(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2005-285757
(P2005-285757A)
(43)公開日　平成17年10月13日(2005.10.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 8/02	H01M 8/02	E	5H026
H01M 8/10	H01M 8/02	P	
	H01M 8/02	R	
	H01M 8/10		

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 25 頁）

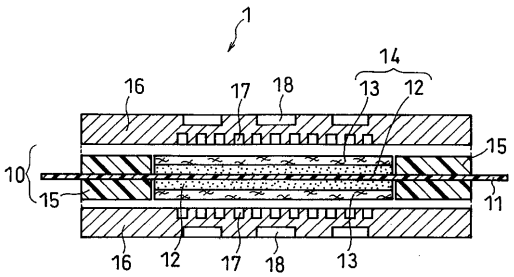
(21)出願番号　特願2005-58609(P2005-58609)
(22)出願日　平成17年3月3日(2005.3.3)
(31)優先権主張番号　特願2004-61257(P2004-61257)
(32)優先日　平成16年3月4日(2004.3.4)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100072431
弁理士　石井　和郎
(74)代理人　100117972
弁理士　河崎　眞一
(74)代理人　100129632
弁理士　仲　晃一
(72)発明者　堀　喜博
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　吉田　昭彦
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合電解質膜、触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】
【課題】寸法安定性および機械的強度に優れ、含水状態に影響されて寸法が変化することがなく、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損を生じたりすることのない高分子電解質膜を提供する。
【解決手段】樹脂で構成された多孔質補強層と、補強層の少なくとも一方の主面に積層され高分子電解質で構成された電解質層とを具備する複合電解質膜において、補強層における引っ張り弾性率が大きい方向と、電解質層において寸法変化率が大きい方向とを、略一致させる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
樹脂で構成されており、孔を有する補強層と、
前記補強層の少なくとも一方の主面に積層された、高分子電解質で構成された電解質層と、
を具備し、
前記補強層が、前記補強層の主面においてX_1軸およびY_1軸からなる直交座標系を仮定した場合に、前記X_1軸方向における引っ張り弾性率が前記Y_1軸方向における引っ張り弾性率よりも大きくなるような強度異方性を有し、
前記電解質層が、前記電解質層の主面においてX_2軸およびY_2軸からなる直交座標系を仮定した場合に、前記X_2軸方向における寸法変化率が前記Y_2軸方向における寸法変化率よりも大きくなるような寸法変化異方性を有し、
前記補強層の主面および前記電解質層の主面の法線方向に略平行な方向からみた場合に、前記X_1軸方向と前記X_2軸方向とが略一致するように、前記補強層と前記電解質層とが積層されていること、
を特徴とする複合電解質膜。
【請求項２】
前記補強層が前記孔として厚み方向に貫通する複数の開口部を有するフィルムで構成され、
前記複数の開口部が前記フィルムの主面において最密充填となるように配置されており、
前記開口部に前記高分子電解質が充填されていること、を特徴とする請求項１記載の複合電解質膜。
【請求項３】
前記フィルムが５０～９０％の開口率を有すること、を特徴とする請求項２記載の複合電解質膜。
【請求項４】
前記補強層が延伸加工された多孔質フィルムで構成され、
前記延伸加工の延伸方向が前記X_1軸方向と略一致し、
前記多孔質フィルムの孔に前記高分子電解質が充填されていること、を特徴とする請求項１記載の複合電解質膜。
【請求項５】
前記多孔質フィルムが５０～９０％の多孔度を有すること、を特徴とする請求項４記載の複合電解質膜。
【請求項６】
前記樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロエチレン－プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルフィド、ポリイミドおよびポリイミドアミドからなる群より選択される少なくとも１種であること、を特徴とする請求項１記載の複合電解質膜。
【請求項７】
請求項１～７のうちのいずれかに記載の複合電解質膜と、
前記複合電解質膜の少なくとも一方の主面に触媒層形成用インクを複数の帯状に塗布することによって形成され、前記帯状部分の幅方向と前記X_1軸方向とが略一致するように構成されている触媒層と、を具備すること、を特徴とする触媒層膜接合体。
【請求項８】
請求項７記載の触媒層膜接合体と、前記触媒層膜接合体を挟む一対のガス拡散層とを具備し、
前記ガス拡散層が、前記ガス拡散層の主面においてX_3軸およびY_3軸からなる直交座標

系を仮定した場合に、前記ガス拡散層の前記X_3軸方向における引っ張り強度が前記Y_3軸方向における引っ張り強度よりも大きくなるような強度異方性を有し、
前記X_1軸方向と前記X_3軸方向とが略直交するように、前記触媒層膜接合体が前記一対のガス拡散層で挟まれた構成を有すること、を特徴とする膜電極接合体。
【請求項９】
請求項８記載の膜電極接合体と、前記膜電極接合体を挟む一対のセパレータ板とを具備し、
前記セパレータ板が前記膜電極接合体に反応ガスを供給するためのガス流路を有し、
前記ガス流路の全部または大部分が直線状溝部で構成されており、
前記X_1軸方向と前記直線状溝部の方向とが略直交するように、前記膜電極接合体が前記一対のセパレータ板で挟まれた構成を有すること、を特徴とする高分子電解質型燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、燃料として水素、メタノール、エタノールまたはジメチルエーテルなどを用い、酸化剤として空気または酸素を用いる高分子電解質型燃料電池に関する。さらに具体的には、本発明は、特に上記高分子電解質型燃料電池に用いられる複合電解質膜、触媒層膜接合体および膜電極接合体に関する。
【背景技術】
【０００２】
陽イオン（水素イオン）伝導性を有する高分子電解質を用いた従来の高分子電解質型燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させる。
図１７は、従来の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池（セル）の基本構成の一例を示す概略断面図である。また、図１８は、図１７に示す単電池１１０に搭載される膜電極接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。図１７に示すように、膜電極接合体１０１においては、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜１１１の両面に、電極触媒（例えば白金系の金属触媒）を炭素粉末に担持させて得られる触媒体と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質とを含む触媒層１１２が形成される。
【０００３】
現在、高分子電解質膜１１１としては、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（例えば、米国Du Pont社製のNafion（商品名）など）が一般的に使用されている。
そして、触媒層１１２の外面には、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーなどを用いて、通気性および電子伝導性を併せ持つガス拡散層１１３が形成される。この触媒層１１２とガス拡散層１１３との組合せによりガス拡散電極（アノードまたはカソード）１１４が構成される。
【０００４】
従来の単電池１１０は、膜電極接合体１０１と、ガスケット１１５と、一対のセパレータ板１１６とで構成される。ガスケット１１５は、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、電極の周囲に高分子電解質膜１１１を挟んで配置される。このガスケット１１５は、電極および高分子電解質膜１１１と一体化してあらかじめ組み立てられ、これらすべてを組み合わせたものを膜電極接合体と呼ぶこともある。
【０００５】
膜電極接合体１０１の外側には、膜電極接合体１０１を機械的に固定するための一対のセパレータ板１１６が配置される。セパレータ板１１６の膜電極接合体１０１と接触する部分には、ガス拡散電極１１４に反応ガス（燃料ガスまたは酸化剤ガス）を供給し、電極反応生成物、未反応の反応ガスを含むガスを反応場から電極外部に運び去るためのガス流

路１１７が形成される。
ガス流路１１７はセパレータ板１１６と別に設けることもできるが、図１７に示すようにセパレータ板の表面に溝を設けてガス流路を形成する方式が一般的である。
【０００６】
このように、一対のセパレータ板１１６で膜電極接合体１０１を固定し、一方のセパレータ板１１６のガス流路１１７に燃料ガスを供給し、他方のセパレータ板１１６のガス流路１１７に酸化剤ガスを供給することで、数十から数百ｍＡ／ｃｍ^{2}の実用電流密度通電時において、一つの単電池１１０で０．７～０．８Ｖ程度の起電力を発生させることができる。
しかし、通常、高分子電解質型燃料電池を電源として使うときは、数ボルトから数百ボルトの電圧が必要とされるため、実際には、単電池１１０を必要とする個数だけ直列に連結して積層体（スタック）として使用する。
【０００７】
ガス流路１１７に反応ガスを供給するためには、反応ガスを供給する配管を、使用するセパレータ板１１６の枚数に対応する数に分岐し、それらの分岐先を直接セパレータ板１１６上のガス流路につなぎ込む部材であるマニホールドが必要となる。特に反応ガスを供給する外部の配管から直接セパレータ板につなぎ込むタイプのマニホールドを、外部マニホールドと呼ぶ。
一方、より簡単な構造を有する内部マニホールドと呼ばれるものもある。内部マニホールドは、ガス流路１１７を形成したセパレータ板１１６に設けられた貫通孔で構成され、ガス流路１１７の出入り口をこの孔に連通させて、この貫通孔から直接反応ガスをガス流路１１７に供給することができる。
【０００８】
上記のような高分子電解質型燃料電池における電極反応は、触媒層１１２に含まれる触媒表面で生じる。アノード側の触媒層１１２では、式（１）の反応が起こり、カソード側の触媒層１１２では、式（２）の反応が起こる。全体反応は式（３）で示される。

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ （１）

$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ （２）

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ （３）

【０００９】
この反応によって起電力が得られ、発電が可能になるが、この電極反応により、カソードの触媒層１１２では水が生成する。また、反応の際にはアノード側の触媒層１１２で生じたH^+は高分子電解質膜１１１内を移動してカソード側の触媒層１１２に至る。このとき、１個のH^+が５～２０個の水分子を同伴して移動する。
高分子電解質膜１１１は、十分な水で膨潤した状態において、初めて高い水素イオン伝導性を発揮する。しかし、高分子電解質膜１１１中を移動するH^+に、同伴して多量の水がカソードに移動するため、水を常に高分子電解質膜１１１に供給する必要がある。この水はガス流路１１７からガス拡散層１１３に水蒸気として供給され、カソードおよびアノードを通って高分子電解質膜１１１に供給される。また、カソード側の触媒層１１２で生成した水のうち、高分子電解質膜１１１が必要としない余剰水分は、ガス拡散層１１３を通って、ガス流路１１７から外部に排出される。
【００１０】
ここで、一般的に、高分子電解質膜１１１は、高分子電解質膜１１１の含水状態によって寸法が大きく変化するという性質を有している。このため、高分子電解質型燃料電池の製造工程におけるセルやスタックの作製時に、高分子電解質膜１１１の位置合わせに困難が生じたり、高分子電解質膜１１１にしわが生じたりしてしまうという問題がある。さらに、高分子電解質膜１１１は、一般的に機械的強度が不十分であるため、高分子電解質型燃料電池の製造中または運転中において、破損することがあるという問題がある。
【００１１】
このような問題を解決することを意図して、例えば特許文献１においては、ポリテトラ

フルオロエチレンで構成された多孔質フィルムに、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体を含浸させて得られる電解質膜を用いることが提案されている。また、特許文献２においてはフィブリル状などのパーフルオロカーボン重合体で補強された高分子電解質膜も提案されている。さらに特許文献３においては、３００００００ｎｍ^{2}以下の厚さ方向に垂直な貫通孔を有するフィルムで補強された高分子電解質膜も提案されている。

【特許文献１】特公平５－７５８３５号公報
【特許文献２】特開平６－２３１７７９号公報
【特許文献３】特開２００２－２０３５７６号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかしながら、上記特許文献１～３において提案されている技術を用いても、含水状態における高分子電解質膜の寸法の変化を十分に押さえることができず、また、当該高分子電解質膜の機械的強度も十分ではなかった。

すなわち、上述の特許文献１～３に記載の技術を用いても、含水状態によっては高分子電解質膜の寸法が変化し、セルやスタックの作製時に高分子電解質膜の位置がズレたり、高分子電解質膜にしわが生じたりしてしまい、さらには、高分子電解質膜が高分子電解質型燃料電池の製造中または運転中において破損することがあり、未だ改善の余地があった。

【００１３】

本発明は以上の問題を鑑みてなされたものであり、寸法安定性および機械的強度に優れ、含水状態に影響されて寸法が変化することを十分に防止可能であり、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレが起きたりしわが生じることを十分に防止可能であり、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損が生じることを十分に防止可能な高分子電解質型燃料電池用の高分子電解質膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、上述した高分子電解質膜を用いることにより、高分子電解質膜の位置ズレ、しわおよび破損に起因する劣化を十分に防止することができ、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

上記課題を解決すべく、本発明は、

樹脂で構成されており、孔を有する多孔質補強層と、補強層の少なくとも一方の主面に積層された、高分子電解質で構成された電解質層とを具備し、

補強層が、補強層の主面においてX_1軸およびY_1軸からなる直交座標系を仮定した場合に、X_1軸方向における引っ張り弾性率がY_1軸方向における引っ張り弾性率よりも大きくなるような強度異方性を有し、

電解質層が、電解質層の主面においてX_2軸およびY_2軸からなる直交座標系を仮定した場合に、X_2軸方向における寸法変化率がY_2軸方向における寸法変化率よりも大きくなるような寸法変化異方性を有し、

補強層の主面および電解質層の主面の法線方向に略平行な方向からみた場合に、X_1軸方向とX_2軸方向とが略一致するように、補強層と電解質層とが積層されていること、を特徴とする複合電解質膜を提供する。

【００１５】

ここで、「X_1軸方向とX_2軸方向とが略一致する」状態とは、X_1軸方向とX_2軸方向とが略平行となる状態を示し、かつ、本発明の作用効果を得られる範囲の「ずれ」を含んで一致している（平行となっている）状態を示す。このようなずれとしては本発明の複合電解質膜を製造する際の位置合せ時に生じる誤差などに起因するずれ等があげられる。

また、本発明における補強層の引っ張り弾性率は、JIS K 7127に規定の測定方法に準拠して測定される規定された２点のひずみに対応する応力から算出される引っ張り弾性率を

坪量（補強層の単位面積あたりの質量（ｇ／m^2））で割った数値である。
具体的には、JIS Ｋ 7127に規定の試験片タイプ２の形状（幅１０ｍｍ、全長１５０ｍｍの短冊状サンプル）に補強層を切り抜き、標線間距離５０ｍｍ、チャック間距離１００ｍｍとし、試験速度５０ｍｍ／分にて引っ張った際の変位と応力を測定する。測定は５つのサンプルについて行い、その平均値から引っ張り弾性率を算出する。

【００１６】

本発明における電解質層は、高分子電解質型燃料電池の運転時において温水を含んで含水状態になると、通常は縮んでその寸法が変化する。本発明において、電解質層の「寸法変化率」とは、当該電解質層を２５℃、相対湿度５０％の環境下において２４時間以上放置し、その後、電解質層を９０℃の温水に２時間浸漬したときの、温水への浸漬前後の寸法をそれぞれ測定することにより得られる値、即ち、｛（温水への浸漬前の寸法－温水への浸漬後の寸法）／浸漬前の寸法｝×１００（％）の値のことをいう。
上記のような補強層の強度異方性は、補強層に設けられる孔の配置パターン、形状および数、ならびに開口率（多孔度）などによって実現することが可能である。

【００１７】

本発明の複合電解質膜は、上記のような構成をとることにより、補強層の引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と電解質層の寸法変化の大きいX_2軸方向とが略一致するように補強層と電解質層とが積層されているため、X_2軸方向における電解質層の寸法変化がX_1軸方向における補強層の高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。
したがって、本発明の複合電解質膜は、寸法安定性および機械的強度に優れ、含水状態に影響されて寸法が変化することを十分に防止可能であるだけでなく、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレが起きたりしわが生じることを十分に防止可能であり、また、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損が生じることを十分に防止可能である。これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に提供することができる。

【００１８】

また、本発明は、上記複合電解質膜と、
複合電解質膜の少なくとも一方の主面に触媒層形成用インクを複数の帯状に塗布することによって形成され、帯状部分の幅方向とX_1軸方向とが略一致するように構成されている触媒層と、を具備すること、を特徴とする触媒層膜接合体に関する。

【００１９】

ここで、「帯状部分の幅方向と前記X_1軸方向とが略一致する」状態とは、帯状部分の幅方向とX_1軸方向とが略平行となる状態を示し、かつ、本発明の作用効果を得られる範囲の「ずれ」を含んで一致している（平行となっている）状態を示す。このようなずれとしては本発明の触媒層膜接合体を製造する際の位置合せ時に生じる誤差などに起因するずれ等があげられる。また、上記の「帯状部分の幅方向」については、後述の説明において図７を用いて詳細に説明する。
本発明の触媒層膜接合体は、先に述べた複合電解質膜を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損を生じない。
さらには、補強層の引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と、触媒層を構成する帯状部分が乾燥する際の寸法変化の大きい幅方向とが略一致するように、補強層と複合電解質膜とが積層されているため、帯状部分の幅方向における触媒層の寸法変化がX_1軸方向における補強層の高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。
これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

【００２０】

さらに、本発明は、上記触媒層膜接合体と、

触媒層膜接合体を挟む一対のガス拡散層とを具備し、
ガス拡散層が、ガス拡散層の主面においてX_3軸およびY_3軸からなる直交座標系を仮定した場合に、ガス拡散層のX_3軸方向における引っ張り強度がY_3軸方向における引っ張り強度よりも大きくなるような強度異方性を有し、
X_1軸方向とX_3軸方向とが略直交するように、触媒層膜接合体が前記一対のガス拡散層で挟まれた構成を有すること、を特徴とする膜電極接合体を提供する。
【００２１】
ここで、「X_1軸方向とX_3軸方向とが略直交する」状態とは、本発明の作用効果を得られる範囲の「ずれ」を含んでX_1軸方向とX_3軸方向とが直交している状態を示す。このようなずれとしては本発明の膜電極接合体を製造する際の位置合せ時に生じる誤差などに起因するずれ等があげられる。
また、本発明のガス拡散層の引っ張り強度は、ASTMD 1682-64 Section17に準拠して測定される。具体的には、ガス拡散層を切断して幅３５ｍｍ、全長１５０ｍｍの短柵状サンプルを得、当該サンプルの中央部にノッチを入れて有効幅を２５ｍｍにし、ゲージ長さ７５ｍｍおよび試験速度３００ｍｍ／分にて引っ張った際の変位を測定する。得られた測定値を２５ｍｍで除し、９．８１を乗じて引っ張り強度を算出する。
【００２２】
本発明の膜電極接合体は、先に述べた触媒層膜接合体を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損を生じない。
さらには、補強層の引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と、ガス拡散層の引っ張り強度の大きいX_3軸方向とが略直交するように、上記触媒層膜接合体とガス拡散層とが積層されているため、X_2軸方向における電解質層の寸法変化が、X_1軸方向における補強層の高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制されるとともに、X_3軸方向におけるガス拡散層の引っ張り強度によって膜電極接合体の強度等方性が確保される。
これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。
【００２３】
さらに、本発明は、上記膜電極接合体と、膜電極接合体を挟む一対のセパレータ板とを具備し、
セパレータ板が膜電極接合体に反応ガスを供給するためのガス流路を有し、
ガス流路の全部または大部分が直線状溝部で構成されており、
X_1軸方向と直線状溝部の方向とが略直交するように、膜電極接合体が一対のセパレータ板で挟まれた構成を有すること、を特徴とする高分子電解質型燃料電池を提供する。
【００２４】
ここで、「X_1軸方向と直線状溝部の方向とが略直交する」状態とは、本発明の作用効果を得られる範囲の「ずれ」を含んでX_1軸方向と直線状溝部の方向とが直交している状態を示す。このようなずれとしては本発明の高分子電解質型燃料電池を製造する際の位置合せ時に生じる誤差などに起因するずれ等があげられる。また、上記の「直線状溝部の方向」については、後述の説明において図９及び図１０を用いて詳細に説明する。
本発明の高分子電解質型燃料電池は、先に述べた膜電極接合体を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損を生じない。
さらには、補強層の引っ張り弾性率の高いX_1軸方向が、セパレータ板のガス流路の直線状溝部の方向と略直交するように、上記膜電極接合体とセパレータ板とが積層されているため、ガス流路を流れる反応ガスに含まれる水分に起因するX_2軸方向における電解質層の寸法変化が、X_1軸方向における補強層の高い引っ張り弾性率によって効果的かつ十分に低減される。

これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、寸法安定性および機械的強度に優れ、含水状態に影響されて寸法が変化することを十分に防止可能であり、高分子電解質型燃料電池の作製時に位置ズレが起きたりしわが生じることを十分に防止可能であり、高分子電解質型燃料電池の作製時および運転時に破損が生じることを十分に防止可能な高分子電解質型燃料電池用の複合電解質膜を得ることができる。

また、本発明によれば、上述した高分子電解質膜を用いることにより、高分子電解質膜の位置ズレ、しわおよび破損に起因する劣化を十分に防止することができ、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２６】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略することもある。

［第一実施形態］

図１は、本発明の第一実施形態の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池（セル）の基本構成の一例を示す概略断面図である。図２は、図１に示す単電池１に搭載される膜電極接合体（ＭＥＡ）の基本構成の一例を示す概略断面図である。

また、図３は、図２に示す膜電極接合体１０に搭載される触媒層膜接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。図４は、図３に示す触媒層膜接合体２０に搭載される複合電解質膜１１の一例を示す概略断面図である。

【００２７】

図１～３に示すように、膜電極接合体１０および触媒層膜接合体２０においては、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質からなる電解質層を含む本発明の複合電解質膜１１の両面に、電極触媒（例えば白金系の金属触媒）を炭素粉末に担持させて得られる触媒体と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質とを含む触媒層１２が形成される。

また、触媒層１２の外面には、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーなどの多孔質導電性基材を用いて、通気性および電子伝導性を併せ持つガス拡散層１３が形成されている。この触媒層１２とガス拡散層１３との組合せによりガス拡散電極（アノードまたはカソード）１４が構成される。図示しないが、ガス拡散層１３の触媒層１２に接する面には、撥水材と導電性炭素粉末とを含む導電性撥水層が設けられている。

【００２８】

単電池１は、膜電極接合体１０と、ガスケット１５と、一対のセパレータ板（板状のセパレータ）１６とで構成される。ガスケット１５は、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、ガス拡散電極１４の周囲に高分子電解質膜１１を挟んで配置されている。

なお、このガスケット１５は、ガス拡散電極１４および高分子電解質膜１１と一体化してあらかじめ組み立てられ、これらすべてを組み合わせたものを膜電極接合体と呼ぶこともある。

【００２９】

膜電極接合体１０の外側には、膜電極接合体１０を機械的に固定するための一対のセパレータ板１６が配置されている。セパレータ板１６の膜電極接合体１０と接触する部分には、ガス拡散電極１４に反応ガス（燃料ガスまたは酸化剤ガス）を供給し、電極反応生成物、未反応の反応ガスを含むガスを反応場から電極外部に運び去るためのガス流路１７が形成されている。

また、ガス流路１７はセパレータ板１６の表面に溝を設けて形成されており、セパレータ板１６のガス流路１７がある面の裏側の面には、溝を設けて冷却水用流路１８が形成さ

れている。単電池１を積層した際、単電池１の冷却水用流路１８は、隣接する単電池１の冷却水用流路１８と組み合わさった冷却部を構成する。

【００３０】

このように、一対のセパレータ板１６で膜電極接合体１０を固定し、一方のセパレータ板１６のガス流路１７に燃料ガスを供給し、他方のセパレータ板１６のガス流路１７に酸化剤ガスを供給することで、数十から数百ｍＡ／ｃｍ^{2}の実用電流密度通電時において、一つの単電池１で０．７～０．８Ｖ程度の起電力を発生させることができる。

しかし、通常、高分子電解質型燃料電池を電源として使うときは、数ボルトから数百ボルトの電圧が必要とされるため、実際には、単電池１を必要とする個数だけ直列に連結して、積層体（スタック）として使用する。

【００３１】

また、図示しないが、ガス流路１７に反応ガスを供給するためには、反応ガスを供給する配管を、使用するセパレータ板１６の枚数に対応する数に分岐し、それらの分岐先を直接セパレータ板１６上のガス流路につなぎ込む部材であるマニホールドを用いる。

本発明においては、反応ガスを供給する外部の配管から直接セパレータ板１６につなぎ込む外部マニホールドと、セパレータ板１６に設けられた貫通孔を組み合わせて構成された内部マニホールドとの、いずれを採用することも可能である。なお、内部マニホールドの場合、ガス流路１７の出入り口を上記貫通孔を連通させ、上記貫通孔から直接反応ガスをガス流路１７に供給する。

【００３２】

ここで、本発明の第一実施形態における複合電解質膜１１について、図面を参照しながら、より詳細に説明する。図４は、第一実施形態における複合電解質膜１１の要部を示す概略断面図である。また、図５は、複合電解質膜１１の概略分解斜視図であり、図６は、複合電解質膜１１に含まれる補強層１１ａの上面図である。

図３および４に示すように、本発明の複合電解質膜１１は、樹脂で構成された略矩形の多孔質補強層１１ａと、補強層１１ａの両主面に積層され高分子電解質で構成された略矩形の電解質層１１ｂとを具備する。

【００３３】

また、補強層１１ａは、補強層１１ａの主面においてX_1軸およびY_1軸からなる直交座標系を仮定した場合に、X_1軸方向における引っ張り弾性率がY_1軸方向における引っ張り弾性率よりも大きくなるような強度異方性を有し、電解質層１１ｂは、電解質層１１ｂの主面においてX_2軸およびY_2軸からなる直交座標系を仮定した場合に、X_2軸方向における寸法変化が前記Y_2軸方向における寸法変化よりも大きくなるような寸法変化の差を有する。

図５に示すように、補強層１１ａの主面および電解質層１１ｂの主面の法線方向に略平行な方向（図５中の矢印Ｐで示される方向）でからみた場合に、X_1軸方向とX_2軸方向とが略一致するように、補強層１１ａと電解質層１１ｂとが積層されている。

【００３４】

補強層１１ａは樹脂製のフィルムで構成され、図６に示すように、厚み方向に貫通する複数の開口部１１ｃを有し、それらの開口部１１ｃが面内で最密充填となるように配置されている。このように、開口部１１の配置パターン（配列）、形状および数、ならびに開口率などによって、補強層１１ａに強度異方性を付与することができる。

すなわち、図６中に示される補強層１１ａの主面においてX_1軸およびY_1軸からなる直交座標系を仮定した場合に、X_1軸方向における引っ張り弾性率がY_1軸方向における引っ張り弾性率よりも大きくなるような強度異方性が付与することができる。

【００３５】

補強層１１ａを構成する樹脂製のフィルムは、５０～９０％の開口度を有するのが好ましい。なかでも、イオン伝導性などの点から５０％以上の開口度を有することが好ましく、強度の点から９０％以下の開口度を有することが好ましい。

なお、開口部１１ｃは、フィルムをプレス抜き打ち、レーザーなどにより形成すること

ができる。

【００３６】

また、補強層１１ａは、延伸加工された多孔質フィルムであってもよい。延伸加工により得られた多孔質フィルムの延伸方向における引っ張り弾性率が、当該延伸方向に垂直な方向における引っ張り強度よりも大きくなるため、延伸方向が上記X_1軸方向に略一致する。

ここで、「延伸加工の延伸方向がX_1軸方向と略一致する」状態とは、延伸加工の延伸方向とX_1軸方向とが略平行となる状態を示し、かつ、本発明の作用効果を得られる範囲の「ずれ」を含んで一致している（平行となっている）状態を示す。このようなずれとしては本発明の複合電解質膜を製造する際の位置合せ時に生じる誤差などに起因するずれ等があげられる。

また、この場合、延伸加工は一軸延伸であっても二軸延伸であってもよい。一軸延伸の場合は、一軸延伸方向がX_1軸方向であり、二軸延伸の場合は、X_1軸方向およびY_1軸方向における二軸延伸加工において、X_1軸方向の延伸度合いを大きくすればよい。

【００３７】

補強層１１ａを構成する多孔質フィルムは、５０～９０％の多孔度を有するのが好ましい。なかでも、イオン伝導性などの点から５０％以上の多孔度を有することが好ましく、強度の点から９０％以下の多孔度を有することが好ましい。なお、孔は延伸によって形成することができる。

【００３８】

また、上記のような補強層１１ａの厚さは、開口度および多孔度を規定した理由と同じく、イオン伝導性と強度の両立が容易かつ確実に可能となる３～８０μｍの範囲であるのが好ましい。

上記のような補強層１１ａを構成する樹脂としては、化学的安定性および機械的安定性を具備するという観点から、例えばポリテトラフルオロエチレン、フルオロエチレン－プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルフィド、ポリイミドおよびポリイミドアミドのいずれかを用いるのが好ましい。

【００３９】

つぎに、図４および５において、補強層１１ａを挟持する電解質層１１ｂについて説明する。図４および５に示すように、本実施形態においては、一対の電解質層１１ｂが補強層１１ａを挟持するとともに、電解質層１１ｂを構成する高分子電解質によって補強層１１ａの開口部（孔）１１ｃが充填された構成を有している。

電解質層１１ｂを構成する材料としては、従来から高分子電解質型燃料電池に用いられているパーフルオロカーボンスルホン酸などの高分子電解質を使用することができる。もちろん予め膜の形態を有する高分子電解質膜を用いることもできる。

【００４０】

高分子電解質としては、陽イオン交換基として、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、およびスルホンイミド基を有するものなどが好ましく挙げられる。水素イオン伝導性の観点から、スルホン酸基を有するものが特に好ましい。

【００４１】

スルホン酸基を有する高分子電解質としては、イオン交換容量が０．５～１．５ｍｅｑ／ｇ乾燥樹脂であるものことが好ましい。高分子電解質のイオン交換容量が０．５ｍｅｑ／ｇ乾燥樹脂以上であると、得られた電解質層１１ｂの抵抗値が発電時に上昇するおそれがないので好ましく、イオン交換容量が１．５ｍｅｑ／ｇ乾燥樹脂以下であると、得られた電解質層１１ｂの含水率が増大せず、膨潤しにくくなり、細孔が閉塞するおそれがないため好ましい。イオン交換容量は０．８～１．２ｍｅｑ／ｇ乾燥樹脂が特に好ましい。

【００４２】

高分子電解質としては、$CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_3H$で表されるパーフルオロビニル化合物（mは０～３の整数を示し、ｎは１～１２の整数を示し、ｐは０または１を示し、Ｘはフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。）に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とを含む共重合体であることが好ましい。

【００４３】

上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、下記式（４）～（６）で表される化合物が挙げられる。ただし、下記式中、ｑは１～８の整数、ｒは１～８の整数、ｔは１～３の整数を示す。

$CF_2=CFO(CF_2)_q-SO_3H$ ・・・（４）

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_r-SO_3H$ ・・・（５）

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_tO(CF_2)_2-SO_3H$ ・・・（６）

【００４４】

なお、高分子電解質としては、具体的には、米国Du Pont社製のNafion（商品名）や旭硝子（株）製のフレミオン（商品名）などが挙げられる。

また、高分子電解質膜を作製する際には、その構成材料として、上述した高分子電解質を用いてもよい。

【００４５】

電解質層１１ｂとして高分子電解質膜を用いる場合であって、略矩形の補強層１１ａおよび電解質層１１ｂを用いる場合は、例えば補強層１１ａの長手方向をX_1軸方向、電解質層１１ｂの長手方向をX_2軸方向として、補強層１１ａおよび電解質層１１ｂを略一致する略矩形形状の形状を有しかつ略同一の大きさを有するように切断しておく。このようにすれば、長手方向を合わせるだけで、図５に示すように、X_1軸方向とX_2軸方向とが略一致するように、補強層１１ａと電解質層１１ｂとを正確に位置決めして積層することができる。

また、矩形状ではない補強層１１ａおよび電解質層１１ｂを用いる場合には、これら補強層１１ａおよび電解質層１１ｂに位置決め用のマーキングを付与しておくとよい。

【００４６】

また、本実施形態における電解質層１１ｂは、高分子電解質と分散媒とを含む電解質層形成用インクを用いてキャスト法により形成することができる。この際に用いる分散媒としては、高分子電解質を溶解または分散可能（高分子電解質が一部溶解した分散状態も含む）であるアルコールを含む液体を用いることが好ましい。

分散媒は、水、メタノール、プロパノール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコールおよびｔｅｒｔ－ブチルアルコールのうちの少なくとも１種を含んでいることが好ましい。これらの水およびアルコールは単独でも使用してもよく、２種以上混合してもよい。アルコールは、分子内にＯＨ基を１つ有する直鎖のものが特に好ましく、エタノールが特に好ましい。このアルコールには、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル結合を有するものも含まれる。

なお、電解質層形成用インクは、従来公知の方法に基づいて調製することができる。

【００４７】

電解質層１１ｂは、上記電解質層形成用インクを用いて、押し出し成型法、キャスト法およびダイコート法などにより作製することができる。いずれの方法によって作製される電解質層１１ｂもその寸法変化に異方性を有する。

押し出し成型法により電解質層１１ｂを作製した場合は、押し出し方向の寸法変化が小さく、これに直交する方向の寸法変化が大きい。したがって、押し出し方向が上記Y_2軸方向に相当し、押し出し方向に垂直な方向がX_2軸方向に相当する。

【００４８】

また、キャスト法により電解質層１１ｂを作製した場合は、電解質層形成用インクを流延させる方向の寸法変化が小さい。したがって、流延方向が上記Y_2軸方向に相当し、流延方向に垂直な方向がX_2軸方向に相当する。

さらに、ダイコート法により作製される電解質層１１ｂを作製した場合は、ダイコータにより成膜される方向（ＭＤ）の寸法変化は、前記と直交する方向（ＴＤ）の寸法変化より小さい。したがって、ＭＤが上記Y_2軸方向に相当し、ＴＤがX_2軸方向に相当する。

【００４９】

以上のようにして作製することのできる本実施形態の複合電解質膜１１の厚さは、２０～２００μｍであるのが好ましい。

本実施形態の複合電解質膜１１は、上記のような構成をとることにより、補強層１１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と電解質層１１ｂの寸法変化の大きいX_2軸方向とが略一致するように補強層１１ａと電解質層１１ｂとが積層されているため、X_2軸方向における電解質層１１ｂの寸法変化がX_1軸方向における補強層１１ａの高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。

これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

【００５０】

つぎに、本実施形態の触媒層膜接合体２０は、複合電解質膜１１の両面に触媒層１２を形成することによって作製することができる。

本実施形態においては、上述のようにして得られる複合電解質膜１１の両面の中央部分に、スプレー法、印刷法またはコータ法などにより、触媒層形成用インクを直接塗布して触媒層１２を形成する。

【００５１】

このとき、複合電解質膜１１に含まれる電解質層１１ｂは、触媒層形成用インクによって、膨潤または収縮して寸法変化を生じるおそれがある。そこで、本実施形態においては、複合電解質膜１１の両面に触媒層形成用インクを複数の帯状に塗布し、この際、上記帯状部分の幅方向と上記X_1軸方向とが略一致するように塗布する。

すなわち、まず触媒層形成用インクを帯状に塗布して第１の塗布部分を形成し、ついで、第１の塗布部分に平行に触媒層形成用インクを帯状に塗布して第２の帯状部分を形成する。この操作を繰り返して触媒層１２を形成する。

【００５２】

触媒層１２の作製方法を、図７を参照しながらより具体的に説明する。図７は、複合電解質膜１１の表面に触媒層形成用インクをスプレー法によって塗布する様子を示す図である。

図７に示す矢印の方向X_1がX_1軸方向となるように、多孔性テーブルに複合電解質膜１１を固定し、この複合電解質膜１１の表面（主面）に、図７に示す矢印Y_1の方向（Y_1軸方向、即ち帯状部分の幅方向に略直交する方向）にスプレーを移動させて帯状に塗布する。すなわち、スプレーによる塗布領域がａ１、ａ２、ａ３のように移動するように塗り重ねることにより、帯状部分ａを形成し、ついで帯状部分ａを形成する場合とは反対方向にスプレーを移動させながら触媒層形成用インクを塗布して、帯状部分ｂを形成する。このようにして帯状部分ａ、ｂ、ｃ・・・を形成して、１層の触媒層１２を形成することができる。

なお、「帯状部分の幅方向」とは、図７に示すように、複合電解質膜１１の主面の略法線方向から帯状部分ａ、ｂ、ｃ・・・のそれぞれをみて、当該帯状部分ａ、ｂ、ｃ・・・のそれぞれを略矩形（略長方形）に近似した場合に、略矩形（略長方形）の長辺（長手方向の辺）に略直交する方向を示す。

【００５３】

また、触媒層１２の面方向における塗りムラを低減して、できるだけ均一な触媒層１２を形成するためには、１層目の触媒層を形成した後に、帯状部分の位置をずらして２層目の触媒層を形成してもよい。

さらには、３層目の触媒層を形成してもよい。このような操作を繰り返すことによって触媒層１２を多層構造としてもよい。

【００５４】

上述の触媒層１２は、貴金属からなる電極触媒を担持した導電性炭素粒子と、陽イオン（水素イオン）伝導性を有する高分子電解質とによって形成される。この触媒層１２の形成には、貴金属からなる電極触媒を担持した導電性炭素粒子と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質と、分散媒と、を少なくとも含む触媒層形成用インクを用いて作製することができる。

高分子電解質としては、電解質層１１ｂの材料として上述したものと同じものを用いることができる。

【００５５】

電極触媒としては、導電性炭素粒子（粉末）に担持されて用いられ、金属粒子からなる。当該金属粒子としては、特に限定されず種々の金属を使用することができる。

例えば、白金、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、クロム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛およびスズよりなる群から選択される１種以上のものが好ましい。

なかでも、貴金属や白金および白金との合金が好ましく、白金とルテニウムの合金が、アノードにおいては触媒の活性が安定することから特に好ましい。

【００５６】

導電性炭素粒子は比表面積が５０～１５００m^2／ｇであることが好ましい。比表面積５０m^2／ｇ以上であると、電極触媒の担持率を上げることが容易であり、得られた触媒層１２の出力特性が低下するおそれがないことから好ましく、比表面積が１５００m^2／ｇ以下であると、細孔が微細すぎず高分子電解質による被覆が容易であり、得られた触媒層１２の出力特性が低下するおそれがないことから好ましい。比表面積は２００～９００m^2／ｇが特に好ましい。

更に、電極触媒の粒子は平均粒径１～５ｎｍであることがより好ましい。平均粒径１ｎｍ以上の電極触媒は工業的に調製が容易であるため好ましく、また、５ｎｍ以下であると、電極触媒質量あたりの活性が低くならないため、燃料電池のコストダウンにつながり好ましい。

【００５７】

更に、導電性炭素粒子は平均粒径０．１～１．０μｍであることが好ましい。０．１μｍ以上であると、得られた触媒層１２が緻密な構造となり過ぎずガス拡散性が低くならず、フラッディングを生じにくいため好ましく、１．０μｍ以下であると、高分子電解質によって電極触媒を被覆し易くなり被覆面積が減少せず触媒層１２の性能が低下しないため好ましい。

本実施形態において、触媒層形成用インクを調製するために用いる分散媒としては、上述した電解質層形成用インクに用いる分散媒を同様に用いることができ、触媒層形成用インクは、従来公知の方法に基づいて調製することができる。

【００５８】

以上のようにして作製することのできる本実施形態の触媒層膜接合体２０は、先に述べた複合電解質膜１１を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜１１の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池１の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池１の作製時および運転時に破損を生じない。

さらには、補強層１１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と、触媒層１２を構成する帯状部分が乾燥する際の寸法変化の大きい幅方向とが略一致するように、補強層と複合電解質膜とが積層されているため、帯状部分の幅方向における触媒層の寸法変化がX_1軸方向における補強層の高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。

これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

【００５９】

つぎに、本実施形態の膜電極接合体１０は、触媒層膜接合体２０の両面に多孔質導電性

基材を含むガス拡散層１３を配置し、従来公知の方法によって触媒層膜接合体２０と一対のガス拡散層１３とを接合することにより得られる。

本実施形態においては、ガス拡散層１３として、ガス拡散層１３の主面においてX_3軸およびY_3軸からなる直交座標系を仮定した場合に、ガス拡散層１３のX_3軸方向における引っ張り強度がY_3軸方向における引っ張り強度よりも大きくなるような強度異方性を有するものを用いるのが好ましい。そして、上記補強層１１ａのX_1軸方向と、ガス拡散層１３のX_3軸方向とが略直交するように、触媒層膜接合体２０を一対のガス拡散層１３で挟持する。

【００６０】

図８は、第一実施形態における膜電極接合体１０の分解斜視図である。図８に示すように、触媒層膜接合体２０の主面およびガス拡散層１３の主面の法線方向に略平行な方向（図８中の矢印Ｑで示される方向）でからみた場合に、X_1軸方向とX_3軸方向とが直交するように、触媒層膜接合体２０とガス拡散層１３とが積層されている。

多孔質導電性基材としては、例えばカーボンペーパーなどのカーボン不織布やカーボンクロスなどのカーボン織布を用いることができる。例えばカーボンクロスを横糸と当該横糸よりも太い縦糸とで構成した場合、太い縦糸の長さ方向が上記X_3軸方向に相当することになる。

【００６１】

本実施形態の膜電極接合体１０は、先に述べた触媒層膜接合体２０を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜１１の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池１の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池１の作製時および運転時に破損を生じない。

さらには、補強層１１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と、ガス拡散層１３の引っ張り強度の大きいX_3軸方向とが略直交するように、上記触媒層膜接合体２０とガス拡散層１３とが積層されているため、X_2軸方向における電解質層１１ｂの寸法変化が、X_1軸方向における補強層１１ａの高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制されるとともに、X_3軸方向におけるガス拡散層の引っ張り強度によって膜電極接合体の強度等方性が確保される。

これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

【００６２】

つぎに、本実施形態の高分子電解質型燃料電池（単電池１）は、上記膜電極接合体１０と、膜電極接合体１０を挟む一対のセパレータ板１６とを具備する。

図９示すように、セパレータ板１６は膜電極接合体１０に反応ガスを供給するためのガス流路１７を有し、ガス流路１７の全部または大部分が直線状溝部で構成されており、上記X_1軸方向と直線状溝部の方向とが略直交するように、膜電極接合体１０を一対のセパレータ板１６で挟持して単電池１を構成する。

【００６３】

セパレータ板１６のガス流路１７としては、直線状溝部と、直線状溝部をつなぐ連結部と、で構成されるサーペンタイン型のガス流路、または入口側から出口側（反応ガスの流れの上流から下流）に直線状に伸びるガス流路であるのが好ましい。

すなわち、ガス流路１７の全部または大部分が一定方向の直線状溝部であるのが好ましい。

【００６４】

ここで、図９および１０に本実施形態におけるセパレータ板１６の一例を示す。図９は図１に示したセパレータ板１６のアノード側の正面図を示し、図１０は図１に示したセパレータ板１６のアノード側の背面図（すなわちカソード側の正面図）を示す。

図９に示すように、アノード側のセパレータ板１６は、一対の燃料ガス用マニホールド孔３１を連絡する溝で構成されたガス流路１７を有している。また、図１０に示すように、カソード側のセパレータ板１６は、一対の酸化剤ガス用マニホールド孔３４を連絡する

溝で構成されたガス流路１７を有している。

【００６５】

ガス流路１７は、図９で水平方向に伸びる直線状溝部１７ａと、隣接する直線状溝部１７ａをつなぐ連結部１７ｂとで構成されている。なお、連結部１７ｂは曲線状であってもよい。そして、ガス流路１７の大部分を占める水平方向の直線状溝部１７ａの方向を、複合電解質膜１１中の補強層１１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と略直交するように、セパレータ板１６と膜電極接合体１０とを配置する。

これは、図１０におけるセパレータ板１６においても同様である。

なお、「直線状溝部１７ａの方向」とは、図９及び図１０に示すように、セパレータ板１６の主面の略法線方向からガス流路１７の直線状溝部１７ａのそれぞれをみて、当該直線状溝部１７ａのそれぞれを略矩形（略長方形）に近似した場合に、略矩形（略長方形）の長辺（長手方向の辺）に略平行な方向を示す。

【００６６】

このような構成によれば、セパレータ板１６のガス流路１７を流れる反応ガス中に含まれる水分によって、複合電解質膜１１中の電解質層１１ｂの膨潤することなどによる寸法変化を十分に低減することができる。

上記の寸法変化について図９に示すアノード側のセパレータ板１６のガス流路１７を例にしてより詳しく説明する。ガス流路１７中では、当該ガス流路１７のうちの燃料ガスの入口に相当する側の領域に含まれる水分（水蒸気及び凝縮水）の量に比較して、燃料ガスの出口に相当する側の領域に含まれる水分（水蒸気及び凝縮水）の量の方が多くなる。これは、ガス流路１７の下流側（出口の側）ほど電極反応の生成水が加算されることが影響するためである。そのため、複合電解質膜１１中の電解質層１１ｂの膨潤の度合い（又は膨潤のし易さの度合い）が、複合電解質膜１１（これを含む触媒層膜接合体２０、更にこの触媒層膜接合体２０を含む膜電極接合体１０）のガス流路１７に沿う部分（ガス流路１７に沿う場所）の違いにより異なるようになる（不均一になる）。

しかし、本実施形態の高分子電解質型燃料電池１においては、先に述べた構成を有しているため上述の複合電解質膜１１中の電解質層１１ｂの膨潤の度合いに不均一さが生じても、これによる寸法変化を十分に低減することができる。

【００６７】

また、図９及び図１０に示す構造と同様のガス流路１７を有するセパレータ板１６を備える従来の燃料電池の場合、作動と停止を繰り返すなかで、電解質層１１ｂの膨潤と収縮の繰り返しが起きて、膜電極接合体とガス流路１７のエッジ部分との接触部分で、当該膜電極接合体の損傷が進行すること（特に直線状溝部１７ａの方向にそって切れ目が入る損傷が進行する場合）がある。これに対し、本実施形態の高分子電解質型燃料電池１においては、先に述べた構成を有しているため上記の損傷の進行を十分に低減することができる。

なお、図９および１０におけるセパレータ板１６は、それぞれ一対の冷却水用マニホールド孔３９を有し、図９および１０に示されたセパレータ板１６の背面には、それぞれこれら一対の冷却水用マニホールド３９を連絡する溝で構成された冷却水用流路１８が形成されている。この冷却水用流路１８の形状は、サーペンタイン型など、従来と同様であってよい。

【００６８】

ここで、上述のように、一対のセパレータ板１６で膜電極接合体１０を固定し、一方のセパレータ板１６のガス流路１７に燃料ガスを供給し、他方のセパレータ板１６のガス流路１７に酸化剤ガスを供給することで、数十から数百ｍＡ／ｃｍ^{2}の実用電流密度通電時において、一つの単電池１で０．７～０．８Ｖ程度の起電力を発生させることができる。

しかし、通常、高分子電解質型燃料電池を電源として使うときは、数ボルトから数百ボルトの電圧が必要とされるため、図１１に示すように、単電池１を必要とする個数だけ直列に連結して、積層体（スタック）として使用してもよい。図１１は、本実施形態の高分子電解質型燃料電池における積層体３０の部分断面図である。

【００６９】
本実施の形態の高分子電解質型燃料電池１は、先に述べた膜電極接合体１０を具備しているため、含水状態に影響されて複合電解質膜１１の寸法が変化することがないだけでなく、高分子電解質型燃料電池１の作製時に位置ズレを起こしたりしわを生じたりすることなく、また、高分子電解質型燃料電池１の作製時および運転時に破損を生じない。
さらには、補強層１１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向が、セパレータ板１６のガス流路の直線状溝部の方向と略直交するように、上記膜電極接合体１０とセパレータ板１６とが積層されているため、ガス流路１７を流れる反応ガスに含まれる水分に起因するX_2軸方向における電解質層１１ｂの寸法変化が、X_1軸方向における補強層１１ａの高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。
これにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。
【００７０】
［第二実施形態］
次に、本発明の高分子電解質型燃料電池の第二実施形態について説明する。この第二実施形態の高分子電解質型燃料電池（図示せず）は、図１に示した第一実施形態の高分子電解質型燃料電池１における複合電解質膜１１を異なる構成に代えたものであり、複合電解質膜以外の構成は第一実施形態の高分子電解質型燃料電池１と同様である。
以下、第二実施形態の高分子電解質型燃料電池１に備えられる複合電解質膜４１（本発明の複合電解質膜の第二実施形態）について説明する。
【００７１】
図１２は、第二実施形態の高分子電解質型燃料電池に備えられる複合電解質膜４１の要部拡大断面図である。
第二実施形態の高分子電解質型燃料電池の複合電解質膜４１は、補強層４１ａの一方の面に電解質層４１ｂが設けられ、電解質層４１ｂを構成する高分子電解質が補強層４１ａの開口部（孔）４１ｃの内部に充填された構成を有している。
【００７２】
本実施形態の複合電解質膜４１は、第一実施形態と同様に、補強層４１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と電解質層４１ｂの寸法変化の大きいX_2軸方向とが略一致するように補強層４１ａと電解質層４１ｂとが積層されている。
そのため、X_2軸方向における電解質層４１ｂの寸法変化がX_1軸方向における補強層１１ａの高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。
【００７３】
また、本実施形態の複合電解質膜４１を用いることにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる触媒層膜接合体および膜電極接合体を得ることができる。
さらに、本実施形態によれば、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。
【００７４】
［第三実施形態］
次に、本発明の高分子電解質型燃料電池の第三実施形態について説明する。この第三実施形態の高分子電解質型燃料電池（図示せず）は、図１に示した第一実施形態の高分子電解質型燃料電池１における複合電解質膜１１を異なる構成に代えたものであり、複合電解質膜以外の構成は第一実施形態の高分子電解質型燃料電池１と同様である。
以下、第三実施形態の高分子電解質型燃料電池１に備えられる複合電解質膜５１（本発明の複合電解質膜の第三実施形態）について説明する。
【００７５】
図１３は、第三実施形態の高分子電解質型燃料電池に備えられる複合電解質膜５１の要部拡大断面図である。
第三実施形態の高分子電解質型燃料電池の複合電解質膜５１は、第二実施形態の複合電

解質膜４１が２個積層されて構成されている。すなわち、補強層４１ａの一方の面に電解質層４１ｂが設けられ、電解質層４１ｂを構成する高分子電解質が補強層４１ａの開口部（孔）４１ｃの内部に充填された構成を有している複合電解質膜４１が２個積層された構成を有している。

【００７６】

本実施形態の複合電解質膜５１は、第一実施形態と同様に、補強層４１ａの引っ張り弾性率の高いX_1軸方向と電解質層４１ｂの寸法変化の大きいX_2軸方向とが略一致するように補強層４１ａと電解質層４１ｂとが積層されている。

そのため、X_2軸方向における電解質層４１ｂの寸法変化がX_1軸方向における補強層１１ａの高い引っ張り弾性率によって効果的に抑制される。

【００７７】

また、本実施形態の複合電解質膜５１を用いることにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる触媒層膜接合体および膜電極接合体を得ることができる。

さらに、本実施形態によれば、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に実現することができる。

以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【００７８】

以下に、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

《実施例１》

本実施例においては、まず、図４に示す複合電解質膜１１を作製した。

図１４に示すように、厚さ約１０μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製のフィルムに、プレス打ち抜きよって、直径Ａ（＝３００μｍ）の貫通孔を、隣接する貫通孔の中心間距離Ｂが３５０μｍで、上記基材の平面上で最密充填となるように設け、補強層１１ａを作製した。補強層１１ａは、図１４におけるX_1軸方向の引っ張り弾性率が、該X_1軸方向に垂直なY_1軸方向の引っ張り弾性率より高かった。図１４は、実施例１における補強層１１ａの貫通孔の配列を示す図である。

【００７９】

一方、水素イオン伝導性を有する高分子電解質であるパーフルオロカーボンスルホン酸の溶液（米国Du Pont社製のＳＥ２００９２、濃度：２０質量％）を、ＰＴＦＥ製のシートの上にダイコート法で塗布して乾燥して、厚さ約１０μｍの高分子電解質膜を作製し、これを電解質層１１ｂとして用いた。

ダイコート法で得られた高分子電解質膜は、ダイコータより上記溶液が順次吐出される成膜方向（ＭＤ：Y_2軸方向）の寸法変化が、上記方向に垂直な方向（ＴＤ：X_2軸方向）の寸法変化より小さかった。したがって、上記補強層１１ａとこの電解質層１１ｂとを、X_1軸方向とX_2軸方向とが一致するように組み合わせ、圧力３０ｋｇ/ｃｍ^2、温度１５０℃で３０分間、熱プレスして接合して複合電解質膜１１を作製した。

【００８０】

つぎに、複合電解質膜１１の両面に触媒層１２を形成し、図３に示す構造を有する触媒層膜接合体２０を作製した。

まず、３０ｎｍの平均一次粒径を持つ導電性炭素粒子であるケッチェンブラックＥＣ（オランダ国AKZO Chemie 社製）に、平均粒径約３０Åの白金粒子を担持させ、カソード側の触媒担持粒子（Ｐｔ：５０質量％）を得た。

一方、上記と同じケッチェンブラックＥＣに、平均粒径約３０Åの白金粒子とルテニウム粒子を担持させ、アノード側の触媒担持粒子（Ｐｔ：２５質量％、Ｒｕ：２５質量％）を得た。

【００８１】

上記のアノード側の触媒担持粒子を水と混合し、その後水素イオン伝導性を有する高分子電解質のエタノール分散液（旭硝子（株）社製のフレミオン、濃度：９質量％）を混合・攪拌し、触媒担持粒子の表面を高分子電解質で被覆し、アノード側の触媒層形成用インクを調製した。また、上記のカソード側の触媒担持粒子を用いて、同様にして、カソード側の触媒層形成用インクを調製した。

触媒担持粒子に水を加えたのは、触媒によって上記分散液に含まれる溶媒が燃焼することを防止するためであった。水の添加量は触媒全体が湿潤する程度であればよく特に限定する必要はないが、触媒層形成用インクの分散媒の組成が、エタノールと水の重量比で１：１となるようにした。

最後に、触媒層形成用インク中の固形分量が全体の７質量％となるように、エタノールを添加した。また、最終的に得られる触媒層１２中の高分子電解質の量が、上記触媒担持粒子中の導電性炭素粒子の全質量の８０％に相当する質量となるようにした。

【００８２】

スプレー法により、上記のようにして調製した触媒層形成用インクを霧化させ、複合電解質膜１１の一方の面にアノード側の触媒層形成用インクを塗布し、他方の面にカソード側の触媒層形成用インクを塗布し、触媒層１２を形成した。

触媒層１２の厚さは、スプレー回数およびノズルの開度（スリット幅）、インク押し出し圧力などにより調整した。また、複合電解質膜１１膜は、真空ポンプに接続された多孔性テーブル上にセットし、吸着により固定した。この多孔性テーブルには、室温以上において温度を制御することができる温度制御装置を設け、塗布した触媒層形成用インクを所望する時間で乾燥させることができた。

【００８３】

具体的には、図７に示す矢印の方向がX_1軸方向となるように、多孔性テーブルに複合電解質膜１１を固定し、この複合電解質膜１１の表面に、図７に示す矢印の方向（Y_1軸方向）にスプレーを移動させて帯状に塗布した。

すなわち、スプレーによる塗布領域がａ１、ａ２、ａ３のように移動するように塗り重ねることにより、帯状部分ａを形成し、ついで帯状部分ａを形成する場合とは反対方向にスプレーを移動させながら触媒層形成用インクを塗布して、帯状部分ｂを形成した。このようにして帯状部分ａ、ｂ、ｃ・・・を形成して、１層の触媒層１２を形成した。

そして、１層目の触媒層を形成した後に、帯状部分の位置を３ｍｍずらして２層目の触媒層を形成し、さらに３ｍｍずらして３層目の触媒層を形成した。このようにして、複合電解質膜１１の両側にそれぞれ３層構造の触媒層１２を形成した。

【００８４】

以上のようにして、本発明の触媒層膜接合体２０を作製し、ついで、図２に示す膜電極接合体１０を作製した。

ガス拡散層１３を構成する多孔質導電性基材としてとして、縦糸と、当該縦糸よりも細い横糸とで構成された太いカーボン織布（三菱化学（株）製、外寸１６ｃｍ×２０ｃｍ、厚さ３００μｍ）を用いた。まず、この多孔質導電性基材を、フッ素樹脂の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製のネオフロンＮＤ１）に含浸し、乾燥した後、３００℃で３０分間加熱することで、撥水性を付与した。

さらに、導電性炭素粉末と、ＰＴＦＥ微粉末の水分散液とを混合して導電性撥水層形成用インクを調製した。この導電性撥水層形成用インクを、スクリーン印刷法を用い、上記撥水処理後の多孔質導電性基材の一方の面に塗布して導電性撥水層を形成し、ガス拡散層１３を得た。このとき、導電性撥水層の一部が上記多孔質導電性基材内に埋め込まれていた。

【００８５】

上記の触媒層膜接合体２０を、導電性撥水層が触媒層１２に接するように、一対のガス拡散層１３で挟み、全体をホットプレスで接合し、膜電極接合体１０を得た。

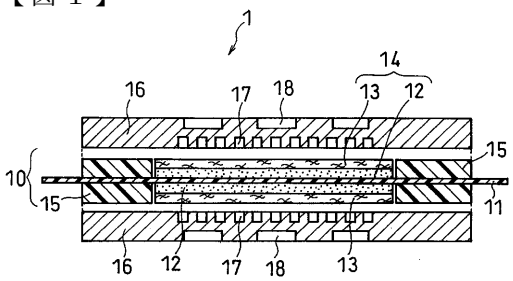
このとき、多孔質導電性基材であるカーボン織布において太い縦糸の長さ方向（X_3軸方向）と、複合電解質膜１１の補強層１１ａの引っ張り強度の高い方向（X_1軸方向）と

が直交するように、触媒層膜接合体２０と一対のガス拡散層１３を配置した。
なお、ホットプレスの条件は、温度１００℃、圧力１０ｋｇ／ｃｍ^2、プレス時間２分間とした。
【００８６】
ついで、上記のようにして作製した膜電極接合体１を用い、図１に示す構造を有する本発明の高分子電解質型燃料電池（単電池）１を作製した。
膜電極接合体１０における複合電解質膜１１の外周部に、ゴム製のガスケット１５を接合し、このガスケット１５には、燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水用のマニホールド孔を形成した。
【００８７】
そして、外寸が２０ｃｍ×３２ｃｍ、厚みが２．０ｍｍの樹脂含浸黒鉛板の一方の面に、深さ１．０ｍｍの溝を設けてガス流路１７を形成し、他方の面に深さ１．０ｍｍの溝を設けて冷却水用流路を形成し、セパレータ板１６を作製した（図９および１０参照）。
一方の面に燃料ガス用のガス流路１７を形成し、他方の面に冷却水用流路を形成したアノード側のセパレータ板１６と、一方の面に酸化剤ガス用のガス流路を形成し、他方の面に冷却水用流路を形成したカソード側のセパレータ板１６とで、上記膜電極接合体１０を挟み、単電池１を得た。
【００８８】
このようにして得た単電池１を複数積層し、図１１に示すような構造を有するスタックを得、当該スタックの両端部に、ステンレス鋼製の集電板、電気絶縁材料の絶縁板、およびステンレス鋼製端板を重ね、締結ロッドで固定した。このときの締結圧はセパレータ板１６の面積あたり１０ｋｇ／ｃｍ^{2}とした。
なお、膜電極接合体１０をセパレータ板１６で挟持する際、複合電解質膜１１の補強層１１ａの引っ張り強度の高い方向（X_1軸方向）と、ガス流路１７の直線状溝部１７ａの向きとが直交させた。
以上のようにして、本発明の高分子電解質型燃料電池（電池１）を作製した。
【００８９】
《実施例２》
補強層１１ａを構成する樹脂製のフィルムとして、厚さ約１５μｍの四フッ化エチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体（ＰＦＡ）製のフィルムを用い、当該フィルムにレーザーによる穴あけ加工によって、図１４に示す構造（貫通孔の直径Ａ＝３００μｍ、隣接する貫通孔の中心間距離Ｂ＝３４０μｍ、最密充填）を有する補強層１１ａを作製した以外は、上記実施例１と同様にして、本発明の複合電解質膜１１を作製した。
【００９０】
そして、ダイコータ法によって触媒層形成用インクを帯状に塗布した以外は、上記実施例１と同様にして、触媒層１２を形成し、触媒層膜接合体２０を得た。
ただし、このとき、触媒層１２の厚さは、スリットのギャップおよび搬送スピードなどにより調整した。また、触媒層形成時の触媒層形成用インクの膨潤による電解質層１１ｂ寸法変化を抑止するため、複合電解質膜１１はホットプレスなどによって適当な支持シート上に固定した。さらに、ダイコータで触媒層形成用インクを塗布する際、補強層１１ａの引っ張り弾性率の高い方向（X_1軸方向）と平行に複合電解質膜１１を搬送した。
上記以外は、実施例１と同様にして、膜電極接合体１０および高分子電解質型燃料電池（電池２）を作製した。
【００９１】
《実施例３》
補強層１１ａを構成する樹脂製のフィルムとして、厚さ約１５μｍのポリフェニレンスルフィド製のフィルムを用い、当該フィルムにプレス打ち抜きよって、図１４に示す構造（貫通孔の直径Ａ＝５００μｍ、隣接する貫通孔の中心間距離Ｂ＝５７０μｍ、最密充填）を有する補強層１１ａを作製した以外は、上記実施例１と同様にして、本発明の複合電

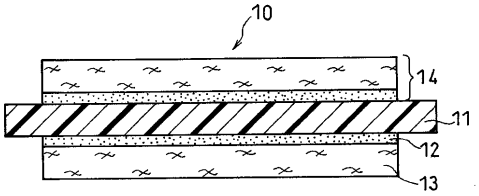
解質膜を作製した。
さらに、実施例１と同様にして、触媒層膜接合体２０、膜電極接合体１０および高分子電解質型燃料電池（電池３）を作製した。
【００９２】
《実施例４》
補強層１１ａとして、ＰＴＦＥ製のフィルムを一軸延伸して得られた厚さ約８μｍの多孔性フィルムを用いた以外は、実施例１と同様にして、本発明の複合電解質膜を作製した。ただし、多孔性フィルムの一軸延伸の方向における引っ張り弾性率が高かったため、当該方向をX_1軸方向とした。
さらに、実施例１と同様にして、触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池（電池４）を作製した。
【００９３】
《比較例１》
X_1軸方向とX_2軸方向とを一致させずに直交させた以外は、実施例１と同様にして複合電解質膜を作製した。
また、このようにして得た複合電解質膜を用い、実施例１と同様にして触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池（比較電池１）を作製した。
【００９４】
《比較例２》
実施例１で用いた複合電解質膜の代わりに、当該複合電解質膜のうちの電解質層のみからなる膜を用いた以外は、実施例１と同様にして、触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池（比較電池２）を作製した。
【００９５】
［評価試験１］
上記実施例１～４および比較例１～２で作製した複合電解質膜（または膜）を、９０℃の温水に２時間浸漬し、寸法変化率を測定した。実施例１、比較例１および比較例２の結果を、図１５に示した。なお、実施例２～４についても、実施例１と同様の結果が得られた。
【００９６】
［評価試験２］
上記実施例１～４および比較例１～２で作製した高分子電解質型燃料電池を、７０℃に維持し、アノードおよびカソードに、露点が７０℃となるように加温、加湿した水素ガス（燃料ガス）および空気（酸化剤ガス）をそれぞれ供給し、燃料ガス利用率７０％、酸化ガス利用率４０％に設定して連続運転を行った。この際の実施例１および比較例１高分子電解質型燃料電池の放電特性の経時変化を図１６に示した。ただし、図１６には、単電池当たりの平均電圧の変化を示した。なお、実施例２～４については、実施例１と同様の結果が得られ、比較例２については、比較例１と同様の結果が得られた。
【００９７】
図１５および１６に示す結果からわかるように、本発明の複合電解質膜は寸法安定性に優れ、この複合電解質膜を用いることにより、長期にわたって充分な電池性能を発揮し得る信頼性の高い触媒層膜接合体、膜電極接合体および高分子電解質型燃料電池を容易かつ確実に提供することができることがわかった。
【産業上の利用可能性】
【００９８】
本発明の複合電解質膜を用いることにより、信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を提供することができる。したがって、本発明の高分子電解質型燃料電池は、移動体用電源および定置用電源、より具体的には、移動用機器用の電源、車載可能な電源および補助電源、ならびにコジェネレーションシステム用の電源など、各種の用途に有用である。
【図面の簡単な説明】
【００９９】

【図１】本発明の第一実施形態の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池（セル）の基本構成の一例を示す概略断面図である。
【図２】図１に示す単電池１に搭載される膜電極接合体（ＭＥＡ）の基本構成の一例を示す概略断面図である。
【図３】図２に示す膜電極接合体１０に搭載される触媒層膜接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。
【図４】第一実施形態における複合電解質膜１１の要部を示す概略断面図である。
【図５】第一実施形態における複合電解質膜１１の概略分解斜視図である。
【図６】第一実施形態における複合電解質膜１１に含まれる補強層１１ａの上面図である。
【図７】第一実施形態における複合電解質膜１１の表面に触媒層形成用インクをスプレー法によって塗布する様子を示す図である。
【図８】第一実施形態における膜電極接合体１０の分解斜視図である。
【図９】図１に示したセパレータ板１６のアノード側の正面図である。
【図１０】図１に示したセパレータ板１６のアノード側の背面図（すなわちカソード側の正面図）である。
【図１１】第一実施形態における高分子電解質型燃料電池に含まれる積層体３０の部分断面図である。
【図１２】第二実施形態における高分子電解質型燃料電池に備えられる複合電解質膜４１の要部拡大断面図である。
【図１３】第三実施形態における高分子電解質型燃料電池に備えられる複合電解質膜５１の要部拡大断面図である。
【図１４】実施例１における補強層１１ａの貫通孔の配列を示す図である。
【図１５】実施例および比較例における複合電解質膜の寸法変化率を示すグラフである。
【図１６】実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池の電圧特性の経時変化を示すグラフである。
【図１７】従来の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池（セル）の基本構成の一例を示す概略断面図である。
【図１８】図１７に示す単電池１１０に搭載される膜電極接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。
【符号の説明】
【０１００】
１、１１０・・・単電池、１０、１０１・・・膜電極接合体、１１、４１、５１・・・複合電解質膜、１１ａ、４１ａ・・・補強層、１１ｂ、４１ｂ・・・電解質層、１２、１１２・・・触媒層、１３、１１３・・・ガス拡散層、１４、１１４・・・ガス拡散電極、１５、１１５・・・ガスケット、１６、１１６・・・セパレータ板、１７、１１７・・・ガス流路、１７ａ・・・直線状溝部、１８、１１８・・・冷却水用流路、２０・・・触媒層膜接合体、３０・・・積層体、３１・・・燃料ガス用マニホールド孔、３４・・・酸化剤ガス用マニホールド孔、３９・・・冷却水用マニホールド孔

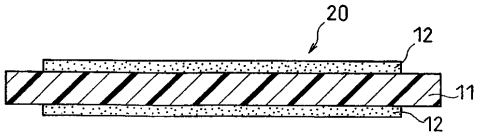
【図１】



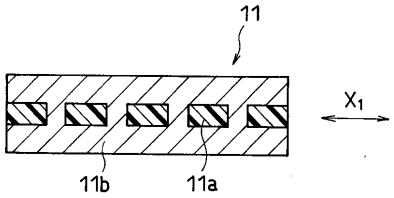
【図２】



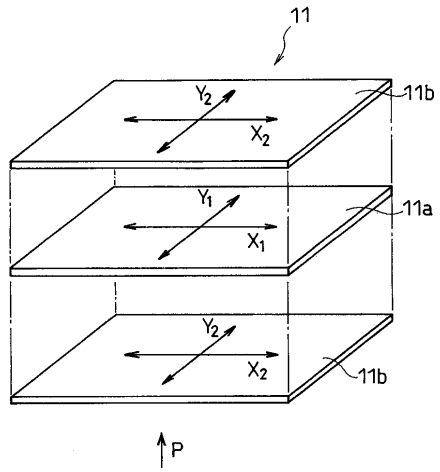
【図３】



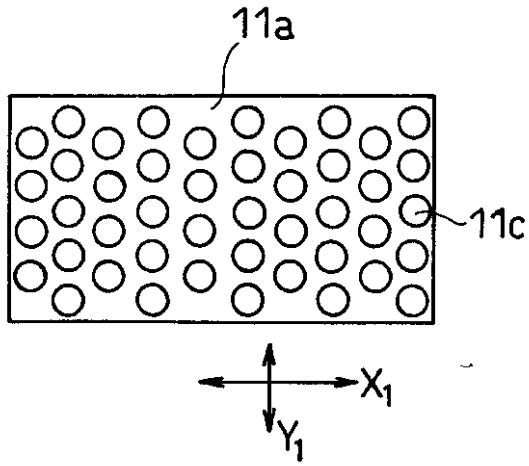
【図４】



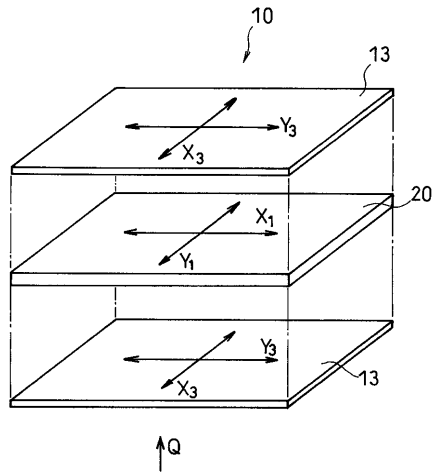
【図５】



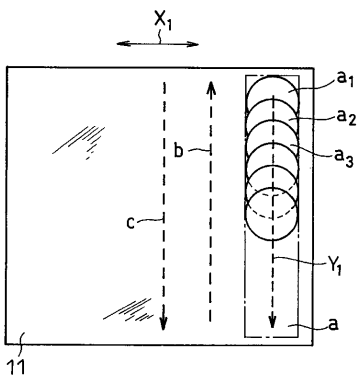
【図６】



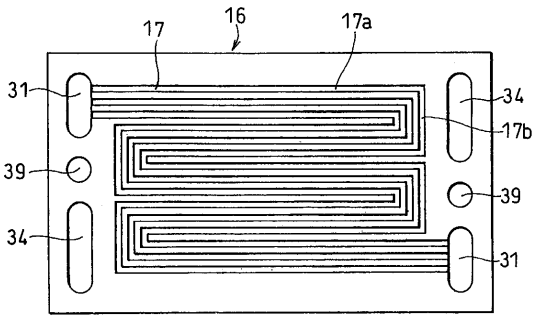
【図８】



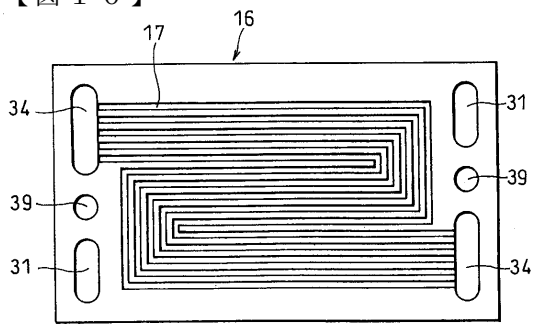
【図７】



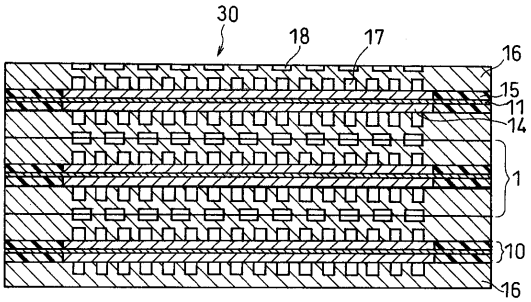
【図９】



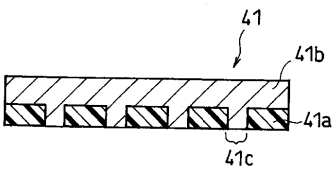
【図１０】



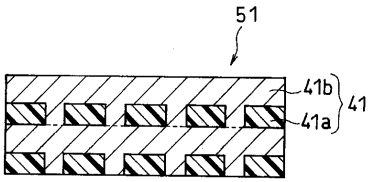
【図１１】



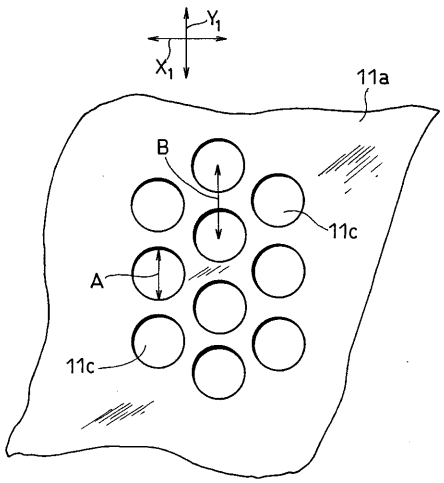
【図１２】



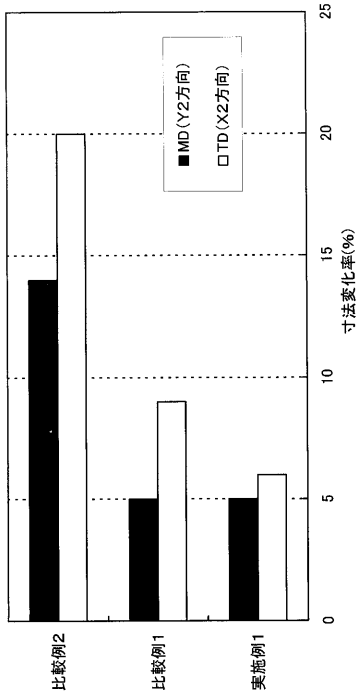
【図１３】



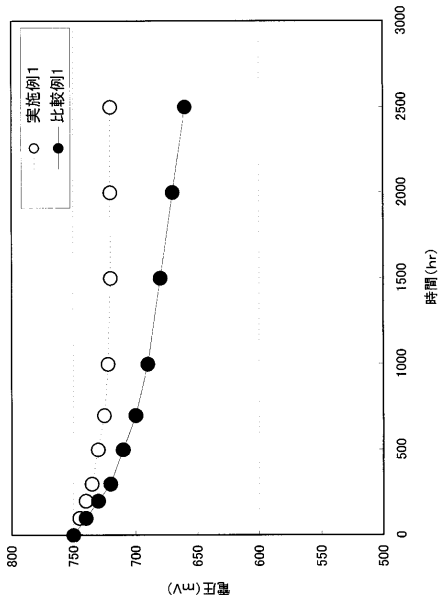
【図１４】



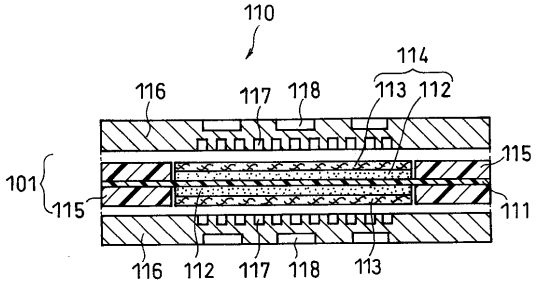
【図１５】



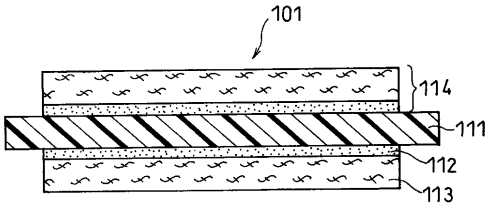
【図１６】


実施例1
比較例1
電圧(mV)
時間(hr)
800
750
700
650
600
550
500
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

【図１７】


110
114
116
117
118
113
112
115
101
111

【図１８】


101
114
111
112
113

フロントページの続き

(72)発明者　吉村　美貴子
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　内田　誠
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

Ｆターム(参考) 5H026 AA06　BB04　CC03　CX04　CX05　HH00　HH03　HH05