

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580028445. X

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100511794C

[22] 申请日 2005. 8. 29

[21] 申请号 200580028445. X

[30] 优先权

[32] 2004. 8. 30 [33] JP [31] 250271/2004

[32] 2004. 8. 30 [33] JP [31] 250285/2004

[32] 2004. 8. 30 [33] JP [31] 250241/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/015672 2005. 8. 29

[87] 国际公布 WO2006/025335 日 2006. 3. 9

[85] 进入国家阶段日期 2007. 2. 25

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 松下电器产业株式会社

[72] 发明人 下平哲司 木下伸二 若林浩和

寺田一郎 堀喜博

[56] 参考文献

JP8 - 259710A 1996. 10. 8

US5264299A 1993. 11. 23

JP2000 - 215903A 2000. 8. 4

JP2000 - 260443A 2000. 9. 22

审查员 熊 跃

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

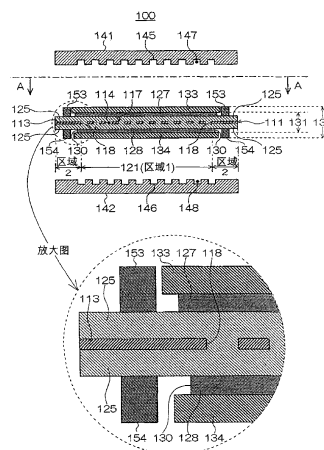
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 16 页

[54] 发明名称

固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及  
固体高分子型燃料电池

[57] 摘要

提供尺寸稳定性和机械强度优良，发电时具有高耐久性的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及固体高分子型燃料电池。固体高分子电解质膜(111、211、311)具有在膜的整个厚度方向上具备质子导电性的区域1和位于该区域1的外周部的区域2，该区域2通过配置无孔的片材，在膜的整个厚度方向上不具备质子导电性，催化剂层(127、128)的外缘被配置成位于区域2。



1、膜电极接合体，它是由固体高分子电解质膜和电极形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，上述电极具有气体扩散层和在该气体扩散层的周边部的内侧被支持的含催化剂的催化剂层，该催化剂层被配置在上述固体高分子电解质膜的两面，其特征在于，上述固体高分子电解质膜具有在膜的整个厚度方向上具备质子导电性的第1区域和位于该第1区域的外周部的第2区域，该第2区域通过配置无孔的片材，在膜的整个厚度方向上不具备质子导电性，从上述催化剂层的外缘至上述气体扩散层的外缘的整个区域被配置成位于上述第2区域，上述第1区域和上述第2区域的边界的分隔线和上述催化剂层的外缘之间的距离为1~12mm。

2、如权利要求1所述的膜电极接合体，其特征在于，上述气体扩散层的外周部被配置在上述固体高分子电解质膜的外周部的内侧，在上述固体高分子电解质膜的两面以夹着上述固体高分子电解质膜的状态配置密封垫片，该密封垫片的内缘部位于上述电极的外周部的外侧，该密封垫片的上述内缘部被配置成在上述第2区域中与上述固体高分子电解质膜相接。

3、如权利要求1所述的膜电极接合体，其特征在于，上述固体高分子电解质膜在上述第2区域的外周部还具有具备质子导电性的第3区域。

4、如权利要求1~3中任一项所述的膜电极接合体，其特征在于，上述固体高分子电解质膜具有由1种以上的增强材料、填充在该增强材料的空隙部的离子交换树脂形成的填充层和在上述填充层的至少一面上形成的树脂层，该树脂层仅由离子交换树脂形成，该增强材料选自纤维状增强体、原纤状增强体、多孔膜、织造布、无纺布及形成有多个通孔的多孔片，在上述第1区域中上述增强材料具有空隙部，通过该空隙部具备质子导电性，在上述第2区域中上述增强材料不具有空隙部。

5、如权利要求4所述的膜电极接合体，其特征在于，上述增强材料由多孔片构成，该多孔片在上述第1区域形成有多个通孔，且在上述第2区域不具有通孔。

6、如权利要求5所述的膜电极接合体，其特征在于，上述通孔单个平均面积为 $1 \times 10^{-3} \sim 20 \text{mm}^2$ ，基本平行于上述多孔片的厚度方向形成，上述多孔片

中的上述第 1 区域的因上述通孔的存在而形成的开口部的占有比率即开口率为 30~80%。

7、如权利要求 5 所述的膜电极接合体，其特征在于，上述固体高分子电解质膜在上述第 2 区域的外周部还具有具备质子导电性的第 3 区域，在该第 3 区域中上述多孔片具有多个通孔，通过该通孔上述固体高分子电解质膜在厚度方向上具备质子导电性。

8、如权利要求 5 所述的膜电极接合体，其特征在于，在上述各区域相接的边界部中的至少任意一个边界部，随着靠近上述第 2 区域，通孔的单个平均面积慢慢变小或者单位面积的通孔数量慢慢变少。

9、如权利要求 4 所述的膜电极接合体，其特征在于，上述多孔片由在 90℃的热水中浸渍后的含水率为 5%以下的材料形成。

10、如权利要求 5 所述的膜电极接合体，其特征在于，上述多孔片的构成材料由选自聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚磷腈、多芳基化合物、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺及聚苯并咪唑的至少 1 种形成。

11、固体高分子型燃料电池，其特征在于，由在权利要求 1 所述的膜电极接合体的两侧配置隔层所形成的电池层叠而成。

## 固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及固体高分子型燃料电池

### 技术领域

本发明涉及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及固体高分子型燃料电池，特别涉及尺寸稳定性和机械强度优良、发电时具有高耐久性的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及固体高分子型燃料电池。

### 背景技术

燃料电池发电效率高，且对环境的影响小，可以预见今后将会得到普及。尤其是固体高分子型燃料电池由于输出功率密度高、工作温度低，可以实现小型化，因此有望被用于汽车等移动体、分散发电系统、家庭用热电联产系统 (Co-generation System)，得到广泛普及。

以往的燃料电池用单体电池的剖面图示于图 17。图 17 中，燃料电池用单体电池 1 具有固体高分子电解质膜 11。该固体高分子电解质膜 11 的厚度一般为  $20\sim 120\ \mu\text{m}$  左右，采用由化学性质稳定的具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的阳离子交换膜。

在固体高分子电解质膜 11 的两外表面 11a 上分别接合着含有金属催化剂的催化剂层 27、28。该催化剂层 27、28 形成于固体高分子电解质膜 11 的中心部分，在其周边留有未接合催化剂层 27、28 的部分。

由上述固体高分子电解质膜 11 和催化剂层 27、28 构成膜催化剂层接合体 31，在膜催化剂层接合体 31 的催化剂层 27、28 侧的两外表面 31a 上分别配置着气体扩散层 33、34。该气体扩散层 33、34 为了汇集出入催化剂层 27、28 的电子导电，具有与设置在固体高分子电解质膜 11 上的催化剂层 27、28 同等以上的大小尺寸，由碳纸或碳布等形成。

并且，如图 18 所示，气体扩散层 33、34 还可以配置成不仅覆盖该催化剂层 27、28 的表面、还覆盖其侧面的形态，这种情况时，气体扩散层 33、34 可以在接触面 33a 与固体高分子电解质膜 11 面接触。

由上述膜催化剂层接合体 31 和气体扩散层 33、34 构成膜电极接合体 37，

在该膜电极接合体 37 的气体扩散层 33、34 侧的两外表面 37a 与隔层 41、42 间形成有气体流路 47、48。

这种情况下，隔层 41、42 具有覆盖固体高分子电解质膜 11 整面的尺寸，在与催化剂层 27、28 正对的部分分别刻有凹状的槽 45、46。在隔层 41、42 和膜电极接合体 37 接合在一起时，该槽 45、46 就形成为气体流路 47、48。

而且，在隔层 41、42 中，与膜电极接合体 37 的未接合催化剂层 27、28 的部分正对的部分配置着密封垫片 53、54，用于进行密封以防止燃料气体和氧化剂气体泄漏至外部，在隔层 41、42 和膜电极接合体 37 接合在一起时，该密封垫片 53、54 被夹在隔层 41、42 和固体高分子电解质膜 11 间，将气体流路 47、48 对外部密封。

以上所述构成单体电池 1，它是燃料电池发电的最小单元，将该单体电池 1 用于燃料电池时，为了产生可实用的电压，将多个单体电池 1 层叠在一起，形成电池组使用。

在该结构中，向单体电池 1 的阳极(催化剂层 28)侧供给氢气。向其阴极(催化剂层 27)侧供给氧气或空气。这时，氢气、氧气及空气的供给均是通过气体流路 47、48 来进行的。结果，在阳极侧发生  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  的反应。在阳极侧生成的  $H^+$ (质子)通过固体高分子电解质膜 11 向阴极侧移动，同时  $e^-$ (电子)经外电路向阴极侧移动。另一方面，在阴极侧，从阳极侧经膜移动而来的质子和经外电路而来的电子与所供给的氧气反应，发生  $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$  的反应。

藉此，在具有单体电池 1 的燃料电池中，可以将化学能转变为电能。为使质子通过固体高分子电解质膜 11，固体高分子电解质膜 11 必须处于保有水分的状态，为了使该反应高效地进行，将向阳极及阴极供给的气体加湿后供给。

但是，这样构成的燃料电池中存在如下的问题，即，在图 17 中虚线圆框所示的电极催化剂层端部 31b 及图 18 中的从催化剂层 27、28 端部至扩散层 33、34 端部的接触面 33a，或者密封垫片 53、54 的催化剂层 27、28 侧端部 30(与固体高分子电解质膜 11 接触的部分)处，固体高分子电解质膜 11 出现穿孔或者发生电极的短路，其原因尚未明确。

图 17 中的电极催化剂层端部 31b 处出现故障的原因推测如下：由于电极接合时的压力强力地加载在端部，固体高分子电解质膜 11 容易损伤；或者在运行中也受到来自膜电极接合体 37 的两侧的压紧力，造成在电极催化剂层端部 31b 发生蠕变现象等原因，导致气体泄漏增大，局部发生燃烧反应，引起膜

的分解及短路。为此，考虑最好是固体高分子电解质膜 11 的与电极催化剂层端部 31b 中的催化剂层 27、28 的接合部分采取增强的结构。

作为解决上述问题的方法，提出了在电极催化剂层端部和固体高分子电解质膜间置入高分子片材的增强框的结构的膜电极接合体(参照专利文献 1、2)。但是，该膜电极接合体虽然可以抑制在电极催化剂层端部的膜损伤，但是出现在增强框的内侧端部附近发生膜损伤的问题。

于是，又提出了如下的膜的技术方案，即，在固体高分子电解质膜的通电部的中心附近实质上不含增强材料，而在通电部与其外周的非通电部的边界附近部分含有纤维、布、原纤、多孔膜等增强材料(参照专利文献 3、4)。但是，该膜也存在问题，即中心附近虽然电阻低，但强度不足，此外虽然增强部分的气体透过性得到了抑制，但还不充分，长时间运行时在电极催化剂层端部附近发生膜的缺损或短路。

另外，还提出过如下的技术方案：在聚四氟乙烯(PTFE)膜上以 7 行×7 列开 3mm $\phi$  的孔，使孔的中心点间距为 6mm，在该孔含浸全氟磺酸聚合物，干燥，制成通电部分的面积为 39mm×39mm 的膜。在其两侧接合 50mm×50mm 的电极(参照专利文献 5)。这种情况下虽然周边部分的质子导电性低，但存在中心附近的质子导电性不足，发电特性低的问题。

另一方面，在图 18 中的从催化剂层 27、28 端部至气体扩散层 33、34 端部的接触面 33a 处出现故障的原因推测如下：由于气体扩散层 33、34 接合时的压力强力地加载在端部，固体高分子电解质膜 11 容易损伤；或者在运行中膜电极接合体 37 受到压紧力，因而受到表面起伏较大的气体扩散层 33、34 与固体高分子电解质膜 11 直接接触的部分的压紧，膜厚减少；或者在催化剂层 27、28 的外缘的外侧不发生供给气体的消耗，并且气体易滞留，使气体浓度增高等原因，导致气体透过性增高。

其后果是局部发生燃烧反应，引起膜的分解及短路，因此认为最好是将接触面 33a 的部分增强的结构的高分子电解质膜。

作为解决上述问题的方法，提出了如下的膜电极接合体的技术方案：在气体扩散层的周边涂布四氟乙烯/丙烯共聚物密封材料，干燥，制成宽 2~10mm、厚 60 $\mu$ m 的辅助密封垫片，在其内侧形成催化剂层后，与离子交换膜接合(参照专利文献 6)。

但是，该膜电极接合体存在如下问题，即要制作辅助密封垫片，在其中高

精度地形成催化剂层是比较困难的，催化剂层重叠在辅助密封垫片上会产生缺陷。

另外，还提出了在气体扩散层上的中心部涂布面积小于它的催化剂层，干燥后，与粘附有具备和催化剂层相同大小的开口部的含氟树脂片的离子交换膜接合而成的膜电极接合体(参照专利文献 7)。

但是，在上述气体扩散层与离子交换膜接合时，有时会发生错位，催化剂层和含氟树脂片重叠从而产生缺陷。

此外，还提出了如下的膜电极接合体的技术方案：在两面粘附有具备一定大小的开口部的含氟树脂片的离子交换膜的开口部，以与开口部相同的大小尺寸涂布催化剂层，干燥后，接合比开口部大的气体扩散层(参照专利文献 8)。

但是，要在该开口部以同样大小尺寸涂布催化剂层是比较困难的，有时催化剂层和含氟树脂片重叠会造成缺陷。

密封垫片 53、54 的催化剂层 27、28 侧端部 30 处出现故障的原因推测如下：由于密封垫片 53、54 接合时的压力强力地加载在端部，固体高分子电解质膜 11 容易损伤；或者在运行中密封垫片 53、54 也受到压紧力，因而受到表面起伏较大的密封垫片 53、54 与固体高分子电解质膜 11 直接接触的部分的压紧，膜厚减少；或者在催化剂层 27、28 的外缘的外侧不发生供给气体的消耗，并且气体易滞留，使气体浓度增高等原因，导致气体透过性增高。

其后果是局部发生燃烧反应，引起膜的分解及短路，因此认为最好是对密封垫片 53、54 的内缘部 30 附近进行增强的结构的高分子电解质膜。

作为解决上述问题的方法，提出了在密封垫片和固体高分子电解质膜间置入高分子片材的增强框的结构的膜电极接合体(参照专利文献 2)。

但是，该膜电极接合体虽然能够抑制密封垫片端部的膜损伤，但是会出现在增强框的内侧端部附近发生膜损伤的问题。

针对该问题，可以考虑采用专利文献 3~5 所述的膜来解决。但是，这种情况下，又同样产生上述专利文献 3~5 所述的膜所存在的问题。

专利文献 1：日本专利 3245161 号公报(权利要求 1)

专利文献 2：日本专利 3368907 号公报(权利要求 1)

专利文献 3：日本专利特开 2000-250443 号公报(权利要求 1、3)

专利文献 4：日本专利特开平 8-259710 号公报(实施例 3)

专利文献 5：日本专利特开 2000-215903 号公报(实施例 3)

专利文献 6: 日本专利特开平 7-220742 号公报(实施例 1)

专利文献 7: 日本专利特开平 10-154521 号公报(实施例 1)

专利文献 8: 日本专利特开平 10-308228 号公报(实施例 3)

## 发明的揭示

本发明是鉴于上述以往的课题而完成的发明,其目的是提供尺寸稳定性和机械强度优良,发电时具有高耐久性的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及固体高分子型燃料电池。

本发明具有以下的技术特征,可以实现上述目的。

(1)膜电极接合体,它是由固体高分子电解质膜和电极形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体,上述电极具有含催化剂的催化剂层和在周边部的内侧支持该催化剂层的气体扩散层,该催化剂层被配置在上述固体高分子电解质膜的两面,该膜电极接合体的特征在于,上述固体高分子电解质膜具有在膜的整个厚度方向上具备质子导电性的第 1 区域和位于该第 1 区域的外周部的第 2 区域,该第 2 区域通过配置无孔的片材,在膜的整个厚度方向上不具备质子导电性,上述催化剂层的外缘被配置成位于上述第 2 区域。

由于催化剂层的外缘配置成位于第 2 区域,因此即使在电极接合时电极催化剂层端受到强大的压力,或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大,能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜的劣化以及电极的短路。籍此,能够提供长寿命的燃料电池用膜电极接合体。

(2)上述(1)所述的膜电极接合体,从上述催化剂层的外缘至上述气体扩散层的外缘的整个区域位于上述第 2 区域。

由于从催化剂层的外缘至气体扩散层的外缘的整个区域配置成位于第 2 区域,因此即使在气体扩散层接合时气体扩散层端受到强大的压力,或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大,能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜的劣化以及电极的短路。籍此,能够提供长寿命的燃料电池用固体高分子电解质膜电极接合体。

(3)上述(1)或(2)所述的膜电极接合体,其中,上述气体扩散层的外周部被配置在上述固体高分子电解质膜的外周部的内侧,在上述固体高分子电解质膜的两面以夹着上述固体高分子电解质膜的状态配置密封垫片,该密封垫片的内

缘部位于上述电极的外周部的外侧，该密封垫片的上述内缘部被配置成在上述第2区域中与上述固体高分子电解质膜相接。

由于密封垫片的内缘部配置成位于第2区域，因此即使在密封垫片接合时固体高分子电解质膜受到强大的压力，或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大，能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜的劣化以及电极的短路。籍此，能够提供长寿命的燃料电池用膜电极接合体。

(4)上述(1)~(3)中任一项所述的膜电极接合体，上述固体高分子电解质膜在上述第2区域的外周部还具有具备质子导电性的第3区域。

这样，通过设置第3区域，使膜周边部也具有质子导电性，例如在固体高分子电解质膜由多孔片和离子交换树脂形成时，可以预防该多孔片和离子交换树脂间的剥离。

这里，第1及第3区域的质子导电性只要是在可获得本发明的效果的范围内，没有特别的限定。但在实用上采用 $0.01\sim 0.5\text{S/cm}$ 左右，第2区域的质子导电性为远远低于第1和第3区域的 $0.001\text{S/cm}$ 以下。

(5)上述(1)~(4)中任一项所述的膜电极接合体，上述固体高分子电解质膜具有由1种以上的增强材料和填充在该增强材料的空隙部的离子交换树脂形成的填充层，该增强材料选自纤维状增强体、原纤状增强体、多孔膜、织造布、无纺布及形成有多个通孔的多孔片，在上述第1区域中上述增强材料具有空隙部，通过该空隙部具备质子导电性，在上述第2区域中上述增强材料不具有空隙部。

通过在第1区域中将离子交换树脂填充于空隙部，构成膜电极接合体的固体高分子电解质膜被增强材料增强。此外，由填充在空隙部的离子交换树脂确保质子导电性。通过第1区域的增强，可以使固体高分子电解质膜的强度提高，不易损伤。第1区域的增强体和第2区域的增强体的材质可以不相同，但优选相同，更好是结构上呈一整体。

这里，在第2区域增强材料没有空隙部，因此上述增强材料由形成有通孔的多孔片形成时，可以使用在第1区域形成有通孔、但在第2区域未形成通孔的多孔片。另一方面，由纤维状增强体、织造布等形成时，可以分别准备第1区域的增强材料和第2区域的无孔片，在第1区域配置上述纤维状增强体等，在第2区域配置未形成通孔的片材。这时，第1区域的增强材料和无孔片可以

不接合。未接合的情况下，可以通过填充离子交换树脂接合第 1 区域的增强材料和无孔片。

(6)上述(5)所述的膜电极接合体，上述固体高分子电解质膜具有上述填充层和在上述填充层的至少一面上形成的树脂层，该树脂层仅由离子交换树脂形成。

固体高分子电解质膜可以仅由用离子交换树脂填充各空隙部而成的填充层构成，但是如果再在该填充层的至少一面上形成仅由离子交换树脂构成的层来形成固体高分子电解质膜，则导电性提高，更为理想。这里，填充空隙部的离子交换树脂和在填充层的表面形成层的离子交换树脂可以相同也可以不同。

但是，形成于填充层的表面的层由于没有被填充层增强，因此构成该层的离子交换树脂使用与填充空隙部的离子交换树脂相比强度高的树脂等不同的树脂也是有效的，例如使用强度高但离子交换容量低的树脂等。

另外，由离子交换树脂填充空隙部所形成的层由于被填充层增强，籍此离子交换树脂本身的强度可以不太高。因此，为了提高所得的固体高分子电解质膜的导电性，也可以使用离子交换容量高而强度不高的离子交换树脂。

(7)上述(5)或(6)所述的膜电极接合体，上述增强材料由多孔片构成，该多孔片在上述第 1 区域形成有多个通孔，且在上述第 2 区域不具有通孔。

通过在通孔中填充离子交换树脂，构成本发明的膜电极接合体的固体高分子电解质膜被多孔片增强。作为多孔片的材质使用实质上不具有离子交换基的材料，但由于在第 1 区域中存在数量众多的通孔，并在其中填充有离子交换树脂，因此在加湿气氛下具有质子导电性。

(8)上述(7)所述的膜电极接合体，上述通孔的单个平均面积为  $1 \times 10^{-3} \sim 20\text{mm}^2$ ，基本平行于上述多孔片的厚度方向形成，上述多孔片中的上述第 1 区域的源于上述通孔的开口率为 30~80%。

如果通孔的单个平均截面积过小，则要将开口率维持在一定范围势必每单位面积的通孔的数量需非常多，这样会造成生产性降低，离子交换树脂的填充会变得很难。另一方面，如果通孔的单个平均截面积过大，则无法均匀地增强所得的固体高分子电解质膜，结果可能使其强度不足。因此，通孔的单个平均截面积为  $1 \times 10^{-3} \sim 20\text{mm}^2$ 。

如果多孔片的开口率不足 30%，则最终得到的固体高分子电解质膜的电阻可能会增高，而如果多孔片的开口率大于 80%，则固体高分子电解质膜的强度

可能会显著降低，因此多孔片的开口率优选 30%~80%。

(9)上述(7)或(8)所述的膜电极接合体，上述固体高分子电解质膜在上述第 2 区域的外周部还具有具备质子导电性的第 3 区域，在该第 3 区域中上述多孔片具有多个通孔，通过该通孔上述固体高分子电解质膜在厚度方向上具备质子导电性。

这样，通过设置形成了通孔的区域 3，在膜周边部，通过多孔片的通孔两表面的离子交换树脂相连，可以预防多孔片和离子交换树脂的剥离。

(10)上述(7)~(9)中任一项所述的膜电极接合体，在上述各区域相接的边界部中的至少任意一个边界部，随着靠近上述第 2 区域，通孔的单个平均面积慢慢变小或者单位面积的通孔数量慢慢变少。

籍此，可以防止在各区域相接的边界部的应力的集中。

(11)上述(6)~(10)中任一项所述的膜电极接合体，上述多孔片由在 90℃ 的热水中浸渍后的含水率为 5% 以下的材料形成。

含水率如果大于 5%，则在接合催化剂层时或燃料电池运行时的压紧力下容易发生蠕变，固体高分子电解质膜会损伤，而且气体透过性也增高，所以不理想。

(12)上述(1)~(11)中任一项所述的膜电极接合体，上述多孔片的构成材料由选自聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚磷腈、多芳基化合物、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺及聚苯并咪唑的至少 1 种形成。

该多孔片根据材质有时粘合性小，因此最好是进行表面处理，以提高与离子交换树脂的粘合性。

另外，本发明(权利要求 13)的固体高分子型燃料电池的特征在于，由在权利要求 1~12 中任一项所述的膜电极接合体的两侧配置隔层所形成的电池层叠而成。

籍此提供搭载有尺寸稳定性和机械强度良好、发电时具有高耐久性的固体高分子电解质膜电极接合体的固体高分子型燃料电池。

本发明中，由于催化剂层的外缘配置成位于不具备质子导电性的第 2 区域，因此即使在电极接合时电极催化剂层端受到强大的压力，或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大，能够防止由局

部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜的劣化以及电极的短路。籍此，能够提供长寿命的燃料电池用膜电极接合体。

#### 附图的说明

图 1 为作为本发明的实施方式 1 的燃料电池用单体电池的剖面图。

图 2 为多孔片的平面图。

图 3 为图 1 中的 A-A 向视图。

图 4 为固体高分子电解质膜的纵剖面图。

图 5 为固体高分子电解质膜的其它例的纵剖面图。

图 6 为燃料电池用单体电池的其它形态的剖面图。

图 7 为图 6 中的单体电池用多孔片的平面图。

图 8 为图 6 中的 B-B 向视图。

图 9 为区域边界部的构成例的说明图。

图 10 为区域边界部的其它构成例的说明图。

图 11 为作为本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的剖面图。

图 12 为作为本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的形态 2 的剖面图。

图 13 为作为本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的形态 3 的剖面图。

图 14 为作为本发明的实施方式 3 的燃料电池用单体电池的剖面图。

图 15 为作为本发明的实施方式 3 的燃料电池用单体电池的形态 2 的剖面图。

图 16 为经过时间与电池电压的关系图。

图 17 为以往的燃料电池用单体电池的例子的剖面图。

图 18 为以往的燃料电池用单体电池的另一例子的剖面图。

符号的说明：

1、100、200、300、400、500、600、700 为单体电池，11、111、211、311 为固体高分子电解质膜，11a 为固体高分子电解质膜的两外表面，27、28、127、128 为催化剂层，31、131、231、331 为催化剂层接合体，31a 为膜催化剂层接合体的两外表面，31b 为电极催化剂层端部，33、34、133、134 为气体扩散层，33a、133a 为接触面，37、137、237、337 为膜电极接合体，37a 为膜催化剂层

接合体的两外表面，41、42、141、142为隔层，45、46、145、146为槽，47、48、147、148为气体流路，53、54、153、154为密封垫片，113、213为多孔片，114为填充层，117为通孔，118、151为分隔线，121为中心区域，125为树脂层，130为催化剂层端缘，140为气体扩散层端缘，137为膜电极接合体，300为密封垫片的催化剂层侧的内缘部，313为框状增强材料。

### 实施发明的最佳方式

以下，对本发明的实施方式进行说明。作为本发明的实施方式1的燃料电池用单体电池的剖面图示于图1。图1中，在构成单体电池100的多孔片113的中心区域121(以下称为区域1)形成有数量众多的通孔117。在围住该区域1的周边部设有未形成通孔117的区域2。

图中，分隔区域1和区域2的分隔线118是虚设的。该多孔片113的平面图示于图2。

在该通孔117中填充离子交换树脂，形成填充层114。再在该多孔片113的两外表面连接设置由上述离子交换树脂形成的树脂层125，籍此形成固体高分子电解质膜111。该固体高分子电解质膜111的纵剖面图示于图4。

在固体高分子电解质膜111的两外表面分别接合催化剂层127、128。该催化剂层127、128形成于固体高分子电解质膜111的中心部分，在其周边留有未接合催化剂层127、128的部分。此外，催化剂层127、128的外缘被配置成位于区域2。

由该固体高分子电解质膜111和催化剂层127、128构成膜催化剂层接合体131，在膜催化剂层接合体131的催化剂层127、128侧的两外表面分别配置气体扩散层133、134。为了有效地汇集出入催化剂层127、128的电子，该气体扩散层133、134具有与催化剂层127、128同等或超过其的尺寸。

由上述膜催化剂层接合体131和气体扩散层133、134构成膜电极接合体137，在该膜电极接合体137的气体扩散层133、134侧的两外表面与隔层141、142间形成气体流路147、148。这种情况下，隔层141、142具有与固体高分子电解质膜111整个面相同的尺寸，在与催化剂层127、128正对的部分分别刻有凹状的槽145、146。

在隔层141、142和膜电极接合体137接合在一起时，该槽145、146就成为气体流路147、148。而且，在膜催化剂层接合体131中未接合催化剂层

127、128 的部分配置密封垫片 153、154，用于进行密封以防止燃料气体和氧化剂气体泄漏至外部，将气体流路 147、148 对外部密封。另外，图 1 中的 A-A 向视图示于图 3。

在该构成中，催化剂层 127 及催化剂层 128 的尺寸一般在制造中多少会有一些差异。为此，图 1 中所示的催化剂层 127 和催化剂层 128 的端缘实际上会有若干偏差。该催化剂层 127 的端缘和催化剂层 128 的端缘中，将更靠近区域 1 的那一个定义为催化剂层端缘 130(在图 1 的示例中，由于催化剂层 128 的端缘较催化剂层 127 的端缘更靠近区域 1，因此将催化剂层 128 的端缘作为催化剂层端缘 130)。

催化剂层端缘 130 配置成位于在多孔片 113 未形成通孔 117 的区域 2 内，因此即使在电极接合时催化剂层端缘 130 受到强大的压力，或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜 111 受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大，能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜 111 的劣化以及电极的短路。籍此，能够提供长寿命的燃料电池用膜电极接合体 131。

这时，分隔线 118 和催化剂层端缘 130 的距离优选 1~12mm 左右，更好为 1~6mm 左右，再更好为 2~4mm 左右。若小于 1mm 则由于气体迂回区域 2 透过区域 1，从而不能充分发挥抑制膜劣化的效果，而若大于 12mm 则无法有效利用的催化剂层部分增大，导致发电效率下降，因此均不理想。

此外，区域 2 的气体透过性随所用片材的材质和厚度、离子交换树脂层的厚度、气体的种类而变化，优选区域 1 的气体透过性的 1/2 以下，更好为 1/10 以下。区域 2 的气体透过性如果大于区域 1 的气体透过性的 1/2，则区域 2 的抑制气体泄漏的效果不能充分发挥，因此不理想。

多孔片 113 的材质优选使用实质上不含有离子交换基，在 90℃的热水中浸渍后的含水率为 5%以下的材料。若大于 5%，则在接合催化剂层 127、128 时或燃料电池运行时的压紧力下容易发生蠕变，造成固体高分子电解质膜 111 损伤以及气体透过性增高，因而不理想。

多孔片 113 的通孔 117 的单个平均面积优选  $1 \times 10^{-3} \sim 20 \text{mm}^2$ ，更好为  $8 \times 10^{-3} \sim 4 \text{mm}^2$  左右，特好为  $1.5 \times 10^{-2} \sim 1 \text{mm}^2$  左右。如果通孔 117 的单个平均面积过小，则要将开口率维持在一定范围势必每单位面积的通孔 117 的数量需非常多，从而造成生产性降低，以及离子交换树脂的填充困难。

另一方面，如果通孔 117 的单个平均面积过大，则无法均匀地增强所得的

固体高分子电解质膜 111，结果可能使其强度不足。因此，通孔 117 的单个平均面积为  $1 \times 10^{-3} \sim 20 \text{mm}^2$  左右，可以使固体高分子电解质膜 111 在实用上具有均匀且充分的强度，而且生产性也高，可以使其具备充分的离子传导性。

此外，形成有该通孔的 117 的多孔片 113 的中心区域 121 的开口率优选 30~80%，更好为 50~75%，特好为 62~70%。这是因为如果开口率过低，则有可能损害离子传导性。而开口率如果过高，则无法均匀地增强所得的固体高分子电解质膜 111，可能使其强度不足。

可以使该通孔 117 的大小尺寸及形状全部均一，也可以具有 2 种以上的大小尺寸及形状的孔混存。另外，对通孔 117 的形状没有特别的限制，但是如果是有角的话，则该角部将会成为缺口，可能导致作为增强体的强度下降，因此最好是圆形或没有角的形状。

在形成通孔 117 时，有对多孔片 113 进行机械式穿孔加工的方法，或使用激光形成多孔片 113 的方法等，机械式穿孔加工的方法量产性优良，是优选的方法。例如，机械冲孔方法中，将数十片至数千片多孔片 113 重叠，使用能够一次形成数百至数万个通孔 117 的冲孔模对其进行加工，能够在短时间加工出大量的通孔 117。

另外，钻孔加工也适用，通过将数十片至数千片多孔片 113 重叠，使用多轴 NC 钻孔机对这些多孔片进行穿孔，能够在短时间加工出大量的通孔 117，生产成本低。在将具有该多孔片 113 的固体高分子电解质膜 111 应用于固体高分子型燃料电池时，该多孔片 113 的厚度优选  $3 \sim 50 \mu\text{m}$ ，特好为  $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

这是因为如果多孔片 113 过薄，则可能无法充分增强所得的固体高分子电解质膜 111，并且在区域 2 不能充分确保催化剂层端部处的气体泄漏阻断性。而如果多孔片 113 过厚，则所得的固体高分子电解质膜 111 也变得过厚，离子传导电阻增高，电阻损失增大，可能无法获得充分的性能。

另外，虽然没有特别的限定，但是为了能够均一地增强所得的固体高分子电解质膜 111，最好是多孔片 113 的膜厚均一。在这样的多孔片 113 的通孔 117 中填充离子交换树脂，籍此在多孔片 113 形成填充层 114。

这里，作为构成填充层 114 的离子交换树脂优选由具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的阳离子交换树脂，如果是阳离子交换树脂，也可以使用由烃系聚合物或被部分氟化的烃系聚合物形成的阳离子交换树脂。此外，离子交换树脂既可以仅使用 1 种，也可以 2 种以上的离子交换树脂混合使用。

另外，该填充层 114 由于被多孔片 113 增强，因此填充层 114 本身的强度可以不太高。因而构成填充层 114 的离子交换树脂，优选使用强度可以不高但离子交换容量高的离子交换树脂，以提高所得固体高分子电解质膜 111 的导电性。

在多孔片 113 填充离子交换树脂的方法没有特别的限定，例如有将由离子交换树脂分散(溶解)在分散介质(溶剂)中而成的溶液(以下称为含有离子交换树脂的溶液)通过流延法等形成的流延膜热压接在多孔片 113 的两外表面的方法，将含有离子交换树脂的溶液涂布在多孔片 113 的一个外表面或两外表面的方法，以及在含有离子交换树脂的溶液中浸渍多孔片 113 后进行干燥的方法等。

再有，这样的多孔片 113 可以仅是形成有填充层 114 的状态，但为了提高固体高分子电解质膜 111 的导电性，还可以在多孔片 113 的至少一面或两面上形成仅由离子交换树脂构成的树脂层 125。

这种情况下，构成树脂层 125 的离子交换树脂可以是与构成填充层 114 的离子交换树脂相同的材料，也可以是不同的材料。使用不同的材料时，通过使用相较构成填充层 114 的离子交换树脂例如离子交换容量低但强度高的离子交换树脂，能够提高树脂层 125 自身的强度。

如图 4 所示，树脂层 125 可以按照覆盖多孔片 113 的两外表面的全部区域的形态来形成。但是，并不限于此，也可以如图 5 所示，以大于多孔片 113 的中心区域 121 的面积而形成，除多孔片 113 的周边部分 115 的一部分外，覆盖整个中心区域 121。

在形成该树脂层 125 时，可以利用在多孔片 113 形成填充层 114 时的涂布来形成，也可以另外制作树脂层 125，通过热压等接合在多孔片 113 上。此外，也可以是由通过涂布形成的树脂层 125 和另外制成的树脂层 125 两者构成。

还可以在多孔片 113 上涂布含有离子交换树脂的溶液形成树脂层 125，此外，还可以预先另行通过流延法等制作由树脂形成的层，将该层配置在多孔片 113 的两面，通过热压同时形成填充层 114 和树脂层 125。再有，可以通过反复实施这些方法或者将这些方法组合实施来形成树脂层 125。

如上所述形成了填充层 114 及树脂层 125 的多孔片 113 构成了图 1 所示的固体高分子电解质膜 111。固体高分子电解质膜 111 可以具有多片多孔片 113，该情况下，可以使由各不相同的聚合物形成的多孔片 113 层叠。该情况下，在邻接的多孔片 113 间，既可以是未形成树脂层 125 的面彼此直接接触，也可以

是树脂层 125 彼此接触。

图 6~图 8 所示为作为本发明的实施方式的燃料电池用单体电池的其它形态。如图 6 的燃料电池用单体电池的剖面图所示, 单体电池 200 的多孔片 213 在区域 2 的外周部还设有形成了多个通孔 117 的区域 3。这种情况下的多孔片 213 的平面图见图 7, 图 6 中的 B-B 向视图见图 8。

这里, 分隔区域 2 和区域 3 的分隔线 151 是虚设的。即, 如图 7 所示, 区域 2 被形成为框状。这样, 通过设置区域 3, 在膜周边部介以多孔片 213 的通孔 117 两表面的离子交换树脂相连, 可以预防多孔片 213 和离子交换树脂的剥离。

催化剂层端缘 130 最好是位于区域 2 的宽度的大致中间部。该区域 2 的宽度优选 2~24mm 左右, 更好为 3~12mm 左右, 再更好为 4~8mm 左右。

另外, 较好是在区域 1 和区域 2 的边界部与区域 2 和区域 3 的边界部, 或者是在其中任意一个边界部, 如图 9 所示, 随着靠近上述第 2 区域, 通孔 117 的单个平均面积逐渐变小。这样, 通过逐渐减小开口率, 可以防止应力集中在区域 1 和区域 2 的边界、区域 2 和区域 3 的边界。基于同样的理由, 也可以如图 10 所示, 逐渐减少通孔 117 的数量。

本发明所用的多孔片构成材料为选自聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚磷腈、多芳基化合物、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺及聚苯并咪唑的至少一种。

该多孔片 113、213 根据材质有时粘合性小, 因此最好是进行表面处理, 以提高与离子交换树脂的粘合性。表面处理的方法没有特别的限定, 优选采用化学蚀刻处理或电晕放电处理、等离子体表面处理等。

接着, 对本发明的实施方式 2 进行说明。本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的剖面图示于图 11。与图 1 相同的构成要素标记相同的符号, 其说明省略。另外, 多孔片 113 的平面图、图 11 中的 A-A 向视图、固体高分子电解质膜 111 的纵剖面图分别与图 2、图 3、图 4 相同, 因此省略。

在图 11 的单体电池 300 中, 气体扩散层 133、134 被设置成不仅覆盖该催化剂层 127、128 的表面还覆盖侧面的形态。气体扩散层 133、134 在接触面 133a 与固体高分子电解质膜 111 接触。气体扩散层 133、134 由碳布或碳纸等形成。

此外，从催化剂层 127、128 的外缘至气体扩散层 133、134 的外缘的整个区域被配置于区域 2。

在膜催化剂层接合体 131 中未接合催化剂层 127、128 及气体扩散层 133、134 的部分配置密封垫片 153、154，用于进行密封以防止燃料气体和氧化剂气体泄漏至外部，将气体流路 147、148 对外部密封。

在该构成中，催化剂层 127 及催化剂层 128 的大小尺寸一般在制造中多少会有一些差异。为此，图 11 中所示的催化剂层 127 和催化剂层 128 的端缘实际上会有若干偏差。

另外，覆盖该催化剂层 127、128 的气体扩散层 133、134 的端缘实际上也会有若干偏差。该催化剂层 127 的端缘和催化剂层 128 的端缘中，将更靠近区域 1 的那一个定义为催化剂层端缘 130(在图 11 的示例中，由于催化剂层 128 的端缘较催化剂层 127 的端缘更靠近区域 1，因此将催化剂层 128 的端缘作为催化剂层端缘 130)。

该气体扩散层 133 的端缘和气体扩散层 134 的端缘中，将更靠近区域 1 的那一个定义为气体扩散层端缘 140(在图 11 的示例中，由于气体扩散层 133 的端缘较气体扩散层 134 的端缘更靠近区域 1，因此将气体扩散层 133 的端缘作为气体扩散层端缘 140)。

由于将从催化剂层端缘 130 至气体扩散层端缘 140 的整个区域配置于设有无孔片的区域 2，因此即使在气体扩散层接合时气体扩散层端缘 140 受到强大的压力，或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜 111 受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大，能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜 111 的劣化以及电极的短路。籍此，能够提供长寿命的燃料电池用固体高分子电解质膜电极接合体 137。

图 12 所示为作为本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的形态 2。如图 12 的燃料电池用单体电池的剖面图所示，单体电池 400 的多孔片 213 在区域 2 的外周部还设有形成了多个通孔 117 的区域 3。与图 6 相同的构成要素标记相同的符号，其说明省略。另外，该情况下的多孔片 213 的平面图、图 12 中的 B-B 向视图分别与图 7、图 8 相同，因此省略。

这样，通过设置区域 3，在膜周边介以多孔片 213 的通孔 117 两表面的离子交换树脂相连，可以预防多孔片 213 和离子交换树脂的剥离。另外，从催化剂层端缘 130 至气体扩散层端缘 140 的区域最好位于区域 2 的宽度的中间部。

该区域 2 的宽度优选 2~24mm 左右,更好为 3~12mm 左右,再更好为 4~8mm 左右。

另外,较好是在区域 1 和区域 2 的边界部及区域 2 和区域 3 的边界部,或者是在其中任意一个边界部,如图 9 所示,随着靠近区域 2,通孔 117 的单个平均面积逐渐变小。这样,通过逐渐减小开口率,可以防止应力集中在区域 1 和区域 2 的边界、区域 2 和区域 3 的边界。基于同样的理由,也可以如图 10 所示,逐渐减少通孔 117 的数量。

图 13 所示为作为本发明的实施方式 2 的燃料电池用单体电池的形态 3(剖面图)。在图 13 中,构成单体电池 500 的固体高分子电解质膜 311 的区域 1 及区域 3 没有用增强材料增强。只有区域 2 被由框状的无孔片形成的增强材料 313 增强。因此,区域 1 及区域 3 可以作为质子传导性高的高分子电解质膜。

由固体高分子电解质膜 311 和催化剂层 127、128 构成膜催化剂层接合体 331,在膜催化剂层接合体 131 的催化剂层 127、128 侧的两外表面分别配置气体扩散层 133、134。由上述膜催化剂层接合体 311 和气体扩散层 133、134 构成膜电极接合体 337,在该膜电极接合体 337 的气体扩散层 133、134 侧的两外表面与隔层 141、142 间形成气体流路 147、148。另外,通过使从催化剂层端缘 130 至气体扩散层端缘 140 的整个区域位于区域 2,能够获得与本实施方式中的形态 1 和形态 2 同样的效果。

接着,对本发明的实施方式 3 进行说明。本发明的实施方式 3 的燃料电池用单体电池的剖面图示于图 14。与图 11 相同的构成要素标记相同的符号,其说明省略。另外,多孔片 113 的平面图、图 14 中的 A-A 向视图、固体高分子电解质膜 111 的纵剖面图分别与图 2、图 3、图 4 相同,因此省略。

在图 14 的单体电池 600 中,气体扩散层 133、134 被设置成不仅覆盖该催化剂层 127、128 的表面还覆盖侧面的形态。气体扩散层 133、134 在接触面 133a 与固体高分子电解质膜 111 接触。此外,从催化剂层 127、128 的外缘至气体扩散层 133、134 的外缘的区域被配置于区域 2。还有,也可以是气体扩散层 133、134 以平面状只配置在催化剂层 127、128 的表面而不覆盖侧面的形态,其图示省略。

密封垫片 153、154 的催化剂层 127、128 侧的内缘部 300 被配置于区域 2。该密封垫片 153、154 的内缘部 300 最好是位于区域 2 的大致中央部。

在该结构中,由于密封垫片 153、154 的内缘部 300 配置成位于未形成通

孔的区域 2，因此即使在密封垫片接合时固体高分子电解质膜 111 受到强大的压力，或者因运行中的蠕变固体高分子电解质膜 111 受到部分损伤也能够抑制气体泄漏的增大，能够防止由局部的燃烧反应等引起的固体高分子电解质膜 111 的劣化以及电极的短路。

籍此，能够提供长寿命的燃料电池用膜电极接合体 137。该区域 2 的宽度优选 2~24mm 左右，更好为 3~12mm 左右，再更好为 4~8mm 左右。

图 15 所示为作为本发明的实施方式 3 的燃料电池用单体电池的形态 2。图 15 的燃料电池用单体电池的剖面图中，单体电池 700 的多孔片 213 在区域 2 的外周部还设有形成了多个通孔 117 的区域 3。该情况下的多孔片 213 的平面图、图 15 中的 B-B 向视图分别与图 7、图 8 相同，因此省略。

这样，通过设置区域 3，在膜周边介以多孔片 213 的通孔 117 两表面的离子交换树脂相连，可以预防多孔片 213 和离子交换树脂的剥离。

#### [实施例 1]

##### (膜的制作)

使用多轴钻床，在厚 12 μm、200mm 见方的聚苯硫醚膜(商品名：トレリナ 3030-12、東レ社制)的主面中央部分，按照交错排列及中心间距 350 μm 的要求，钻出 213280 个 φ300 μm 的通孔(单个平均面积约 0.071mm<sup>2</sup>)，制成具有开口率为 67% 的 150mm 见方的区域 1 和在其外侧的没有开口部的区域 2 的多孔片 113。

接着，采用模头涂布法(die coat)，在表面经硅氧烷系脱模剂处理过的厚约 100 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯制基材(以下，将与其同样的基材称为 PET 基材)上，按照总厚度 15 μm、200mm 见方，涂布离子交换树脂的分散液(离子交换容量：1.1 毫当量/克干燥树脂，商品名：フレミオン，旭硝子公司制，以下称为分散液 a)后，于 90℃ 进行干燥，该离子交换树脂由基于 CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> 的重复单元和基于 CF<sub>2</sub>=CF-OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H 的重复单元构成。制作 2 片，将涂有分散液 a 的一侧分别与多孔片 113 相接，使多孔片 113 夹在它们之间，在 150℃ 下热压 20 分钟，制得图 2 所示的固体高分子电解质膜 111。

##### (含水率的测定)

将厚 12 μm、200mm 见方的聚苯硫醚膜(商品名：トレリナ 3030-12、東レ社制)在 90℃ 的热水中浸渍 16 小时后取出，用滤纸拭去膜表面的水分，测定重量。测定后，在 25℃ 下吹氮气 16 小时，使其干燥，测定干燥重量。含水率

为 0.2%。含水率是基于膜的干燥重量的含水率，以下的例子中也同样。

#### (电极的接合)

接着，如下制作催化剂层 127、128。首先，使分散液 a 及在碳材上负载有 55 质量%铂的负载催化剂分散在乙醇和水的混合分散介质(质量比 1: 1)中，得到固体成分浓度 14 质量%的催化剂分散液，再将该催化剂分散液以 154mm 见方涂布在固体高分子电解质膜 111 的一面的中心部，形成铂负载量约  $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$  的催化剂层 128，将其作为阴极。

然后，使分散液 a 及在碳材上负载有 50 质量%铂和钌的合金的负载催化剂分散在乙醇和水的混合分散介质(质量比 1: 1)中，得到固体成分浓度 14 质量%的催化剂分散液，再将该催化剂分散液以 154mm 见方涂布在固体高分子电解质膜 111 的另一面的中心部，形成铂负载量约  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  的催化剂层 127，将其作为阳极，制得膜催化剂层接合体 131。然后，对该膜催化剂层接合体 131 用トムソン模冲裁外形，使 154mm 见方的催化剂层 128 位于其中央部分，得到 165mm 见方的外形的膜催化剂层接合体 131。

#### (单体电池的组装和评价)

接着，在该膜催化剂层接合体 131 的两表面中央配置 156mm 见方的气体扩散层，使该气体扩散层的导电层与膜催化剂层接合体 131 相接，该气体扩散层是在厚约  $300\ \mu\text{m}$  的碳布基材上由炭黑和聚四氟乙烯粒子形成厚约  $10\ \mu\text{m}$  的导电层而形成的。然后，将该配置了气体扩散层的膜催化剂层接合体夹入一对隔层 141、142 间和用于密封的含氟橡胶的密封垫片 153、154 间，得到有效电极面积为  $225\text{cm}^2$  的燃料电池用的单体电池 100(300、600)，该对隔层分别具备反应气体供给用的气体流路 147、148，该密封垫片的内尺寸为 158mm 见方。

将该单体电池 100(300, 600)的电池温度控制在  $90^\circ\text{C}$ ，向阳极侧供给氢气，向阴极侧供给空气。将该供给的气体按照使氢气的利用率为 80%、空气的利用率为 50%以及使所供给的气体的露点分别达到  $70^\circ\text{C}$  的条件进行加湿后供给燃料电池。结果，无论在何种电流密度条件下均能够稳定地运行。在电池温度为  $90^\circ\text{C}$ 、电流密度为  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$  下连续运行时的经过时间与电池电压的关系示于图 16。

#### [实施例 2]

##### (膜的制作)

使用多轴钻床，在厚  $12\ \mu\text{m}$ 、200mm 见方的聚苯硫醚膜(商品名：トレリ

ナ 3030-12、東レ社制)的主面中央部分,按照交错排列及中心间距  $350\mu\text{m}$  的要求,钻出 213280 个  $\phi 300\mu\text{m}$  的通孔 117(单个平均面积约  $0.071\text{mm}^2$ ),形成开口率约为 67%的 150mm 见方的区域 1,再在 162mm 见方以外的部分使用相同的多轴钻床,以中心间距为  $350\mu\text{m}$  的交错排列钻出  $\phi 300\mu\text{m}$  的通孔 117,形成开口率约为 67%的区域 3,制成没有开口的区域 2 的宽度为 7mm 的多孔片 213。

接着,对该多孔片 213 进行与实施例 1 同样的操作,用涂有分散液 a 的 PET 基材夹住多孔片 213,使其涂有分散液 a 的一侧分别与多孔片 213 相接,在约  $150^\circ\text{C}$  下热压 20 分钟,制得图 7 所示的固体高分子电解质膜 211(相当于图 2 的固体高分子电解质膜 111)。

(电极的接合)

接着,与实施例 1 同样操作,在该固体高分子电解质膜 211 形成阴极和阳极,用トムソン模冲裁外形,得到 165mm 见方的外形的膜催化剂层接合体 231(相当于图 2 的膜催化剂层接合体 131)。

(单体电池的组装和评价)

接着,对该膜催化剂层接合体 231 进行与实施例 1 同样的操作,配置气体扩散层 133、134,得到有效电极面积为  $225\text{cm}^2$  的燃料电池用的单体电池 200(400、700)。将该单体电池 200(400、700)的电池温度控制在  $90^\circ\text{C}$ ,向阳极侧供给氢气,向阴极侧供给空气。将该供给的气体按照使氢气的利用率为 80%、空气的利用率为 50%以及使所供给的气体的露点分别达到  $70^\circ\text{C}$  的条件进行加湿后供给燃料电池。结果,无论在何种电流密度条件下均能够稳定地运行。在电池温度为  $90^\circ\text{C}$ 、电流密度为  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$  下连续运行时的经过时间与电池电压的关系示于图 16。

[实施例 3]

(膜的制作)

使用多轴钻床,在厚  $25\mu\text{m}$  的全氟烷氧基乙烯聚合物制膜(商品名:トヨフロン PFA、東レ社制)的主面中心,按照交错排列及中心间距  $350\mu\text{m}$  的要求,钻出 213280 个  $\phi 300\mu\text{m}$  的通孔 117(单个平均面积约  $0.071\text{mm}^2$ ),形成开口率约为 67%的 150mm 见方的区域 1,再在 162mm 见方以外的部分使用相同的多轴钻床,以中心间距为  $350\mu\text{m}$  的交错排列钻出  $\phi 300\mu\text{m}$  的通孔 117,形成开口率约为 67%的区域 3,与实施例 2 同样制作没有开口的区域 2 的宽度为 7mm

的多孔片 213。

接着,对该多孔片 213 进行与实施例 1 同样的操作,用涂有分散液 a 的 PET 基材夹住多孔片 213,使其涂有分散液 a 的一侧分别与多孔片 213 相接,在约 150°C 下热压 20 分钟,制得图 7 所示的固体高分子电解质膜 211。

(含水率的测定)

将厚 25  $\mu\text{m}$  的全氟烷氧基乙烯聚合物制膜(商品名:トヨフロン PFA、東レ社制)在 90°C 的热水中浸渍 16 小时后取出,用滤纸拭去膜表面的水分,测定重量。测定后,在 25°C 下吹氮气 16 小时,使其干燥,测定干燥重量。含水率为 0.1%。

(电极的接合)

接着,与实施例 1 同样操作,在该固体高分子电解质膜 211 形成阴极和阳极,用トムソン模冲裁外形,得到 165mm 见方的外形的膜催化剂层接合体 231。

(单体电池的组装和评价)

接着,对该膜催化剂层接合体 231 进行与实施例 1 同样的操作,配置气体扩散层 133、134,得到有效电极面积为 225cm<sup>2</sup> 的燃料电池用的单体电池 200 (400、700)。将该单体电池 200(400、700)的电池温度控制在 90°C,向阳极侧供给氢气,向阴极侧供给空气。将该供给的气体按照使氢气的利用率为 80%、空气的利用率为 50% 以及使所供给的气体的露点分别达到 70°C 的条件进行加湿后供给燃料电池。结果,无论在何种电流密度条件下均能够稳定地运行。在电池温度为 90°C、电流密度为 0.15A/cm<sup>2</sup> 下连续运行时的经过时间与电池电压的关系示于图 16。

[比较例 1]

使用由基于 CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> 的重复单元和基于 CF<sub>2</sub>=CF-OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> SO<sub>3</sub>H 的重复单元形成的厚 30  $\mu\text{m}$  的离子交换膜(离子交换容量: 1.1 毫当量/克干燥树脂,商品名:フレミオン SH-30,旭硝子公司制)作为膜(以下将该膜称为膜 M1)。

(电极的接合)

接着,与实施例 1 同样操作,在该膜 M1 形成阴极和阳极,用トムソン模冲裁外形,得到 165mm 见方的外形的膜催化剂层接合体 CCM1。

(单体电池的组装和评价)

接着,对该膜催化剂层接合体 CCM1 进行与实施例 1 同样的操作,配置气

体扩散层 133、134，得到有效电极面积为  $225\text{cm}^2$  的燃料电池用的单体电池。将该单体电池的电池温度控制在  $90^\circ\text{C}$ ，向阳极侧供给氢气，向阴极侧供给空气。该供给的气体按照使氢气的利用率为 80%、空气的利用率为 50% 以及使所供给的气体的露点分别达到  $70^\circ\text{C}$  的条件进行加湿后供给燃料电池。结果，无论在何种电流密度条件下均能够稳定地运行。在电池温度为  $90^\circ\text{C}$ 、电流密度为  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$  下连续运行时的经过时间与电池电压的关系示于图 16。

由该图可知，象这样的膜没有设置区域 1、2、未增强且仅由离子交换膜形成时，在运行时间超过 600 小时时，电池电压急剧下降。

#### [比较例 2]

使用多轴钻床，在厚  $12\mu\text{m}$ 、 $200\text{mm}$  见方的聚苯硫醚膜(商品名：トレリナ 3030-12、東レ社制)的主面中心，按照交错排列及中心间距为  $350\mu\text{m}$  的要求，钻出 275232 个  $\phi 300\mu\text{m}$  的通孔 117(单个平均面积约  $0.071\text{mm}^2$ )，制成具有开口率约为 67% 的  $170\text{mm}$  见方的区域的多孔片。接着，对该多孔片进行与实施例 1 同样的操作，用涂有分散液 a 的 PET 基材夹住多孔片，使其涂有分散液 a 的一侧分别与多孔片相接，在约  $150^\circ\text{C}$  下热压 20 分钟，制得固体高分子电解质膜。

#### (电极的接合)

接着，与实施例 1 同样操作，在该固体高分子电解质膜形成阴极和阳极，用トムソン模冲裁外形，得到  $165\text{mm}$  见方的外形的膜催化剂层接合体 CCM2。

#### (单体电池的组装和评价)

接着，对该膜催化剂层接合体 CCM1 进行与实施例 1 同样的操作，配置气体扩散层 133、134，得到有效电极面积为  $225\text{cm}^2$  的燃料电池用的单体电池。将该单体电池的电池温度控制在  $90^\circ\text{C}$ ，向阳极侧供给氢气，向阴极侧供给空气。该供给的气体按照使氢气的利用率为 80%、空气的利用率为 50% 以及使所供给的气体的露点分别达到  $70^\circ\text{C}$  的条件进行加湿后供给燃料电池。结果，无论在何种电流密度条件下均能够稳定地运行。在电池温度为  $90^\circ\text{C}$ 、电流密度为  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$  下连续运行时的经过时间与电池电压的关系示于图 16。

由于在多孔片只形成了区域 1，而没有形成区域 2，因此如图 11 所示，在运行时间超过 1200 小时时，电池电压急剧下降。

这里，引用 2004 年 8 月 30 日提出申请的日本专利申请 2004-250241 号、2004 年 8 月 30 日提出申请的日本专利申请 2004-250271 号及 2004 年 8 月 30

---

日提出申请的日本专利申请 2004-250285 号的说明书、权利要求书、附图及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

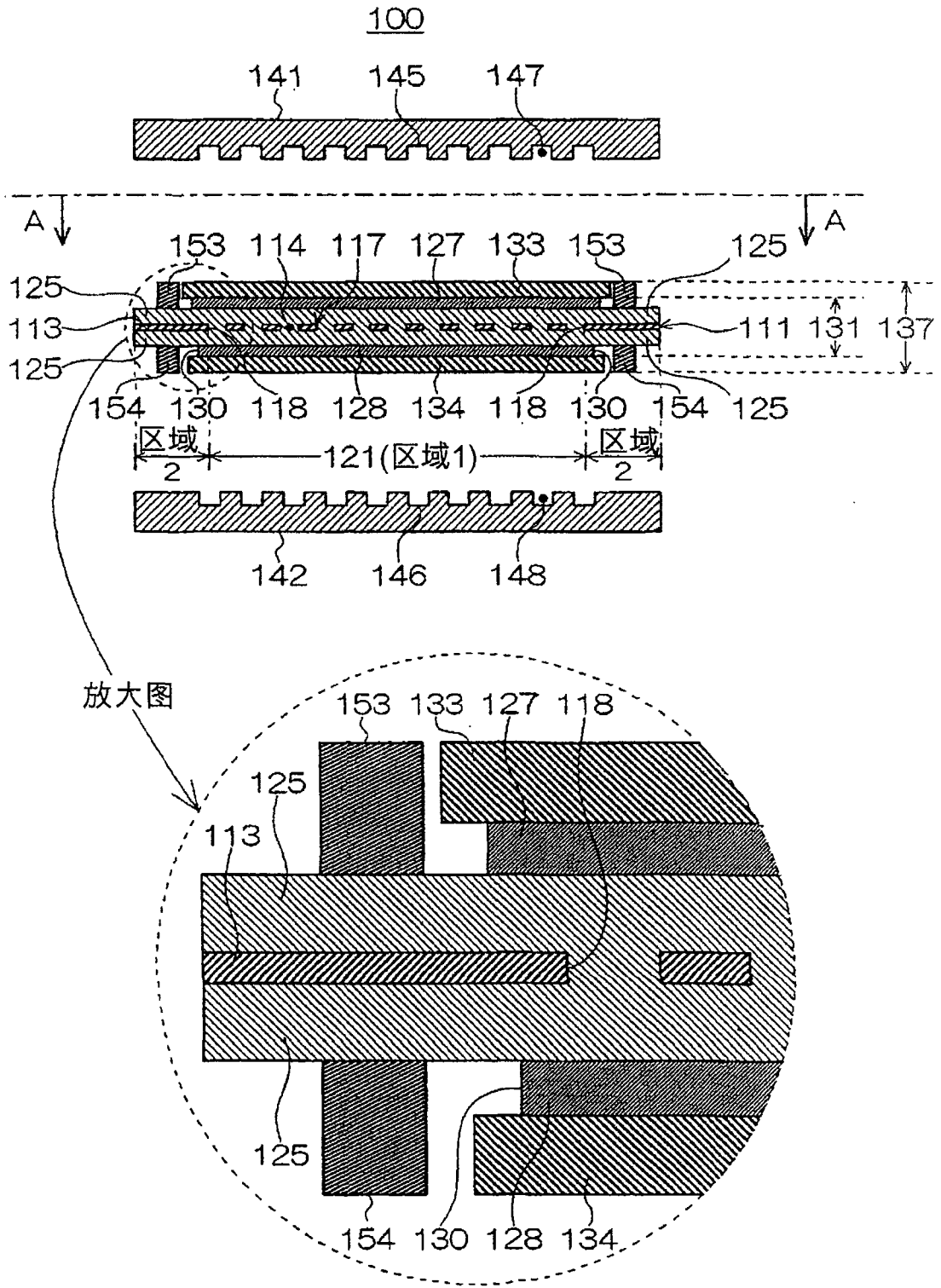


图 1

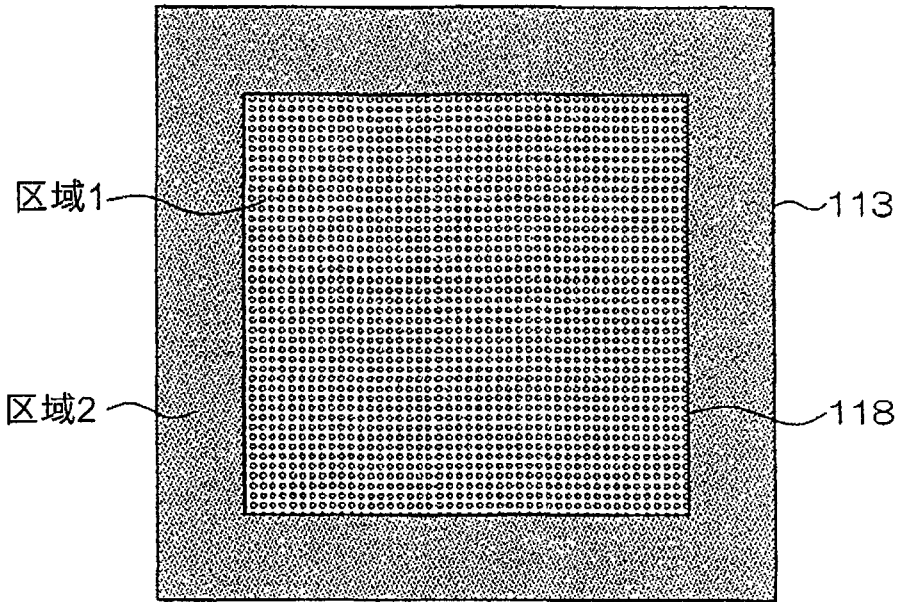


图 2

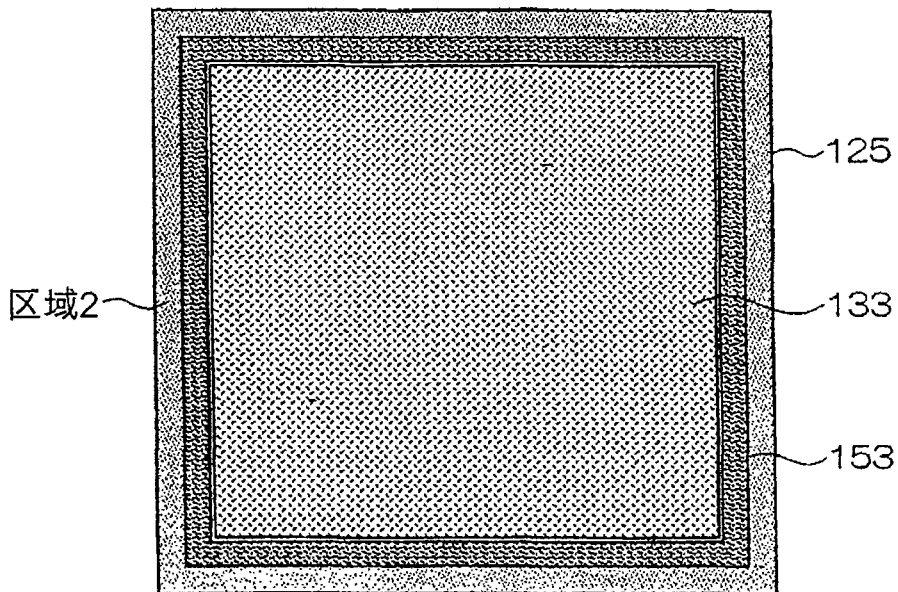


图 3

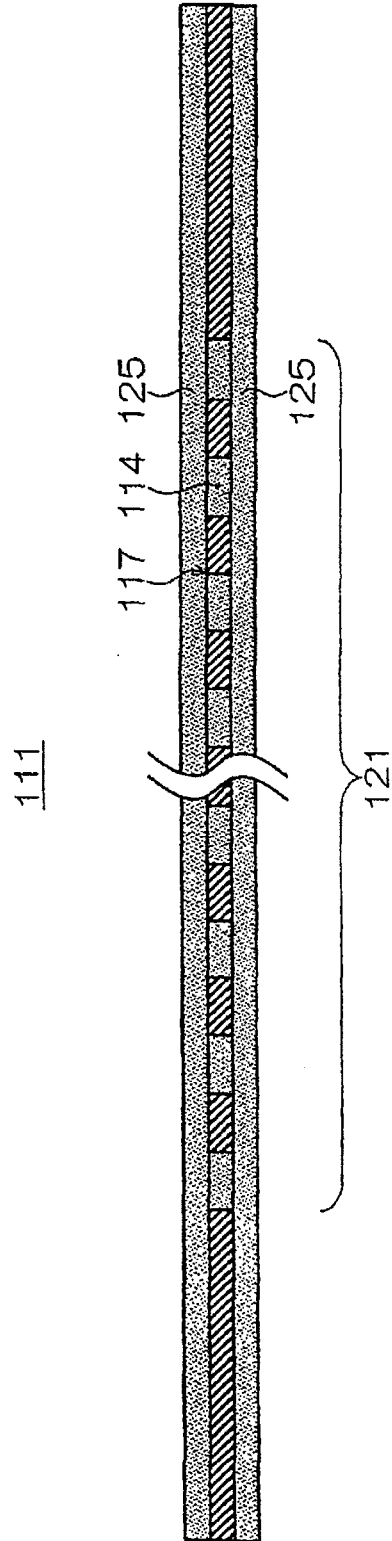


图 4

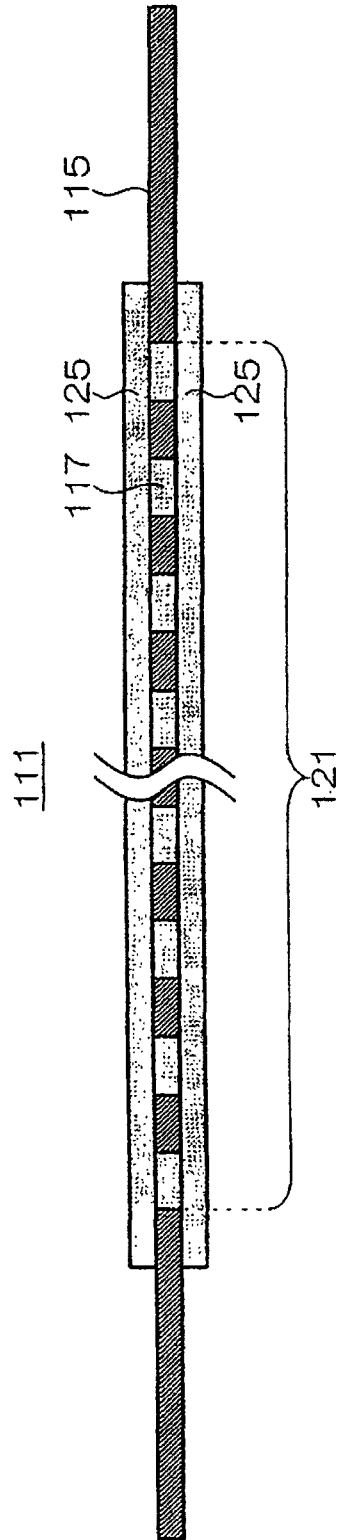
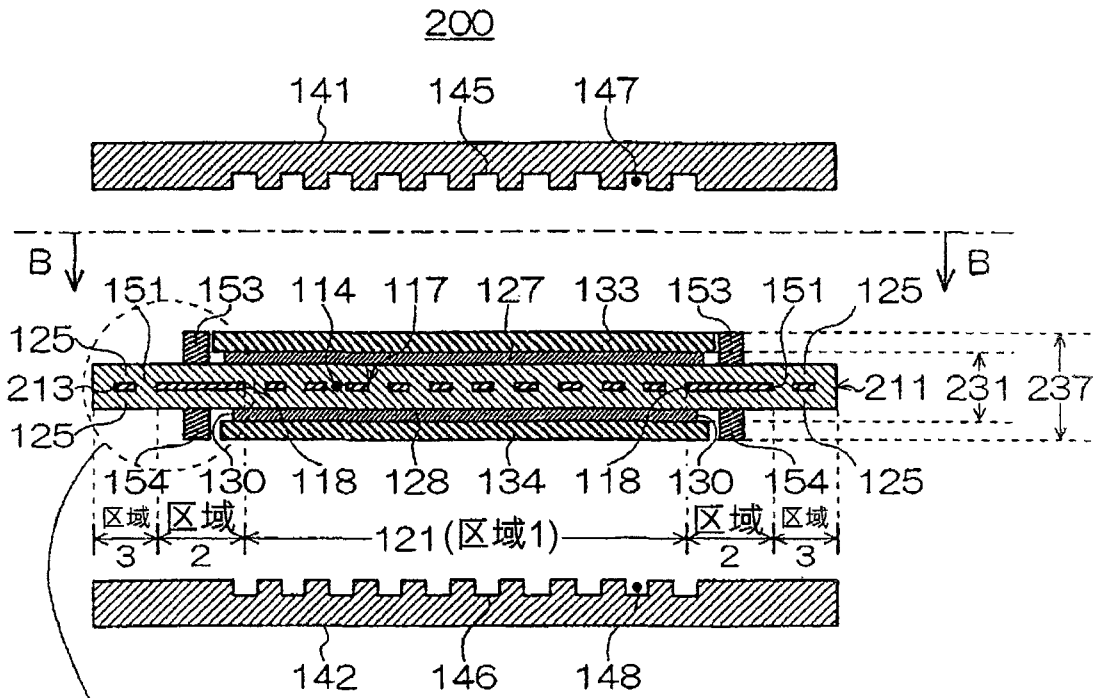


图 5



放大图

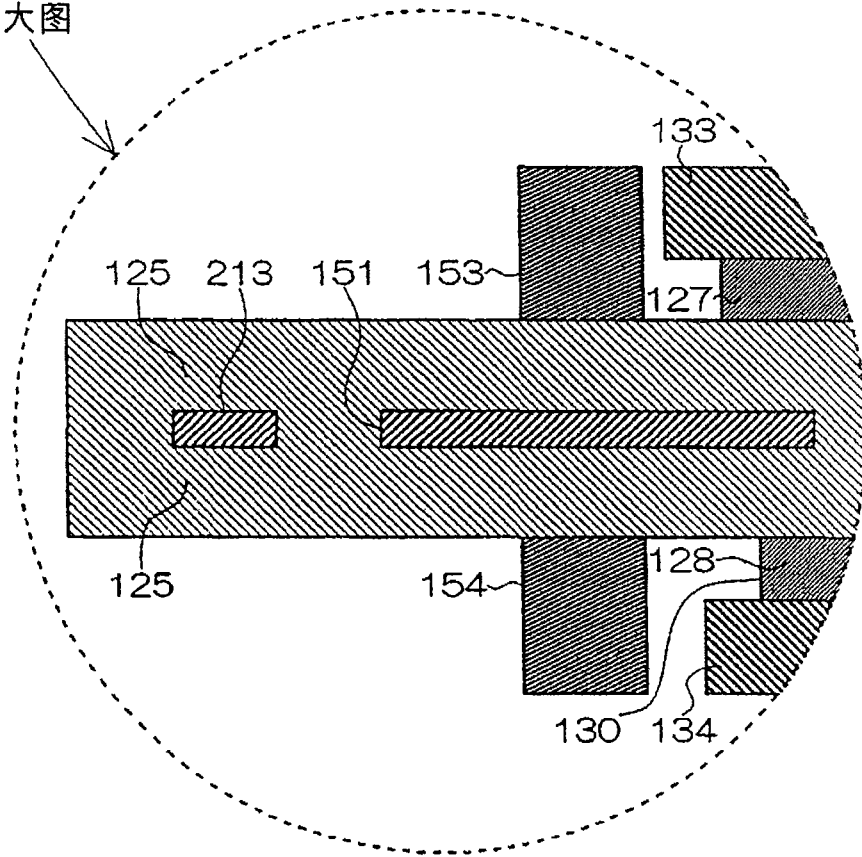


图 6

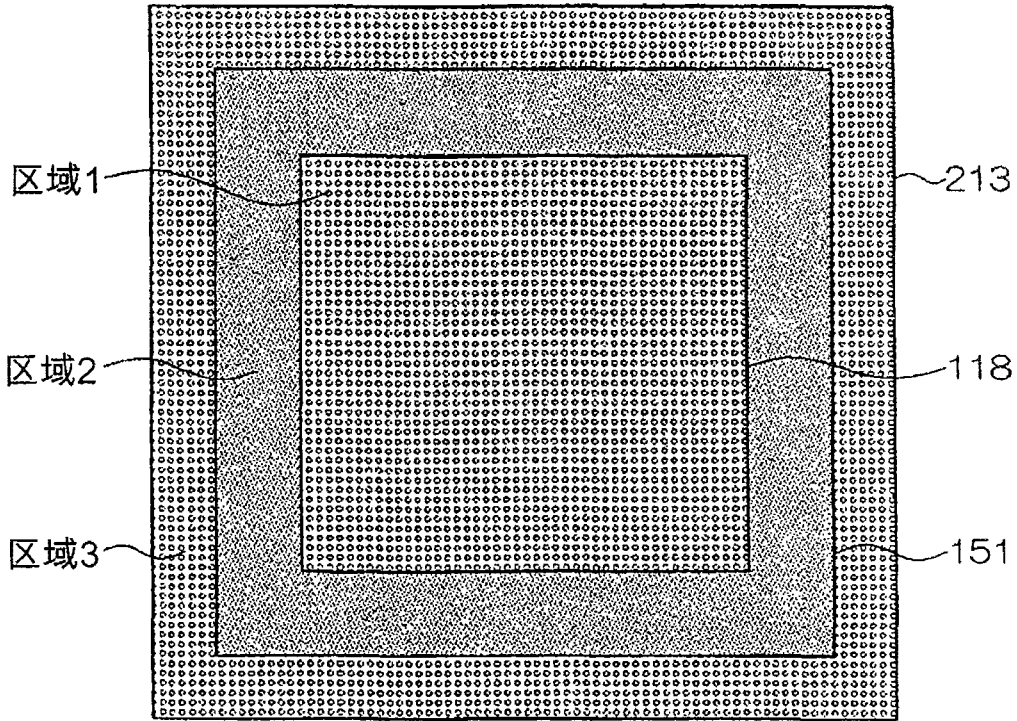


图 7

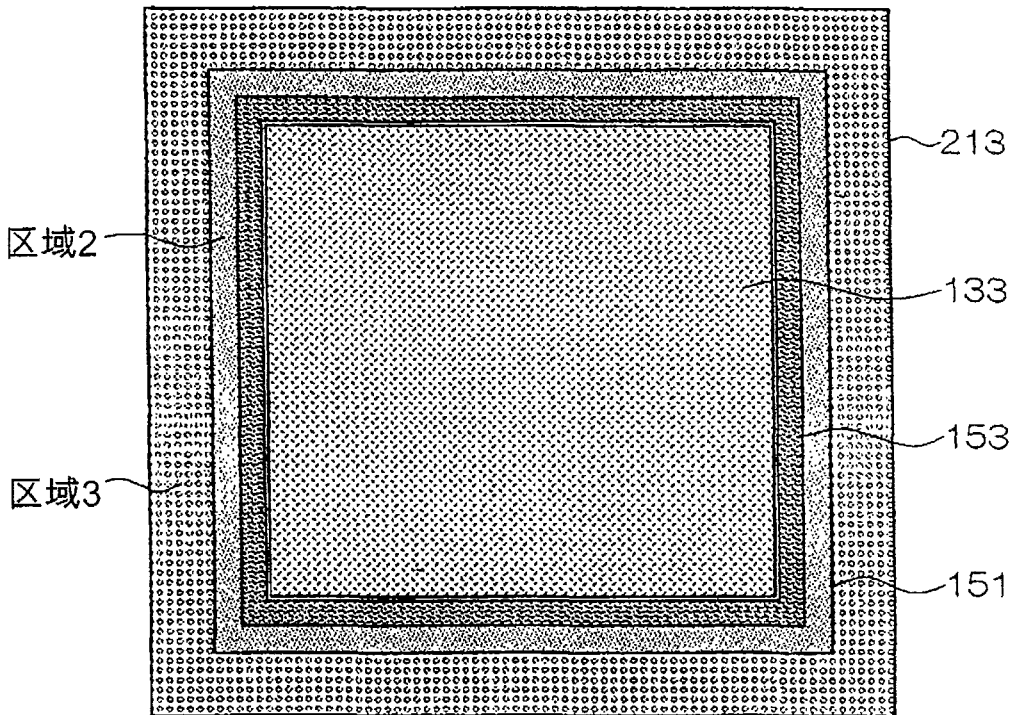


图 8

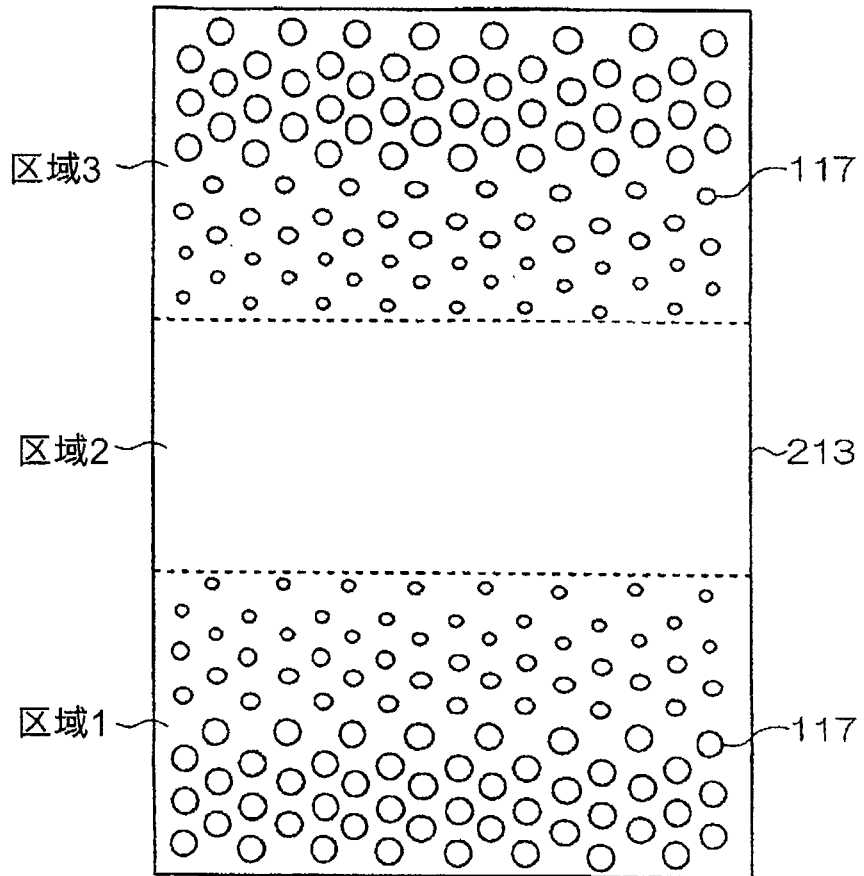


图 9

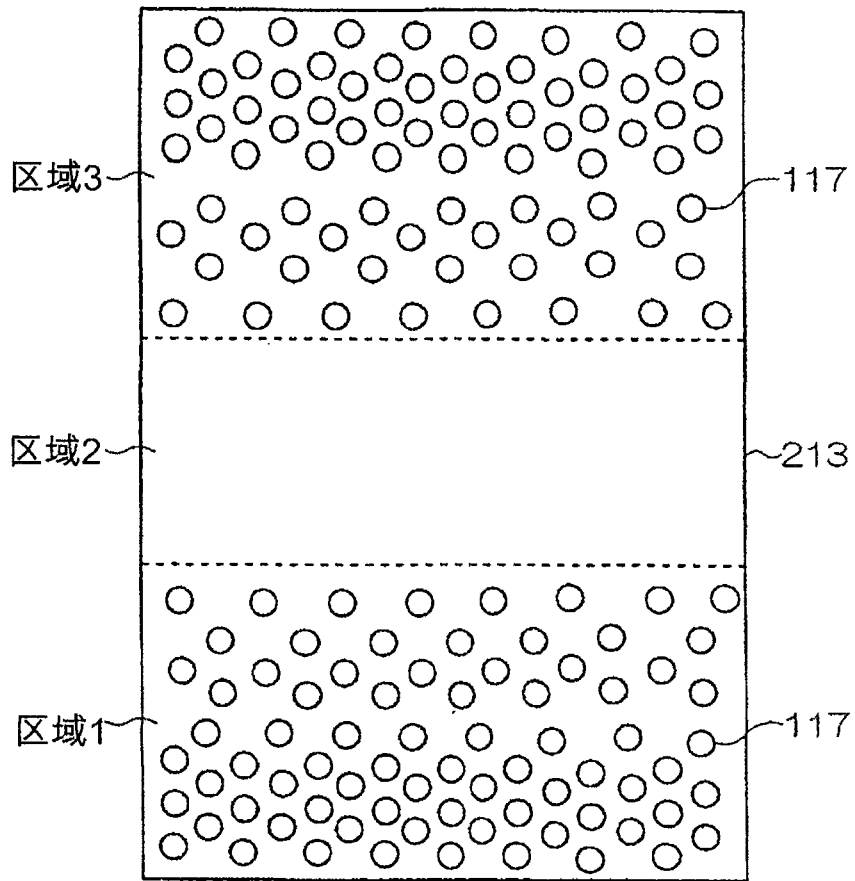


图 10

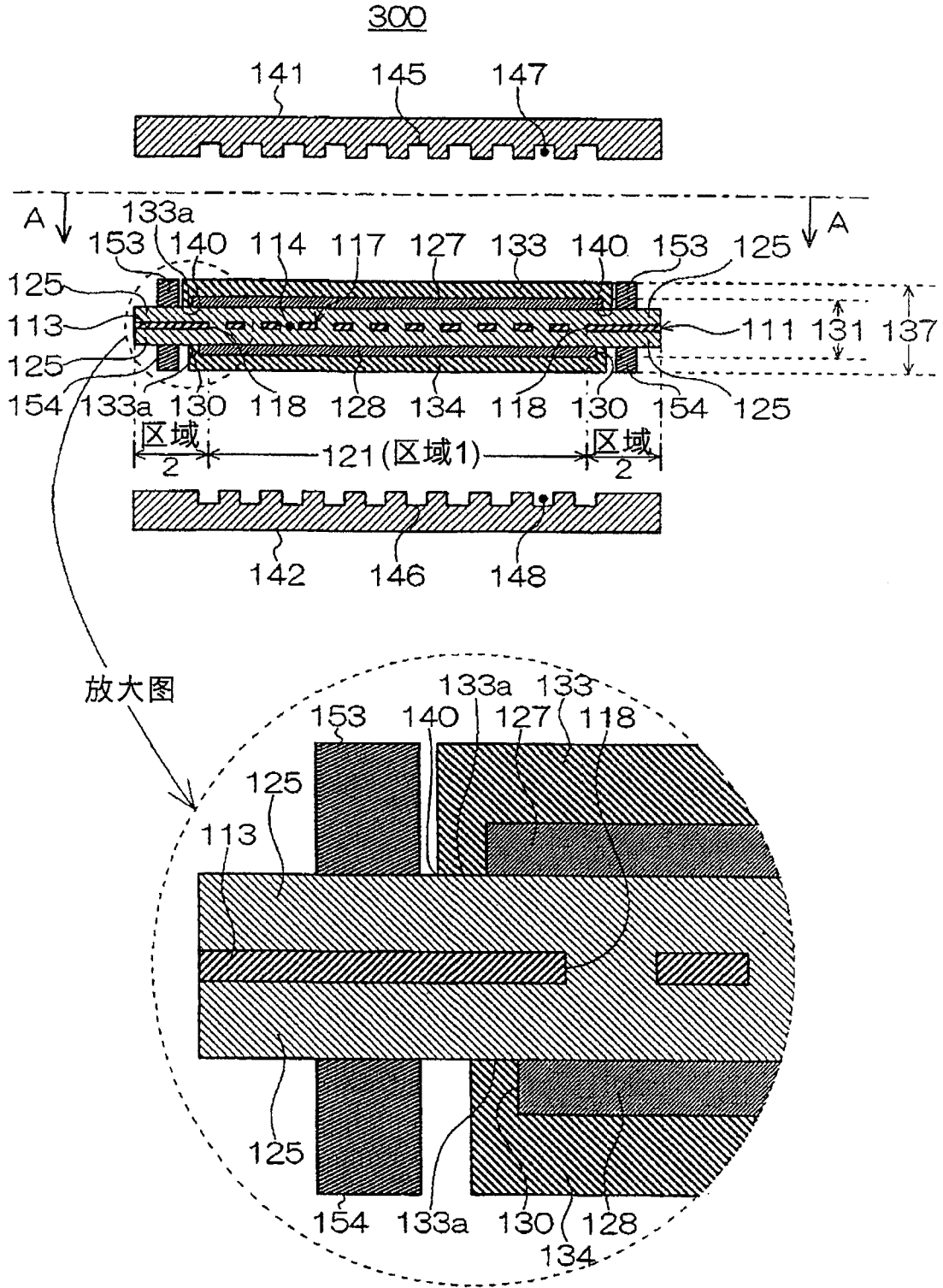


图 11

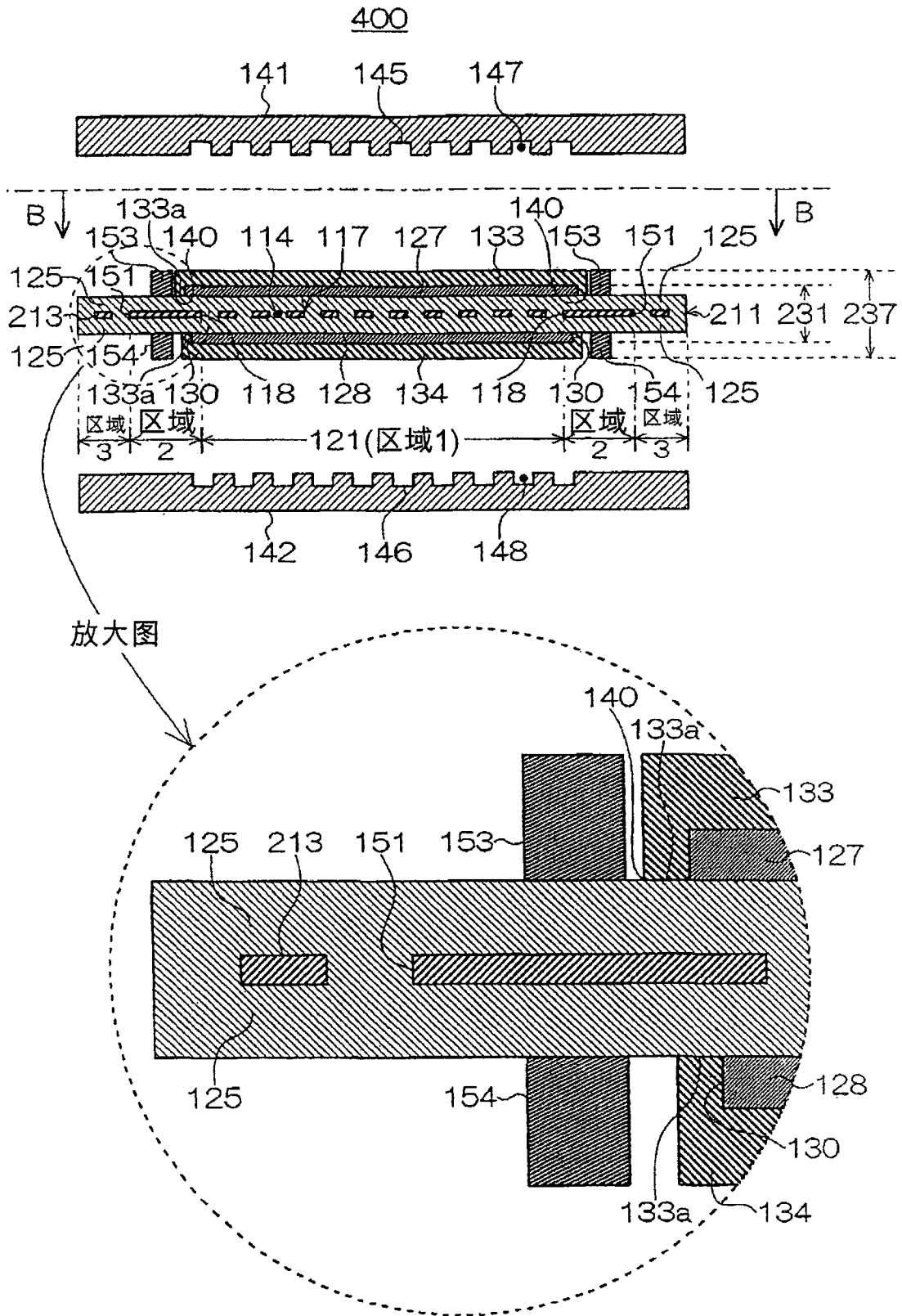


图 12

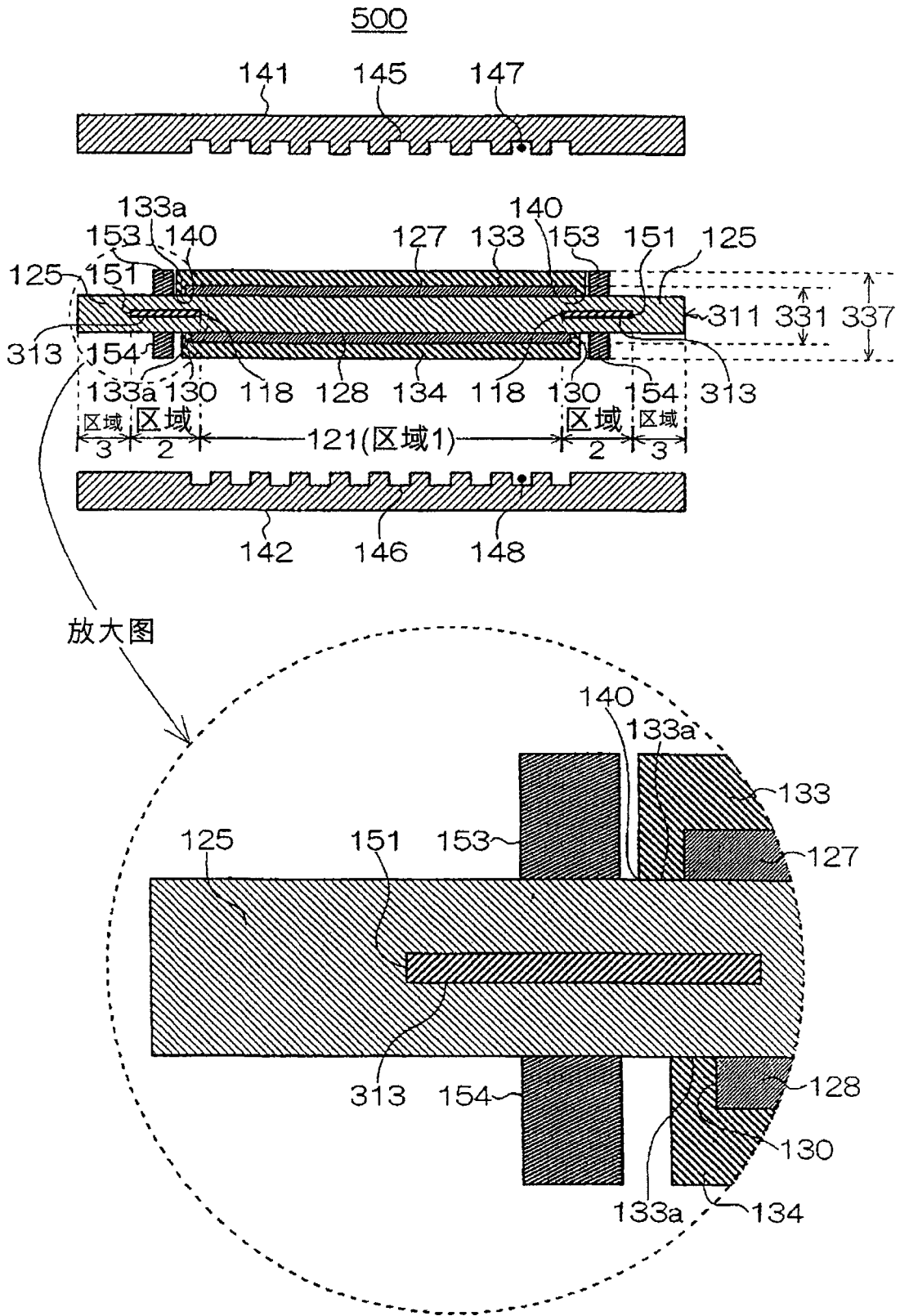


图 13

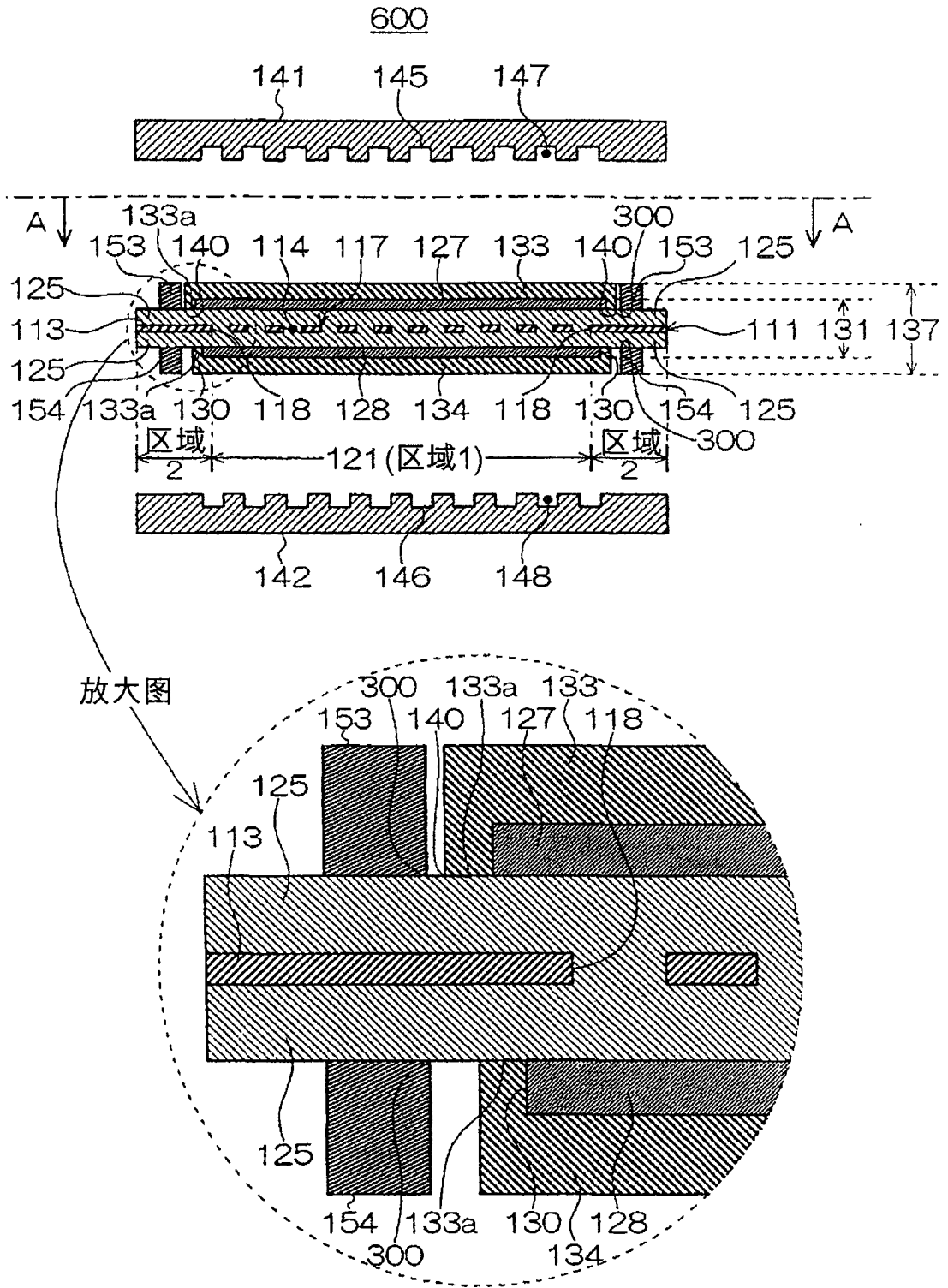


图 14

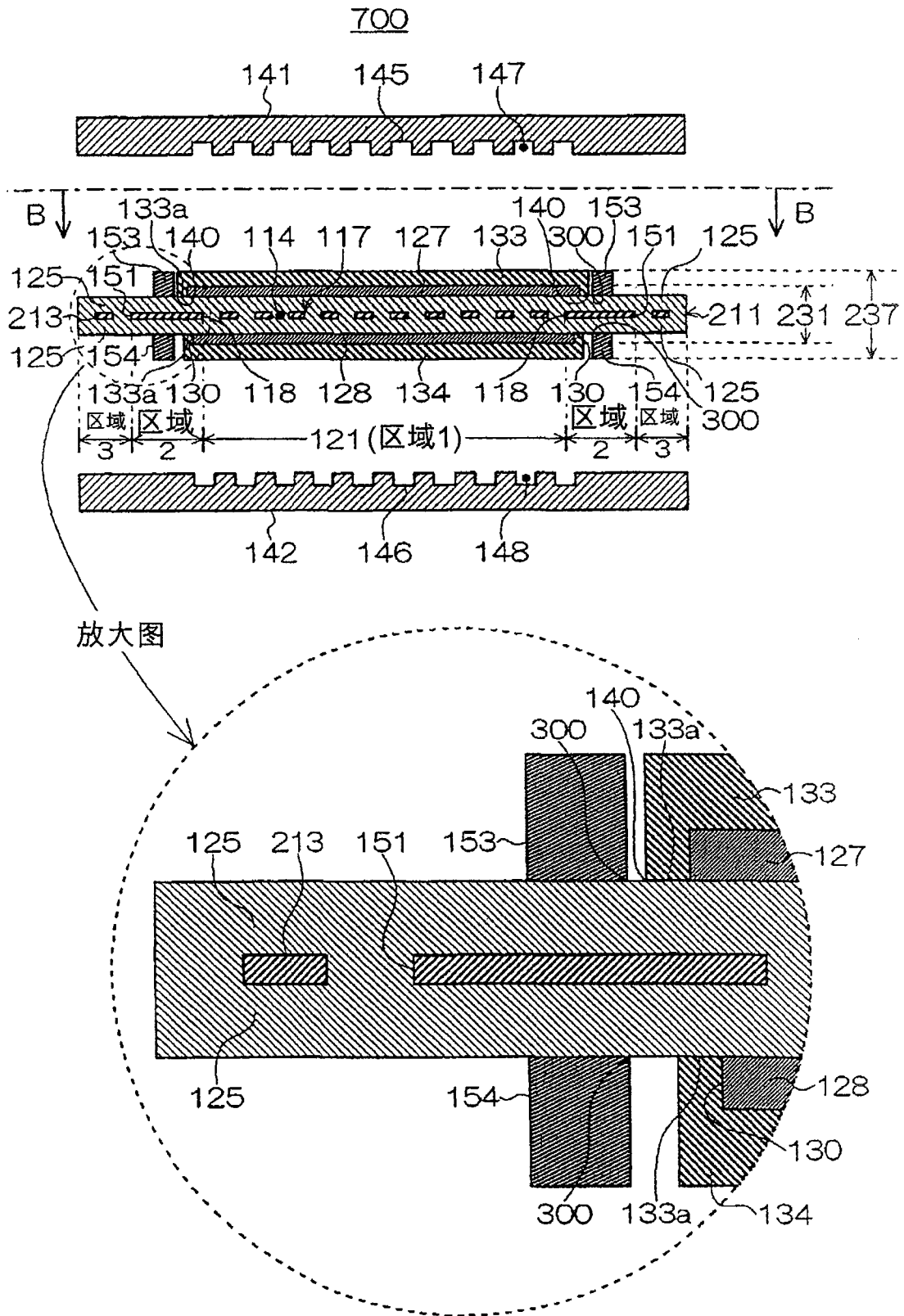


图 15

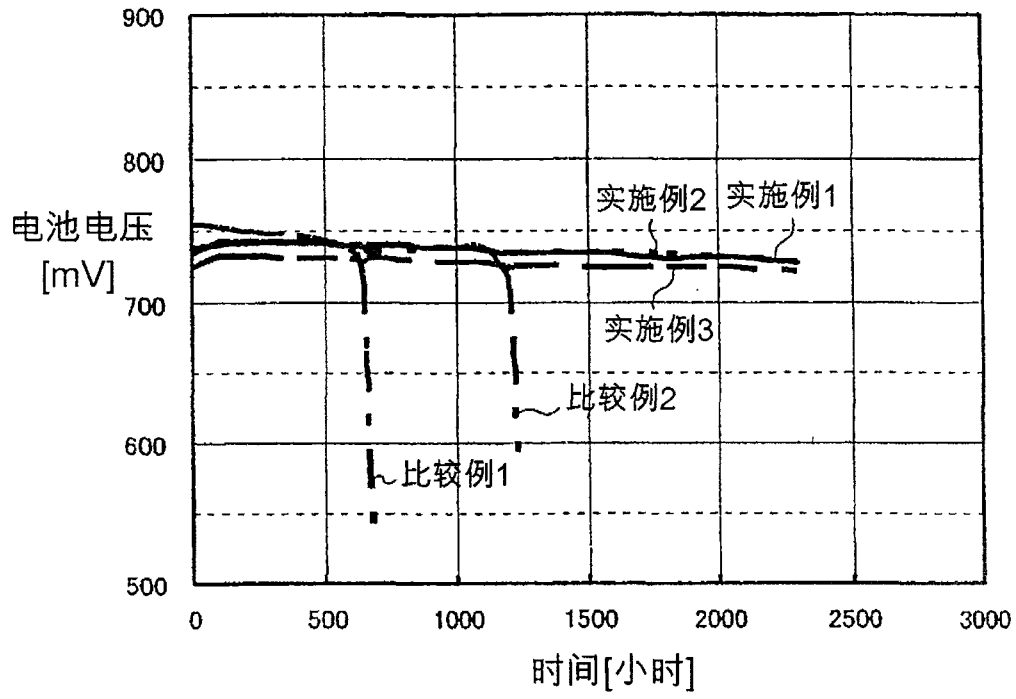
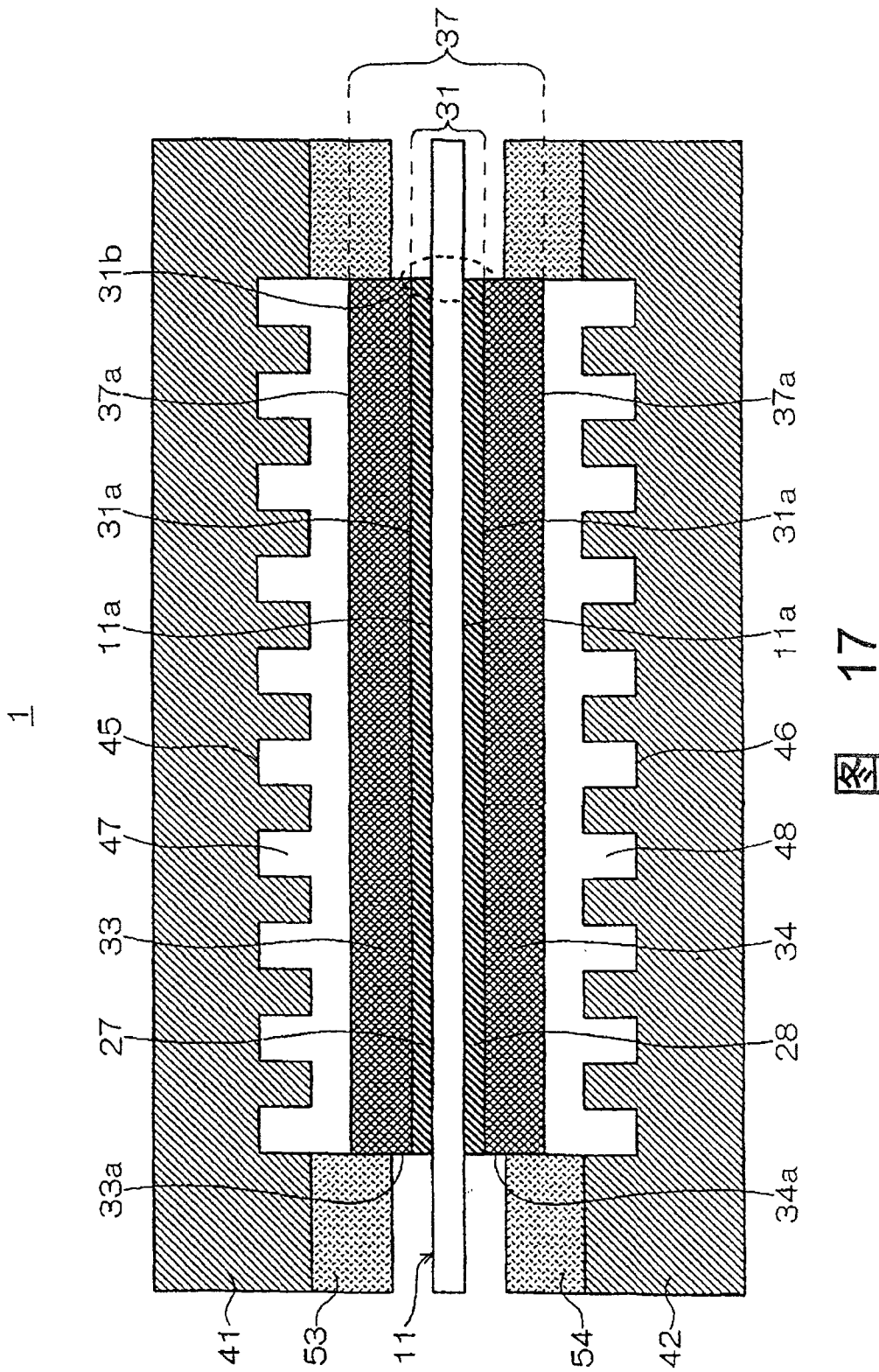


图 16



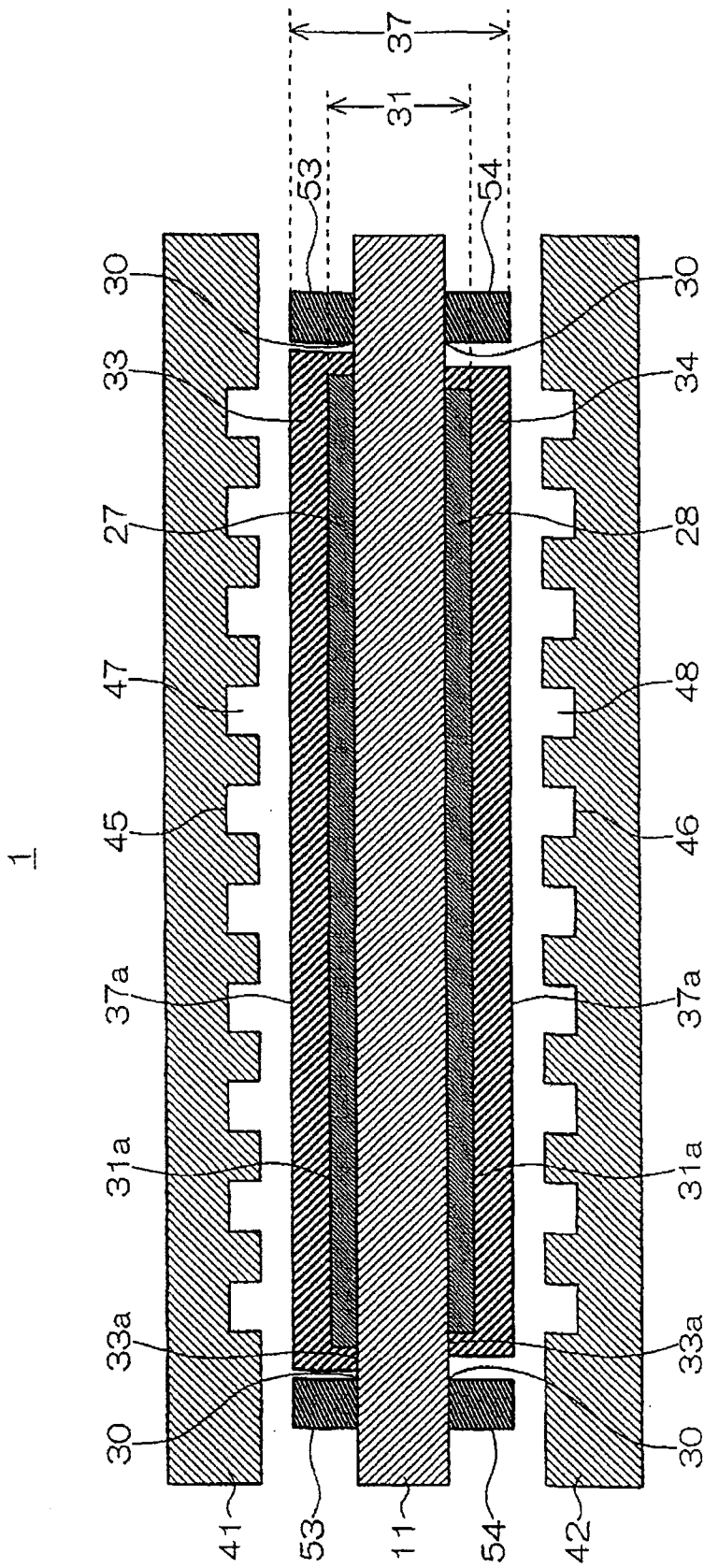


图 18