

(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2019-125509
(P2019-125509A)

(43) 公開日 令和1年7月25日(2019.7.25)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)		HO 1 M 8/18		5 H O 1 8
HO 1 M 4/86 (2006.01)		HO 1 M 4/86	B	5 H 1 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2018-5887 (P2018-5887)
(22) 出願日 平成30年1月17日 (2018.1.17)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100087480
弁理士 片山 修平
(72) 発明者 川合 博之
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
Fターム(参考) 5H018 AA08 AS07 DD06 EE05 HH02
5H126 BB10 GG13

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 発電性能が良好なレドックスフロー型燃料電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 電解質膜と、前記電解質膜の一方の面に設けられ、燃料ガスが供給されるアノード電極と、前記電解質膜の他方の面に設けられ、ポリオキシメタレートを含む溶液が供給されるカソード電極と、を備え、前記カソード電極は、少なくとも炭素繊維を含む拡散層を有し、前記炭素繊維のBET法で評価されるBET比表面積は、 $1.59 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であって $4.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、レドックスフロー型燃料電池。

【選択図】 図2

拡散層	BET比表面積 [m ² /g]	電流密度 [A/cm ²]
カーボンクロス	0.33	0.111
カーボンクロス	0.27	0.13
カーボンクロス	3.2	0.34
カーボンクロス(親水化)	2.41	0.35
カーボンクロス(親水化)	2.45	0.33
カーボンクロス(親水化)	2.78	0.35
カーボンクロス	4.35	0.26
カーボンクロス	1.59	0.36
カーボンクロス	9.41	0.19

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜と、
 前記電解質膜の一方の面に設けられ、燃料ガスが供給されるアノード電極と、
 前記電解質膜の他方の面に設けられ、ポリオキシメタレートを含む溶液が供給されるカソード電極と、を備え、
 前記カソード電極は、少なくとも炭素繊維を含む拡散層を有し、
 前記拡散層の B E T 法で評価される B E T 比表面積は、 $1.59 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であって $4.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、レドックスフロー型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、レドックスフロー型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば特許文献 1 には、レドックスフロー型燃料電池のカソード電極に好ましい材料として、炭素繊維が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

20

【特許文献 1】特表 2009 - 530784 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献にはカソード電極に関して好ましい物性値等は記載されておらず、必ずしも良好な発電性能が得られない場合がある。

【0005】

そこで本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、発電性能が良好なレドックスフロー型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

上記目的は、電解質膜と、前記電解質膜の一方の面に設けられ、燃料ガスが供給されるアノード電極と、前記電解質膜の他方の面に設けられ、ポリオキシメタレートを含む溶液が供給されるカソード電極と、を備え、前記カソード電極は、少なくとも炭素繊維を含む拡散層を有し、前記拡散層の B E T 法で評価される B E T 比表面積は、 $1.59 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であって $4.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、レドックスフロー型燃料電池によって達成できる。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、発電性能が良好なレドックスフロー型燃料電池を提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】レドックスフロー型燃料電池を採用した燃料電池システムの一例を示す構成図である。

【図 2】図 2 は、B E T 比表面積が異なるカーボンをカソード電極の拡散層として用いた場合での、燃料電池の電流密度を計測した実験結果を示した表である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

図 1 は、レドックスフロー型燃料電池（以下、単に燃料電池と称する）13 を採用した燃料電池システムの一例を示す構成図である。尚、燃料電池システムは、例えば自動車な

50

どの車両に搭載され、燃料電池 1 3 の発電電力が車両を駆動するモータに供給される。

【 0 0 1 0 】

燃料電池 1 3 は、複数の単セルが積層されて構成されている。各単セルは、電解質膜 1 3 b、電解質膜 1 3 b の一方の面に設けられたアノード電極 1 3 a、電解質膜 1 3 b の他方の面に設けられたカソード電極 1 3 c、及びこれらを挟持する不図示の一对のセパレータを有する。アノード電極 1 3 a には、水素タンク 1 1 から水素ガス (H_2) が供給される。カソード電極 1 3 c には、メディエータの一例である POM (ポリオキソメタレート) を含むカソード溶液が供給される。電解質膜 1 3 b は、例えば、固体高分子材料としてのフッ素系スルホン酸ポリマにより形成された高分子電解質膜であり、湿潤状態において良好なプロトン電導性を有する。アノード電極 1 3 a は、電解質膜 1 3 b の一方の面に設けられた触媒層と、触媒層を介して電解質膜 1 3 b の一方の面に接合され導電性を有した多孔質体である拡散層とを備えている。カソード電極 1 3 c は、電解質膜 1 3 b の他方の面に接合され導電性を有した多孔質体である拡散層を備えている。カソード電極 1 3 c の拡散層は、炭素繊維から構成されており、具体的にはカーボנקロスである。アノード電極 1 3 a に供給された水素ガスは、触媒層によりプロトン (水素イオン) に変化する。尚、カソード電極 1 3 c には触媒層は設けられていないが、これに限定されない。

10

【 0 0 1 1 】

POM は、バナジウム、モリブデン、及びタングステンなどを含む化合物である。POM の化学式は、例えば $X M^{1}_{1-2} \cdot m M^2_m O_{40}^{n-}$ で表される。ここで、X は例えば P, Si, S, Ge であり、 M^1 は例えば Mo, W であり、 M^2 は例えば V である。また、m は 1 ~ 12 である。カソード溶液内の POM は、カソード電極 1 3 c において、アノード電極 1 3 a から移動してきたプロトンと結合することにより還元されて POM - H (還元体) に変化する。より具体的には、カソード電極 1 3 c において、 $POM + 3 e^- + 3 H^+ \rightarrow 3 POM - H$ で表される反応が生ずる。このように、燃料電池 1 3 は、カソードに供給された POM を、アノードに供給された水素ガスで還元されることにより発電する。

20

【 0 0 1 2 】

カソード溶液は、溶液循環ポンプ P o により燃料電池 1 3 と再生装置 2 1 との間を循環する。再生装置 2 1 では、カソード電極 1 3 c にて水素ガスで還元された POM がエアコンプレッサ C から圧送された空気 (酸素) により酸化され、具体的には、 $O_2 + 4 POM - H \rightarrow 2 H_2O + 4 POM$ で表される酸化反応が行われる。再生装置 2 1 で酸化された POM を含むカソード溶液は、燃料電池 1 3 に供給される。

30

【 0 0 1 3 】

上記の燃料電池 1 3 のカソード電極 1 3 c の拡散層は、BET 比表面積が $1.59 m^2 / g$ 以上であって $4.35 m^2 / g$ 以下の範囲内となるカーボנקロスである。カーボנקロスの BET 比表面積が上記範囲内にあることにより、燃料電池 1 3 の電流密度が確保され、発電性能が良好である。以下に、カーボנקロスの BET 比表面積に応じた電流密度について説明する。

【 0 0 1 4 】

図 2 は、BET 比表面積が異なるカーボנקロスをカソード電極 1 3 c の拡散層として用いた場合での、燃料電池 1 3 の電流密度を計測した実験結果を示した表である。本実験では、燃料電池 1 3 に供給されるカソード溶液の流速が $50 ml / min$ と一定であって燃料電池 1 3 の温度も 80 度と一定である条件下で、燃料電池 1 3 の出力電圧が $0.95 V$ となる高電圧の場合での電流密度 [A / cm^2] を計測した。図 2 に示すように、BET 比表面積が $1.59 m^2 / g$ 以上であって $4.35 m^2 / g$ 以下となるカーボנקロスにおいて、電流密度は $0.26 A / cm^2$ 以上から $0.36 A / cm^2$ 以下となり、比較的高い電流密度となることがわかった。この理由は、以下のように考えられる。カソード電極 1 3 c の拡散層の BET 比表面積が $1.59 m^2 / g$ 未満のように小さいと、カソード電極 1 3 c の拡散層と POM の接触面積とが低下し、POM の反応効率が低下したものと考えられる。また、カソード電極 1 3 c の拡散層の BET 比表面積が $4.35 m^2 / g$

40

50

を超えて大きいと、POMの分子量は比較的大きいのに対して、拡散層の微細孔が小さくなりすぎて微細孔内部にPOMが浸入しにくくなるため、結果的に拡散層とPOMの接触面積とが低下し、POMの反応効率が低下したものと考えられる。尚、本実験で用いられたカーボンの一部は、親水化処理が施されている。親水化処理の有無に関わらず、BET比表面積が $1.59 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であって $4.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲に含まれるのであれば、比較的高い電流密度が得られる。

【0015】

BET比表面積は、以下のように算出した。異なる種類のカーボンの試料を120で8時間にわたって真空乾燥した後、定容法により、窒素を吸着質として吸着等温線を測定した。吸着等温線とは、平衡状態の圧力と飽和蒸気圧の比の相対圧力を増加させながら窒素ガス吸着量を測定する手法である。吸着温度は77kとした。飽和蒸気圧は実測値を用いた。吸着質断面積は、 0.162 nm^2 である。窒素の吸脱着の際の圧力変化が所定の値になってからの待ち時間である平衡待ち時間を、500secとした。測定装置としては、BELSORP-mini(マイクロトラック・ベル株式会社製)を用いた。前処理装置としては、BELPREP-vacII(マイクロトラック・ベル株式会社製)を用いた。

10

【0016】

上述した実施形態は本発明の好適な実施の例である。但し、これに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変形実施可能である。

【0017】

上記実施例でのカソード電極13cは、触媒層は設けられていないが、POMの反応速度を向上させるために触媒層を設けてもよい。また、カーボンからなるカソード電極13cに白金等の触媒金属を担持させてもよい。上記実施例では、カソード電極13cの拡散層はカーボンクロスであるが、BET比表面積が $1.59 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であって $4.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲に含まれるのであれば、拡散層とPOMと間の接触面積の関係は上述のカーボンクロスの場合と同様であるため、カーボンペーパーであってもよい。

20

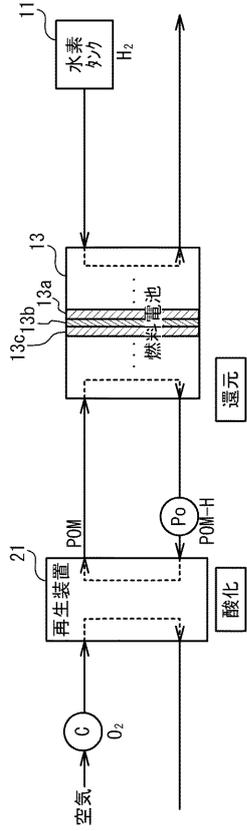
【符号の説明】

【0018】

- 13 レドックスフロー型燃料電池
- 13a アノード電極
- 13b 電解質膜
- 13c カソード電極

30

【 図 1 】



【 図 2 】

拡散層	BET比表面積 [m ² /g]	電流密度 [A/cm ²]
カーボンクロス	0.33	0.111
カーボンクロス	0.27	0.13
カーボンクロス	3.2	0.34
カーボンクロス(親水化)	2.41	0.35
カーボンクロス(親水化)	2.45	0.33
カーボンクロス(親水化)	2.78	0.35
カーボンクロス	4.35	0.26
カーボンクロス	1.59	0.36
カーボンクロス	9.41	0.19