

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5591990号  
(P5591990)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/02 Y
	HO 1 M 8/10

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-192196 (P2013-192196)	(73) 特許権者	510225292
(22) 出願日	平成25年9月17日(2013.9.17)		コミサリア ア レネルジー アトミック
(62) 分割の表示	特願2006-518256 (P2006-518256) の分割		エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
原出願日	平成16年6月21日(2004.6.21)		COMMISSARIAT A L' EN
(65) 公開番号	特開2014-29864 (P2014-29864A)		ERGIE ATOMIQUE ET A
(43) 公開日	平成26年2月13日(2014.2.13)		UX ENERGIES ALTERNA
審査請求日	平成25年10月7日(2013.10.7)		TIVES
(31) 優先権主張番号	03/07967		フランス, パリ エフー75015, リュ
(32) 優先日	平成15年7月1日(2003.7.1)		ールブラン 25, パティマン ル ポ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ナン デ
			Batiment Le Ponant
			D, 25 rue Leblanc, F-
			75015 Paris, FRANCE
		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極-膜-電極の積層体中に集積された集電体を備える燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

前面と背面とを有する電解質膜を提供する工程と、  
 前記電解質膜の前面上に第1の金属層を堆積する工程と、  
 第1の空隙を含む第1のマスクを前記第1の金属層上に形成する工程と、  
前記第1の金属層上の前記第1の空隙内に第1の隆起層が形成されるように第1の電気めっき  
を実行する工程と、  
 前記第1のマスクを除去する工程と、  
 第1の横断通路が形成されるように前記前面に至るまで前記第1の金属層をエッチング  
 除去し、前記第1の隆起層と前記第1の金属層とで第1の集電体を形成する工程と、  
 前記第1の集電体上に第1の触媒要素を堆積する工程と、  
 を備え、  
 前記第1の電気めっきは、前記第1の空隙の補完部に対応し、  
 前記第1の触媒要素は、前記電解質膜と直接接するように前記第1の集電体の前記第1  
 の横断通路を満たして前記第1の隆起層を覆い、  
 前記第1の触媒要素は、第1の電極をなし、  
前記電解質膜の背面上に第2の電極を形成する工程をさらに備える、  
 燃料電池の製造方法。

【請求項2】

前記第2の電極を形成する工程は、

前記電解質膜の背面上に第2の金属層を堆積する工程と、  
 第2の空隙を含む第2のマスクを前記第2の金属層上に形成する工程と、  
前記第2の金属層上の前記第2の空隙内に第2の隆起層が形成されるように第2の電気めっきを実行する工程と、  
 前記第2のマスクを除去する工程と、  
 第2の横断通路が形成されるように前記背面に至るまで前記第2の金属層をエッチング除去し、前記第2の隆起層と前記第2の金属層とで第2の集電体を形成する工程と、  
 前記第2の集電体上に第2の触媒要素を堆積する工程と、  
 を含み、  
 前記第2の電気めっきは、前記第2の空隙の補完部に対応し、  
 前記第2の触媒要素は、前記電解質膜と直接接するように前記第2の集電体の前記第2の横断通路を満たして前記第2の隆起層を覆い、  
 前記第2の触媒要素は、第2の電極をなす、  
ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池の製造方法。

10

## 【請求項3】

前記第1集電体と前記第2集電体が、共に格子の形で構築されることを特徴とする、請求項1または2に記載の燃料電池の製造方法。

## 【請求項4】

前記第1集電体と前記第2集電体が、共に櫛の形で構築されることを特徴とする、請求項1または2に記載の燃料電池の製造方法。

20

## 【請求項5】

前記第1集電体および前記第2集電体の金属が、貴金属から選択されることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、第1電極と、前面と背面を有する電解質膜と、第2電極とを含む積層体を備え、かつ積層体中に集積され、第1電極と第2電極とにそれぞれ対応する第1集電体と第2集電体とを備える燃料電池であって、各集電体が、金属堆積を含み、流体を通すための複数の横断通路を備える燃料電池に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

プロトン交換膜(例えばPEMFCすなわちProton Exchange Membrane Fuel Cell)、またはOH<sup>-</sup>陰イオン交換膜燃料電池型の燃料電池は、一般に直列で配置される多数の基本セルを備え、電解質膜によって分離されている陽極と陰極とを有する積層体を含む各基本セルを備える。積層体は、2つの集電プレート間に配置され、一般にEME(電極-膜-電極)型積層体と呼ばれる。一組の基本セルが、プレス・フィルタ型の組立体を形成する。

## 【0003】

図1に示したように、基本セル1は、陽極2と陰極3と、2つの電極の間に配置されている電解質膜4を備える。PEMFCの場合、陽極2は、反応剤が水素である反応の場所(seat)であり、陽極2の所で形成されたプロトンH<sup>+</sup>と酸素の間の反応が陰極3で生じ、水を形成する。電解質膜4は、プロトンH<sup>+</sup>を、陽極2から陰極3へ通過させるように設計される。

40

## 【0004】

陽極2と陰極3にはそれぞれ、一方では、水素源用に純粋な水素、または改質されている、もしくは改質されていない炭化水素でよく、他方では、酸素源用に純粋な酸素または空気でのよい反応源に接続された循環流路5aと5bを介して水素と酸素が供給される。循環流路5aと5bは、それぞれ陽極と陰極の外表面によって区切られ、かつ電流を集電するように設計されているプレート6aと、6bの内壁によって区切られている。プレート6

50

aと、6 bは一般にE M E積層体を固定する燃料電池セパレータである。

【0005】

各電極は、拡散層2 aと3 aならびに触媒層2 bと3 bによって形成される。したがって、各拡散層2 aまたは3 aは、対応する電極の循環流路5 aまたは5 bと触媒層2 bまたは3 bとの間で、流体、すなわち酸素と水素と水とを、通過させることができる。電気化学反応が、陽極と陰極の触媒層のレベルの所で生じる。

【0006】

集電プレート6 aと6 bを使用することは、燃料電池の満足のいく動作にとって不可欠である。しかし、集電プレートは、セルの使用可能な質量エネルギー密度と体積エネルギー密度を著しく損なう恐れがある。さらに、そのような組立体は、嵩張り、かつ容易にその体積を小さくできない。しかし、携帯装置にエネルギーを供給するように意図された特定の用途では、同時にその性能を維持しながら、燃料電池は小サイズでなければならない。

10

【0007】

したがって、欧州特許出願公開第1282185号は、基板の少なくとも1つの構成要素が、除去されるように設計され、第1集電体と、第1電極、電解質膜、第2電極を有する積層体と、第2集電体とを順に堆積するための支持体として働く基板から、円筒形の外形の燃料電池を提供することを企図している。第1電極と第2電極は各々、拡散層と触媒体を備え、第1集電体と第2集電体は、金属繊維のメッシュの形でよい。しかし、その燃料電池生産は、実施するにはあまり実用的でない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、従来技術の欠点を是正し、特に、高いエネルギー密度を有し、一方同時に、流体を有する少なくとも1つの電極 - 膜 - 電極積層体構成要素を容易に供給することを可能する燃料電池を提供することである。より具体的には、本発明の他の目的は、特にマイクロテクノロジー製作技術を用いて、小型化できる小サイズの燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、この目的は、第1集電体と第2集電体とが、前記電解質膜と、対応する前記電極との間で、前記電解質膜の前記前面と前記背面とにそれぞれ接して配置されているという事実によって達成される。

30

【0010】

本発明の第1の発展形態によれば、第1集電体と第2集電体は、共に格子の形で構築される。

【0011】

本発明の第2の発展形態によれば、第1集電体と第2集電体は、共に櫛の形で構築される。

【0012】

本発明の第3の発展形態によれば、第1集電体と第2集電体は多孔性であり、横断通路が集電体の孔によって形成される。

40

【0013】

好ましい実施形態によれば、第1集電体と第2集電体は各々、多孔領域と非多孔領域を交互に含み、横断通路が多孔領域の孔によって形成される。

【0014】

その他の利点と特徴は、単に非制限的な例としてのみ与えられ、かつ添付の図面で提示された本発明の特定の実施形態の以下の説明から、さらに明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

50

欧州特許出願公開第1282185号(2003)の教示は、非円筒形の外形を備える燃料電池、例えば、EME積層体として知られ、平面層によって形成される電極-膜-電極積層体を備える燃料電池に適用することができる。

【0016】

したがって、図2に示した燃料電池は、平面層によって形成されたEME積層体を備えることができる。したがって、その積層体は、それぞれ拡散層2aと3aによって覆われた、それぞれ第1触媒層2bと第2触媒層3bが配置されている、前面4aと、背面4bを有する電解質膜4を含む。第1触媒層2bと第1拡散層2aが陽極2を形成し、第2触媒層3bと第2拡散層3aが陰極3を形成する。

【0017】

第1集電体7と第2集電体8は、EME積層体中で集積されている。つまり、EME積層体と第1集電体7および第2集電体8とが単一の集積された組立体を形成する。図2では、第1集電体7と第2集電体8が、それぞれ陽極2と陰極3の第1拡散層2aと第2拡散層3aの外面に接して配置されている。それらの各層は、流体を拡散層に通すことを可能にするように設計されている複数の横断通路7aと8aを含む金属堆積によって形成される。したがって、水素は陽極集電体7の横断通路7aを通過して、陽極2の拡散層2aに達することができ、酸素は陰極集電体8の横断通路8aを通過して、陰極3の拡散層3aに達する。同じように燃料電池の動作中に生成される水も同じ横断通路7aと8aを通して除去される。

【0018】

この種の集積構成は、例えばファンを使用するなどのどんな外部エネルギーの供給も無しに、反応性流体の、または形成された流体の拡散を高めて、触媒層のレベルの所で生じる電気化学反応の間に発生する電子を収集することを可能にする。横断通路の数と分布のために、流体は拡散層の表面全体にわたって進入することができ、したがって触媒層の広い表面にわたって反応する。これは、特に電気化学反応の効率の改善を可能にする。

【0019】

さらに、積層体上に集電体を集積することで、水素還元反応が生じて形成された電子を、対応する電極の集電体と触媒層の間の非常に短い間隔を循環させるようにできる。電子が走破する間隔は、ほぼ数 $\mu\text{m}$ であるので、それが、プレス・フィルタ型装置によって後者が圧縮されない場合に、電極を構成する材料の電気伝導度のレベルに基づく抵抗損を防止する。その電極の電気伝導度は、ほぼ $1\text{ S/cm} \sim 10\text{ S/cm}$ の範囲である。

【0020】

しかし、そのような集電体の集積は、電極の損傷を引き起こし、その結果、燃料電池の性能を低下させる恐れがある。したがって、本発明によれば、金属堆積を含み横断通路を備える第1集電体と第2集電体が、電解質膜と対応する電極の間の電解質膜のそれぞれ前面と背面に接して配置されているという事実によって、この弱点は克服される。集電体が、好ましくは貴金属から選択された金属によって形成され、それらの金属は、より具体的には、酸燃料電池の場合には金または白金であり、アルカリ燃料電池の場合にはニッケルである。さらに、電極の触媒要素は、集電体中に形成された横断通路を通して積層体の電解質膜と直接接触した状態に維持されている。

【0021】

燃料電池の特定の製造方法によれば、図3～図10に示したように、電解質膜4を、Nafion(登録商標)型のパーフルオロスルホン酸ポリマー層の形で基板8に接して堆積する(図3)。次いで、好ましくは、金、金クロム合金または金チタン合金製の金属層9を、蒸着によって電解質膜4の前面4aに接して堆積する(図4)。

【0022】

次いで、金属層上に架橋可能な材料で作成されたマスク10を形成するためにフォトリソグラフィ段階を実施する(図5)。マスク10は、空隙10aを含み(図6)、例えば、金または銅でめっき部が作製される。したがって、めっき部は、空隙10aの補完部に対応する隆起部11を備える。いったん架橋可能な材料を除去した後に(図7)、金属層

10

20

30

40

50

9をエッチングして(図8)、その結果、プロトンが陽極から電解質膜4へ、あるいは電解質膜4から陰極へ通過できるように設計された横断通路12を備える。

【0023】

したがって、めっき部の隆起部11は、金属層9の横断通路12の縁部に接して、それぞれ重ねられていて、その組立体が、第1集電体13を形成する。次いで、第1電極を形成する触媒要素14を電解質膜4と第1集電体13によって形成された組立体の表面に接して薄膜の形で堆積する。次いで、横断通路を通して電解質膜4に直接接触するように第1集電体13の横断通路12を満たす。さらに隆起部11を覆う。こうして組立体の燃料電池の半分が形成される。

【0024】

次いで、電解質膜の背面を解放するために基板8を取り除くことによって、燃料電池の残りの部分を形成する。次いで、電解質膜4と第1集電体13と第1電極14によって形成された組立体を、保護層によって覆った場合はその後で、裏返す。次いで、図10に示したように、第1集電体13および第1電極14と同一の方法で、第2集電体15と第2電極16を電解質膜4の背面4bに接して形成する。次いで、第2電極16の触媒要素が電解質膜4の背面4bに直接接触した状態にするように第2集電体15に形成された横断通路を満たし、かつ第2集電体15を覆う。

【0025】

E M E積層体中に集電体を集積することにより、特に、マイクロテクノロジー分野で既知の堆積技術を使用することが可能になり、したがって、小型の燃料電池を製造することが可能になり、かつより迅速に製造することが可能になる。さらに横断通路を備え、電解質膜の前面と背面に接して配置された集電体を備える燃料電池は、プレス・フィルタ型のセルの特性と同等の固有の電気化学特性を与える。しかし、はるかに高い体積エネルギー密度または質量エネルギー密度を有し、かつはるかに嵩張らない。

【0026】

集電体に接して電極を製作したこともそのような燃料電池の製造方法を簡単なものにする。実際、集電体に接して電極を配置すると、この燃料電池の製造にとって有利である。というのは、電極の触媒要素は集電体より脆いので、脆い要素をより堅固な要素に接して堆積する方が、その逆の場合より容易であるからである。これは、触媒要素の厚さが、もはや集電体によって制限されない、より頑強な燃料電池を得ることも可能にしている。

【0027】

本発明は、特定の実施形態に限定されない。したがって、燃料電池は、集積された集電体を有する複数のE M E積層体を備えることができる。燃料電池は、どんな形状でもよく、例えば円筒形でもよい。集電体も、集電体内の電流の連続性を保証するような方法で配置した集電体の横断通路を有するどんな形状のものでもよい。したがって、図11と図12に示したように、集電体を格子の形(図11)、または櫛の形(図12)で構築することができる。例えば、櫛の形の集電体13の場合、横断通路12は、櫛の歯17の間に形成される。さらに、横断通路の数と分布が、高い反応表面を触媒要素と電解質膜の間に保持することを可能にする。

【0028】

集電体は、薄膜を得るための既知のどんな種類の方法によっても製造される。薄膜は、特に、物理気相成長(PVD)によっても、化学気相成長(CVD)によっても、リソグラフィによっても、または電気めっきによっても得られる。集電体は、均一な多孔体であるか、多孔領域と非多孔領域を交互に備えることもでき、どの場合も、孔が、集電体の横断通路の働きをする。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】従来技術による燃料電池の基本セルの概略断面図である。

【図2】燃料電池の特定の実施形態の概略断面図である。

【図3】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。

10

20

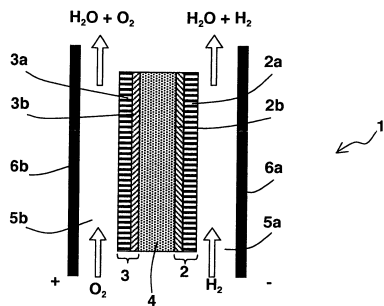
30

40

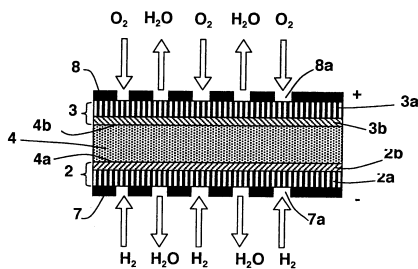
50

- 【図4】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図5】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図6】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図7】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図8】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図9】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図10】本発明に従って、燃料電池の製造の種々の段階を示す図である。
- 【図11】本発明による燃料電池の集電体の第1実施形態と第2実施形態の上面図である。
- 。 【図12】本発明による燃料電池の集電体の第1実施形態と第2実施形態の上面図である
- 。

【図1】



【図2】



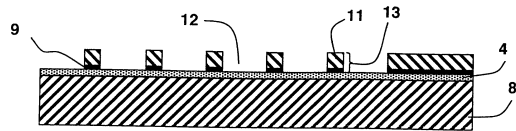
【図3】



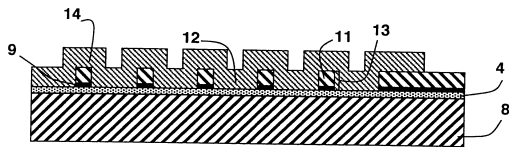
【図4】



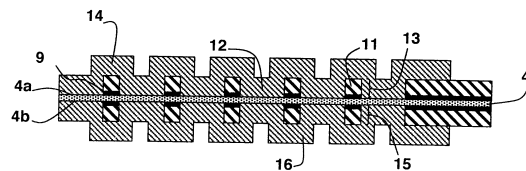
【図8】



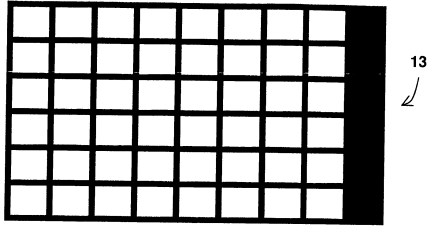
【図9】



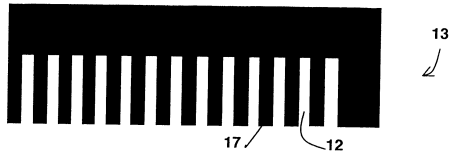
【図10】



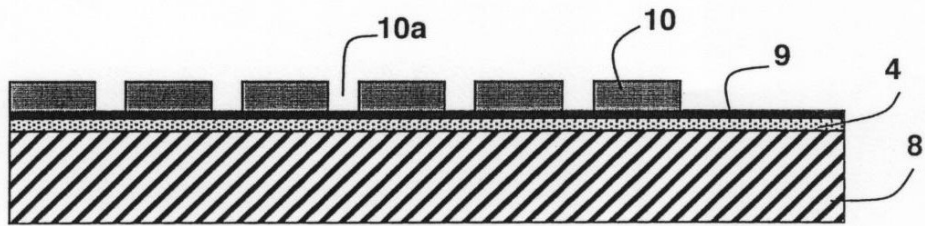
【図 1 1】



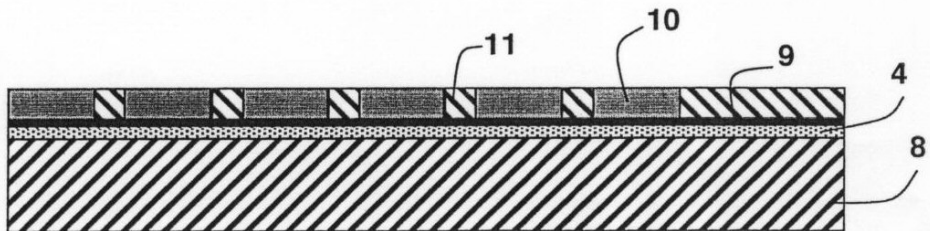
【図 1 2】



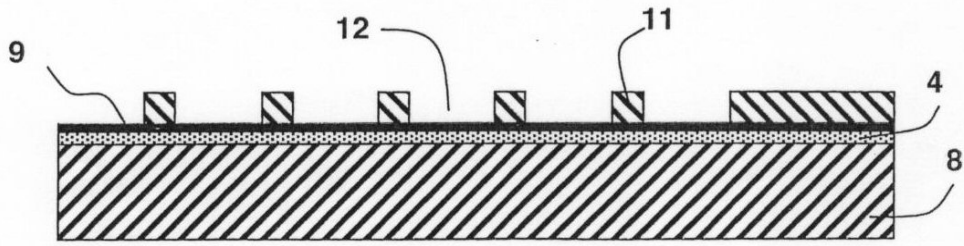
【図 5】



【図 6】



【図7】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100082991  
弁理士 佐藤 泰和
- (74)代理人 100103263  
弁理士 川崎 康
- (74)代理人 100107582  
弁理士 関根 毅
- (74)代理人 100108785  
弁理士 箱崎 幸雄
- (72)発明者 ジャン イブ、ローラン  
フランス国クレ、シデ、55、アレ、デュ、パルク、3
- (72)発明者 ディディエ、マルサク  
フランス国グルノーブル、リュ、ジャン、プレボス、12
- (72)発明者 クリスティヌ、ネヨゼ  
フランス国フォンテーヌ、プールパール、ジョリオ、キュリ、140、レ、カラベル
- (72)発明者 クリステル、ルー  
フランス国サン、カンタン、シュル、イゼール、ラ、テラス
- (72)発明者 フランシス、カルド  
スイス国ヌーシャテル、オレ、104

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平04-233163(JP,A)  
特開2004-152761(JP,A)  
特開2002-216803(JP,A)  
特開昭62-154571(JP,A)  
特開平03-064857(JP,A)  
特開2003-077479(JP,A)  
特開2001-332287(JP,A)  
特開2002-237308(JP,A)  
特開2000-182628(JP,A)  
特開2003-033668(JP,A)  
特表2002-544649(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02  
H01M 8/10