

(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2016-71985
(P2016-71985A)

(43) 公開日 平成28年5月9日(2016.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 E	5 H O 1 8
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	5 H O 2 6
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-197942 (P2014-197942)	(71) 出願人	000005186
(22) 出願日	平成26年9月29日 (2014. 9. 29)		株式会社フジクラ
			東京都江東区木場1丁目5番1号
		(74) 代理人	110000486
			とこしえ特許業務法人
		(72) 発明者	奥 健太
			千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社
			フジクラ 佐倉事業所内
		(72) 発明者	万 年坊
			千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社
			フジクラ 佐倉事業所内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 AS01 DD08 EE17 HH02
			HH03 HH05
			5H026 AA06 CC03 CX05 EE18 HH02
			HH03 HH05

(54) 【発明の名称】 燃料電池の膜電極接合体

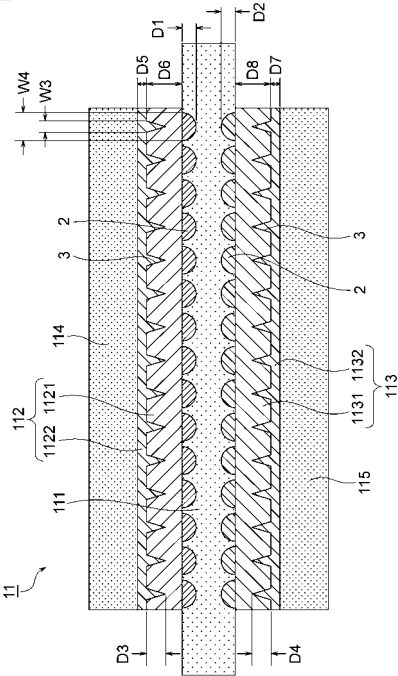
(57) 【要約】

【課題】出力維持性能に優れた燃料電池の膜電極接合体を提供する。

【解決手段】燃料電池用膜電極接合体11は、少なくとも一方の主面に凹凸部2が設けられた高分子電解質膜111と、高分子電解質膜111の両主面にそれぞれ設けられ、イオン伝導性を有する高分子物質を含む触媒層112、113と、を備え、触媒層112、113は、凹凸部2の表面に設けられ、高分子電解質膜111とは反対側の外側主面に設けられた溝部3を有する第1の触媒層1121、1131と、溝部3を埋めるように第1の触媒層の表面に設けられ、前記高分子物質の含有率が第1の触媒層1121、1131よりも低い第2の触媒層1122、1132と、を含んでいる。

【選択図】 図1

図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも一方の主面に凹凸部が設けられた高分子電解質膜と、
前記高分子電解質膜の両主面にそれぞれ設けられ、イオン伝導性を有する高分子物質を含む触媒層と、を備え、

前記触媒層は、

前記凹凸部の表面に設けられ、前記高分子電解質膜とは反対側の外側主面に設けられた溝部を有する第 1 の触媒層と、

前記溝部を埋めるように前記第 1 の触媒層の表面に設けられ、前記高分子物質の含有率が前記第 1 の触媒層よりも低い第 2 の触媒層と、を含む燃料電池用膜電極接合体。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の燃料電池用膜電極接合体であって、

前記第 2 の触媒層の前記高分子物質の含有率は、前記第 1 の触媒層の前記高分子物質の含有率の 50% 以上 90% 以下である燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用膜電極接合体であって、

前記第 2 の触媒層の厚さは、前記第 1 の触媒層の厚さの 50% 以下である燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の燃料電池用膜電極接合体であって、

前記外側主面に占める前記溝部の面積率は、10% 以下である燃料電池用膜電極接合体。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池の膜電極接合体に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ダイレクトメタノール型燃料電池において、膜電極接合体のアノード触媒層のアノード拡散層と対向する表面に面積率が 5～30% の溝を形成し、燃料拡散性を高めることで燃料電池の出力維持性能を高めるものが知られている（例えば特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2008 - 276985 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、固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell、PEFC）には更なる出力維持性能の向上が求められている。

40

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、出力維持性能に優れた燃料電池の膜電極接合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

[1] 本発明に係る燃料電池用膜電極接合体は、少なくとも一方の主面に凹凸部が設けられた高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両主面にそれぞれ設けられ、イオン伝導性を有する高分子物質を含む触媒層と、を備え、前記触媒層は、前記凹凸部の表面に設けられ、前記高分子電解質膜とは反対側の外側主面に設けられた溝部を有する第 1 の触媒層と、前記溝部を埋めるように前記第 1 の触媒層の表面に設けられ、前記高分子の含有率が

50

前記第 1 の触媒層よりも低い第 2 の触媒層と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

[2] 上記発明において、前記第 2 の触媒層の前記高分子物質の含有率は、前記第 1 の触媒層の前記高分子物質の含有率の 5 0 % 以上 9 0 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

[3] 上記発明において、前記第 2 の触媒層の厚さは、前記第 1 の触媒層の厚さの 5 0 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

[4] 上記発明において、前記外側主面に占める前記溝部の面積率は、1 0 % 以下であることが好ましい。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高分子電解質膜に設けられた凹凸部によって高分子電解質膜と触媒層との接触面積が増加するのでプロトン伝導性を向上することができる。また、触媒層に設けられた溝部によって当該凹凸部に燃料物質を効率的に供給することができる。さらに、第 1 の触媒層は溝部を有するので触媒の脱落や燃料のクロスオーバーが生じ易い状況となるが、その表面に第 2 の触媒層を設けているので、これらの不具合による性能低下を補うことができる。しかも、第 2 の触媒層に含まれるイオン伝導性を有する高分子物質の含有率が第 1 の触媒層に含まれるイオン伝導性を有する高分子物質の含有率に比べて低いことから、第 2 の触媒層における空隙度が高くなるので、燃料物質が第 2 の触媒層を通過し易くなり、その結果、第 1 の触媒層の表面に第 2 の触媒層を設けても、燃料物質を第 1 の触媒層に効率的に供給することができる。以上のことから、出力維持性能に優れた燃料電池の膜電極接合体を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 は、本発明の実施形態における燃料電池の膜電極接合体を示す断面図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の膜電極接合体から触媒層及びガス拡散層を除去した高分子電解質膜の一面を示す斜視図である。

【図 3】図 3 は、図 1 の膜電極接合体からガス拡散層及び第 2 の触媒層を除去した第 1 の触媒層の一面を示す斜視図である。

30

【図 4】図 4 は、図 2 の高分子電解質膜の製造方法の一例を説明するための斜視図である。

【図 5】図 5 は、図 1 の膜電極接合体を適用した燃料電池の一例を示す断面図である。

【図 6】図 6 は、図 1 の膜電極接合体を示す拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。最初に図 5 を参照して、本発明の膜電極接合体 (M E A : Membrane-electrode assembly) 1 1 を適用した燃料電池 1 の一例の構成を説明したのち、図 1 ~ 図 4 を参照して、本発明に係る膜電極接合体 1 1 の特徴的な構成を説明する。なお、図 5 に示す膜電極接合体 1 1 は、凹凸部 2 及び溝部 3 の図示を省略したものであり、実際には図 1 ~ 図 4 に示すとおり凹凸部 2 及び溝部 3 を有するものである。

40

【 0 0 1 3 】

図 5 に示す本発明の膜電極接合体 1 1 を適用した燃料電池 1 は、メタノールを燃料として発電するダイレクトメタノール型燃料電池 (D M F C : Direct Methanol Fuel Cell) であり、膜電極接合体 1 1 と、膜電極接合体 1 1 を挟む板状のアノードセパレータ 1 4 およびカソードセパレータ 1 5 と、アノードセパレータ 1 4 の外側の表面に設けられたアノード集電体 1 2 及びカソードセパレータ 1 5 の外側の表面に設けられたカソード集電体 1 3 と、アノードセパレータ 1 4 の内側に設けられたガスカート 1 8 及びカソードセパレー

50

タ 1 5 の内側に設けられたガスケット 1 9 と、を備える。なお、図 5 は単電池の構成を示すが、要求起電力に応じてこの単電池を複数積層した燃料電池を構成してもよい。

【 0 0 1 4 】

本例の膜電極接合体 1 1 は、水素イオン（陽イオン）伝導性を有する高分子電解質膜 1 1 1 と、アノード触媒層 1 1 2 と、カソード触媒層 1 1 3 と、アノードガス拡散層 1 1 4 と、カソードガス拡散層 1 1 5 とを含んで構成されている。アノード触媒層 1 1 2 は、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 から構成されている。カソード触媒層 1 1 3 は、第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 及び第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 から構成されている。アノード触媒層 1 1 2 とアノードガス拡散層 1 1 4 がアノード（燃料極）を構成し、カソード触媒層 1 1 3 とカソードガス拡散層 1 1 5 がカソード（空気極）を構成する。

10

【 0 0 1 5 】

なお以下において、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を総称する場合は単にアノード触媒層 1 1 2 ともいい、第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 及び第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 を総称する場合は単にカソード触媒層 1 1 3 ともいう。またアノード触媒層 1 1 2 及びカソード触媒層 1 1 3 を総称する場合は単に触媒層 1 1 2 、 1 1 3 ともいい、アノードガス拡散層 1 1 4 及びカソードガス拡散層 1 1 5 を総称する場合は単にガス拡散層 1 1 4 、 1 1 5 ともいう。

【 0 0 1 6 】

高分子電解質膜 1 1 1 と、その表面及び裏面にそれぞれ積層されるアノード触媒層 1 1 2 及びカソード触媒層 1 1 3 と、さらにその表面及び裏面にそれぞれ積層されるアノードガス拡散層 1 1 4 及びカソードガス拡散層 1 1 5 は、矩形、円形、楕円形、多角形など燃料電池 1 の外形形状に応じた適宜の形状とされる。特に限定されないが、一般的にはアノード触媒層 1 1 2 及びカソード触媒層 1 1 3 の外縁は、高分子電解質膜 1 1 1 の外縁より小さい外縁を有し、アノードガス拡散層 1 1 4 及びカソードガス拡散層 1 1 5 の外縁は、それぞれアノード触媒層 1 1 2 及びカソード触媒層 1 1 3 の各外縁形状とほぼ同じ外縁形状とされる。

20

【 0 0 1 7 】

高分子電解質膜 1 1 1 としては、特に限定されるものではなく、通常の高分子電解質型燃料電池に搭載される、固体高分子電解質膜などの高分子電解質膜を使用することができる。具体的には、例えば、米国 Du Pont 社製の N a f i o n （商品名、登録商標）、旭化成（株）製の A c i p l e x （商品名、登録商標）、旭硝子（株）社製の F l e m i o n （商品名、登録商標）などのパーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜を使用することができる。高分子電解質膜 1 1 1 の厚さは特に限定されないが、通常 2 5 ~ 2 5 0 μ m である。

30

【 0 0 1 8 】

アノード触媒層 1 1 2 を構成する第 1 及び第 2 のアノード触媒層 1 1 2 1 、 1 1 2 2 およびカソード触媒層 1 1 3 を構成する第 1 及び第 2 のカソード触媒層 1 1 3 1 、 1 1 3 2 は、例えば白金系の金属触媒などの電極触媒と、当該電極触媒を担持する導電性炭素粒子（カーボン粉末）と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質とで構成されている。これらアノード触媒層 1 1 2 およびカソード触媒層 1 1 3 の厚さは特に限定されないが、通常 5 ~ 5 0 μ m である。

40

【 0 0 1 9 】

アノード触媒層 1 1 2 を構成する第 1 及び第 2 のアノード触媒層 1 1 2 1 、 1 1 2 2 およびカソード触媒層 1 1 3 を構成する第 1 及び第 2 のカソード触媒層 1 1 3 1 、 1 1 3 2 における担体である導電性炭素粒子としては、導電性を有する細孔の発達したカーボン材料を用いるのが好ましく、例えばカーボンブラック、活性炭、カーボンファイバーおよびカーボンチューブなどを使用することができる。カーボンブラックとしては、例えばチャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラックおよびアセチレンブラックなどが挙げられる。また、活性炭は、種々の炭素原子を含む材料を炭化处理および賦活処理する

50

ことによって得ることができる。

【0020】

アノード触媒層112を構成する第1及び第2のアノード触媒層1121、1122、及びカソード触媒層113を構成する第1及び第2のカソード触媒層1131、1132における電極触媒としては、特に限定されないが白金または白金合金を用いるのが好ましい。白金合金としては、白金以外の白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、鉄、チタン、金、銀、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛およびスズからなる群より選択される1種以上の金属と、白金との合金であるのが好ましい。

【0021】

特にアノード触媒層112にあつては、中間生成物である一酸化炭素が白金触媒を被毒する問題があるため、耐一酸化炭素被毒性を有するルテニウムなどを含むことが望ましい。また、上記白金合金には、白金と上記金属との金属間化合物が含有されていてもよい。さらに、白金からなる電極触媒と白金合金からなる電極触媒を混合して得られる電極触媒混合物を用いてもよい。

【0022】

なお、第2のアノード触媒層1122は電極触媒を含むことが好ましいが、第2のアノード触媒層1122が必ずしも電極触媒を含有していなくてもよい。同様に、第2のカソード触媒層1132は電極触媒を含むことが好ましいが、第2のカソード触媒層1132が必ずしも電極触媒を含有していなくてもよい。

【0023】

アノード触媒層112およびカソード触媒層113に含有されて、上記触媒担持粒子に付着させる上記水素イオン伝導性を有する高分子電解質としては、高分子電解質膜111を構成するものと同じ高分子電解質、たとえばイオノマー（ionomer）を用いることができる。アノード触媒層112およびカソード触媒層113ならびに高分子電解質膜111を構成する高分子電解質は、同じ種類であっても、異なる種類であってもよい。例えば、上述した米国DuPont社製のNafion（商品名、登録商標）、旭化成（株）製のAciplex（商品名、登録商標）、旭硝子（株）社製のFlemion（商品名、登録商標）などを使用することができる。

【0024】

イオノマーなどの高分子電解質は、触媒担持粒子を被覆して3次元に水素イオン伝導経路を確保するために、第1のアノード触媒層1121及び第1のカソード触媒層1131を構成する触媒担持粒子の質量に比例した量で含まれていることが好ましい。

【0025】

本実施形態において、第2のアノード触媒層1122における高分子電解質の含有率を、第1のアノード触媒層1121における当該含有率よりも低くする。従って、第2のアノード触媒層1122において、電極触媒及びその担体である導電性炭素粒子の含有率は、第1のアノード触媒層1121に比べて相対的に高くなっている。第1のアノード触媒層1121には、後述するように溝部3が設けられるが、溝部3を設けることにより触媒の脱落が生じ易くなり耐久性能が低下したり、溝部3の深さ又は広さが大きすぎると燃料のクロスオーバーが生じ易くなる。第2のアノード触媒層1122は、主として、第1のアノード触媒層1121に溝部3を設けたことによるこうした不具合を補う機能を奏するために設けられた触媒層である。

【0026】

これに対して、第1のアノード触媒層1121は、主として本来のアノード触媒としての反応機能を奏するために設けられた触媒層である。したがって、第2のアノード触媒層1122に含まれるイオノマーなどの高分子電解質の含有量を相対的に少なくすることで、第2のアノード触媒層1122においては、電極触媒及び導電性炭素粒子の間の空隙度が高くなることになる。その結果、燃料物質が第2のアノード触媒層1122を円滑に通過して第1のアノード触媒層1121に達することになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

なお、第2のアノード触媒層1122におけるイオノマーなどの高分子電解質の含有率は、第2のアノード触媒層1122におけるプロトン移動抵抗の増大を抑制する観点から、第1のアノード触媒層1121における高分子電解質の含有率の50%以上であることが好ましい。また、第2のアノード触媒層1122における高分子電解質の含有率は、第1のアノード触媒層1121に対して空隙度を高くして燃料物質を効率的に供給する観点から、第1のアノード触媒層1121における高分子電解質の含有率の90%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

同様に、第2のカソード触媒層1132における高分子電解質の含有率を、第1のカソード触媒層1131における当該含有率よりも低くする。従って、第2のカソード触媒層1132において、電極触媒及びその担体である導電性炭素粒子の含有率は、第1のカソード触媒層1131に比べて相対的に高くなっている。上述したアノード触媒層112と同様に、第1のカソード触媒層1131には、後述するように溝部3が設けられるが、溝部3を設けることにより触媒の脱落が生じ易くなり耐久性能が低下したり、溝部3の深さ又は広さが大きすぎると燃料のクロスオーバーが生じ易くなる。第2のカソード触媒層1132は、主として、第1のカソード触媒層1131に溝部3を設けたことによるこうした不具合を補う機能を奏するために設けられた触媒層である。

【 0 0 2 9 】

これに対して、第1のカソード触媒層1131は、主として本来のカソード触媒としての反応機能を奏するために設けられた触媒層である。したがって、第2のカソード触媒層1132に含まれるイオノマーなどの高分子電解質の含有量を相対的に少なくすることで、第2のカソード触媒層1132においては、電極触媒及び導電性炭素粒子の間の空隙度が高くなることになる。その結果、燃料物質が第2のカソード触媒層1132を円滑に通過して第1のカソード触媒層1131に達することになる。なお、第2のカソード触媒層1132におけるイオノマーなどの高分子電解質の含有率も、第2のアノード触媒層1122と同様の理由により、第1のカソード触媒層1131における高分子電解質の含有率の50%以上90%以下であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

カソード触媒層113の第1のカソード触媒層1131に含まれる高分子電解質の質量は、当該第1のカソード触媒層1131の質量に対して15%～50%であることが望ましい。パーフルオロカーボンスルホン酸などのイオノマーからなる高分子電解質の質量が15%以上であると、十分な水素イオン伝導性が確保でき、50%以下であると、フラッディングの回避が可能であり、より高い電池出力を実現することができる。

【 0 0 3 1 】

本実施形態における第1のアノード触媒層1121及び第1のカソード触媒層1131が本発明の第1の触媒層の一例に相当し、本実施形態における第2のアノード触媒層1122及び第2のカソード触媒層1132が本発明の第2の触媒層の一例に相当し、イオノマーなどの高分子電解質が本発明のイオン伝導性を有する高分子物質の一例に相当する。

【 0 0 3 2 】

アノードガス拡散層114およびカソードガス拡散層115は、それぞれアノード触媒層112の上側およびカソード触媒層113の下側にそれぞれ配置される。アノードガス拡散層114およびカソードガス拡散層115は、アノードセパレータ14およびカソードセパレータ15のアノード流路16及びカソード流路17から流入したメタノールや酸素（空気）をアノード触媒層112およびカソード触媒層113に効率よく導く機能と導電性があれば特に限定されず、当該分野において公知の種々のガス拡散層を用いることができる。

【 0 0 3 3 】

アノードガス拡散層114及びカソードガス拡散層115を構成する基材としては、ガス透過性を持たせるために、発達したストラクチャー構造を有するカーボン微粉末、造孔

10

20

30

40

50

材、カーボンペーパーまたはカーボンクロスなどを用いて作製された、導電性多孔質基材を用いることができる。また、排水性を向上させるために、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）などのフッ素樹脂を代表とする撥水性材料（高分子）を上記基材の内部に分散させて、上記基材は撥水処理を施してもよい。さらに、電子伝導性を持たせるために、カーボン繊維、金属繊維またはカーボン微粉末などの電子伝導性材料で上記基材を構成してもよい。なお、カソード側およびアノード側において同じガス拡散層を用いても異なるガス拡散層を用いてもよい。アノードガス拡散層 114 およびカソードガス拡散層 115 の厚さは特に限定されないが、通常 100 ~ 500 μm である。

10

【0034】

膜電極接合体 11 は、図 5 に示すように高分子電解質膜 111 の機械的強度を高めて膨張・収縮を抑制するために、高分子電解質膜 111 の上面及び下面の外縁部のそれぞれに額縁状の補強層 116A、116B を設けてもよい。この補強層 116A、116B は、所望の剛性を有する材料であれば特に限定されないが、たとえばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などからなるフィルムを用いることができる。

【0035】

一対のアノードセパレータ 14 およびカソードセパレータ 15 は、膜電極接合体 11 の外形形状に応じた適宜の外形形状とされ、膜電極接合体 11 の外側に配置されて、膜電極接合体 11 を機械的に固定するための導電性を有する部材である。アノードセパレータ 14 のうちの膜電極接合体 11 と接触する面には、アノードに燃料であるメタノールを供給し、電極反応生成物、未反応のメタノールを含む物質を反応場から外部に運び去るためのアノード流路 16 が形成されている。同様に、カソードセパレータ 15 のうちの膜電極接合体 11 と接触する面には、カソードに酸素（空気）を供給し、電極反応生成物、未反応のメタノールを含む物質を反応場から外部に運び去るためのカソード流路 17 が形成されている。

20

【0036】

こうしたアノード流路 16 およびカソード流路 17 は、平面視の図示は省略するが、それぞれアノードセパレータ 14 およびカソードセパレータ 15 の表面に常法により溝を設けることによって形成されている。特に制限されるものではないが、アノード流路 16 およびカソード流路 17 は、例えば複数の直線状溝部と、隣接する直線状溝部を上流から下流へと連結する複数のターン状溝部とで構成されたサーペンタイン形状を有する。

30

【0037】

ガスケット 18、19 は、アノードセパレータ 14 及びカソードセパレータ 15 の外形形状に応じた形状とされ、枠状（額縁状）又は環状であり、単電池に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスの外部へのリーク防止や混合を防止するため、それぞれアノードおよびカソード（特にアノードガス拡散層 114 およびカソードガス拡散層 115）の周囲に配置される。このようなガスケット 18、19 としては、ゴムなどの当該分野で公知のものを用いることができる。

40

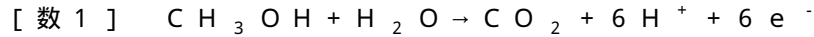
【0038】

アノード集電体 12 及びカソード集電体 13 としては、導電性を有する、たとえば厚さ 1 ~ 3 mm の金属板（銅板など）に 3 ~ 4 μm の金コーティングが施されたものを用いることができる。アノード集電体 12 は導電性を有するアノードセパレータ 14 の外側の表面に設けられ、カソード集電体 13 は導電性を有するカソードセパレータ 15 の外側の表面に設けられる。なお、燃料電池 1 の組立完成状態において、アノード集電体 12 は電力負荷の陰極（マイナス）に接続され、カソード集電体 13 は電力負荷の陽極（プラス）に接続されて燃料電池 1 からの電力が電力負荷に供給される。

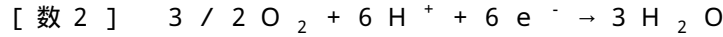
【0039】

50

以上のように構成された燃料電池 1 において、図 5 に示すように上述したアノードセパレータ 14 のアノード流路 16 入口にメタノールを供給し、カソードセパレータ 15 のカソード流路 17 の入口に空気を供給すると、アノードにおいては、



という酸化反応が生じ、カソードにおいては、



という還元反応が生じる。これによりアノードとカソードとの間に電流が流れることになる。

【0040】

次に、上述した膜電極接合体 11 の詳細な構成を説明する。図 1 は本実施形態の膜電極接合体 11 の主要断面図、図 2 は図 1 の膜電極接合体 11 から触媒層 112、113 及びガス拡散層 114、115 を除去した高分子電解質膜 111 の一面を示す斜視図、図 3 は同じく図 1 の膜電極接合体 11 からアノードガス拡散層 114 及び第 2 のアノード触媒層 1122 を除去した第 1 のアノード触媒層 1121 の一面を示す斜視図、図 4 は本例の高分子電解質膜 111 の製造方法の一例を説明するための斜視図である。

10

【0041】

上述したとおり、本例の膜電極接合体 11 は、高分子電解質膜 111 と、この高分子電解質膜 111 の両主面にそれぞれ設けられた触媒層 112、113 と、を含んでいる。そして、図 1 に示すように、高分子電解質膜 111 の両主面に凹凸部 2 が設けられ、さらにこの凹凸部 2 の表面に設けられた第 1 のアノード触媒層 1121 のガス拡散層 114 側（すなわち高分子電解質膜 111 とは反対側）の主面に溝部 3 が設けられている。同様に、凹凸部 2 の表面に設けられた第 1 のカソード触媒層 1131 のガス拡散層 115 側（すなわち高分子電解質膜 111 とは反対側）の主面に溝部 3 が設けられている。ただし、凹凸部 2 は高分子電解質膜 111 のアノード側又はカソード側のいずれか一方の主面のみに設けてもよく、溝部 3 も第 1 のアノード触媒層 1121 又は第 1 のカソード触媒層 1131 のいずれか一方にのみ設けてもよい。

20

【0042】

なお、第 1 のアノード触媒層 1121 のガス拡散層 114 側の主面に占める溝部 3 の面積率は、膜電極接合体 11 を適用した燃料電池 1 の出力向上の観点から、10% 以下であることが好ましい。同様の理由から、第 1 のカソード触媒層 1131 のガス拡散層 115 側の主面に占める溝部 3 の面積率は 10% 以下であることが好ましい。

30

【0043】

高分子電解質膜 111 の主面に設けられた凹凸部 2 は、図 2 に示すように、平面状の主面に格子状の凹部 21 を形成することでこれに囲まれた矩形面を相対的な凸部 22 とし、これにより主面に凹凸部 2 を形成するほか、これとは逆に矩形面を凹部とすることでその間の格子状の面を相対的な凸部としてもよい。要するに、高分子電解質膜 111 の主面の表面積が大きくなる凹凸部 2 であれば本発明に係る凹凸部に含まれる。したがって、図 2 に示すような規則的な凹凸部 2 のほか不規則な凹凸部であってもよい。

【0044】

高分子電解質膜 111 の主面に凹凸部 2 を形成するには、たとえば図 4 に示すように、主面が平面状とされた高分子電解質膜 111 に対し、格子状に形成された金網などの成形部材 4 をホットプレスすればよい。この場合に、金網などの成形部材 4 の間隔や太さを適宜に選択することで凹凸部 2 の形状を所望の形状に設定することができる。本例の凹凸部 2 の寸法は何ら限定されるものではないが、図 2 に示すように、所定方向に沿って配置される凹部 21 同士の間隔 W1、及び当該所定方向とは異なる方向（本例では略垂直方向）に沿って配置される凹部 21 同士の間隔 W2 は、10 ~ 1000 μm であることが好ましい。間隔 W1、W2 が 10 μm より小さいと触媒層 112、113 が凹部 21 へ入り難くなり、間隔 W1、W2 が 1000 μm より大きいと凹凸部 2 を設ける意義が薄れるからである。また、高分子電解質膜 111 の上下面にそれぞれ形成される凹部 21 の深さ D1、D2（図 1 参照）は、触媒層 112、113 の厚さの 30 ~ 70% であることが望ましい

40

50

。

【 0 0 4 5 】

第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 におけるガス拡散層 1 1 4 側の主面、及び第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 におけるガス拡散層 1 1 5 側の主面に設けられた溝部 3 は、図 3 に示すように、下層の高分子電解質膜 1 1 1 の凹部 2 1 と同様に、格子状に形成されている。ただし、溝部 3 は、凹凸部 2 を設けることで表面積が大きくなった高分子電解質膜 1 1 1 の主面に対してメタノールや空気を効率的に供給し得る形状であればよい。したがって、規則的な配置のほか不規則な配置であってもよい。溝部 3 の寸法は何ら限定されるものではないが、図 1 に示すように、溝部 3 の開口幅 W_3 は凹部 2 1 の開口幅 W_4 より小さいことが望ましい。また、溝部 3 の深さ D_3 、 D_4 は、少なくとも高分子電解質膜 1 1 1 の表面に達しない深さ、すなわち貫通しない溝であればよい。

10

【 0 0 4 6 】

第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 の主面に溝部 3 を形成するには、まず、高分子電解質膜 1 1 1 を加熱することにより熱収縮させた状態で、高分子電解質膜 1 1 1 の主面に第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 を構成するペーストをスクリーン印刷等でそれぞれ印刷する。次いで、高分子電解質膜 1 1 1 を乾燥して元の形状に引き伸ばすことにより、高分子電解質膜 1 1 1 の凹部 2 1 の直上にクラックを生じさせ、これを溝部 3 とする。なお、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 の表面を針状工具で引っ掻くことでクラックを生じさせ、これを溝部 3 としてもよい。

20

【 0 0 4 7 】

第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 は、当該第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を構成するペーストを、スクリーン印刷等により溝部 3 が形成されている第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の主面上に一定厚さ D_5 となるよう印刷して乾燥することにより形成することができる。この際、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を構成するペーストは、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の主面に形成された溝部 3 に充填されるようにする。

【 0 0 4 8 】

第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 も、同様にして、当該第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 を構成するペーストを、スクリーン印刷等により溝部 3 が形成されている第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 の主面上に一定厚さ D_7 となるよう印刷して乾燥することにより形成することができる。この際においても、第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 を構成するペーストが、第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 の主面に形成された溝部 3 に充填されるようにする。

30

【 0 0 4 9 】

なお、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 の厚さ D_5 は、膜電極接合体 1 1 を適用した燃料電池 1 の出力向上の観点から、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の厚さ D_6 の 5 0 % 以下であることが好ましい。同様の理由から、第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 の厚さ D_7 は、第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 の厚さ D_8 の 5 0 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

以上のように構成された本実施形態の膜電極接合体 1 1 によれば、図 6 に矢印で示すように、ガス拡散層 1 1 4、1 1 5 から第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 又は第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 を介して第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 又は第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 に供給されるメタノール又は空気は、一般面以外に溝部 3 にも供給される。そして、当該溝部 3 の側面から高分子電解質膜 1 1 1 の凹部 2 1 に向かっても当該メタノール又は空気が供給されることとなる。これにより、高分子電解質膜 1 1 1 の凹凸部 2 によりプロトン伝導性が向上すると共に、当該凹凸部 2 に対して燃料物質を効率的に供給することができるため、出力維持性能に優れた燃料電池 1 の膜電極接合体 1 1 を提供することができる。

40

。

【 0 0 5 1 】

第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 におけるイオノマーなどの高分子電解質の含有率は、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 における当該含有率よりも低くなっている。このため、第 2

50

のアノード触媒層 1 1 2 2 の空隙度は高くなり、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 から第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 へ燃料物質をより効率的に供給できるため、膜電極接合体 1 1 を適用した燃料電池 1 の出力維持性能をより向上することができる。

【0052】

また、本実施形態では、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 に形成された溝部 3 を埋めるように第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 が設けられていると共に、第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 に形成された溝部 3 を埋めるように第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 が設けられている。これにより、当該溝部 3 から触媒が脱落することを防ぐことができると共に、メタノールクロスオーバーの発生を抑制することができる。このため、膜電極接合体 1 1 を適用した燃料電池 1 の出力維持性能をより一層向上することができる。

10

【0053】

以下、本発明の膜電極接合体 1 1 の高分子電解質膜 1 1 1 の主面に凹凸部 2 を設けるとともに、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 及び第 1 のカソード触媒層 1 1 3 1 に溝部 3 を設け、さらに第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 及び第 2 のカソード触媒層 1 1 3 2 を設けたことが、燃料電池 1 の出力維持性能に寄与することを、さらに具体化した実施例と、当該実施例に対する比較例を挙げて説明する。ただし、以下の実施例の数値や材質などの諸条件は本発明の単なる一例であって本発明を何ら限定するものではない。

【0054】

《実施例 1》

高分子電解質膜 1 1 1 として、厚さ 1 2 5 μm のパーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜（米国 DuPont 社製の Nafion（商品名、登録商標））を用い、この高分子電解質膜 1 1 1 の一方の主面に、図 4 に示すように金網などの成形部材 4 を配置し、1 2 5 、5 MPa の条件でホットプレスを行うことで、当該一方の主面に図 2 に示す凹凸部 2 を形成した。

20

【0055】

そして、高分子電解質膜 1 1 1 を加熱しながら、凹凸部 2 を形成した主面に、白金・ルテニウム触媒（白金・ルテニウムと担持カーボンの重量比 1 : 1、イオノマーと担持カーボンの重量比 1 : 1）のペーストを印刷し、厚さ 4 0 μm の第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 を形成した。次いで、当該第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の上に、イオノマー量が第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の 8 0 %、層の厚さが第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の 3 0 % である第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を、印刷により形成した。

30

【0056】

また、凹凸部 2 が形成されていない主面には、カソード触媒層 1 1 3 として、厚さ 2 0 μm の白金触媒（白金担持量が 7 0 重量%）を用い、アノードガス拡散層 1 1 4 及びカソードガス拡散層 1 1 5 として、厚さ 2 3 5 μm の黒鉛繊維不織布（MFC テクノロジー社製カーボンファイバーパー S I G R A C E T G D L 2 5 B C）を用いた。

【0057】

第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 における第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 側の表面に生じたクラック（溝部）の面積率（当該主面の面積に対する溝部 3 の開口面積の総和の比率）を計測したところ、5 % であった。

40

【0058】

この膜電極接合体 1 1 を用いて燃料電池 1 を組み立て、組み立てられた燃料電池にメタノールと空気を供給し、電圧を 0 . 4 V に固定して動作試験を行い、単電池の初回の出力電流密度（初期出力）を測定するとともに、5 0 0 時間経過後の出力電流密度（5 0 0 時間後出力）を測定した。この結果を表 1 に示す。

【0059】

《実施例 2》

実施例 1 における第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 のイオノマー量を変更し、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 のイオノマー量 I_1 に対する第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 のイオノマー量 I_2 の割合（ I_2 / I_1 ）を 1 0 %、3 0 %、5 0 %、7 0 %、8 0 %、9 0 %、

50

100%とし、電流密度の初期出力を $I_2 / I_1 = 80\%$ の値に対する相対値で示したこと以外は、実施例1と同じ条件で膜電極接合体11を作製し、単電池の初回の出力電流密度（初期出力）を測定した。この結果を表2に示す。

【0060】

《実施例3》

実施例1における第1及び第2のアノード触媒層1121、1122の厚さを変更し、第1のアノード触媒層1121の厚さ C_1 に対する第2のアノード触媒層1122の厚さ C_2 の割合（ C_2 / C_1 ）を、10%、30%、50%、70%、80%、90%、100%とし、電流密度の初期出力を $C_2 / C_1 = 30\%$ の値に対する相対値で示したこと以外は、実施例1と同じ条件で膜電極接合体11を作製し、単電池の初回の出力電流密度（初期出力）を測定した。なお、第1のアノード触媒層1121と第2のアノード触媒層1122の総厚みは一定値とした。この結果を表3に示す。

10

【0061】

《実施例4》

実施例1において、第1のアノード触媒層1121における第2のアノード触媒層1122側の表面に生じたクラック（溝部）の面積率を変更し、当該面積率を3%、5%、7%、10%、12%、15%とし、電流密度の初期出力を面積率5%の値に対する相対値で示したこと以外は、実施例1と同じ条件で膜電極接合体11を作製し、単電池の初回の出力電流密度（初期出力）を測定した。この結果を表4に示す。

20

【0062】

《比較例1》

実施例1の比較例として、実施例1から第2のアノード触媒層1122を省略したこと以外は実施例1と同じ条件で膜電極接合体11を作製し、実施例1と同様の評価を行った。この結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1

	実施例1	比較例1
第2のアノード触媒層	有	無
初期出力	0.97	1
500時間後出力	0.93	0.78

30

【0064】

【表2】

表2

$I_2/I_1[\%]$	10	30	50	70	80	90	100
初期出力	0.67	0.82	0.92	0.98	1.0	0.97	0.85

40

【0065】

【表 3】

表 3

C_2/C_1 [%]	5	10	30	50	70
初期出力	1.07	1.02	1.0	0.90	0.8

【0066】

【表 4】

表 4

面積率[%]	3	5	7	10	12	15
初期出力	1.0	1.0	1.03	0.96	0.88	0.80

10

【0067】

《考察》

表 1 に示す結果より、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を設けた実施例 1 の初期出力は、比較例 1 に比べて僅かに低下していることが確認された。これは、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を設けることにより、燃料物質の輸送能が僅かに低下したためであると考えられる。しかしながら、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 を設けた実施例 1 の 5 0 0 時間後出力は、比較例 1 に比べて出力低下を抑制できていることが確認された。これは、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 の存在により、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 の触媒担持カーボンの脱落及びメタノールクロスオーバーの発生の抑制を図ることができた為であると考えられる。

20

【0068】

また、表 2 に示す結果より、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 のイオノマー量 I_1 に対する第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 のイオノマー量 I_2 の割合 (I_2 / I_1) が、5 0 % 以上 9 0 % 以下である場合に初期出力は同程度であることが確認された。一方、当該割合 (I_2 / I_1) が 1 0 % 及び 3 0 % である場合に初期出力が低下することが確認された。これは、第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 で発生したプロトンの高分子電解質膜 1 1 1 までの輸送効率が低下したためであると考えられる。また、当該割合 (I_2 / I_1) が 1 0 0 % である場合にも初期出力が低下することが確認された。これは、第 1 及び第 2 のアノード触媒層 1 1 2 1、1 1 2 2 におけるイオノマー量が相互に等しいため、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 に溝部 3 を形成した効果が奏されなかったためであると考えられる。

30

【0069】

また、表 3 に示す結果より、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 に対する第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 の厚さが小さいほど、初期出力は大きくなることが確認された。

【0070】

また、表 4 に示す結果より、第 1 のアノード触媒層 1 1 2 1 における第 2 のアノード触媒層 1 1 2 2 側の表面に生じたクラック（溝部）の面積率が、7 % のときに初期出力が最大であると共に、当該面積率が 1 0 % までの間で初期出力が略一定水準で維持されることが確認された。また、当該面積率が 1 2 % 及び 1 5 % では、初期出力が低下することが確認された。

40

【0071】

なお、以上に説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【符号の説明】

50

【 0 0 7 2 】

1 . . . 燃料電池

1 1 . . . 膜電極接合体

1 1 1 . . . 高分子電解質膜

1 1 2 . . . アノード触媒層

1 1 2 1 . . . 第 1 のアノード触媒層

1 1 2 2 . . . 第 2 のアノード触媒層

1 1 3 . . . カソード触媒層

1 1 3 1 . . . 第 1 のカソード触媒層

1 1 3 2 . . . 第 2 のカソード触媒層

1 1 4 . . . アノードガス拡散層

1 1 5 . . . カソードガス拡散層

1 1 6 A、1 1 6 B . . . 補強層

1 2 . . . アノード集電体

1 3 . . . カソード集電体

1 4 . . . アノードセパレータ

1 5 . . . カソードセパレータ

1 6 . . . アノード流路

1 7 . . . カソード流路

1 8、1 9 . . . ガasket

10

2 . . . 凹凸部

2 1 . . . 凹部

2 2 . . . 凸部

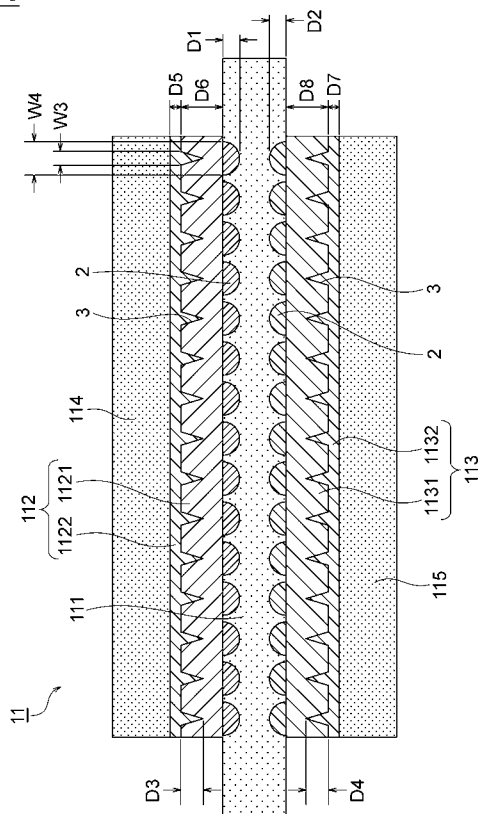
3 . . . 溝部

4 . . . 成形部材

20

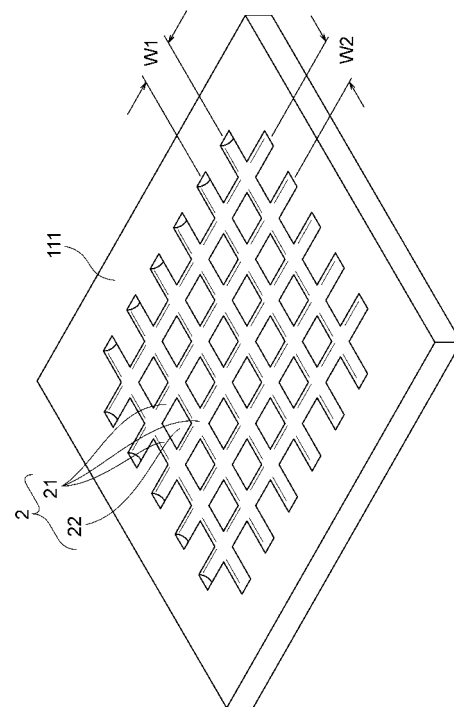
【 図 1 】

図 1



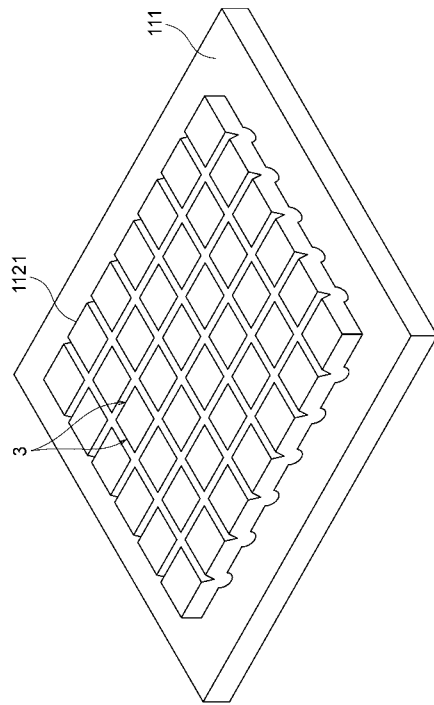
【 図 2 】

図 2



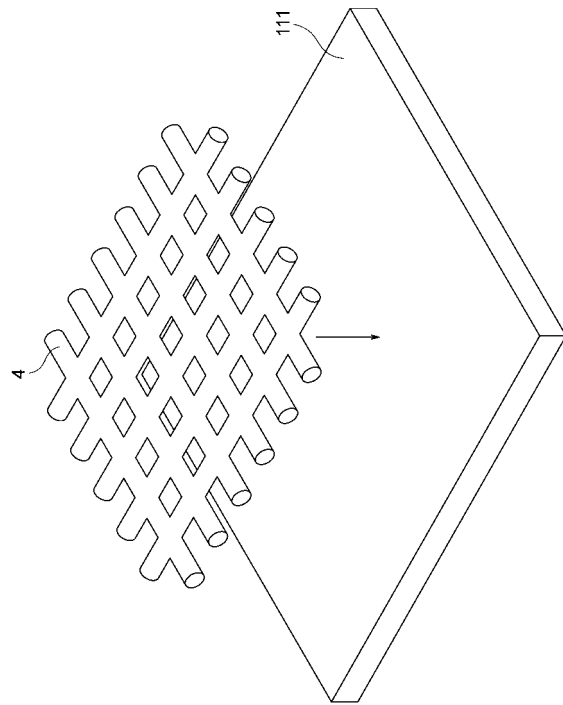
【図 3】

図 3



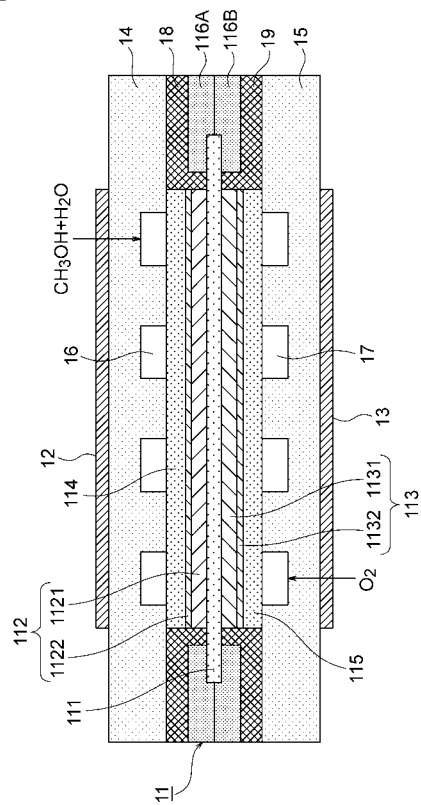
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



【図 6】

図 6

