

(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2007-200855

(P2007-200855A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

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

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-236454 (P2006-236454)	(71) 出願人	000003997
(22) 出願日	平成18年8月31日 (2006.8.31)		日産自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-376426 (P2005-376426)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(32) 優先日	平成17年12月27日 (2005.12.27)	(74) 代理人	100072349
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100110995
			弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(72) 発明者	青谷 幸一郎
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 DD10 EE16 EE18 HH06
			5H026 AA06 CX05 EE17 EE19 HH05

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体、および、これを用いた燃料電池

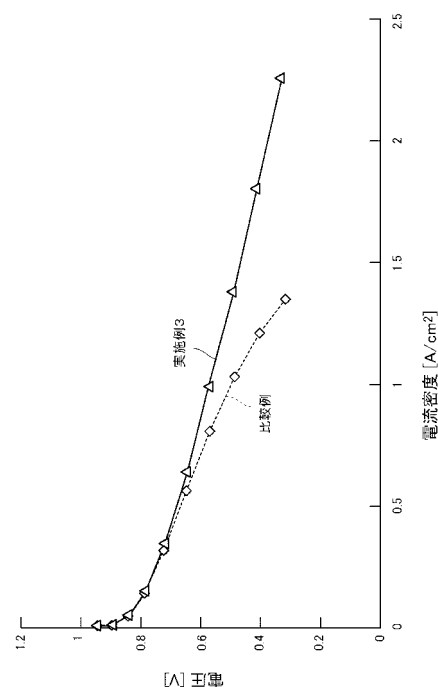
(57) 【要約】

【課題】表面のみならず厚み方向全体の水分管理がされた膜電極接合体を提供する。

【解決手段】電解質膜の両面に電極触媒層が配置される燃料電池用膜電極接合体において、

前記膜電極接合体の厚み方向において、親水性基が濃度勾配をもって存在している燃料電池用膜電極接合体である。

【選択図】図8



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜の両面に電極触媒層が配置されてなる膜電極接合体において、
前記膜電極接合体の厚み方向において、親水性基が濃度勾配をもって存在している燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 2】

前記親水性基は、高分子電解質におけるイオン交換基である請求項 1 に記載の膜電極接合体。

【請求項 3】

前記イオン交換基は、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 、 $-PO_4^{3-}$ 、 $-COOH$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-POH(OH)$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-Ph(OH)$ (Ph はフェニル基を表す)、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''^+$ 、および $-NH_3^+$ (R 、 R' 、 R'' は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である) よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項 2 に記載の膜電極接合体。 10

【請求項 4】

前記電極触媒層は、前記電極触媒層の厚み方向において前記電解質膜側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向において中心部から前記電極触媒層と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜および前記電極触媒層は、前記親水性基の濃度が最大である面同士が張り合わせてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の膜電極接合体。 20

【請求項 5】

前記電極触媒層は、前記電極触媒層の厚み方向において前記電解質膜側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有し、

前記電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向において中心部から前記電極触媒層と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有し、

前記電解質膜および前記電極触媒層は、前記親水性基の濃度が最低である面同士が張り合わせてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の膜電極接合体。

【請求項 6】

前記親水性基は、前記膜電極接合体の厚み方向において一方の前記電極触媒層から他方の前記電極触媒層に向かって濃度が高くなる勾配をもって存在する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の膜電極接合体。 30

【請求項 7】

一方の前記電極触媒層および前記電解質膜は、前記膜電極接合体の厚み方向において、一方の前記電極触媒層から前記電解質膜に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配をもって存在し、

他方の前記電極触媒層は、前記電極触媒層の厚み方向において前記電解質膜側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜および前記他方の電極触媒層は、前記親水性基の濃度が最大である面同士が張り合わせてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の膜電極接合体。 40

【請求項 8】

前記電解質膜は、高分子電解質溶液を親水性または疎水性の基板上で製膜することにより得られた膜を有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の膜電極接合体。

【請求項 9】

前記電極触媒層は、電極触媒層溶液を親水性または疎水性の基板上で製膜されてなるものである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の膜電極接合体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の膜電極接合体を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、膜電極接合体に関し、より詳細には、厚み方向全体で水分管理された燃料電池用膜電極接合体に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、エネルギー・環境問題を背景とした社会的要求や動向と呼応して、常温でも作動し高出力密度が得られる燃料電池が電気自動車用電源、定置型電源として注目されている。燃料電池は、電極反応による生成物が原理的に水であり、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムである。燃料電池には、固体高分子型燃料電池（P E F C）、リン酸型燃料電池（P A F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）、固体酸化物型燃料電池（S O F C）、溶融炭酸塩型燃料電池（M C F C）などがある。なかでも、固体高分子型燃料電池は、比較的低温で作動して高出力密度が得られることから、電気自動車用電源として期待されている。 10

【 0 0 0 3 】

固体高分子型燃料電池の構成は、一般的には、膜 - 電極接合体（以下、単に「M E A」とも記載する。）をセパレータで挟持した構造となっている。M E Aは、固体電解質膜が一对の電極触媒層および必要に応じてガス拡散層により挟持されてなるものである。

【 0 0 0 4 】

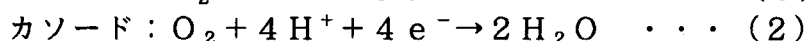
電極触媒層は、高分子電解質と導電性担体に触媒粒子が担持されてなる電極触媒との混合物により形成された多孔性のものである。また、ガス拡散層は、カーボクロスなどのガス拡散基材表面にカーボン粒子および撥水剤などからなるカーボン撥水層が形成されてなるものが用いられている。 20

【 0 0 0 5 】

固体高分子型燃料電池では、以下のような電気化学的反応が進行する。まず、アノード側電極触媒層に供給された燃料に含まれる水素は、下記式（1）に示すように電極触媒により酸化されてプロトンおよび電子となる。次に、生成したプロトンは、アノード側電極触媒層に含まれる高分子電解質、さらにアノード側電極触媒層と接触している電解質膜を通り、カソード側電極触媒層に達する。また、アノード側電極触媒層で生成した電子は、アノード側電極触媒層を構成している導電性担体、さらにアノード側電極触媒層の固体電解質膜と異なる側に接触しているガス拡散層、セパレータおよび外部回路を通してカソード側電極触媒層に達する。そして、カソード側電極触媒層に達したプロトンおよび電子は、下記式（2）に示すように電極触媒によりカソード側に供給されている酸化剤ガスに含まれる酸素と反応し水を生成する。燃料電池では、上述した電気化学的反応を通して、電気を外部に取り出すことが可能となる。 30

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



【 0 0 0 7 】

燃料電池に含まれる高分子電解質は、湿潤していないと高いプロトン伝導性を示さない。そのため、固体高分子型燃料電池に供給する反応ガスは、ガス加湿装置などの補機を用いて加湿する必要がある。しかしながら、補機を用いた燃料電池の加湿は、燃料電池システム全体の複雑化、大型化、発電効率の低下などを招く原因となる。 40

【 0 0 0 8 】

そこで、特許文献1では、電極触媒層の気相側表面を反応ガス透過性を有する撥水層で被覆した電極触媒層が開示されている。これにより、補機による高分子電解質の加湿を軽減または不要化し、無加湿条件においても高い出力が安定して得られる燃料電池を提供することが可能となる。

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 2 0 3 5 6 9 号 公 報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1では、膜電極接合体の水分管理を行うために電極触媒層の気相側表面を修飾し、生成水の排出抑制を狙っているが、膜電極接合体全体の水分管理には至っておらず、十分な効果が発揮されていない。

【0010】

そこで、本発明は、表面のみならず厚み方向全体の水分管理がされた膜電極接合体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】

【0011】

本発明は、電解質膜の両面に電極触媒層が配置されてなる燃料電池用膜電極接合体において、

前記膜電極接合体の厚み方向において、親水性基が濃度勾配をもって存在している燃料電池用膜電極接合体により上記課題を解決する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、用いられる燃料電池の運転条件に合わせて、厚み方向全体の水分管理がされた膜電極接合体を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、電解質膜の両面に電極触媒層が配置されてなる燃料電池用膜電極接合体において、

前記膜電極接合体の厚み方向において、親水性基が濃度勾配をもって存在している燃料電池用膜電極接合体（単に「膜電極接合体」とも記載する）である。

【0014】

膜電極接合体に含まれる高分子電解質は、湿潤していないと高いプロトン伝導性を示さない。燃料電池は、運転時において電極反応により生成した水分を高分子電解質の加湿に使用するとともに、外部から電極触媒層に供給されるガスなどにより高分子電解質を加湿する手段が用いられている。しかしながら、高分子電解質は、膜電極接合体において電極触媒層の他、電解質膜にも含まれる。したがって、膜電極接合体において電極反応を促進させて高い発電性能を得るためには、高分子電解質が含まれる膜電極接合体全体において水分管理を行う必要がある。

【0015】

また、膜電極接合体において湿潤した高分子電解質によってプロトンの伝導が行われるのは、電解質膜を介した電極触媒層間で行われる。このプロトン伝導とともに電極触媒層や電解質膜中に含まれる水分も移動する。従って、膜電極接合体全体における水分管理は、電解質膜の厚み方向において行われるのが望ましい。

【0016】

本発明の膜電極接合体では、膜電極接合体の厚み方向において、親水性基が勾配をもって存在している構成を有する。水分は、一般的に疎水性が高い方から親水性が高い方へと移動しやすい。そのため、本発明の膜電極接合体では前記構成を有することにより、親水性基により水分を所望する部位へ移動させることが可能となり、膜電極接合体全体における水分管理を行うことが可能となる。

【0017】

本発明の膜電極接合体において、親水性基は、好ましくは高分子電解質におけるイオン交換基である。これにより、膜電極接合体におけるプロトン伝導性を低下させずに、水分管理を行うことができる。

【0018】

前記イオン交換基としては、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 、 $-PO_4^{3-}$ 、 $-COOH$ 、 $-PO$

10

20

30

40

50

(OH)₂、-POH(OH)、-SO₂NHSO₂-、および-Ph(OH)(Phはフェニル基を表す)などの陽イオン交換基、-NH₂、-NHR、-NRR'、-NRR'R', '+、および-NH₃⁺(R、R'、R''は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す)などの陰イオン交換基である。これらのイオン交換基は、一種単独のものが含まれていてもよく、二種以上のものが含まれていてもよい。

【0019】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、iso-アミル基、ヘキシル基などが挙げられる。前記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基が 10

【0020】

前記イオン交換基は、高い水分吸着性能が得られることから、スルホン酸基、ヒドロキシル基、リン酸基が好ましく挙げられる。

【0021】

本発明の膜電極接合体では、厚み方向において上記した親水性基が勾配をもって存在している構成を有する。前記親水性基の勾配は、燃料電池の運転条件に合わせて制御されるのが好ましい。

【0022】

例えば、外部から供給されるガスの湿度が30%以下となる場合、出力電流密度が0.2 A/cm²以下となる場合など、運転条件が低加湿、低電流密度などとなる燃料電池においては、膜電極接合体に含まれる高分子電解質の湿度が低下し、高い発電性能を発揮することが困難となる恐れがある。このような場合、膜電極接合体に含まれる高分子電解質の湿度の低下による影響は、電解質膜表面が最も受け易い。そのため、かような運転条件に用いられる燃料電池では、電解質膜表面に水分を多く保有できるように、膜電極接合体において水分管理をするのが好ましい。 20

【0023】

本発明の膜電極接合体において、図1に示すように、前記電極触媒層110は、前記電極触媒層110の厚み方向において前記電解質膜100側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、 30

前記電解質膜100は、前記電解質膜100の厚み方向において中心部から前記電極触媒層110と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜100および前記電極触媒層110は、前記親水性基の濃度が最大である面同士が張り合わせてなる構成(I)が好ましく用いられる。

【0024】

前記構成(I)を有する膜電極接合体によれば、電解質膜表面に水分を保有することができ、電解質膜表面のドライアウトを抑制することが可能となる。

【0025】

本発明の膜電極接合体において、親水性基の濃度が高くなる電解質膜および電極触媒層表面は、高い親水性を呈し、水との接触角が小さくなる。一方、親水性基の濃度が低くなる電解質膜の中心部および電極触媒層表面は、低い親水性を呈し、水との接触角が高くなる。すなわち、前記親水性基の存在量は水の接触角と比例し、親水性基の濃度は電解質膜および電極触媒層表面における水の接触角によって規定される。 40

【0026】

前記構成(I)を有する膜電極接合体において、電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向において中心部から電極触媒層と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有する。

【0027】

前記電解質膜において、電解質膜の中心部と、前記電解質膜の電極触媒層と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは20度以上とするのがよい 50

。これにより、電解質膜における水の移動を促進させることができる。

【0028】

また、前記電解質膜の電極触媒層と接する面は、高い親水性を呈し、水との接触角が小さくなる。前記電解質膜表面と水との接触角は、好ましくは5～100度、より好ましくは5～60度とするのがよい。これにより、高分子電解質が乾燥し易い条件下であっても、高分子電解質の乾燥を抑制することができる。

【0029】

前記電解質膜の中心部と水との接触角は、好ましくは10～150度、より好ましくは60～130度とするのがよい。ここで、前記電解質膜の中心部とは、前記電解質膜において上記した水との接触角を有する前記電解質膜表面を除いた部分をいう。

10

【0030】

また、前記構成(I)を有する膜電極接合体において、前記電極触媒層は、前記電極触媒層の厚み方向において前記電解質膜側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有する。

【0031】

前記電極触媒層において、前記電解質膜と接する面と反対側の面と、前記電解質膜と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは20度以上とするのがよい。これにより、電解質膜における水の移動を促進させることができる。

【0032】

また、前記電極触媒層の電解質膜と接する面は、高い親水性を呈し、水との接触角が小さくなる。前記電極触媒層の電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは5～100度、より好ましくは5～60度とするのがよい。これにより、高分子電解質が乾燥し易い条件下であっても、高分子電解質の乾燥を抑制することができる。

20

【0033】

前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面は、電解質膜と接する面よりも低い親水性を呈する。前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは10～150度、より好ましくは60～130度とするのがよい。これにより、高分子電解質が乾燥し易い条件下であっても、高分子電解質の乾燥を抑制することができる。

【0034】

前記構成(I)を有する膜電極接合体において、電極触媒層と電解質膜との界面では親水性基の濃度を同程度、好ましくは水との接触角の差を5度以下とするのがよい。これにより、水の移動を促進させる他、電極触媒層と電解質膜との接合性の向上の効果も得られる。

30

【0035】

上記した通り、本発明の膜電極接合体においては、燃料電池の運転条件に合わせて前記親水性基の勾配を制御されるのが好ましい。例えば、外部から供給されるガスの湿度が60%以上となる場合、出力電流密度が 0.6 A/cm^2 以上となる場合など、運転条件が高加湿、高電流密度などとなる燃料電池では、電極触媒層内に停留する水分が多くなり、反応ガス供給路となっていた細孔を閉塞するフラッディング現象を招く。これにより、反応ガスの拡散などが阻害され、電気化学的反応が妨げられ、結果として発電性能の低下を招く。そのため、かような運転条件に用いられる燃料電池では、排水性を高くすることにより水分を外部へ排出できるように、膜電極接合体において水分管理をするのが好ましい。

40

【0036】

本発明の膜電極接合体において、図2に示すように、前記電極触媒層210は、前記電極触媒層210の厚み方向において前記電解質膜200側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜200は、前記電解質膜200の厚み方向において中心部から前記電極触媒層210と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有し、

50

前記電解質膜 200 および前記電極触媒層 210 は、前記親水性基の濃度が最低である面同士が張り合わせてなる構成 (II) が好ましく用いられる。

【0037】

前記構成 (II) を有する膜電極接合体において、電解質膜の中心部の保水性を高くすることにより電解質膜の保水性を維持しつつ、電極触媒層内に停留し易い余分な水分を外部へ排出させるのを促進させることができ、耐フラッディング性、発電性能に優れる膜電極接合体とすることが可能となる。

【0038】

前記構成 (II) を有する膜電極接合体において、電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向において中心部から電極触媒層と接する面側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有する。 10

【0039】

前記電解質膜において、電解質膜の中心部と、前記電解質膜の電極触媒層と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは 5 度以上、より好ましくは 20 度以上とするのがよい。これにより、電解質膜における水の移動を促進させることができる。

【0040】

また、前記電解質膜表面は、親水性が低いことから、水との接触角が高くなる。前記電解質膜表面と水との接触角は、好ましくは 10 ~ 150 度、より好ましくは 60 ~ 130 度とするのがよい。これにより、電解質膜の水分を表面から中心部へ移動させることができ、電極触媒層内の水分が外部へ排出されても高分子電解質の乾燥を抑制することができる。 20

【0041】

前記電解質膜の中心部と水との接触角は、好ましくは 5 ~ 100 度、より好ましくは 5 ~ 60 度とするのがよい。ここで、前記電解質膜の中心部とは、前記電解質膜において上記した水との接触角を有する前記電解質膜表面を除いた部分をいう。

【0042】

また、前記構成 (II) を有する膜電極接合体において、前記電極触媒層は、前記電極触媒層の厚み方向において前記電解質膜側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有する。従って、前記電極触媒層の電解質膜と接する面は、親水性が低く、水との接触角が大きくなる。 30

【0043】

前記電極触媒層の電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは 10 ~ 150 度、より好ましくは 60 ~ 130 度とするのがよい。これにより、電極触媒層内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0044】

前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面は、電解質膜と接する面よりも高い親水性を呈する。前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは 5 ~ 100 度、より好ましくは 5 ~ 60 度とするのがよい。これにより、電極触媒層内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。 40

【0045】

前記構成 (II) を有する膜電極接合体において、電極触媒層と電解質膜との界面では親水性基の濃度を同程度、好ましくは水との接触角の差を 5 度以下とするのがよい。これにより、水の移動を促進させる他、電極触媒層と電解質膜との接合性の向上の効果も得られる。

【0046】

また、外部から供給されるガスの湿度が 80 % 以上となる場合、出力電流密度が 1.0 A/cm^2 以上となる場合など、特に高加湿、高電流密度などとなる燃料電池に用いられる膜電極接合体において、より排水性を高くするためには、前記親水性基が、前記膜電極接合体の厚み方向において一方の前記電極触媒層から他方の前記電極触媒層に向かって濃 50

度が高くなる勾配をもって存在する前記膜電極接合体の厚み方向に向かって親水性基が勾配をもって存在している構成（ⅠⅠⅠ）を有するのが好ましい。

【0047】

前記構成（ⅠⅠⅠ）を有する膜電極接合体として、具体的には、図3に示すように、一方の電極触媒層310は、前記電極触媒層310の厚み方向において電解質膜300側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記他方の電極触媒層320は、前記電極触媒層320の厚み方向において電解質膜300側に向かって前記親水性基の濃度が低くなる勾配を有し、

前記電解質膜300は、前記電解質膜300の厚み方向に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

一方の前記電極触媒層310の前記親水性基の濃度が高くなる側の面と、前記電解質膜300の前記親水性基の濃度が低くなる側の面とを張り合わせてなり、

他方の前記電極触媒層320の前記親水性基の濃度が低くなる側の面と、前記電解質膜300の前記親水性基の濃度が高くなる側の面とを張り合わせてなる燃料電池用膜電極接合体が好ましく挙げられる。

【0048】

前記構成（ⅠⅠⅠ）を有する図3に示す膜電極接合体において、電極触媒層310をカソード側に配置し、電極触媒層320をアノード側に配置するのが好ましい。これにより、カソードからアノードへの水移動が増大し、アノードドライアウト抑制の効果が得られる。

【0049】

前記構成（ⅠⅠⅠ）を有する膜電極接合体において、電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有する。前記電解質膜において、一方の電極触媒層と接する面と、他方の電極触媒層と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは10度以上、より好ましくは30度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

【0050】

また、前記電解質膜において、一方の表面は高い親水性を有し、他方の表面は低い親水性を有する。前記電解質膜表面において高い親水性を有する表面と、水との接触角は、好ましくは50～65度、より好ましくは50～60度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0051】

前記電解質膜表面において低い親水性を有する表面と、水との接触角は、好ましくは70～85度、より好ましくは70～80度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0052】

前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層では厚さ方向において電解質膜側に向かって親水性基の濃度が高くなる。前記電極触媒層において、電解質膜と接する面とは反対側の面と、電解質膜と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは10度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

【0053】

前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層の電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは90～105度、より好ましくは90～100度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0054】

また、前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは110～125度、より好ましくは110～120度とするのがよい。これにより、膜

10

20

30

40

50

電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0055】

前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層では厚さ方向において電解質膜側向かって親水性基の濃度が低くなる。前記電極触媒層において、電解質膜と接する面とは反対側の面と、電解質膜と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは10度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

【0056】

前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは30～45度、より好ましくは30～40度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0057】

また、前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは10～25度、より好ましくは10～20度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0058】

前記構成(III)を有する膜電極接合体において、電極触媒層と電解質膜との界面では親水性基の濃度を同程度、好ましくは水との接触角の差を5度以下とするのがよい。これにより、水の移動を促進させる他、電極触媒層と電解質膜との接合性の向上の効果も得られる。

【0059】

上記した通り、本発明の膜電極接合体においては、燃料電池の運転条件に合わせて前記親水性基の勾配を制御されるのが好ましい。本発明の膜電極接合体において、図4に示すように、一方の前記電極触媒層410および前記電解質膜400は、前記膜電極接合体の厚み方向において、一方の前記電極触媒層410から前記電解質膜400に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配をもって存在し、

他方の前記電極触媒層420は、前記電極触媒層420の厚み方向において前記電解質膜400側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有し、

前記電解質膜400および前記他方の電極触媒層420は、前記親水性基の濃度が最大である面同士が張り合わせてなる構成(IV)が好ましく用いられる。

【0060】

前記構成(IV)を有する膜電極接合体によれば、前記膜電極接合体の厚み方向全体に親水性基の勾配を付与することができるので、水分を任意の方向に移動するのを促進させて外部へ排出することができる。

【0061】

また、外部から供給されるガスの湿度が10%以下となる場合、出力電流密度が0.1 A/cm²以下となる場合など、特に低加湿、低電流密度などの運転条件下では、電解質膜のアノード側表面において高分子電解質の乾燥が生じ易い。従って、前記構成(IV)を有する図4に示す膜電極接合体において、電極触媒層410をカソード側に配置し、電極触媒層420をアノード側に配置するのが好ましい。これにより、カソード側電極触媒層において電極反応により生成した水分によって、電解質膜のアノード側表面を改質することができ、特に乾燥が生じ易い部位に含まれる高分子電解質を効率的に加湿することができる。

【0062】

前記構成(IV)を有する膜電極接合体において、電解質膜は、前記電解質膜の厚み方向において一方の電極触媒層から他方の電極触媒層側に向かって前記親水性基の濃度が高くなる勾配を有する。従って、前記電解質膜において、一方の表面は高い親水性を有し、他方の表面は低い親水性を有する。前記電解質膜において、一方の電極触媒層と接する面

と、他方の電極触媒層と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは10度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

【0063】

前記電解質膜表面において高い親水性を有する表面と、水との接触角は、好ましくは30～65度、より好ましくは30～60度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0064】

前記電解質膜表面において低い親水性を有する表面と、水との接触角は、好ましくは70～85度、より好ましくは70～80度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

10

【0065】

前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層では厚さ方向に向かって親水性基の濃度が高くなる。前記電極触媒層において、電解質膜と接する面とは反対側の面と、電解質膜と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは10度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

【0066】

前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは90～105度、より好ましくは90～100度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

20

【0067】

また、前記電解質膜表面の低い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは110～125度、より好ましくは110～120度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に停留し易い水分を外部に排出させるのを促進させることができる。

【0068】

前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層では厚さ方向において親水性基の濃度が低くなる。前記電極触媒層において、電解質膜と接する面とは反対側の面と、電解質膜と接する面と、の水の接触角の差は、好ましくは5度以上、より好ましくは10度以上とするのがよい。これにより、水の移動を促進させることができる。

30

【0069】

前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、電解質膜と接する面と水との接触角は、好ましくは30～65度、より好ましくは30～60度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に水分を電解質層と触媒層の界面に滞留させるのを促進させることができる。

【0070】

また、前記電解質膜表面の高い親水性を有する表面側に配置される電極触媒層において、前記電極触媒層の電解質膜と接する面に対して反対側の面と水との接触角は、好ましくは70～125度、より好ましくは80～125度とするのがよい。これにより、膜電極接合体内に水分を電解質層と触媒層の界面に滞留させるのを促進させることができる。

40

【0071】

前記構成(IV)を有する膜電極接合体において、電極触媒層と電解質膜との界面では親水性基の濃度を同程度、好ましくは水との接触角の差を5度以下とするのがよい。これにより、水の移動を促進させる他、電極触媒層と電解質膜との接合性の向上の効果も得られる。

【0072】

本発明の膜電極接合体において、電極触媒層または電解質膜と水との接触角は、電極触媒層または電解質膜の表面に水を滴下し、表面と水滴との接触角度を測定する静的水接触角測定により測定することができる。また、電解質膜の中心部と水との接触角を測定する

50

には、中心部が露出するように電解質膜を切断し、切断表面と水との接触角を測定することにより行われる。

【0073】

本発明の膜電極接合体において、電解質膜および電極触媒層は、上述した親水性基の濃度勾配を有する以外は、組成などについて特に制限はない。下記に電解質膜および電極触媒層の組成について、一例を挙げて説明するが、下記に制限されるわけではない。

【0074】

電極触媒層は、導電性担体に触媒成分が担持された電極触媒と、高分子電解質とを含む。

【0075】

前記触媒成分は、カソード触媒層においては酸素の還元反応に触媒作用を有するものであればよく、アノード触媒層においては水素の酸化反応に触媒作用を有するものであればよい。具体的には、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属、及びそれらの合金等などから選択される。これらのうち、触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、少なくとも白金を含むものが好ましく用いられる。前記合金の組成は、合金化する金属の種類にもよるが、白金が30～90原子%、合金化する金属が10～70原子%とするのがよい。カソード触媒をして合金を使用する場合の合金の組成は、合金化する金属の種類などによって異なり、当業者が適宜選択できるが、白金が30～90原子%、合金化する他の金属が10～70原子%とすることが好ましい。

【0076】

前記電極触媒における導電性担体は、主成分がカーボンであるのが好ましい。具体的には、カーボンブラック、活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛などからなるカーボン粒子が挙げられる。なお、本発明において「主成分がカーボンである」とは、主成分として炭素原子を含むことをいい、炭素原子のみからなる、実質的に炭素原子からなる、の双方を含む概念である。場合によっては、燃料電池の特性を向上させるために、炭素原子以外の元素が含まれていてもよい。なお、実質的に炭素原子からなるとは、2～3質量%程度以下の不純物の混入が許容されることを意味する。

【0077】

電極触媒層に用いられる高分子電解質としては、特に限定されず公知のものをを用いることができるが、少なくともプロトン伝導性を有するのが好ましい。これにより高い発電性能を有する電極触媒層が得られる。この際使用できる高分子電解質は、ポリマー骨格の全部又は一部がフッ素化されたフッ素系ポリマーであってイオン交換基を備えた高分子電解質、または、ポリマー骨格にフッ素を含まない炭化水素系ポリマーであってイオン交換基を備えた高分子電解質、などが挙げられる。前記イオン交換基としては、上記したのと同様のものが用いられる。

【0078】

前記フッ素系ポリマーであってイオン交換基を備えた高分子電解質として、具体的には、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-g-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン-g-ポリスチレンスルホン酸系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン-g-ポリスチレンスルホン酸系ポリマーなどが好適な一例として挙げられる。

【0079】

前記炭化水素系ポリマーであってイオン交換基を備えた高分子電解質として、具体的には、ポリサルホンスルホン酸系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸系ポリ

10

20

30

40

50

マー、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸系ポリマー、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸系ポリマー、架橋ポリスチレンスルホン酸系ポリマー、ポリエーテルサルホンスルホン酸系ポリマー等が好適な一例として挙げられる。

【0080】

高分子電解質は、高いイオン交換能を有し、化学的耐久性・力学的耐久性、などに優れることから、前記フッ素系ポリマーであってイオン交換基を備えた高分子電解質を用いるのが好ましく、なかでも、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）などのフッ素系電解質が好ましく挙げられる。

【0081】

電極触媒層に含まれる高分子電解質の含有量は、電解質抵抗値を所望の値とする観点からは、電極触媒層を構成する成分の全質量に対して、好ましくは0.15～0.45質量%、より好ましくは0.25～0.40質量%とするのがよい。前記高分子電解質の含有量が、0.15質量%以上であれば触媒層中に高分子電解質を均一に保持することができ、0.45質量%以下であれば反応ガスの十分な拡散性が得られる。なお、「電極触媒層を構成する成分の全質量」とは、好ましくは、電極触媒の質量と高分子電解質の質量との総和である。

【0082】

前記電極触媒層の厚さは、外部から供給されるガスの拡散性および膜電極接合体の発電性能を考慮すると、好ましくは1～25μm、より好ましくは2～20μm、特に好ましくは5～10μmとするのがよい。前記電極触媒層の厚さが、1μm以上であれば面方向および厚さ方向ともに均一な厚さを有する電極触媒層を容易に形成することができ、25μm以下であれば電極触媒層内に水分が停留することにより生じるフラディング現象を抑制することができる。

【0083】

なお

、前記電極触媒層の厚さは、透過型電子顕微鏡の観察結果により測定した値とする。

【0084】

本発明の膜電極接合体に用いられる電解質膜としては、プロトン伝導性を有する高分子電解質からなる膜が挙げられる。前記高分子電解質としては、電極触媒層において上述したのと同様のものが用いられる。

【0085】

前記電解質膜の厚みとしては、得られる膜電極接合体の特性を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは5～300μm、より好ましくは10～200μm、特に好ましくは15～100μmである。製膜時の強度や作動時の耐久性の観点から5μm以上であることが好ましく、作動時の出力特性の観点から300μm以下であることが好ましい。

【0086】

本発明の膜電極接合体に用いられる前記電解質膜は、高分子電解質溶液を親水性または疎水性の基板上で製膜することにより得られた膜を有するのが好ましい。このようにして作製された膜であれば、従来の電解質膜の作製方法において用いる基板として所定のものをいれればよいから、製造工程やコストの増加を招くことなく親水性基の濃度勾配を有する膜を作製することができる。

【0087】

前記高分子電解質溶液とは、高分子電解質を含む溶液のことであり、高分子電解質を通常は溶媒に溶解させることにより得られる。

【0088】

前記高分子電解質溶液に用いられる溶媒としては、前記高分子電解質を溶解することが可能であり、その後除去し得るものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロ

10

20

30

40

50

ロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。

【0089】

高分子電解質溶液を所定の基板上で製膜するには、高分子電解質溶液を親水性または疎水性の基板状に塗布および乾燥させる方法が用いられる。

【0090】

前記親水性または疎水性を有する基板上に高分子電解質溶液を塗布することで、親和作用により、厚さ方向に向かって親水性基を偏析させることができる。例えば、前記親水性を有する基板を用いた場合には、基板側に親水性基を偏析させることができる。また、前記疎水性を有する基板を用いた場合には、基板側に疎水性の高い物質を偏析して、前記基板とは反対側に向かって親水性基を偏析させることができる。

【0091】

前記疎水性を有する基板とは、少なくとも高分子電解質溶液が塗布される面が疎水性を有する基板のことである。前記基板の高分子電解質溶液が塗布される面と水との接触角は、90度以上、特に110度以上とするのがよい。

【0092】

前記疎水性を有する基板として、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン、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)などのフッ素樹脂製の支持体、ウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ノルボルネン樹脂などの支持体などが挙げられる。また、前記基板は、ガラス板、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、ステンレス板、ステンレスベルト、シリコンウエハ等の従来一般的に用いられている基板表面に、前記フッ素樹脂がコーティングされたものの他、サンドペーパーなどで表面を粗くしたもののよう基板表面が物理的に処理されているものを用いてもよい。また、前記基板は、CVD法による有機シラン処理、液相吸着法、表面グラフト重合など基板表面が化学的に処理されているものを用いてもよい。

【0093】

前記親水性を有する基板とは、少なくとも高分子電解質溶液が塗布される面が親水性を有する基板のことである。前記基板の高分子電解質溶液が塗布される面と水との接触角は、90度以下、特に60度以下とするのがよい。

【0094】

前記親水性を有する基板としては、ガラス板、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、ステンレス板、ステンレスベルト、シリコンウエハ等の従来一般的に用いられている基板表面に酸化処理などで親水性官能基が導入されたものの他、CVD法による有機シラン処理、液相吸着法、表面グラフト重合など、化学的処理により少なくとも表面を親水性に改質されたものが用いられる。

【0095】

前記酸化処理としては、過マンガン酸カリウム、硝酸、塩素酸塩、過硫酸塩、過硼酸塩、過炭酸塩、過酸化水素、ピラニア溶液などを含む強酸化性水溶液による液相法；酸素ガス、水蒸気などによる気相法；プラズマ照射；水素と酸素を反応させて発生した水蒸気を利用するパイロジェニック法(水素燃焼)；オゾン、窒素酸化物、空気などによる気相法など、公知の方法が用いられる。

【0096】

なお、前記ピラニア溶液とは、濃度31%の過酸化水素水：濃硫酸=3：7(体積比)の混合溶液を70～130℃に熱したものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

また、前記親水性官能基としては、カルボキシ基、フェノール基、ケトン基、カルボニル基、キノン基、シアノ基などが好ましく挙げられる。

【 0 0 9 8 】

また、前記親水性を有する基板としては、上記したもの他に、ガラス板、P E T（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、ステンレス板、ステンレスベルト、シリコンウエハ等の従来一般的に用いられている基板表面を親水性高分子材料で被覆したもの他、サンドペーパーなどで表面を粗くしたものなど、物理的处理により少なくとも表面を親水性に改質されたものが用いられる。

【 0 0 9 9 】

前記親水性高分子材料としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシドなどが好ましく挙げられる。特に材料に対する付着結合性の点から、含フッ素親水性高分子の使用が有利である。このような含フッ素親水性高分子は、フッ素含有エチレン性不飽和モノマーと、フッ素を含まない親水基含有ビニルモノマーを共重合化させることにより得ることができる。フッ素含有モノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、モノクロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

本発明において、前記疎水性または親水性を有する基板上に、高分子電解質溶液を塗布する方法としては、カーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

【 0 1 0 1 】

前記親水性または疎水性を有する基板上に高分子電解質溶液を塗布することで、厚さ方向に向かって親水性基が勾配を有する膜が得られる。かような方法により得られた膜は、図 3 および図 4 に示す膜電極接合体における電解質膜としてそのまま用いることができる。

【 0 1 0 2 】

また、図 1 および図 2 に示す膜電極接合体に用いられる電解質膜のように、中心部から両表面に向かって親水性基が勾配を有する電解質膜は、上記の方法により得られた膜を、親水性の高い表面同士または疎水性の高い表面同士を張り合わせるにより得られる。

【 0 1 0 3 】

このように、上記した方法により得られる膜は、そのまま電解質膜として用いることも可能であるが、親水性基の所望する濃度勾配が得られるように二枚以上を積層させて電解質膜として用いてもよい。

【 0 1 0 4 】

次に、発明の膜電極接合体に用いられる前記電極触媒層は、電極触媒層溶液を親水性または疎水性の基板上で製膜されてなるものが好ましく用いられる。このようにして作製された電極触媒層であれば、上述した電解質膜と同様に、従来の電極触媒層の作製方法において用いる基板として所定のものを用いればよいため、製造工程やコストの増加を招くことなく親水性基の濃度勾配を有する電極触媒層を作製することができる。

【 0 1 0 5 】

前記電極触媒層は、高分子電解質溶液に代わって電極触媒層溶液を用いる以外は、上述した電解質膜の作製方法と同様の方法が用いられる。

【 0 1 0 6 】

前記電極触媒層インクは、電極触媒、高分子電解質、および溶媒を少なくとも含有する。前記電極触媒及び前記高分子電解質については、上述した通りである。

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

前記溶媒としては、特に制限されないが、水、および／または、メタノール、エタノール、１－プロパノール（ＮＰＡ）、２－プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール系溶媒などが挙げられる。

【０１０８】

本発明の膜電極接合体は、電極触媒層の電解質膜と接する面とは反対側にガス拡散層をさらに有していてもよい。これにより、外部から供給されるガスなどをより均一に拡散させて電極触媒層へと供給することができる。

【０１０９】

前記ガス拡散層は、特に限定されず公知のものが同様にして使用でき、例えば、炭素製の織物、紙状抄紙体、不織布といった導電性及び多孔質性を有するシート状のガス拡散基

10

【０１１０】

前記ガス拡散基材の厚さは、得られるガス拡散層の特性を考慮して適宜決定すればよいが、３０～５００μｍ程度とすればよい。厚さが、３０μｍ未満であると十分な機械的強度などが得られない恐れがあり、５００μｍを超えるとガスや水などが拡散する距離が長くなり望ましくない。

【０１１１】

前記ガス拡散基材には、撥水性をより高めてフラッディング現象などを防ぐことを目的として、撥水剤を含んでいるのが好ましい。前記撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリヘキサフルオロプロピレン、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）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

20

【０１１２】

また、撥水性をより向上させるために、前記ガス拡散層は、前記ガス拡散基材上に撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層を有するものであってもよい。

【０１１３】

前記カーボン粒子としては、特に限定されず、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛などの従来一般的なものであればよい。前記カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、前記ガス拡散基材に用いられる上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられる。

30

【０１１４】

前記カーボン粒子層におけるカーボン粒子と、撥水剤との混合比は、カーボン粒子が多過ぎると期待するほど撥水性が得られない恐れがあり、撥水剤が多過ぎると十分な電子伝導性が得られない恐れがある。これらを考慮して、カーボン層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、質量比で、９０：１０～４０：６０程度とするのがよい。

【０１１５】

前記カーボン粒子層の厚さは、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは１０～２００μｍ、より好ましくは２０～１００μｍとするのがよい。

40

【０１１６】

上述した本発明の膜電極接合体は、膜電極接合体全体において水分管理が制御されていることにより、高い発電性能を有する燃料電池が得られる。特に、燃料電池の運転条件に合わせて膜電極接合体における水分管理を制御することにより、燃料電池の発電性能をさらに向上させることができる。

【０１１７】

前記燃料電池の種類としては、特に限定されず、上記した説明中では固体高分子型燃料電池を例に挙げて説明したが、この他にも、アルカリ型燃料電池、リン酸型燃料電池、に代表される酸型電解質の燃料電池、ダイレクトメタノール燃料電池、マイクロ燃料電池な

50

どが挙げられる。なかでも小型かつ高密度・高出力化が可能であるから、固体高分子型燃料電池が好ましく挙げられる。

【0118】

前記燃料電池の構成としては、特に限定されず、従来公知の技術を適宜利用すればよいが、一般的にはMEAをセパレータで挟持した構造を有する。

【0119】

前記セパレータとしては、緻密カーボングラファイト、炭素板等のカーボン製、ステンレス等の金属製、セラミックス、ガラス、シリコン等の無機材料製、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の有機材料製、ガラス繊維入りエポキシ樹脂などの有機・無機複合材料等、従来公知のものであれば制限なく用いることができる。セパレータの厚さや大きさ、ガス流路の形状などについては、特に限定されず、得られる燃料電池の出力特性などを考慮して適宜決定すればよい。前記セパレータは、カソード側セパレータおよびアノード側セパレータが一体化されたものを用いてもよい。

10

【0120】

さらに、燃料電池が所望する電圧等を得られるように、セパレータを介してMEAを複数積層して直列に繋いだスタックを形成してもよい。また、燃料電池積層に際しては、燃料電池運転温度を制御する為の冷却水流路などを適宜配置しても良い。燃料電池の形状などは、特に限定されず、所望する電圧などの電池特性が得られるように適宜決定すればよい。

【実施例】

20

【0121】

以下、本発明を実施例を用いてより具体的に説明する。なお、本発明は、下記実施例のみに限定されることはない。

【0122】

なお、水との接触角は下記方法を用いて測定した。

【0123】

基板、電解質膜、または電極触媒層上にスポイドで水滴を滴下し、接触角測定器（協和界面科学株式会社製 CAX-150）を用い、30秒後の接触角を測定することにより行った。

【0124】

30

（実施例1）

1．親水化処理基板（A）の作製

濃度31wt%の過酸化水素水と濃硫酸とを体積比で3：7で混合し、80℃に熱することによりピラニア溶液を調製した。このピラニア溶液にガラス基板を、12時間浸漬することにより、親水化処理基板（A）を得た。

【0125】

2．親水化処理基板（B）の作製

ピラニア溶液にガラス基板を、6時間浸漬させた以外は、親水化処理基板（A）の作製と同様にして、親水化処理基板（B）を得た。

【0126】

40

3．親水化処理基板（C）の作製

ピラニア溶液にガラス基板を、1時間浸漬させた以外は、親水化処理基板（A）の作製と同様にして、親水化処理基板（C）を得た。

【0127】

4．電解質膜の作製

高分子電解質溶液としてNafion溶液（（登録商標）DuPont社製 DE520、Nafion含量5wt%）を用い、前記Nafion溶液を上記で作製した親水化処理基板（B）に流延塗布し、大気雰囲気下、25℃、24時間かけて溶媒を除去した。前記親水化処理基板（B）上に得られた膜を、ピンセットで剥離することにより電解質膜（厚さ50μm、面積10cm×10cm）を作製した。電解質膜の親水化処理基板と

50

接していた親水面、および、親水化処理基板と接していた親水面とは反対の反対面の水との接触角を表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

5 . カソード側電極触媒層の作製

白金担持カーボン（田中貴金属工業株式会社製 TEC10E50E、白金含量 46 . 5 %）10 g、Nafion（登録商標）/ イソプロピルアルコール溶液（デュポン社製、Nafion 5 wt % 含有）4 . 5 g、純水 50 g、1 - プロパノール（和光純薬工業株式会社製 特級試薬）40 g、2 - プロパノール（和光純薬工業株式会社製 特級試薬）40 g を、25 で保持するように設定したウォーターバス中のガラス容器にて、ホモジナイザーを用いて 3 時間混合分散することで、電極触媒層インクを調製した。上記電極触媒層インクを親水化処理基板（C）上に流延塗布し、大気雰囲気下、25 で 24 時間かけて溶媒を除去した。前記親水化処理基板（C）上に得られた膜を、ピンセットで剥離することにより、カソード側電極触媒層（厚さ 20 μm 、面積 5 cm $\times$ 5 cm）を作製した。カソード側電極触媒層の親水化処理基板と接していた親水面、および、親水化処理基板と接していた親水面とは反対の反対面の水との接触角を表 1 に示す。

10

【 0 1 2 9 】

6 . アノード側電極触媒層の作製

親水化処理基板（C）に代わって親水化処理基板（A）を用いた以外は、上述したカソード側電極触媒層の作製と同様にして、アノード側電極触媒層を作製した。アノード側電極触媒層表面の親水化処理基板と接していた親水面、および、親水化処理基板と接していた親水面とは反対の反対面の水との接触角を表 1 に示す。

20

【 0 1 3 0 】

7 . 膜電極接合体の組立て

上記で作製した電解質膜、カソード側電極触媒層、およびアノード側電極触媒層を、用いて膜電極接合体を組立てた。このとき、カソード側電極触媒層の親水化処理基板と接していた親水面と、電解質膜の親水化処理基板と接していた親水面とは反対の反対面と、を張り合わせ、アノード側電極触媒層の親水化処理基板と接していた親水面とは反対の反対面と、電解質膜の親水化処理基板と接していた親水面と、を張り合わせた。

【 0 1 3 1 】

【表 1】

30

		接触角 [度]
アノード側電極触媒層	親水面	63 . 2
	反対面	96 . 7
電解質膜	親水面	96 . 4
	反対面	100 . 2
カソード側電極触媒層	親水面	101 . 9
	反対面	130 . 2

【 0 1 3 2 】

（比較例）

親水化処理基板（B）に代わって、上記の実施例 1 で用いた親水化処理前のガラス基板を用いた以外は、上記の実施例 1 の「4 . 電解質膜の作製」の欄に記載の手法により、電解質膜を作製した。

40

【 0 1 3 3 】

電解質膜のガラス基板と接していた面、および、ガラス基板と接していた面とは反対の反対面の水との接触角を測定したところ、それぞれ 101 . 6 [度] および 97 . 2 [度] であった。

【 0 1 3 4 】

親水化処理基板（C）に代わって、上記の実施例 1 で用いた親水化処理前のガラス基板を用いた以外は、上記の実施例 1 の「5 . カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手

50

法により、カソード側電極触媒層およびアノード側電極触媒層をそれぞれ作製した。各電極触媒層のガラス基板と接していた面、および、ガラス基板と接していた面とは反対の反対面の水との接触角を測定したところ、それぞれ 96.8 [度] および 95.8 [度] であった。

【0135】

電解質膜の表面と、各電極触媒層の接触角の小さい面とが向き合うように、カソード側電極触媒層、電解質膜およびアノード側電極触媒層をこの順に積層した。次いで、得られた積層体を積層方向にホットプレスした。なお、ホットプレス条件は、 130 、 2.5 MPa、 600 秒間であった。最後に、積層体の両面にガス拡散層（カーボンペーパー、厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ ）を配置して、本比較例の膜電極接合体を完成させた。

10

【0136】

（実施例2）

以下の手法により、図1に示す形態の膜電極接合体を作製した。

【0137】

まず、上記の実施例1の「4．電解質膜の作製」の欄に記載の手法により、2枚の電解質膜を作製した。次いで、作製した2枚の電解質膜を、基板と接している面とは反対の疎水面同士を張り合わせることによって、電解質膜100を作製した。

【0138】

親水化処理基板（C）に代わって、上記の実施例1で得られた親水化処理基板（B）を用いた以外は、上記の実施例1の「5．カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手法により、カソード側電極触媒層110およびアノード側電極触媒層110をそれぞれ作製した。

20

【0139】

電解質膜100の表面（親水面）と、各電極触媒層110の親水面とが向き合うように、カソード側電極触媒層110、電解質膜100およびアノード側電極触媒層110をこの順に積層した。次いで、得られた積層体を積層方向にホットプレスした。なお、ホットプレス条件は、 130 、 2.5 MPa、 600 秒間であった。最後に、積層体の両面にガス拡散層（カーボンペーパー、厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ ）を配置して、図1に示す形態の膜電極接合体を完成させた。

【0140】

30

実施例2および比較例で得られた膜電極接合体を用いて、ドライ条件下でのアノード側電極触媒層におけるドライアウトの抑制効果を評価する目的で、発電試験を行った。この際の発電条件は、セル温度： 80 、供給ガス：アノード側＝純水素；カソード側＝空気、ガス供給圧力： 50 kPa 、供給ガス湿度：アノード側＝ $30\text{ \% RH}$ ；カソード側＝ $30\text{ \% RH}$ であった。この発電試験の結果を図5に示す。

【0141】

（実施例3）

以下の手法により、図2に示す形態の膜電極接合体を作製した。

【0142】

まず、上記の実施例1の「4．電解質膜の作製」の欄に記載の手法により、2枚の電解質膜を作製した。次いで、作製した2枚の電解質膜を、親水化処理基板と接していた親水面同士を張り合わせることによって、電解質膜200を作製した。

40

【0143】

上記の実施例2と同様の手法により、カソード側電極触媒層210およびアノード側電極触媒層210をそれぞれ作製した。

【0144】

電解質膜200の表面（疎水面）と、各電極触媒層210の疎水面とが向き合うように、カソード側電極触媒層210、電解質膜200およびアノード側電極触媒層210をこの順に積層した。次いで、得られた積層体を積層方向にホットプレスした。なお、ホットプレス条件は、 130 、 2.5 MPa、 600 秒間であった。最後に、積層体の両面に

50

ガス拡散層（カーボンペーパー、厚さ：300 μm）を配置して、図2に示す形態の膜電極接合体を完成させた。

【0145】

実施例3および比較例で得られた膜電極接合体を用いて、湿潤条件下における耐フラッディング性能を評価する目的で、発電試験を行った。この際の実験条件は、セル温度：70、供給ガス：アノード側＝純水素；カソード側＝空気、ガス供給圧力：100 kPa、供給ガス湿度：アノード側＝100 % RH；カソード側＝100 % RHであった。この発電試験の結果を図6に示す。

【0146】

（実施例4）

以下の手法により、図3に示す形態の膜電極接合体を作製した。

【0147】

まず、上記の実施例1の「4．電解質膜の作製」の欄に記載の手法により、電解質膜300を作製した。

【0148】

上記の実施例1の「5．カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手法により、カソード側電極触媒層310を作製した。

【0149】

また、親水化処理基板（C）に代わって、上記の実施例1で得られた親水化処理基板（A）を用いた以外は、上記の実施例1の「5．カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手法により、アノード側電極触媒層320を作製した。

【0150】

電解質膜300の疎水面とカソード側電極触媒層310の親水面とが向き合い、かつ、電解質膜300の親水面とアノード側電極触媒層320の疎水面とが向き合うように、カソード側電極触媒層310、電解質膜300およびアノード側電極触媒層320をこの順に積層した。次いで、得られた積層体を積層方向にホットプレスした。なお、ホットプレス条件は、130、2.5 MPa、600秒間であった。最後に、積層体の両面にガス拡散層（カーボンペーパー、厚さ：300 μm）を配置して、図3に示す形態の膜電極接合体を完成させた。

【0151】

実施例4および比較例で得られた膜電極接合体を用いて、ドライ条件下でのアノード側電極触媒層におけるドライアウトの抑制効果を評価する目的で、発電試験を行った。この際の実験条件は、セル温度：80、供給ガス：アノード側＝純水素；カソード側＝空気、ガス供給圧力：50 kPa、供給ガス湿度：アノード側＝30 % RH；カソード側＝30 % RHであった。この発電試験の結果を図7に示す。

【0152】

（実施例5）

以下の手法により、図4に示す形態の膜電極接合体を作製した。

【0153】

まず、上記の実施例1の「4．電解質膜の作製」の欄に記載の手法により、電解質膜400を作製した。

【0154】

上記の実施例1の「5．カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手法により、カソード側電極触媒層410を作製した。

【0155】

また、親水化処理基板（C）に代わって、上記の実施例1で得られた親水化処理基板（A）を用いた以外は、上記の実施例1の「5．カソード側電極触媒層の作製」の欄に記載の手法により、アノード側電極触媒層420を作製した。

【0156】

電解質膜400の疎水面とカソード側電極触媒層410の親水面とが向き合い、かつ、

10

20

30

40

50

電解質膜 400 の親水面とアノード側電極触媒層 420 の親水面とが向き合うように、カソード側電極触媒層 410、電解質膜 400 およびアノード側電極触媒層 420 をこの順に積層した。次いで、得られた積層体を積層方向にホットプレスした。なお、ホットプレス条件は、130、2.5 MPa、600 秒間であった。最後に、積層体の両面にガス拡散層（カーボンペーパー、厚さ：300 μm ）を配置して、図 4 に示す形態の膜電極接合体を完成させた。

【0157】

実施例 5 および比較例で得られた膜電極接合体を用いて、ドライ条件下でのアノード側電極触媒層におけるドライアウトの抑制効果を評価する目的で、発電試験を行った。この際の発電条件は、セル温度：80、供給ガス：アノード側 = 純水素；カソード側 = 空気、ガス供給圧力：50 kPa、供給ガス湿度：アノード側 = 30% RH；カソード側 = 30% RH であった。この発電試験の結果を図 8 に示す。

10

【0158】

（結果）

図 5 ~ 図 8 に示すように、実施例 2 ~ 5 で得られた本発明の膜電極接合体はいずれも、比較例の膜電極接合体と比較して、優れた発電性能を示した。これは、以下のメカニズムによるものと推測される。ただし、以下のメカニズムによって本発明の技術的範囲が制限されることはない。

【0159】

実施例 2 の膜電極接合体では、図 1 に示すような親水性基の濃度勾配によって、カソード側電極触媒層において生成した水がガス拡散層側へと拡散しにくい。その結果、アノード側への生成水の逆拡散が促進され、アノード側電極触媒層におけるドライアウトが抑制されているものと推測される。

20

【0160】

また、実施例 4 の膜電極接合体では、図 3 に示すような親水性基の濃度勾配によって、カソードにおいて生成した水がアノード側へと拡散しやすい。その結果、実施例 2 と比較して、カソード側からアノード側への生成水の逆拡散がより一層促進され、アノード側電極触媒層におけるドライアウトが抑制されているものと推測される。

【0161】

さらに、実施例 5 の膜電極接合体では、図 4 に示すような親水性基の濃度勾配によって、カソードにおいて生成した水がアノード側へと拡散しやすく、かつ、アノード側電極触媒層において生成した水がガス拡散層側へと拡散しにくい。その結果、実施例 2 および 4 で得られる作用効果が複合的に得られ、アノード側電極触媒層におけるドライアウトがより一層抑制され、湿潤状態が良好に確保されているものと推測される。

30

【0162】

なお、実施例 3 の膜電極接合体では、電解質膜と触媒層との界面から生成水が電解質膜側とガス拡散層側との両方に拡散しやすくなっているため、フラッディングによる性能低下が抑制されたものと考えられる。以上の結果から、本発明によれば、用いられる燃料電池の運転条件に合わせて、厚み方向全体の水分管理がされた膜電極接合体を提供することが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0163】

【図 1】本発明の膜電極接合体における親水性基の濃度勾配を示す模式図である。

【図 2】本発明の膜電極接合体における親水性基の濃度勾配を示す模式図である。

【図 3】本発明の膜電極接合体における親水性基の濃度勾配を示す模式図である。

【図 4】本発明の膜電極接合体における親水性基の濃度勾配を示す模式図である。

【図 5】実施例 2 および比較例の膜電極接合体を用いて行った発電実験の結果を示す図である。

【図 6】実施例 3 および比較例の膜電極接合体を用いて行った発電実験の結果を示す図である。

50

【図 7】実施例 4 および比較例の膜電極接合体を用いて行った発電実験の結果を示す図である。

【図 8】実施例 5 および比較例の膜電極接合体を用いて行った発電実験の結果を示す図である。

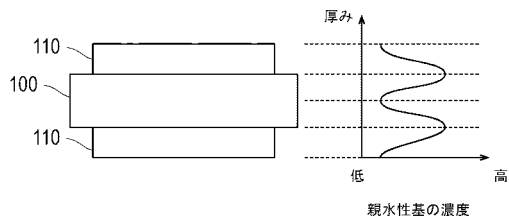
【符号の説明】

【 0 1 6 4 】

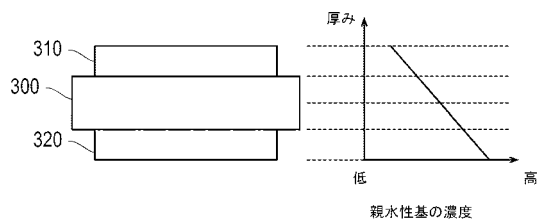
1 0 0、2 0 0、3 0 0、4 0 0 ... 電解質膜、

1 1 0、2 1 0、3 1 0、3 2 0、4 1 0、4 2 0 ... 電極触媒層。

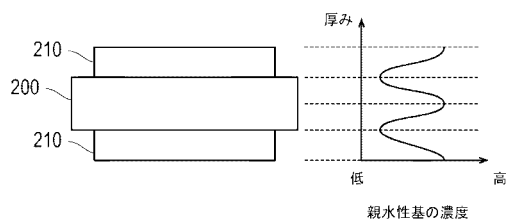
【図 1】



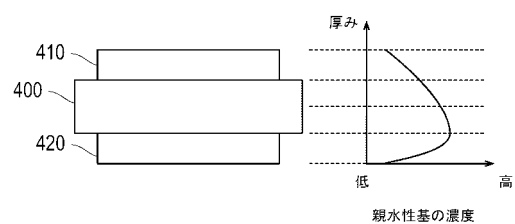
【図 3】



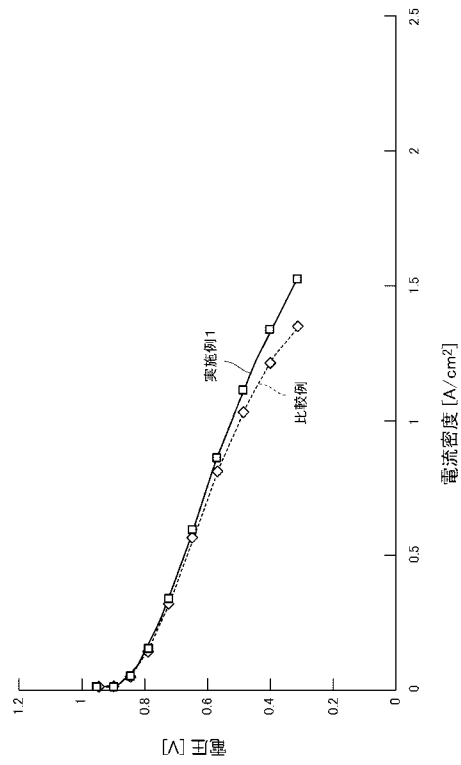
【図 2】



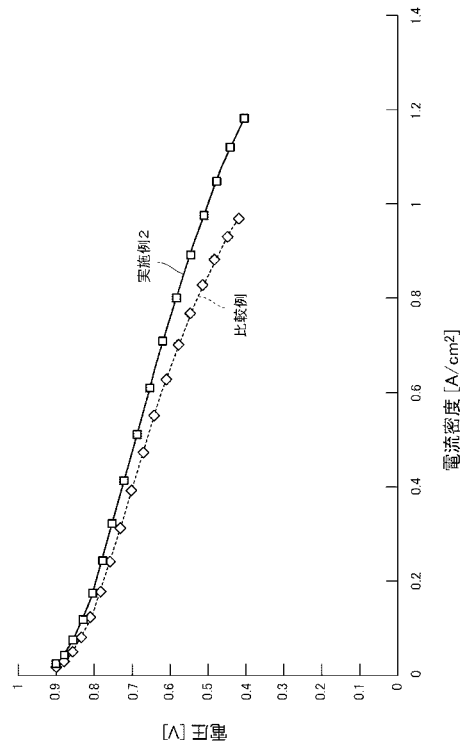
【図 4】



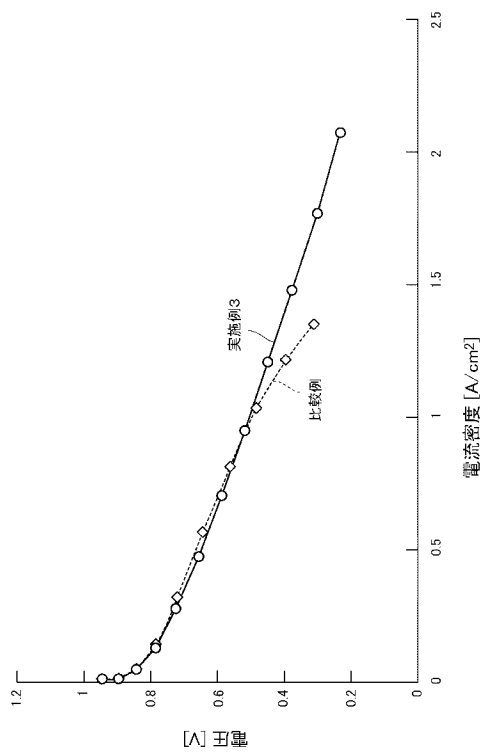
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

