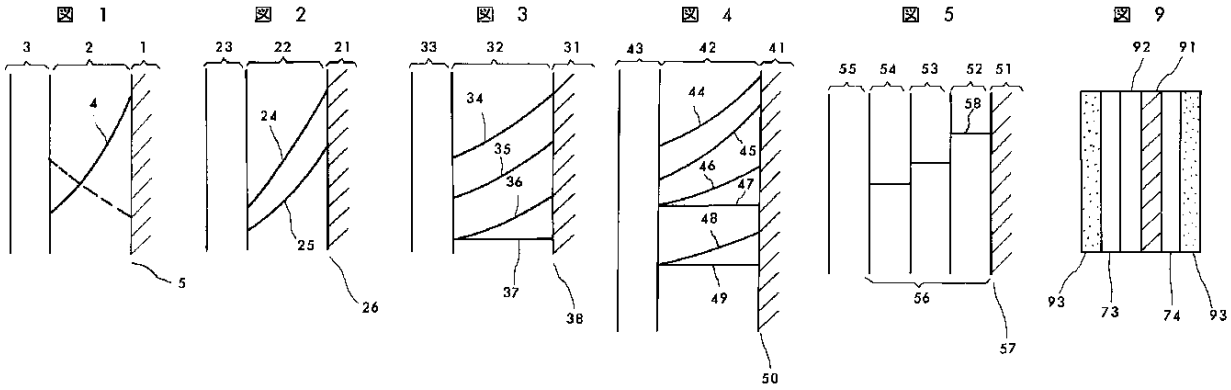
【図2】

【図3】

【図4】

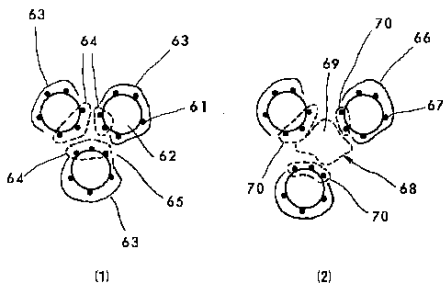
【図5】

【図9】



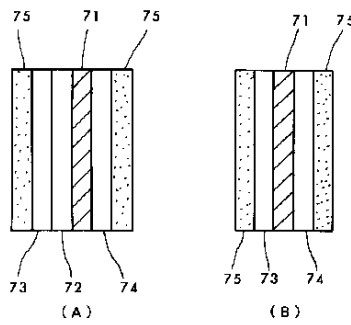
【図6】

図 6



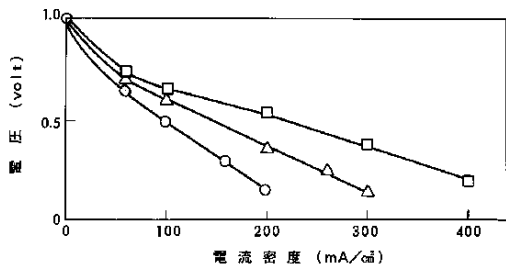
【図7】

図 7



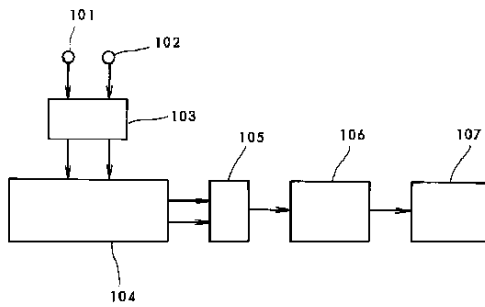
【図8】

図 8



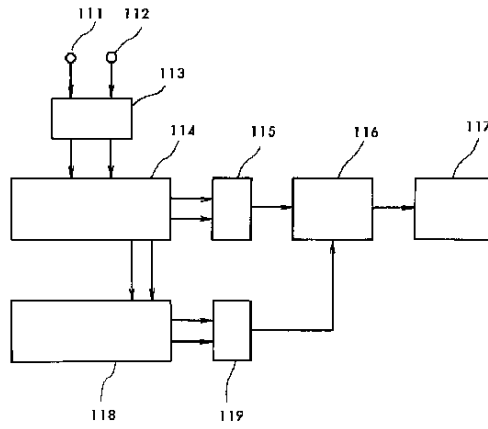
【図10】

図 10



【図11】

図 11



フロントページの続き

(72)発明者 西村 成興

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社  
日立製作所 日立研究所内

(56)参考文献 特開 昭62-195855 (J P, A)  
特開 平3-208260 (J P, A)  
特開 平4-233164 (J P, A)  
特開 平4-329264 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/86

H01M 8/02