(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2005-293923
(P2005-293923A)
(43)公開日　平成17年10月20日(2005.10.20)

(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 8/10		

審査請求 未請求　請求項の数 15　ＯＬ　（全 17 頁）

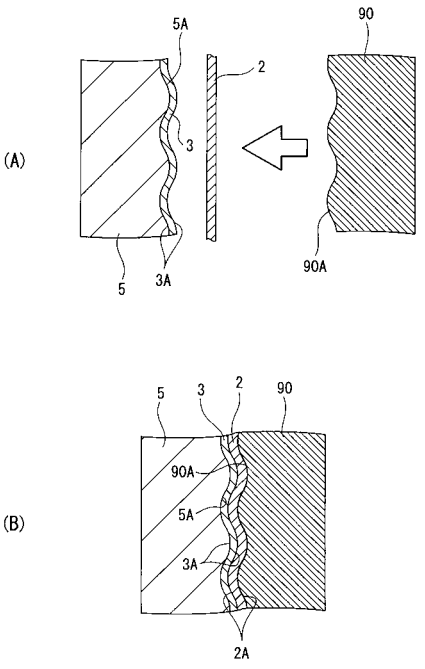
(21)出願番号　特願2004-104464 (P2004-104464)
(22)出願日　平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71)出願人　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100079083
弁理士　木下　實三
(74)代理人　100094075
弁理士　中山　寛二
(74)代理人　100106390
弁理士　石崎　剛
(72)発明者　宮本　勉
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(72)発明者　藤森　裕司
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】膜電極接合体の製造方法、膜電極接合体、燃料電池および機器

(57)【要約】
【課題】　電極と電解質膜との接触を良好にできる膜電極接合体の製造方法、膜電極接合体、燃料電池および機器を提供すること。
【解決手段】　燃料拡散層５にプレスや切削加工などにより凹凸面５Ａを形成する。凹凸面５Ａ上に当該凹凸面５Ａの形状に沿った凹凸面３Ａを有するアノード電極３を形成する。膜プレス工程で、電解質材料が含浸された高分子固体電解質膜２をアノード電極３の凹凸面３Ａにプレス型９０で押圧する。高分子固体電解質膜２の形状が凹凸面３Ａに良好に沿って形成されるので、高分子固体電解質膜２とアノード電極３との接触を良好にできる。
【選択図】　図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、
前記電極の表面に形成される凹凸面に対して、前記凹凸面の形状に対応した形状のプレス型で、多孔性膜にプロトン伝導性を有する電解質材料が含浸された前記電解質膜を押圧する膜プレス工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項２】
電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、
前記電極の表面に形成される凹凸面に対して、前記凹凸面の形状に対応した形状のプレス型で、多孔性膜を押圧する膜プレス工程と、
前記多孔性膜にプロトン伝導性を有する電解質材料を含浸させて前記電解質膜を形成する電解質含浸工程とを備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記膜プレス工程と同時に、前記多孔性膜または前記電解質膜に振動を加える加振工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項４】
請求項１から請求項３のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記膜プレス工程の前に、前記多孔性膜または前記電解質膜を収縮させる収縮工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項５】
電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、
前記電極の表面に形成される凹凸面上に、前記電解質膜を形成するための電解質膜用材料を繊維状に積層して多孔性膜を形成する多孔性膜形成工程と、
前記多孔性膜に、プロトン伝導性を有する電解質材料を含浸させる電解質含浸工程とを備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項６】
請求項５に記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記多孔性膜形成工程は、前記電解質膜用材料を溶解し、この溶解された電解質膜用材料を前記凹凸面に対して繊維状に噴霧する噴霧工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項７】
請求項５に記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記多孔性膜形成工程は、繊維状に形成された前記電解質膜用材料を溶媒中に分散させて、前記溶媒に電解質膜用材料が分散された溶液を前記凹凸面に対して噴霧する噴霧工程と、前記溶液中の前記溶媒を蒸発させる蒸発工程とを備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項８】
請求項５から請求項７のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記多孔性膜形成工程は、前記電解質膜用材料を前記凹凸面に対して押圧するプレス工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項９】
請求項８に記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記プレス工程と同時に、前記電解質膜用材料に振動を加える加振工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項１０】
請求項８または請求項９に記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記プレス工程と同時に、前記電解質膜用材料を加熱する加熱工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項１１】
請求項５から請求項１０のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記多孔性膜形成工程の前に、前記電解質膜用材料に、接着剤を混合する混合工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項１２】
請求項５から請求項１０のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法において、
前記多孔性膜形成工程の後に、前記多孔性膜に接着剤を噴霧する接着剤噴霧工程を備えた
ことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。
【請求項１３】
請求項１から請求項１２のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法によって製造されたことを特徴とする膜電極接合体。
【請求項１４】
請求項１３に記載の膜電極接合体を備えたことを特徴とする燃料電池。
【請求項１５】
請求項１４に記載の燃料電池を備えたことを特徴とする機器。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、膜電極接合体の製造方法、膜電極接合体、燃料電池および機器に関する。
【背景技術】
【０００２】
燃料電池は、外部から燃料と酸素とを連続的に供給し、電気化学的に反応させて電気エネルギを取り出すものである。燃料電池は、他の発電方式に比べて高効率で二酸化炭素の排出量が少ないため、環境問題が顕著になっている近年注目されている。
例えば高分子電解質形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は、低い温度で動作が可能で起動時間が短く、小型化も可能である。この高分子電解質形燃料電池は、高分子固体電解質膜を空気側電極と燃料側電極とで挟んだ構造のＭＥＡ(Membrane Electrode Assembly)を備え、空気側電極に空気（酸素）を供給し、燃料側電極にメタノールや改質した水素などの燃料を供給することにより、電気化学的反応が起こり電力が発生する。
このような燃料電池では、各電極と燃料および空気（酸素）との反応効率を高めて燃料電池の出力を向上させるために、各電極と燃料および空気（酸素）との接触面積を大きくした構造のものなどが提案されている（例えば、特許文献１参照）。この燃料電池では、電解質膜、アノード電極、およびカソード電極が接合された接合体に凹凸が形成されている。この凹凸を形成する場合には、あらかじめプレスや切削などによって形成された凹凸を有するアノード電極上に、電解質膜およびカソード電極を接合して、膜電極接合体を製造する。
【０００３】
【特許文献１】特開２００３－３３１８６５号公報
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、このような構造の燃料電池では、アノード電極には予め凹凸が形成されているため、電解質膜をこの凹凸に沿って形成することが困難である。このため、電解質膜がアノード電極の凹凸になじみにくく、アノード電極と電解質膜との接触を良好にすることができない。したがって、燃料電池の反応効率を十分に良好にすることができない。
【０００５】
本発明の目的は、電極と電解質膜との接触を良好にできる膜電極接合体の製造方法、この膜電極接合体の製造方法によって製造された膜電極接合体、この膜電極接合体を備えた燃料電池、およびこの燃料電池を備えた機器を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の膜電極接合体の製造方法は、電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、電極の表面に形成される凹凸面に対して、凹凸面の形状に対応した形状のプレス型で、多孔性膜にプロトン伝導性を有する電解質材料が含浸された電解質膜を押圧する膜プレス工程を備えたことを特徴とする。
この発明によれば、膜プレス工程によって、電極の凹凸面に対して電解質膜が押圧されると、電解質膜中の繊維がある程度伸長して当該凹凸面に追従する。したがって、電解質膜が電極の凹凸面に良好になじみ、電解質膜と電極との接触が良好となる。
また、電解質膜は、多孔性膜に予め電解質材料が含浸されて構成されているので、膜プレス工程を行った後に電解質材料を含浸させる必要がなく、膜電極接合体の製造工程が簡略化される。
【０００７】
本発明の膜電極接合体の製造方法は、電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、電極の表面に形成される凹凸面に対して、凹凸面の形状に対応した形状のプレス型で、多孔性膜を押圧する膜プレス工程と、多孔性膜にプロトン伝導性を有する電解質材料を含浸させて電解質膜を形成する電解質含浸工程とを備えたことを特徴とする。
この発明によれば、膜プレス工程によって、電極の凹凸面に対して多孔性膜が押圧されると、多孔性膜中の繊維がある程度伸長して当該凹凸面に追従する。その後、電解質含浸工程により、多孔性膜に電解質材料を含浸させて電解質膜を形成する。
膜プレス工程が設けられているので、多孔性膜が電極の凹凸面に良好になじみ、多孔性膜と電極との接触が良好となる。
【０００８】
本発明では、膜プレス工程と同時に、多孔性膜または電解質膜に振動を加える加振工程を備えたことが望ましい。
この発明によれば、加振工程が設けられているので、膜プレス工程で多孔性膜または電解質膜が振動されることにより、多孔性膜中または電解質膜中の繊維が破断されて、電極の凹凸面の形状に追従しやすくなる。また、膜プレス工程で電解質材料が含浸されていない多孔性膜を凹凸面にプレスする場合には、加振工程によって多孔性膜中の繊維が短繊維化し、繊維密度が向上して電解質材料の吸収力が向上するので、その後の電解質含浸工程において電解質材料が多孔性膜に良好に含浸され、プロトン伝導性が良好となる。
【０００９】
本発明では、膜プレス工程の前に、多孔性膜または電解質膜を収縮させる収縮工程を備えたことが望ましい。
この発明によれば、収縮工程により、膜プレス工程の前に予め多孔性膜または電解質膜が収縮される。この状態で膜プレス工程を行うと、収縮された多孔性膜または電解質膜が伸長しながら電極の凹凸面に沿って変形し、当該凹凸面になじむ。収縮工程で多孔性膜または電解質膜が予め収縮されているので、膜プレス工程では多孔性膜または電解質膜が破れることなく凹凸面に良好に追従する。したがって、膜プレス工程での膜の破断が良好か

つ確実に防止され、歩留まりが向上する。

【００１０】

本発明の膜電極接合体の製造方法は、電解質膜と、この電解質膜の表面に形成された電極とを備えた膜電極接合体の製造方法であって、電極の表面に形成される凹凸面上に、電解質膜を形成するための電解質膜用材料を繊維状に積層して多孔性膜を形成する多孔性膜形成工程と、多孔性膜に、プロトン伝導性を有する電解質材料を含浸させる電解質含浸工程とを備えたことを特徴とする。

この発明によれば、多孔性膜形成工程では、電極の凹凸面上に繊維状の電解質膜用材料を積層して多孔性膜を形成する。その後、電解質含浸工程で、積層された多孔性膜に電解質材料を含浸させて、プロトン伝導性を有する電解質膜を形成する。

電解質膜用材料を凹凸面上に直接積層するので、多孔性膜が電極の凹凸面に良好に追従して形成され、両者の接触が良好になる。また、電解質膜用材料を繊維状に積層するので、電解質含浸工程において電解質材料の吸収保持が良好となり、電解質膜材料が良好に多孔性膜に含浸されることにより、電解質膜のプロトン伝導性が良好となる。

【００１１】

本発明では、多孔性膜形成工程は、電解質膜用材料を溶解し、この溶解された電解質膜用材料を凹凸面に対して繊維状に噴霧する噴霧工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、噴霧工程で、溶解された電解質膜用材料を噴霧することにより、電解質膜用材料が繊維状に積層される。したがって、予め電解質膜用材料を繊維状に形成する必要がなく、膜電極接合体の製造工程が簡略化する。

【００１２】

本発明では、多孔性膜形成工程は、繊維状に形成された電解質膜用材料を溶媒中に分散させて、溶媒に電解質膜用材料が分散された溶液を凹凸面に対して噴霧する噴霧工程と、溶液中の溶媒を蒸発させる蒸発工程とを備えたことが望ましい。

この発明によれば、噴霧工程で、繊維状の電解質膜用材料が分散された溶液を噴霧することにより、繊維状の電解質膜用材料が凹凸面に積層される。その後、蒸発工程で溶媒を蒸発させることにより、電極の凹凸面に繊維状の多孔性膜が形成される。

電解質膜用材料を溶媒中に分散させるので、電解質膜用材料を液体として扱うことが可能となり、凹凸面への噴霧が容易となり、電解質膜用材料の取扱性が良好となる。また、予め電解質膜用材料が繊維状に形成されているので、多孔性膜の孔径や空隙率などの電解質膜の特性の調整が容易となる。さらに、電解質膜用材料を溶解する必要がないので、加熱などの溶解手段が不要となり、多孔性膜形成工程の作業が簡略化される。

【００１３】

本発明では、多孔性膜形成工程は、電解質膜用材料を凹凸面に対して押圧するプレス工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、多孔性膜形成工程がプレス工程を備えているので、電解質膜用材料が凹凸面に押圧されて当該凹凸面の形状に良好に追従して、両者の接触がより一層良好となる。

【００１４】

本発明では、プレス工程と同時に、電解質膜用材料に振動を加える加振工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、加振工程を備えているので、プレス工程で電解質膜用材料が振動されることにより、繊維状の電解質膜用材料が破断され、電極の凹凸面の形状に追従しやすくなる。また、電解質膜用材料の短繊維化により繊維密度が向上し、電解質材料の吸収力が向上するので、その後の電解質含浸工程において、電解質材料が多孔性膜に良好に含浸され、プロトン伝導性が良好となる。

【００１５】

本発明では、プレス工程と同時に、電解質膜用材料を加熱する加熱工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、加熱工程を備えているので、プレス工程で電解質膜材料が加熱され

ることにより、電解質膜材料が軟化して凹凸面に良好に追従する。または加熱により電解質膜用材料が溶解した場合には、繊維が互いに良好に接着して多孔性膜の構成が強固になるとともに、多孔性膜と電極との接触がより一層良好となる。

【００１６】

本発明では、多孔性膜形成工程の前に、電解質膜用材料に、接着剤を混合する混合工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、混合工程を備えているので、多孔性膜形成工程で電解質膜用材料を凹凸面に積層すると、接着剤によって積層された繊維状の多孔性膜が接着剤により互いに接着する。したがって、多孔性膜の形状の保持が容易になるとともに、電極との接触がより一層良好となる。

【００１７】

本発明では、多孔性膜形成工程の後に、多孔性膜に接着剤を噴霧する接着剤噴霧工程を備えたことが望ましい。

この発明によれば、接着剤噴霧工程を備えているので、電極の凹凸面に多孔性膜を形成した後、多孔性膜上に接着剤が噴霧され、多孔性膜の凹凸面上での形状が良好に保持される。また、接着剤が多孔性膜を通って電極との接触面に到達し、接触面をも接着するので、多孔性膜と電極との接触がより一層良好となる。

【００１８】

本発明の膜電極接合体は、前述の膜電極接合体の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

この発明によれば、膜電極接合体が前述の膜電極接合体の製造方法によって製造されているので、前述の膜電極接合体の製造方法の効果と同様の効果が得られ、電解質膜と電極との接触が良好となる。したがって、電解質膜のプロトン伝導性が良好に発揮されることにより、膜電極接合体の反応効率が良好となる。

【００１９】

本発明の燃料電池は、前述の膜電極接合体を備えたことを特徴とする。

この発明によれば、燃料電池が前述の膜電極接合体を備えているので、前述の膜電極接合体の効果と同様の効果が得られ、電解質膜と電極との接触が良好となることにより、燃料電池の反応効率が良好となり、一定体積に対して得られる電流量（出力）が向上する。

【００２０】

本発明の機器は、前述の燃料電池を備えたことを特徴とする。

この発明によれば、機器が前述の燃料電池を備えているので、前述の燃料電池の効果と同様の効果が得られ、電解質膜と電極との接触が良好となり、燃料電池の反応効率が良好となる。これにより、一定体積に対して得られる電流量（出力）が向上する。これにより、機器に得られる出力が向上する。

【発明の効果】

【００２１】

本発明の膜電極接合体の製造方法、膜電極接合体、燃料電池および機器によれば、電解質膜と電極との間の接触を良好にでき、良好なプロトン伝導性が得られるとともに、この膜電極接合体を例えば燃料電池に適用した場合には、反応効率を良好にでき、出力を向上させることができるという効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

以下、本発明の各実施形態を図面に基づいて説明する。なお、後述する第二実施形態以降で、以下に説明する第一実施形態での構成部品と同じ部品および同様な機能を有する部品には同一符号を付し、説明を簡単にあるいは省略する。

【００２３】

［第一実施形態］

図１には、本発明の第一実施形態にかかる燃料電池１の側断面図が示されている。この図１において、燃料電池１は、直接メタノール形燃料電池（ＤＭＦＣ）であり、燃料電池

セル１０がケース１１に収納されて構成されている。なお、本実施形態では、説明を簡略化するため、図１に示すように単一の燃料電池セル１０で構成した燃料電池１を図示するが、もちろん燃料電池１が、この燃料電池セル１０を複数枚積層したスタック構造とされていてもよい。

【００２４】

燃料電池セル１０は、電解質膜としての高分子固体電解質膜２と、この高分子固体電解質膜２の両面に一体的に形成される電極としてのアノード電極３およびカソード電極４と、アノード電極３側に配置される燃料拡散層５と、カソード電極４側に配置される空気拡散層６と、これら燃料拡散層５および空気拡散層６の外側にそれぞれ設けられるとともに、アノード電極３およびカソード電極４の間に発生した電気エネルギを取り出す集電体７，８とを備えている。この燃料電池セル１０は、ケース１１に収納され、ガスケット１２によって高分子固体電解質膜２の両側から挟持されている。これにより、ケース１１内部は、高分子固体電解質膜２を挟んでアノード電極３側とカソード電極４側とに封止されて分離されている。

すなわち、ケース１１内壁とアノード電極３との間の領域は、液密に構成され、燃料が供給されるアノード側反応室としての燃料室３１となっている。また、ケース１１内壁とカソード電極４との間の領域は、空気が供給されるカソード側反応室としての空気室４１となっている。なお、燃料としては、メタノール(CH_3OH)水溶液が供給される。

【００２５】

ケース１１のアノード電極３側には、燃料をケース１１内部に供給するための燃料供給口１１１と、アノード電極３での反応が終了した燃料を外部に排出するための燃料排出口１１２とが形成されている。また、ケース１１のカソード電極４側には、空気をケース１１内部に供給するための複数の空気供給口１１３が形成されている。この空気供給口１１３は、大気に開放されることで、空気室４１への空気の供給を自然吸気とする構造となっている。なお、空気供給口１１３への空気の供給は、エアポンプなどによって空気室４１に強制的に空気を供給する構成であってもよい。

【００２６】

高分子固体電解質膜２の両面には、外縁から所定幅寸法を隔てた所定範囲内に略矩形状のアノード電極３およびカソード電極４が設けられている。高分子固体電解質膜２は、プロトン伝導性高分子で構成される電解質材料としての高分子固体電解質樹脂が、多孔性膜としての延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン(Poly Tetra Fluoro Ethylene, PTFE)フィルムの多孔空隙部に含浸されることにより構成されている。高分子固体電解質樹脂としては、例えばナフィオン膜（デュポン社商標）等のパーフルオロスルホン酸系ポリマー、フッ素系ポリマー、炭化水素系ポリマー、イオン性液体、ハイドロゲルなどが採用できる。また場合によってはこの高分子固体電解質樹脂に、電子導電性の生じない範囲で白金などの触媒やカーボン粉末、各種セラミックス粉末などを加えてもよい。

【００２７】

ここで、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）フィルムは、電解質膜用材料としてのＰＴＦＥの塊を延伸多孔化して得られる、多数の微小結節とそれらの微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する微細繊維とからなる構造を有する多孔質ＰＴＦＥフィルムであり、このフィルムには、厚み方向に貫通する多数の孔が形成される。本実施形態においてこの延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムの膜厚は、１～１００μｍ、好ましくは３～３０μｍで、孔径は０．０５～５μｍ、好ましくは０．５～２μｍで、空隙率は６０％～９８％、好ましくは８０～９２％である。膜厚が薄すぎると短絡やガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなり、厚すぎると電気抵抗が高くなる。また孔径が小さすぎると高分子固体電解質樹脂の含浸が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質樹脂の保持力が弱くなり、また補強効果も弱くなる。そして、空隙率が小さすぎると高分子固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般にＰＴＦＥ自体の強度が弱くなり補強効果が得られない。

なお、多孔質膜用材料としては、延伸多孔質ＰＴＦＥの他、ポリイミド（ＰＩ）、ポリ

アクリロニトリル（ＰＡＮ）、アラミド、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタールなどが採用できる。

【００２８】

アノード電極３およびカソード電極４は、メタノールの分解のための触媒を担持したカーボン触媒電極膜から構成される。ここで、触媒としては、例えば白金等が採用できる。なお、アノード電極３側では、メタノールと触媒との反応により発生する中間生成物である一酸化炭素ＣＯの被毒を防止するため、少なくともアノード電極３側の触媒には、白金およびルテニウムの合金等を採用することがより好ましい。

ここで、高分子固体電解質膜２、アノード電極３、およびカソード電極４は、一体的に形成されて膜電極接合体２０が構成されている。

図２には、燃料電池１の一部拡大断面図が示されている。この図２に示されるように、膜電極接合体２０のアノード電極３、高分子固体電解質膜２、およびカソード電極４には、それぞれ凹凸面３Ａ，２Ａ，４Ａが形成されている。これらの凹凸面３Ａ，２Ａ，４Ａを有する膜電極接合体２０は、後述の製造方法により製造される。

【００２９】

燃料拡散層５および空気拡散層６は、メッシュの金属フォーム（例えばスチールウール等）からなる多孔性膜であり、供給される燃料および酸素をそれぞれ拡散してアノード電極３およびカソード電極４に導く。燃料拡散層５および空気拡散層６は、図２に示されるように、それぞれアノード電極３およびカソード電極４に対向する面に、凹凸面３Ａ，４Ａの形状に対応する形状の凹凸面５Ａ，６Ａが形成されている。なお、これら燃料拡散層５および空気拡散層６は、それぞれ、アルミニウム、ステンレス鋼等であってもよく、またスポンジチタン等の多孔性金属材料、カーボンペーパ紙にカーボンを担持したものやカーボンクロス等であってもよい。

また、集電体７，８には、それぞれ図示しないリード線が接続されており、外部の負荷に接続されている。

【００３０】

次に、凹凸面３Ａ，２Ａ，４Ａを有する膜電極接合体２０の製造方法について説明する。

膜電極接合体２０の製造方法は、燃料拡散層５の凹凸面５Ａおよびアノード電極３の凹凸面３Ａを形成する凹凸面形成工程と、アノード電極３の凹凸面３Ａに対して高分子固体電解質膜２を押圧する膜プレス工程とを備えている。

凹凸面形成工程では、燃料拡散層５においてアノード電極３に対向する面にプレス成型や切削加工などの機械加工を施し、凹凸面５Ａを形成する。そして、この凹凸面５Ａに対してスプレーコート法やディップコート法などにより、所定厚みのアノード電極３を形成する。このとき、アノード電極３は凹凸面５Ａの形状に追従して形成されるため、アノード電極３の表面には凹凸面５Ａとほぼ同じ形状の凹凸面３Ａが形成される。

【００３１】

図３は、膜プレス工程を示す図である。

膜プレス工程では、図３(Ａ)に示されるように、凹凸面３Ａが形成されたアノード電極３に対して高分子固体電解質膜２をプレスする。プレスをする際には、凹凸面３Ａの形状に対応した形状の凹凸面９０Ａを有するプレス型９０を用いる。このプレス型９０を、高分子固体電解質膜２に対して凹凸面３Ａが配置される側とは反対側に配置し、図３(Ｂ)に示されるように、高分子固体電解質膜２を凹凸面３Ａに対して所定圧力で押圧する。

高分子固体電解質膜２は、プレス型９０に押圧されて多孔質ＰＴＦＥフィルム中の微細繊維が一部破断しながら凹凸面３Ａに沿って変形して伸長し、凹凸面３Ａになじんで表面に凹凸面２Ａを形成する。この場合において、膜プレス工程は、複数回に分割して行われることが望ましい。分割して複数回プレスすることにより、高分子固体電解質膜２の破断によるピンホールの発生などを確実に防止でき、高分子固体電解質膜２を凹凸面３Ａに良好になじませることができる。

【００３２】

この膜プレス工程においては、当該膜プレス工程と同時に、高分子固体電解質膜２に所定周波数の振動を加える加振工程を行う。加振工程では、プレス型９０で高分子固体電解質膜２をプレスしながら、プレス型９０を所定周波数および所定振幅で振動させて、高分子固体電解質膜２に振動を与える。高分子固体電解質膜２では、この振動により内部の微細繊維が変形、破断し、高分子固体電解質膜２全体が変形してアノード電極３の凹凸面３Ａによりなじむとともに、微細繊維の繊維密度が高くなる。

また、この膜プレス工程においては、当該膜プレス工程と同時に、必要に応じて高分子固体電解質膜２を加熱する加熱工程を行う。加熱工程では、プレス型９０で高分子固体電解質膜２をプレスしながら、プレス型９０を所定温度に加熱する。あるいは、燃料拡散層５、アノード電極３、高分子固体電解質膜２、およびプレス型９０を適宜な加熱槽に収納して高分子固体電解質膜２を加熱してもよい。この加熱により、高分子固体電解質膜２の微細繊維が軟化し、高分子固体電解質膜２が凹凸面３Ａによりなじむ。また、この加熱工程では、高分子固体電解質膜２中の高分子固体電解質樹脂を破壊しない範囲で所定温度を適切に調整することにより、高分子固体電解質膜２の微細繊維を溶解して、互いの微細繊維を溶融接着させてもよく、この場合には微細繊維が凹凸面３Ａにも溶融接着することとなる。

【００３３】

膜プレス工程の後、高分子固体電解質膜２の凹凸面２Ａにカソード電極４をスプレーコート法やディップコート法などによって形成し、膜電極接合体２０を製造する。そして、予めプレスや切削加工などによって燃料拡散層５の凹凸面５Ａに対応する形状の凹凸面６Ａが形成された空気拡散層６を、カソード電極４に接合し、燃料電池セル１０を得る。なお、カソード電極４を、空気拡散層６の凹凸面６Ａ上に予め形成した後に、空気拡散層６とともに高分子固体電解質膜２に接合してもよい。

【００３４】

このような第一実施形態によれば、次のような効果が得られる。

（１）膜プレス工程において、プレス型９０で高分子固体電解質膜２をアノード電極３の凹凸面３Ａに対して押圧して膜電極接合体２０の凹凸を形成するので、高分子固体電解質膜２が良好にアノード電極３の凹凸面３Ａに追従でき、凹凸面３Ａの形状に沿った凹凸面２Ａを形成できる。したがって、アノード電極３と高分子固体電解質膜２との接触を良好にできる。また、凹凸面３Ａの形状に対応した凹凸面２Ａを形成できるので、凹凸面３Ａの形状に対応した形状の凹凸面４Ａを有するカソード電極４に対しても良好に接触できる。これにより、高分子固体電解質膜２のプロトン伝導性を良好にでき、燃料電池１の反応効率を向上させることができる。

また、膜電極接合体２０に凹凸が形成されているので、一定体積に対してアノード電極３およびカソード電極４と燃料および空気との接触面積を向上させることができる。したがって燃料電池１の一定体積あたりの電流量（出力）を向上させることができる。反対に、一定の電流量（出力）を得るために必要な体積を小さくできるため、燃料電池１の小型化を促進できる。

【００３５】

（２）膜プレス工程で、加振工程を行うので、高分子固体電解質膜２の微細繊維の一部を破断させて、高分子固体電解質膜２をより凹凸面３Ａに追従させることができる。したがって、高分子固体電解質膜２と、アノード電極３およびカソード電極４との接触をより確実かつ良好にできる。

（３）膜プレス工程で、必要に応じて加熱工程を行うので、熱によって高分子固体電解質膜２の微細繊維を軟化させることができる。したがって、高分子固体電解質膜２をより変形し易くでき、アノード電極３の凹凸面３Ａの形状により一層良好になじむので、アノード電極３との接触をより確実かつ良好にできる。

【００３６】

（４）膜プレス工程では、延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムの多孔空隙部に予め高分子固体電解質樹脂が含浸されて高分子固体電解質膜２が構成されているので、この高分子固体電解

質膜２を凹凸面３Ａにプレスするのみで高分子固体電解質膜２を凹凸面３Ａ上に形成できる。したがって、膜プレス工程後に高分子固体電解質樹脂を含浸させるなどの作業を省略でき、燃料電池１の製造作業を簡略化できる。

【００３７】

［第二実施形態］

次に、本発明の第二実施形態について説明する。第二実施形態は、第一実施形態の高分子固体電解質膜２の延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムに高分子固体電解質樹脂を含浸させない状態で膜プレス工程を行い、その後、高分子固体電解質樹脂を含浸させる電解質含浸工程を行う点が第一実施形態と異なる。

膜プレス工程では、高分子固体電解質樹脂が含浸されていない延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムを、第一実施形態の膜プレス工程と同様にプレス型９０でアノード電極３の凹凸面３Ａに対してプレスして、延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムに凹凸を形成する。

次に、電解質含浸工程において、溶媒中に溶解させた高分子固体電解質樹脂を噴霧するなどして、延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムの多孔空隙部に高分子固体電解質樹脂を含浸させて高分子固体電解質膜２を形成する。ここで、高分子固体電解質樹脂を溶解させる溶媒としては、例えば、高分子固体電解質樹脂がパーフルオロスルホン酸系ポリマーである場合には、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）等のアルコール類を採用でき、高分子固体電解質樹脂がイオン性液体やハイドロゲル等である場合には、水等が採用できる。

なお、本実施形態では、膜プレス工程において高分子固体電解質樹脂が含浸されていないので、加熱工程を行う場合には所定温度を比較的高い温度に設定することができる。

【００３８】

このような第二実施形態によれば、第一実施形態の(１)、(２)、および(３)の効果と同様の効果が得られる他、次のような効果が得られる。

（５）膜プレス工程を行った後に電解質含浸工程を行うので、加熱工程を行う場合には比較的高い温度で加熱することができ、高分子固体電解質膜２の微細繊維の一部を溶解して微細繊維を互いに溶融接着できるので、高分子固体電解質膜２の形状を確実に保持できるとともに、高分子固体電解質膜２の構成を強固にできる。また、微細繊維の一部を溶解してアノード電極３に接着させることもできるから、高分子固体電解質膜２とアノード電極３との接触をより一層良好にできる。

（６）膜プレス工程で延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムに加振工程を行うので、高分子固体電解質膜２の微細繊維の一部を破断して短繊維化できるから、延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムの吸収力を向上させることができる。したがって、電解質含浸工程では、延伸多孔質ＰＴＦＥフィルムに良好に高分子固体電解質樹脂を含浸でき、良好なプロトン伝導性を発揮できる。

【００３９】

［第三実施形態］

次に、本発明の第三実施形態について説明する。第三実施形態は、第一実施形態の膜プレス工程の前に、高分子固体電解質膜２を収縮させる収縮工程を備えている点が、第一実施形態と異なる。

図４には、第三実施形態にかかる膜電極接合体２０の製造工程が示されている。この図４において、高分子固体電解質膜２には、膜プレス工程の前に収縮工程が施される。

収縮工程では、図４(Ａ)に示されるように、高分子固体電解質膜２を縮れさせて収縮繊維状に形成する。収縮繊維状に形成するには、例えば高分子固体電解質膜２を細糸状の繊維で縫って縮め、そのまま接着するなどの方法が採用できる。

その後、膜プレス工程において、収縮させた高分子固体電解質膜２を凹凸面３Ａに対してプレス型９０で押圧すると、図４(Ｂ)に示されるように収縮された繊維が元に戻りながら高分子固体電解質膜２全体が伸長し、アノード電極３の凹凸面３Ａの形状に追従してなじみ、これにより高分子固体電解質膜２表面に凹凸面２Ａが形成される。

なお、この膜プレス工程においては、第二実施形態と同様に高分子固体電解質樹脂が含浸されていない延伸孔質ＰＴＦＥフィルムを凹凸面３Ａに押圧してもよい。その場合には

、膜プレス工程の後に高分子固体電解質樹脂を含浸させる電解質含浸工程を行えばよい。

【００４０】

このような第三実施形態によれば、第一実施形態の(１)、(２)、(３)、および(４)の効果と同様の効果が得られ、また第二実施形態のように膜プレス工程の後に電解質含浸工程を行う場合には、第一実施形態の(４)の効果の代わりに第二実施形態の(５)および(６)の効果と同様の効果が得られる他、第三実施形態によれば、次のような効果が得られる。

（７）膜プレス工程の前に収縮工程を行うので、膜プレス工程において高分子固体電解質膜２がその収縮分、内部の微細繊維を破断することなく伸長できる。したがって、高分子固体電解質膜２の破断を確実かつ良好に防止できるので、膜プレス工程でのプレス不良の発生を低減できるから、歩留まりを向上させることができる。

また、膜プレス工程の前に収縮工程を行うので、高分子固体電解質膜２の伸長幅を拡大できるため、より大きな凹凸面３Ａにも良好に追従できる。したがって、膜プレス工程でアスペクト比を大きく取ることができ、膜電極接合体２０の表面積をより大きく形成することができる。

【００４１】

［第四実施形態］

次に、本発明の第四実施形態について説明する。第四実施形態は、アノード電極の凹凸面上に直接多孔性膜を形成する点が第一実施形態と異なる。

図５には、第四実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程が示されている。この図５において、膜電極接合体２０（図１参照）の製造方法は、アノード電極３の凹凸面３Ａ上に繊維状の電解質膜用材料を積層して多孔性膜２１を形成する多孔性膜形成工程と、この多孔性膜２１に電解質材料を含浸させる電解質含浸工程とを備えている。

【００４２】

多孔性膜形成工程は、電解質膜用材料を溶解して凹凸面３Ａに対して噴霧する、いわゆるメルトブロー法による噴霧工程を備えている。噴霧工程では、図５(Ａ)に示されるように、噴霧ノズル９１を用いて電解質膜用材料を凹凸面３Ａに噴霧する。

図６には、噴霧ノズル９１の平面図が示されている。この図６に示されるように、噴霧ノズル９１の先端には、多数の微小な細孔９１Ａが形成されている。これらの細孔９１Ａの寸法は、多孔性膜２１を形成する微細繊維の寸法に対応して設定されている。また、噴霧ノズル９１は、電解質膜用材料を収納して噴霧ノズル９１に供給する図示しない電解質膜用材料供給手段に接続されており、この電解質膜用材料供給手段は、適宜な加熱装置などによって所定温度に設定され、電解質膜用材料を溶解した状態で噴霧ノズル９１に供給する。

【００４３】

噴霧工程では、図５(Ａ)に示されるように、噴霧ノズル９１の端面をアノード電極３の凹凸面３Ａに対向させ、細孔９１Ａから溶解した電解質膜用材料を凹凸面３Ａ上に噴霧する。電解質膜用材料は、細孔９１Ａの寸法に応じた寸法で繊維状に噴霧され、凹凸面３Ａ上に積層される。噴霧ノズル９１を凹凸面３Ａ上で移動させることにより、図５(Ｂ)に示されるように、凹凸面３Ａ上の所定範囲に所定厚みの電解質膜用材料を積層して多孔性膜２１を形成する。

噴霧工程の後、電解質含浸工程では、第二実施形態と同様に、凹凸面３Ａ上に形成された多孔性膜２１に電解質材料を含浸させて高分子固体電解質膜２を形成する。その後、高分子固体電解質膜２表面にカソード電極４（図１参照）を積層し、膜電極接合体を得る。

【００４４】

ここで、多孔性膜形成工程では、噴霧工程の前に電解質膜用材料に接着剤を混合する混合工程を設けてもよい。混合工程では、電解質膜用材料供給手段において所定量の適宜な接着剤を予め溶解された電解質膜用材料に混合しておく。または、噴霧ノズル９１の先端近傍に混合手段を設けて、接着剤を電解質膜用材料に混合してもよい。

混合工程の後、噴霧工程を行うと、接着剤が混合された電解質膜用材料が凹凸面３Ａ上に繊維状に積層されて多孔性膜２１を形成する。多孔性膜２１は、接着剤によって微細繊

維が互いに接着してその形状が保持されるとともに、凹凸面３Ａに接着される。

【００４５】

あるいは、混合工程を設ける代わりに、多孔性膜形成工程の後に、多孔性膜２１上に接着剤を噴霧する接着剤噴霧工程を行ってもよい。接着剤噴霧工程では、噴霧工程で形成された多孔性膜２１に対して、別の噴霧ノズルなどによって液状の接着剤を所定量噴霧する。接着剤は、多孔性膜２１に含浸して微細繊維同士を接着し、また一部の接着剤は凹凸面３Ａに達して多孔性膜２１とアノード電極３とを接着する。

なお、接着剤噴霧工程は、多孔性膜２１を形成した後電解質含浸工程を行う前に行ってもよく、また電解質含浸工程で高分子固体電解質膜２を形成した後に行ってもよい。

【００４６】

このような第四実施形態によれば、次のような効果が得られる。

（８）噴霧工程を備えた多孔性膜形成工程により、溶解した電解質膜用材料を繊維状に噴霧して凹凸面３Ａ上に積層するので、凹凸面３Ａの形状に沿った多孔性膜２１を簡単な作業で形成できる。したがって、アノード電極３と電解質膜２との接触を良好にできる。

また、電解質膜用材料を予め繊維状に形成する必要がなく、電解質膜用材料を溶解して噴霧することで必要量の電解質膜用材料が繊維状に形成されるので、材料の無駄がなく、製造工程を簡略化できる。

さらに、膜電極接合体２０に凹凸が形成されているので、第一実施形態の(１)の効果と同様に、一定体積に対してアノード電極３およびカソード電極４と燃料および空気との接触面積を向上させることができる。したがって燃料電池１の一定体積あたりの電流量（出力）を向上させることができる。反対に、一定の電流量（出力）を得るために必要な体積を小さくできるため、燃料電池１の小型化を促進できる。

【００４７】

（９）混合工程を設けた場合には、噴霧工程で接着剤が混合された電解質膜用材料が噴霧されるので、噴霧と同時に電解質膜用材料を凹凸面３Ａ上に良好かつ確実に接着でき、多孔性膜２１の形状を確実に保持できる。

(10) 接着剤噴霧工程を設けた場合には、噴霧工程で形成された多孔性膜２１に接着剤を噴霧するので、多孔性膜２１の形状を凹凸面３Ａ上で確実に保持できる。また、電解質膜用材料に接着剤を混合する必要がないので、材料の無駄を防止できる。

【００４８】

［第五実施形態］

次に、本発明の第五実施形態について説明する。第五実施形態は、第四実施形態の噴霧工程において、溶解した電解質膜用材料を噴霧する代わりに、繊維状の電解質膜用材料を溶媒中に分散させた溶液を噴霧する点が、第四実施形態と異なる。

第五実施形態では、多孔性膜形成工程は、溶媒中に繊維状の電解質膜用材料が分散された溶液を噴霧する、いわゆる湿式不織布法による噴霧工程と、多孔性膜をアノード電極に対して押圧するプレス工程と、溶液中の溶媒を蒸発させる蒸発工程とを備えている。

【００４９】

図７には、第四実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程が示されている。噴霧工程では、図７(Ａ)に示されるように、噴霧ノズル９１で凹凸面３Ａ上に電解質膜用材料が分散された液体を所定量噴霧する。なお、電解質膜用材料供給手段（図示せず）には、予め繊維状に形成された電解質膜用材料が溶媒中に分散された溶液が収納されている。ここで、溶媒としては、例えばイソプロピルアルコール等のアルコール類や、水等が採用できる。噴霧された液体は、図７(Ｂ)に示されるように、凹凸面３Ａ上に不織布状に積層されて不織布状層２２を形成する。

次に、プレス工程では、図７(Ｂ)に示されるように、プレス型９０によって不織布状層２２を凹凸面３Ａに対して押圧し、不織布状層２２に分散された繊維状の電解質膜用材料を凝縮して、図７(Ｃ)に示されるような所定厚みの多孔性膜２１を形成する。

蒸発工程では、多孔性膜２１を所定時間放置または加熱することによって多孔性膜２１内の溶媒を蒸発させる。この蒸発工程は、プレス工程と同時に、つまりプレス型９０で不

織布状層２２を押圧しながら行ってもよい。
その後、電解質含浸工程において、多孔性膜２１に電解質を含浸させて、高分子固体電解質膜を形成する。
【００５０】
なお、第四実施形態と同様に、噴霧工程の前に溶液に接着剤を混合する混合工程を設けてもよい。または、多孔性膜２１を形成した後、つまり蒸発工程の後に多孔性膜２１に接着剤を噴霧する接着剤噴霧工程を設けてもよい。
さらに、第一実施形態と同様に、プレス工程と同時に多孔性膜２１に振動を加える加振工程や、プレス工程と同時に多孔性膜２１に熱を加える加熱工程を行ってもよい。
【００５１】
このような第五実施形態によれば、第一実施形態の(１)の効果と同様の効果、および第四実施形態の(９)、および(10)の効果と同様の効果が得られ、加振工程または加熱工程を行った場合には、第一実施形態の(２)および(３)の効果と同様の効果、および第二実施形態の(５)および(６)の効果と同様の効果が得られる他、第五実施形態によれば、次のような効果が得られる。
(11) 噴霧工程で、繊維状の電解質膜用材料を溶媒中に分散させた溶液を噴霧した後に、蒸発工程で溶媒を蒸発させるので、第四実施形態とは異なり、電解質膜用材料を加熱して溶解する必要がなく、電解質膜用材料の取扱性を向上させることができる。
また、プレス工程で良好な凹凸の高分子固体電解質膜２を所望の繊維密度でかつ所望の厚みに形成できる。
【００５２】
なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。
電解質膜を形成する電極は、アノード電極上に限らず、カソード電極上に形成してもよい。この場合には、空気拡散層に凹凸面を形成し、この凹凸面にカソード電極を形成し、カソード電極の凹凸面に電解質膜を前述の製造方法で形成すればよい。
膜電極接合体の凹凸面の形状は、連続する円弧状の凹凸に限らず、例えば切削加工で溝を形成する場合などでは断面略矩形状の凹凸であってもよい。また、凹凸面の形状は、同じ断面形状が連続するものに限らず、複数の異なる断面形状が形成されているものであってもよいし、凹凸が不均一（不連続）に形成されているものであってもよい。要するに、凹凸面の形状は、膜電極接合体の表面積を大きくできる形状であれば任意に設定できる。
多孔性膜の材料としては、前述の実施形態で述べたものの他、例えば多孔性セラミックス、ガラス、アパタイト、ポーラスシリコン、ゼオライト等が採用できる。
【００５３】
第五実施形態では、繊維状の電解質膜用材料を溶媒中に分散させた溶液を噴霧する噴霧工程を行ったが、これに限らず、例えば凹凸面が形成された電極上に、電解質膜用の型を形成し、この型の内部に溶液を充填した後に溶媒を蒸発させることによって電解質膜を形成してもよい。
膜電極接合体は、燃料電池に適用されたが、これに限らず、その他例えばリチウムイオン伝導性固体電解質を使用したリチウム電池やプロトン伝導性固体電解質を使用した水電解装置などに適用できる。
本発明の膜電極接合体を備えた燃料電池は、一定体積に対する出力を向上でき、反対に必要な出力に対して小型化を促進できるので、例えば携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器、車、その他任意の機器に適用できる。
【００５４】
本発明を実施するための最良の構成、方法などは、以上の記載で開示されているが、本発明は、これに限定されるものではない。すなわち、本発明は、主に特定の実施形態に関して特に図示され、かつ、説明されているが、本発明の技術的思想および目的の範囲から逸脱することなく、以上述べた実施形態に対し、形状、材質、数量、その他の詳細な構成において、当業者が様々な変形を加えることができるものである。

したがって、上記に開示した形状、材質などを限定した記載は、本発明の理解を容易にするために例示的に記載したものであり、本発明を限定するものではないから、それらの形状、材質などの限定の一部もしくは全部の限定を外した部材の名称での記載は、本発明に含まれるものである。

【図面の簡単な説明】

【００５５】

【図１】本発明の第一実施形態にかかる燃料電池を示す断面図。

【図２】第一実施形態にかかる燃料電池の一部拡大断面図。

【図３】第一実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程を示す図。

【図４】本発明の第三実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程を示す図。

【図５】本発明の第四実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程を示す図。

【図６】本発明の第四実施形態にかかる噴霧ノズルの平面図。

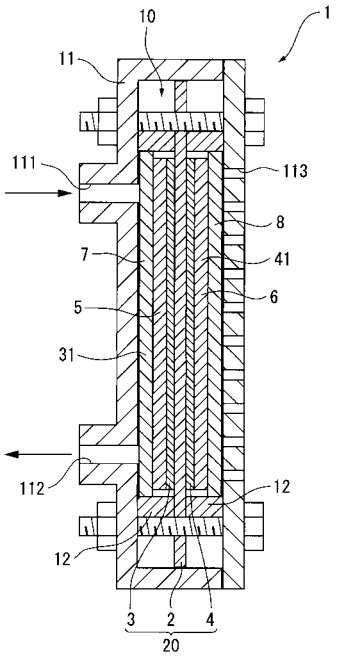
【図７】本発明の第五実施形態にかかる膜電極接合体の製造工程を示す図。

【符号の説明】

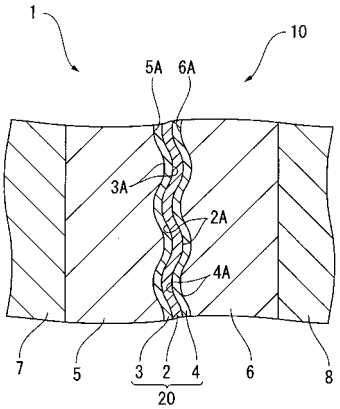
【００５６】

１…燃料電池、２…高分子固体電解質膜（電解質膜）、２Ａ，３Ａ，４Ａ…凹凸面、３…アノード電極（電極）、４…カソード電極（電極）、５…燃料拡散層、６…空気拡散層、１０…燃料電池セル、２０…膜電極接合体、９０…プレス型、９１…噴霧ノズル。

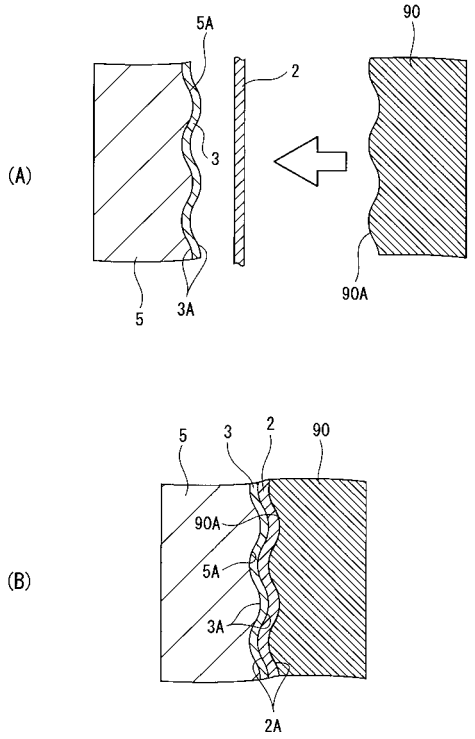
【図１】



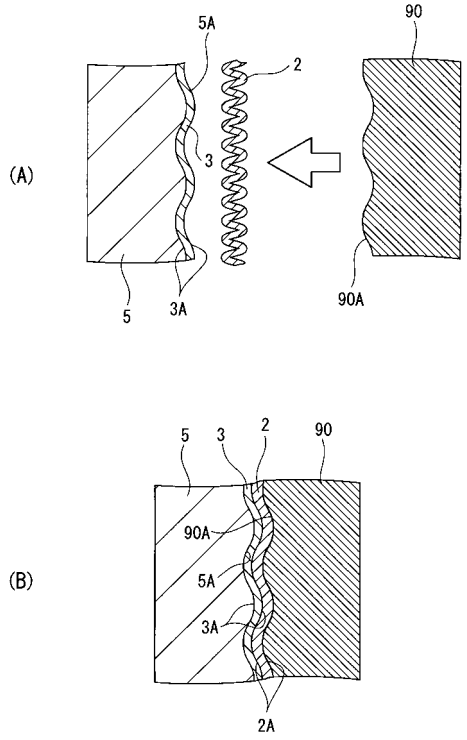
【図２】



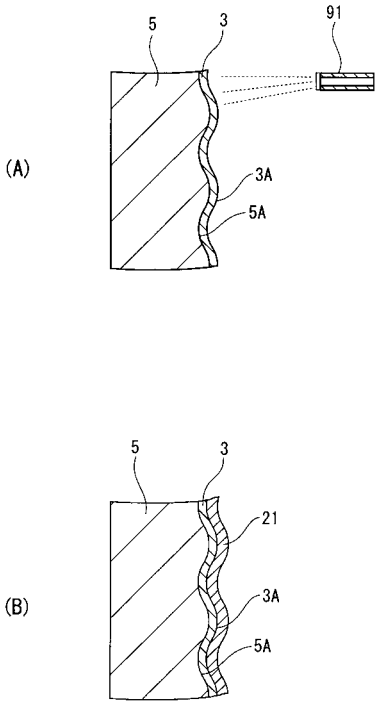
【図３】


(A)
5A
90
2
3
5
3A
90A
(B)
5
3
2
90
90A
5A
3A
2A

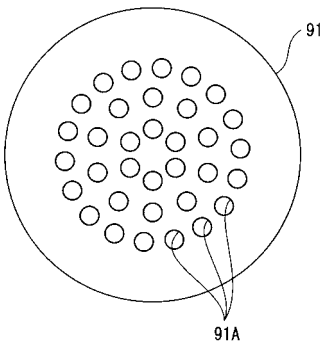
【図４】


(A)
5A
90
2
3
5
3A
90A
(B)
5
3
2
90
90A
5A
3A
2A

【図５】

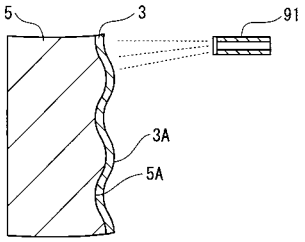

(A)
5
3
91
3A
5A
(B)
5
3
21
3A
5A

【図６】

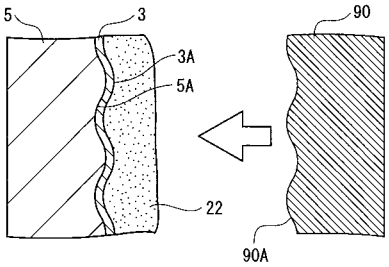

91
91A

【図７】

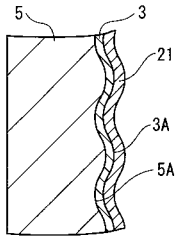
(A)



(B)



(C)



フロントページの続き

(72)発明者　笠原　幸雄
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

Ｆターム(参考) 5H026 AA06　BB00　BB02　BB03