

(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2005-158690

(P2005-158690A)

(43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 8/02

H01M 8/10

F I

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/02

H01M 8/10

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-242654 (P2004-242654)

(22) 出願日 平成16年8月23日 (2004.8.23)

(31) 優先権主張番号 特願2003-365723 (P2003-365723)

(32) 優先日 平成15年10月27日 (2003.10.27)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照

(74) 代理人 100110423

弁理士 曾我 道治

(74) 代理人 100084010

弁理士 古川 秀利

(74) 代理人 100094695

弁理士 鈴木 憲七

(74) 代理人 100111648

弁理士 梶並 順

最終頁に続く

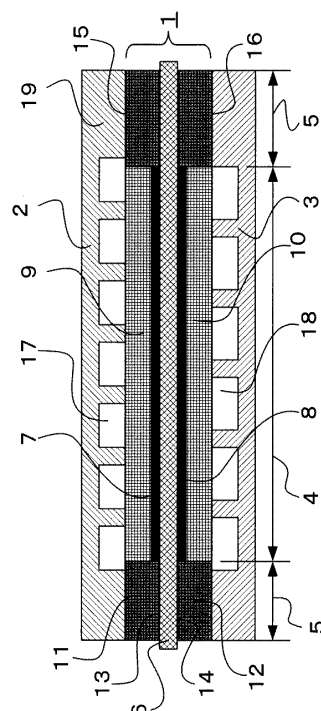
(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】十分な電気化学的活性領域を確保しながら確実にガスシールし、かつ固体高分子電解質膜を均一に支持する電極基材の封止部を有した燃料電池とその製造方法を提供する。

【解決手段】燃料電池は、固体高分子電解質膜の中央部に両面から接合されたカソード触媒層およびアノード触媒層を上記カソード触媒層より大きな面積の燃料電極基材および上記アノード触媒層より大きな面積の酸化剤電極基材でさらに両側から挟持した膜電極接合体を有する燃料電池において、上記燃料電極基材のうち上記カソード触媒層が接合されない燃料封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、上記酸化剤電極基材のうち上記アノード触媒層が接合されていない酸化剤封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、上記燃料封止支持部と上記酸化剤封止支持部とが上記固体高分子電解質膜と上記樹脂により接着されている。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子電解質膜の中央部に両面から接合されたカソード触媒層およびアノード触媒層を上記カソード触媒層より大きな面積の燃料電極基材および上記アノード触媒層より大きな面積の酸化剤電極基材でさらに両側から挟持した膜電極接合体を有する燃料電池において、

上記燃料電極基材のうち上記カソード触媒層を囲繞する燃料封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、

上記酸化剤電極基材のうち上記アノード触媒層を囲繞する酸化剤封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、

上記燃料封止支持部と上記酸化剤封止支持部とが上記固体高分子電解質膜と上記樹脂により接着されていることを特徴とする燃料電池。

10

【請求項 2】

上記カソード触媒層の枠状の外縁部と上記アノード触媒層の枠状の外縁部とがそれぞれ上記樹脂により充填され、

上記カソード触媒層の外縁部および上記アノード触媒層の外縁部がそれぞれ上記固体高分子電解質膜に上記樹脂により接着されていることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】

上記カソード触媒層の外縁部および上記アノード触媒層の外縁部の枠幅が 0.5 mm 以上 5 mm 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池。

20

【請求項 4】

上記酸化剤電極基材または上記燃料電極基材の少なくともいずれか一方の外周端部が上記固体高分子電解質膜の外周端部の内側に位置することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 5】

上記酸化剤電極基材、上記燃料電極基材および上記固体高分子電解質膜の外周端部が上記樹脂により包囲されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 6】

上記樹脂が流動性樹脂の硬化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の燃料電池。

30

【請求項 7】

上記樹脂が燃料電池運転時の最高到達温度よりも高い融点を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 8】

上記燃料封止支持部および上記酸化剤封止支持部の空孔の 50 体積%以上が上記樹脂により充填されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 9】

上記燃料封止支持部および上記酸化剤封止支持部と上記固体高分子電解質膜との間のピール強度が、0.3 N/cm 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の燃料電池。

40

【請求項 10】

上記膜電極接合体を両側から挟持する酸化剤セパレータ板および燃料セパレータ板を有し、

上記酸化剤電極基材が上記酸化剤セパレータ板に上記樹脂により接着され、上記燃料電極基材が上記燃料セパレータ板に上記樹脂により接着されてい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。

【請求項 11】

上記アノード触媒層の外縁部が上記酸化剤セパレータ板に上記樹脂により接着され、上

50

記カソード触媒層の外縁部が上記燃料セパレータ板に上記樹脂により接着されていることを特徴とする請求項 10 に記載の燃料電池。

【請求項 12】

上記酸化剤封止支持部に充填された樹脂が上記固体高分子電解質膜と上記酸化剤セパレータ板との間でつながった連続した樹脂膜であり、

上記燃料封止支持部に充填された樹脂が上記固体高分子電解質膜と上記燃料セパレータ板との間でつながった連続した樹脂膜であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の燃料電池。

【請求項 13】

上記燃料セパレータ板と上記酸化剤セパレータ板は、それぞれ、上記アノード触媒層の外側、かつ上記燃料セパレータ板と上記酸化剤セパレータ板との重畳する位置に設けられ、燃料および酸化剤が供給または排出される各種マニホールド、上記膜電極接合体に対向する面の反対面の上記酸化剤封止支持部に重畳する部分に上記各種マニホールドから面方向に延びるように設けられる供給連通溝および排出連通溝、上記アノード触媒層に重畳する部分に上記反対面から上記対向する面に貫通し、かつ上記供給連通溝および上記排出連通溝にそれぞれ連なるように設けられる供給貫通孔および排出貫通孔、上記対向する面に上記供給貫通孔と上記排出貫通孔とを連通するように設けられる流路を有することを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の燃料電池。

【請求項 14】

上記燃料セパレータ板と上記酸化剤セパレータ板は、それぞれ、上記膜電極接合体の外側、かつ上記燃料セパレータ板と上記酸化剤セパレータ板との重畳する位置に設けられ、冷却水が供給および排出される冷却水供給マニホールドおよび冷却水排出マニホールド、上記膜電極接合体に対向する面の反対面に上記冷却水供給マニホールドと上記冷却水排出マニホールドとを連通するように設けられる冷却流路を有し、

上記膜電極接合体と横並びに配置され、上記酸化剤セパレータ板の各種マニホールドに重畳する位置に各種マニホールドが設けられたガスケットを有することを特徴とする請求項 13 に記載の燃料電池。

【請求項 15】

上記燃料セパレータ板および上記酸化剤セパレータ板と上記ガスケットとの界面が上記樹脂と異なるシール材料によりシールされたことを特徴とする請求項 14 に記載の燃料電池。

【請求項 16】

上記冷却水が、エチレングリコール、水、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 14 に記載の燃料電池。

【請求項 17】

棒状の熱可塑性樹脂シートを電極基材板に積層したのち、両面から加圧加熱して上記熱可塑性樹脂シートを溶融して上記電極基材板に熱可塑性樹脂を棒状に充填する工程と、

上記熱可塑性樹脂が充填された上記電極基材板の棒状の部分に囲繞される上記電極基材板の中央部の片面にカソード触媒ペーストを印刷乾燥してカソード触媒層が設けられた燃料電極基材を形成する工程と、

上記熱可塑性樹脂が充填された上記電極基材板の棒状の部分に囲繞される上記電極基材板の中央部の片面にアノード触媒ペーストを印刷乾燥してアノード触媒層が設けられた酸化剤電極基材を形成する工程と、

上記カソード触媒層および上記アノード触媒層が固体高分子電解質膜に接するように上記燃料電極基材と上記酸化剤電極基材とを上記固体高分子電解質膜の両面に積層して積層体を形成する工程と、

上記積層体の両面から加圧加熱して上記熱可塑性樹脂を再溶融して上記燃料電極基材および上記酸化剤電極基材をそれぞれ上記固体高分子電解質膜と接着して膜電極接合体を製造する工程と、

を有することを特徴とする燃料電池の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

さらに、燃料セパレータ板と酸化剤セパレータ板とを上記膜電極接合体の上下に積層して単電池積層体を形成し、

上記単電池積層体の上下から加圧加熱しながら上記燃料セパレータ板と上記燃料電極基材および上記酸化剤セパレータ板と上記酸化剤電極基材を上記熱可塑性樹脂により接着して単電池を製造する工程を有することを特徴とする請求項 17 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】

10

この発明は電気化学的な反応を利用して発電する燃料電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質膜を介在して 1 対の電極を対向させ、この一方の電極に燃料を、他方の電極に酸化剤を供給し、燃料と酸化剤とを燃料電池内で電気化学的に反応させることにより化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。この燃料電池のうち固体高分子型燃料電池は電解質膜としてプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜を用いているので、高出力の特性が得られる。

この固体高分子型燃料電池は反応ガスを供給し続けることにより電気化学反応が継続する。このときに電気化学反応で重要な役割を果たす電解質膜のイオン伝導性は、固体高分子電解質膜の水分含有量にほぼ比例する。さらに、固体高分子電解質膜の水分含有量が反応ガスの湿度に依存しているので、反応ガスを加湿して運転する。また、両極に流れるガスは外部だけではなく、両極間でも漏れないようにシールする必要がある。そして、固体高分子電解質膜が両極間の反応ガスの漏れを防ぐ役割を果たしているので、両極間のガスシールを損なうことがないように固体高分子電解質膜は電極部の外周部まで延ばされている。

20

【0003】

しかし、固体高分子電解質膜は乾燥すると縮み吸湿すると膨潤するので、運転と停止の繰り返しにより固体高分子電解質膜にストレスがかかる。さらに、酸化剤供給口に低加湿の空気を供給した場合、空気流路の上流域では固体高分子電解質膜が乾燥し、その下流域では生成水により固体高分子電解質膜が湿潤する。このようにして固体高分子電解質膜にストレスが加わるので、確実に固体高分子電解質膜を支えておかなければ固体高分子電解質膜が破損してしまうおそれがあった。

30

【0004】

さらに、電解質膜の破損は、発電部とガスシール部との境界に位置する部分の電解質膜で発生することが多い。その原因の 1 つとして、発電部とガスシール部との境界では、電解質膜の少なくとも片面が固定されていないための電解質膜の変形や局所応力集中が挙げられる。特に、この部分の電解質膜が湿潤な反応ガスにさらされると、電解質膜の収縮等に伴う応力によって電解質膜の破損が起こりやすくなる。他の原因として、電解質膜の含水率の不均一に起因する応力集中が挙げられる。すなわち、発電部では反応生成水によって電解質膜が湿潤になりやすく、一方、ガスシール部では電解質膜が乾燥しやすい。

40

そして、このように電解質膜に亀裂が生じたり、ピンホールが空いたりすると、そこからガスが両極間で漏れ、燃料電池の出力電圧が低下する。さらに、そのまま運転を続けるとガスの漏れ量が大きくなり、触媒上で反応し、部分的に高温になるので、電解質膜の破損が拡大する。そして、最終的に燃料電池が機能しなくなる。

【0005】

そこで、従来の燃料電池では、シール材と重なるガス透過性のあるポーラスな電極の部分がシール材により含浸されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

また、固体高分子電解質膜に処理を施して固体高分子電解質膜を確実に支持できるよう

50

にしている。例えば、固体高分子電解質膜が1対の電極より面積が大きくかつ1対の電極と接する通電部と1対の電極と接していない非通電部とを有している。その通電部と非通電部との境界部に補強材が含まれている。この補強材の材質としては含フッ素重合体が用いられている（例えば、特許文献2参照。）。

しかし、固体高分子電解質膜の通電部と補強材で補強された非通電部との境界部にストレスが集中し、境界部に沿って亀裂が生じる恐れがあった。

そこで、固体高分子電解質膜を支持する電極基材を補強して固体高分子電解質膜を確実に支持できるようにしている。例えば、電極基材が固体高分子電解質膜と同一の面積であり、かつ電極基材の周縁部が接着剤からなる緻密化剤で緻密化されている。この緻密化された周縁部で固体高分子電解質膜を支持し、かつガスシールしている。緻密化剤としては

10

ポリテトラフルオロエチレン系のディスパージョンを使用し、周縁部に含浸後溶媒を取り除いて緻密化を行っている（例えば、特許文献3参照。）。

また、他の電極基材の補強方法としては、電極の発電領域を包囲する封止領域に射出成形可能な熱硬化性液体化合物を含浸し、硬化している（例えば、特許文献4参照。）。

【0006】

【特許文献1】特開平8-45517号公報

【特許文献2】特開2000-260443号公報

【特許文献3】特開平8-148170号公報

【特許文献4】特表2001-510932号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、特許文献3に示されているように、緻密化剤としてのポリテトラフルオロエチレン系のディスパージョンを電極基材に含浸したのち、溶媒を取り除くことにより電極基材の緻密化を行っている。しかし、含浸したのち溶媒を取り除いて硬化された樹脂は多くの連通空孔が残り燃料および酸化剤ガスをシールすることが難しいという問題がある。さらに、電極基材を緻密化したのち固体高分子電解質膜を積層しているので、電極基材の緻密化された部分の表面に固体高分子電解質膜の表面が単に当接しているだけで接合されていないために、ガスを完全にシールすることが難しいという問題がある。

また、特許文献4に示されているようにシーラント材料として射出成形可能な熱硬化性液体化合物を膜電極組立体の電極層の一部に含浸し、硬化して一体シールを形成している。しかし、電極部は導電性とガス拡散性とが要求されるために、カーボン系の多孔質材料が一般的に用いられている。そのため液体化合物を電極の封止領域だけに真空含浸だけで注入することが難しく電気化学的活性領域にも入り込んで活性領域が狭くなってしまうという問題があった。

30

【0008】

この発明の目的は、十分な電気化学的活性領域を確保しながら確実にガスシールし、かつ固体高分子電解質膜を均一に支持する電極基材の封止部を有した燃料電池とその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

この発明に係わる燃料電池は、固体高分子電解質膜の中央部に両面から接合されたカソード触媒層およびアノード触媒層を上記カソード触媒層より大きな面積の燃料電極基材および上記アノード触媒層より大きな面積の酸化剤電極基材でさらに両側から挟持した膜電極接合体を有する燃料電池において、上記燃料電極基材のうち上記カソード触媒層が接合されない燃料封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、上記酸化剤電極基材のうち上記アノード触媒層が接合されていない酸化剤封止支持部の空孔の一部または全体が樹脂により充填され、上記燃料封止支持部と上記酸化剤封止支持部とが上記固体高分子電解質膜と上記樹脂により接着されている。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 0 】

この発明の燃料電池に係わる効果は、確実にガスシールしながら、固体高分子電解質膜の局所的な変形および応力集中状態を防げるように支持する電極基材を有しているので、固体高分子電解質膜の破損を防止することができる。また、確実にガスシールするので、燃料電池の電圧低下率を低減しての長寿命化および燃料ガスの燃焼や燃料電池の異常過熱を防止して安全性を向上することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

実施の形態 1 .

図 1 は、この発明の実施の形態 1 に係わる固体高分子型燃料電池の断面模式図である。

10

この固体高分子型燃料電池（以下、燃料電池と称す。）の単電池は、膜電極接合体 1 とその膜電極接合体 1 を両側から挟持する導電性酸化剤セパレータ板 2 と導電性燃料セパレータ板 3 とを有する。膜電極接合体 1 には、燃料としての水素がプロトンにイオン化され、プロトンがイオン伝導し、酸化剤としての酸素によりプロトンが酸化されることにより発電する発電部 4 と、その発電部 4 の周囲を囲むようにして燃料と酸化剤とを封止する封止部 5 とを有している。

この膜電極接合体 1 は、発電部 4 と封止部 5 との全面に亘って広がるプロトン伝導性の固体高分子電解質膜（以下、電解質膜と称す。）6、電解質膜 6 の一面の中央部に接し発電部 4 に位置するアノード触媒層 7、電解質膜 6 の他面の中央部に接し発電部 4 に位置するカソード触媒層 8、発電部 4 および封止部 5 に位置しアノード触媒層 7 を覆う酸化剤電極基材 9、発電部 4 および封止部 5 に位置しカソード触媒層 8 を覆う燃料電極基材 10 を有する。封止部 5 に位置する酸化剤電極基材 9 の酸化剤封止支持部 11 と燃料電極基材 10 の燃料封止支持部 12 とには熱可塑性樹脂が充填されている。

20

【 0 0 1 2 】

また、電解質膜 6 は、酸化剤封止支持部 11 とその界面 13 で、燃料封止支持部 12 とその界面 14 でそれぞれ熱可塑性樹脂により接着されている。さらに、導電性酸化剤セパレータ板 2 と酸化剤封止支持部 11 との界面 15 で熱可塑性樹脂により互いに接着されている。さらに、導電性燃料セパレータ板 3 と燃料封止支持部 12 との界面 16 で熱可塑性樹脂により互いに接着されている。

【 0 0 1 3 】

30

また、酸化剤電極基材 9 に面する導電性酸化剤セパレータ板 2 の面に酸化剤を流す酸化剤ガス流路 17 が設けられている。さらに、燃料電極基材 10 に面する導電性燃料セパレータ板 3 の面に燃料を流す燃料ガス流路 18 が設けられている。この酸化剤ガス流路 17 は、導電性酸化剤セパレータ板 2 の外縁部 19 に延在し、さらにその導電性酸化剤セパレータ板 2 の外縁部 19 に厚み方向に穿設された穴に連なっている。単電池を複数個積層するときこの穴は上下に積層されている単電池の導電性燃料セパレータ板 3 に設けられた穴と連なり、さらにその上の導電性酸化剤セパレータ板 2 に設けられた穴と順次連なっていく。一番上に積層された単電池の導電性酸化剤セパレータ板 2 に設けられた穴を酸化剤供給口としてそこから酸化剤が供給される。一方、一番下に積層された単電池の導電性燃料セパレータ板 3 に設けられた穴を酸化剤排出口としてそこから余った酸化剤が排出される。燃料に関しても同様にして供給・排出される。

40

【 0 0 1 4 】

電解質膜 6 として、燃料電池内の環境において長期安定性に優れ、ガスバリア性が高く、かつプロトン伝導性が高く電子導電性の小さなものを用いることができる。一般にはパーフルオロ系主鎖とスルホン酸基からなる固体高分子電解質膜が用いられる。

【 0 0 1 5 】

カソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 は、触媒粒子および触媒粒子とプロトンの授受を行う高分子電解質からなっている。必要に応じて無機質粒子、ポリマー粒子またはカーボン粒子等の添加物を混入することも可能である。こうした添加物はカソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 の親水性および撥水性を制御したり、カソード触媒層 8 またはア

50

ノード触媒層 7 の空孔率を向上したりする目的で適宜用いられる。

カソード触媒層 8 とアノード触媒層 7 はそれぞれ電解質膜 6 と酸化剤電極基材 9 の間および電解質膜 6 と燃料電極基材 10 の間に配される。これらカソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 の形成方法としては、電解質膜 6 上に直接形成する方法、別の基材上に形成した後に電解質膜 6 上に転写する方法、酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 上に形成した後に電解質膜 6 と接合する方法がある。この発明による燃料電池ではいずれの触媒層形成方法を用いることができる。

【0016】

触媒粒子としては、カーボンブラック粒子の表面に白金など触媒活性を持つ金属微粒子を担持したものが一般的に用いられる。

10

【0017】

酸化剤および燃料をカソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 に供給するために用いる拡散層の役割をはたす酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 としては、燃料電池内の環境において安定な導電性多孔体を用いることができる。一般的にはカーボンペーパーまたはカーボンクロスといったカーボン繊維で形成された多孔体を用いられる。

導電性酸化剤セパレータ板 2 および導電性燃料セパレータ板 3 としては、燃料電池内の環境において安定な通気性を有さない導電性板を用いることができる。一般にはカーボン板にガス流路用の溝を形成したものが用いられる。

【0018】

ガスシールは、封止部 5 に位置する電解質膜 6、酸化剤封止支持部 11、燃料封止支持部 12、電解質膜 6 と酸化剤封止支持部 11 の界面 13、電解質膜 6 と燃料封止支持部 12 の界面 14、導電性酸化剤セパレータ板 2 と酸化剤封止支持部 11 との界面 15 および導電性燃料セパレータ板 3 と燃料封止支持部 12 との界面 16 から構成されている。燃料電池内の環境のもとで安定なガスバリア性が高い材料をガスシールとして用いることが出来る。また、ガスシールには各単電池にガスおよび冷却液を分配供給するためのマニホール穴が設けられることがあるので、ガスシールは冷却液に接しても安定である必要がある。

20

【0019】

この発明による構造では電解質膜 6 を封止部 5 の両電極基材で両面から支持するために、酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 が発電部 4 より大きくなっている。封止部 5 にはガスを供給する必要がないために、酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 の酸化剤封止支持部 11 と燃料封止支持部 12 の空孔には樹脂材料が充填されている。

30

【0020】

さらに、電解質膜 6 は酸化剤電極基材 9 または燃料電極基材 10 の少なくとも一方より大きく、少なくとも酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 の端部よりも電解質膜 6 の端部が外側にある必要がある。これは酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 10 との間で電氣的短絡状態にならないようにするためである。

【0021】

さらに、カソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 の外縁部に樹脂が充填されている。そして、これに関連してカソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 の外縁部と酸化剤封止支持部 11 および燃料封止支持部 12 の内縁部が重なるよう配置されている。このようにすると、発電部 4 において触媒層 7、8 の有無による段差が存在せず、段差による応力が電解質膜 6 に集中することがないので、電解質膜 6 の破断を抑制することができる。

40

そのときの重なり幅は、両電極基材 9、10 の厚み以上であればよく、両電極基材 9、10 により電解質膜 6 を十分に固定することができるので、電解質膜 6 の破損を抑制することができる。同時に発電部 4 と外部との間でガス遮断を確実に行うことができる。一方、重なり幅が、両電極基材 9、10 の厚み未満であると、こうした効果が十分に得られない。

しかし、重なりが大きくなるほどより確実に電解質膜 6 を保持することが可能になるが、重なり幅が 5 mm を超えると効果の向上が見られない。一方、重なりの触媒層に反応ガ

50

スが供給されないので、機能しない触媒量が増大する。高価な触媒の使用量を低減するという観点からは、両者の重なり幅は電解質膜の破断を抑制できる範囲の中で小さくする必要がある。すなわち、5 mm以下が好ましく、より好ましくは2 mm以下にする必要がある。

【0022】

次に、酸化剤封止支持部11、燃料封止支持部12に充填する樹脂材料について説明する。この用途で用いることができる樹脂材料は、燃料電池内の環境下で安定性を有し、ガス透過性が十分に低い材料でなければならない。特に電池内の熱水および水蒸気に対して長期間耐える材料である必要がある。また、電極基材9、10内部に充填するため、充填作業時には流動性が必要である。

10

充填する樹脂が酸化剤電極基材9および燃料電極基材10と電解質膜6、酸化剤電極基材9および燃料電極基材10と導電性酸化剤セパレータ板2および導電性燃料セパレータ板3とを接着することができれば、電解質膜6がより均一に酸化剤電極基材9および燃料電極基材10により支持されるうえに、電解質膜6、酸化剤電極基材9と燃料電極基材10および導電性酸化剤セパレータ板2と導電性燃料セパレータ板3を一体化することができる。このように一体化することで、燃料電池の単電池の取り扱いが容易になり、またガスが外部に漏れないようにすることが出来る。

充填する樹脂に電解質膜やセパレータ板と接着する機能があれば、電解質膜がより安定に支持されるうえに、セパレータ板と一体化することが可能になる。電解質膜やセパレータ板と一体化することで、燃料電池セルの取り扱いが容易になり、またガスが外部に漏れないようにすることが出来る。

20

【0023】

充填する樹脂の量としては、電極基材9、10中の空孔体積の50体積%以上を占める量であればつながり、樹脂が連続した樹脂膜になる。さらに、空孔が連続しない状態となり、ガスリーク等の問題が起こりにくくなる。より好ましくは、90体積%以上および120体積%未満であり、この範囲であれば、ガスリーク等の問題が特に少ない。また、余剰樹脂が発電部4または膜電極接合体1の外側面にしみ出して問題になることが少ない。120体積%を超えると樹脂のしみだし量が多くなり、発電部4の電極基材9、10内の空孔が樹脂で閉塞されるなどの問題が顕著になる。

【0024】

30

上述の性能を有する樹脂材料としては電極基材9、10に充填することができる流動性樹脂が挙げられる。流動性樹脂とは、充填するとき多孔体の内部に含浸することができる程度に粘度が小さい樹脂を意味する。流動性樹脂としては熱可塑性樹脂または硬化前に電極基材空孔に充填するのに十分な流動性がある熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの材料には必要に応じて無機系、有機系を問わず、粒子状の充填材が含まれていても良い。こうした充填材によって、流動性の制御や硬化後の強度、硬化収縮抑制等の機能を付与することが可能である。

充填する樹脂材料として好ましくは加熱によって充填に必要な流動性が得られる熱可塑性樹脂を用いることが出来る。熱可塑性樹脂を使用すると充填作業後に冷却することで直ちに硬化できるので作業効率が高くなる。

40

ただし、熱可塑性樹脂を用いる場合には、電池運転温度では流動しない材料である必要がある。従って少なくとも充填する樹脂の融点は電池運転温度の最高温度よりも高くななければならない。例えば、一般的な固体高分子型燃料電池の動作温度は90℃以下であり、このような電池では、90℃で流動しない樹脂を用いる必要がある。

また、熱可塑性樹脂の充填作業に要する温度が電解質膜6の耐熱温度より高い場合には、電解質膜6や電解質膜成分を含む触媒層7、8を電極基材9、10に接合する前に、予め樹脂を電極基材9、10に充填しておかなければならない。

なお、熱可塑性樹脂の融点が電解質膜6の耐熱温度より低い場合には、加熱によって熱可塑性樹脂を再溶融させることで電解質膜6と両電極基材9、10とを接着一体化することができる。

50

【 0 0 2 5 】

一般に膜電極接合体 1 の製造において、両触媒層 7、8 と電解質膜 6 はホットプレスすることで接合する。この接合温度よりも熱可塑性樹脂の融点が低ければ、充填した樹脂によって両電極基材 9、10 の封止支持部 11、12 と電解質膜 6 とを接着一体化することが出来る。

このような特性を持つ熱可塑性樹脂の例として、ホットメルトと総称される樹脂が好適に用いられる。代表的なホットメルト樹脂として、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系の樹脂またはポリオレフィンとポリ酢酸ビニル等とを共重合して溶融温度や接着性を改善した樹脂が挙げられる。このようなポリオレフィン系の樹脂を用いると一般的な電解質膜材料の耐熱温度である 200 よりも十分に低い温度で樹脂を流動させることが出来る。従って、電極基材に電解質膜成分が接合した後でも充填できるなど、プロセスの自由度が高い。また、ポリオレフィン系の樹脂は燃料電池の動作温度である 90 以下の高湿雰囲気にも暴露されても比較的安定な材料であり、好適に用いることが出来る。

【 0 0 2 6 】

同様に使用できる熱可塑性樹脂としてナイロン 11、ナイロン 12、共重合ナイロン系の樹脂が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレートまたはその共重合体に代表されるポリエステル系の樹脂が挙げられる。この種のポリエステル系樹脂は耐水性に優れるため、水分にさらされる燃料電池に好適に用いることが出来る。また、ポリブチレン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル系樹脂、無定型ポリアミド樹脂も同様に用いることが出来る。

【 0 0 2 7 】

また、特に長期間の信頼性を求められる場合には、燃料電池内の環境により安定な材料を使用する必要がある。充填する樹脂は燃料電池内の高温高湿にさらされるだけではなく、燃料電池構造によっては、冷却水と接する場合もある。充填する樹脂が分解して溶出する成分があると、燃料電池の性能を劣化させたり、冷却水の電気伝導度を上げる等の懸念がある。そのような場合は特に化学的安定性の高い材料を用いる必要がある。そのような場合、たとえばポリフェニレンサルファイドに代表される耐薬品に優れたエンジニアリングプラスチックを好適に用いることが出来る。

その他、ポリビニルホルマール・フェノリック系、ニトリルゴム・フェノリック系、ナイロン・エポキシ系、ニトリルゴム・エポキシ系といったポリマーアロイ型の樹脂のうち無溶剤系のものを用いることが出来る。

【 0 0 2 8 】

このような燃料電池は、空孔に充填されている樹脂が燃料電池運転時の最高到達温度よりも高い融点の熱可塑性樹脂であるので、樹脂の融点以上の温度に加熱することにより容易に電極基材 9、10 内に樹脂を充填することが可能になる。同時に、燃料電池運転の際には樹脂が溶融することが無いので、ガスシール性能の信頼性が高い。

【 0 0 2 9 】

また、充填のための樹脂として未硬化段階では十分な流動性があり、その後、硬化剤との反応または加熱によって硬化せしめることの出来る樹脂も同様に用いることが出来る。例えば、硬化剤を混合したエポキシ樹脂を充填し、その後加熱等の硬化処理を行うことで使用することが出来る。同様に使用できる樹脂材料として、液状アクリルゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。また、硬化型シリコーン系樹脂を用いる場合は電解質膜との接着性が高く、ガスシール性に優れた膜電極接合体 1 を形成し得る。

【 0 0 3 0 】

このような燃料電池は、流動性のある樹脂材料を電極基材 9、10 の封止支持部 11、12 に充填したのちに該樹脂材料を硬化せしめる。この方法により、大半が微細な空孔からなる電極基材 9、10 の空孔に他の材料を充填することが困難なときにも流動性樹脂を用いることにより電極基材 9、10 の封止支持部 11、12 の連通空孔を閉塞することができる。

10

20

30

40

50

【0031】

熱可塑性樹脂を電極基材 9、10 に充填する方法としては、射出成形あるいはそれに類似する方法、圧縮成型あるいはそれに類似する方法などを用いることが出来る。例えば電極基材 9、10 を型に入れて、流動性のある樹脂を圧入する方法が挙げられる。また、もっと簡便且つ面積当たりの充填量を均一に出来る方法として、所定厚みの熱可塑性樹脂シートと電極基材 9、10 を重ねてホットプレスで圧入する方法が挙げられる。これらの樹脂充填作業を減圧下で行えば、樹脂充填層の内部に気泡等ができないので、よりガス遮断性の高い樹脂充填層が得られる。充填する樹脂の量は電極基材 9、10 の内部空孔を充填しガスを遮断できる量であれば良い。このように充填された樹脂は、熱可塑性樹脂であれば冷却することで、熱硬化性樹脂であれば所定の硬化処理を行うことで膜電極接合体 1 10

電極基材 9、10 に熱可塑性樹脂を充填した場合には、まず膜電極接合体 1 を形成し、その後膜電極接合体 1 と両セパレータ板 2、3 とを積層して加圧しながら昇温することで、充填した熱可塑性樹脂を再流動させ、両セパレータ板 2、3 と膜電極接合体 1 とを一体化することが出来る。このような方法で一体化された燃料電池の単電池は樹脂層で電解質膜 6 から両セパレータ板 2、3 までは単純な構造で一体化されて、電解質膜 6 の保持安定性のみならず、ガスシール信頼性および取り扱い性に優れた燃料電池の単電池を得ることができる。

以下、実施例を示して具体的に本発明を説明する。

【実施例 1】

20

【0032】

次に、この発明に係わる燃料電池の実施例 1 を説明する。この実施例 1 の燃料電池の単電池の構造は図 1 と同様である。

まず、厚さ 300 μm のカーボンペーパー（東レ(株)製 TGP-H-90）から 1 辺 90 mm の正方形の電極基材板 20 を準備した。このカーボンペーパーの空隙率は約 78 % であった。また、厚さ 257 μm の樹脂フィルムから外形が 1 辺 90 mm の正形状で、その中央に 1 辺 54 mm の正方形の穴が空いた口の字型の樹脂シート 21 を切り出した。図 2 に示すようにこの樹脂シート 21 を電極基材板 20 と重ね合わせてホットプレス機 22 の平盤 23 の間にセットし、その後真空状態にして温度 150、加圧 49 N/cm² でホットプレスすることで樹脂シート 21 の樹脂を電極基材板 20 内部に充填して酸化剤封止支持部 11、燃料封止支持部 12 が設けられた酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 を作製した。充填した樹脂の体積は、電極基材板 20 内空孔体積の約 110 体積% である。ここで、樹脂フィルムとしてはポリオレフィン系のホットメルトフィルムを用いた。この樹脂フィルムの流動開始温度は約 120 であり、150 における熔融粘度は約 40000 poise であった。また DSC 法で測定した融点は約 95 であった。 30

【0033】

次に、アノード触媒としては白金をカーボンブラック上に 50 重量% 担持してアノード触媒粒子を作製した。また、カソード触媒としては白金-ルテニウム系合金をカーボンブラック上に 50 重量% 担持してカソード触媒粒子を作製した。

このアノード触媒粒子 1 重量部に水 1 重量部とパーフルオロ系高分子電解質溶液（旭硝子製フレミオン 9 % 溶液）3 重量部とを添加し、攪拌混合して均一な状態のアノード触媒ペーストを得た。また、カソード触媒粒子 1 重量部に水 1 重量部とパーフルオロ系高分子電解質溶液（旭硝子製フレミオン 9 % 溶液）6 重量部とを添加し、攪拌混合して均一な状態のカソード触媒ペーストを得た。 40

これらの触媒ペーストをそれぞれ酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 10 の中央部にスクリーン印刷し、減圧乾燥してアノード触媒層 7、カソード触媒層 8 を得た。印刷にはスクリーンマスクを用い、印刷する形状が 1 辺 50 mm の正方形になるようにした。

【0034】

次に、図 3 を参照して膜電極接合体 1 の作製を説明する。カソード触媒層 8 が形成された燃料電極基材 10 とアノード触媒層 7 が形成された酸化剤電極基材 9 とを電解質膜 6 の 50

中央にカソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 とが対向するように積層して積層体を作製した。次にこの積層体を温度 150、加圧 49 N/cm² で 5 分間ホットプレスして膜電極接合体 1 を形成した。電解質膜 6 として、厚さ 50 μm の旭化成(株)製アシプレックス(登録商標)膜から 1 辺 100 mm の正方形に切り出したものを用いた。このように燃料電極基材 10 および酸化剤電極基材 9 よりも大きな電解質膜 6 を用い、電解質膜 6 が燃料電極基材 10 および酸化剤電極基材 9 の端部よりも外にはみ出るような構造にすることで、燃料電極基材 10 と酸化剤電極基材 9 とが直接接触して電氣的短絡状態にならない。ホットプレス操作によって燃料電極基材 10 および酸化剤電極基材 9 に充填された樹脂が再溶融し、電解質膜 6 と接着することで、電解質膜 6 が強固に燃料電極基材 10 および酸化剤電極基材 9 と一体化される共に、より確実にガス遮断するようになった。

10

【0035】

次に、図 4 に示すように膜電極接合体 1 をガス流路が設けられたカーボン板 24 で両側から挟み、その外部から、発熱体 25 を内蔵した金属板 26 で面圧をかけて、性能評価の評価用セルを形成した。金属板 26 から図示しない外部端子を取り出し、図示しない外部負荷と接続した。

次に、評価用セルを運転して評価を行った。評価用セルの入出力端子を外部負荷に接続し、カソード側には常圧の水素ガスを、アノード側には常圧の空気を供給して発電を行った。水素ガスの利用率は 70% に、空気の酸素利用率は 40% になるように流量を設定した。ガスは図示しない外部加湿器で加湿を行ってから評価用セルに供給した。また評価用セルの温度は 80 になるように発熱体 25 を加熱して温度調節した。供給ガスの湿度についてはカソード側およびアノード側共に運転開始後 12 時間に限り、露点 80 の供給ガスを供給し、電解質膜 6 のイオン伝導抵抗が十分に低くなる条件で運転した。その後は露点 75 となるように外部加湿器を調節した。そして、この評価用セルを電流密度 300 mA/cm² で連続 2000 時間運転した。この性能評価では同じ仕様で 15 台の評価用セルを作製し、それぞれの運転条件で運転を行った。

20

この実施例 1 で作製した 5 台の評価用セルは、運転開始約 50 時間後の初期段階の特性としてはいずれも 700 mV を超える出力電圧を示し、5 台の出力電圧の平均値は 704 mV であった。その後これらの評価用セルを連続運転すると徐々に電圧が低下した。2000 時間までの運転の間に 500 mV 未満の電圧になったものについては電池が寿命に達したと判断して運転を停止することとした。実施例 1 において実際には 2000 時間までに 500 mV を下回った評価用セルはなかった。2000 時間運転終了後に膜電極接合体 1 を評価用セルから取り出し、マイクロフォーカス X 線検査装置で電解質膜 6 の状態を観察したが、電解質膜 6 の破損等の異常は見られなかった。これらの結果を図 5 に示す。

30

【0036】

さらに、5 台の評価用セルを電流密度 300 mA/cm² の条件の下連続運転 8 時間停止 16 時間を繰り返す運転パターンで評価を行った。これはいわゆる D S S (Daily Start up and Shut down) 運転を模擬した場合である。2000 時間までに 500 mV 未満の出力電圧になったものについては電池が寿命に達したと判断して運転を停止することとした。実際には 2000 時間までに出力電圧が 500 mV を下回ったセルはなかった。2000 時間運転終了後に膜電極接合体 1 を評価用セルから取り出し、マイクロフォーカス X 線検査装置で電解質膜の状態を観察したが、電解質膜の破損等の異常は見られなかった。これらの結果を図 5 に示す。

40

【0037】

さらに、5 台の評価用セルを運転開始 12 時間以後アノード加湿およびカソード加湿共に露点 60 の加湿条件のガスを供給した。これはいわゆる低加湿運転である。2000 時間までに 500 mV 未満の電圧になったものについては電池が寿命に達したと判断して運転を停止することとした。実際には 2000 時間までに 500 mV を下回った評価用セルが 1 台あった。2000 時間運転終了後に膜電極接合体 1 を評価用セルから取り出し、マイクロフォーカス X 線検査装置で電解質膜の状態を観察したが、電解質膜の破損等の異常は見られなかった。これらの結果を図 5 に示す。

50

【0038】

ここで比較のために図6に示すような比較例の燃料電池を作製した。アノード触媒層7とカソード触媒層8は実施例1と同様に酸化剤電極基材27と燃料電極基材28上に形成した。そのアノード触媒層7とカソード触媒層8の大きさは1辺50mmの正方形である。しかし、酸化剤電極基材27と燃料電極基材28の大きさは実施例1と異なりアノード触媒層7およびカソード触媒層8の大きさと同一な1辺50mmの正方形である。但し、厚みおよび空孔率は実施例1と同一である。また、厚さ250 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムから外形が1辺90mmの正形状で、その中央に1辺51mmの正方形の穴が空いた口の字型に切り出してガasket 29を準備した。電解質膜6は実施例1と同一のものを準備した。

10

この燃料電極基材28と酸化剤電極基材27とを1辺100mmの正形状の電解質膜6中央にカソード触媒層8とアノード触媒層7とが対向するように積層した。さらに電解質膜6の外縁部にガasket 29を積層した。これら積層した部材全体を温度150、49N/cm²で5分間ホットプレスすることで膜電極接合体30を形成した。次に、この膜電極接合体30をガス流路が設けられたカーボン板24で両側から挟み、図4と同様にその外部から、発熱体25を内蔵した金属板26で面圧をかけて、比較例の評価用セルを作製した。

【0039】

次に、実施例1の評価用セルと同一の条件でこの比較例の評価用セルを運転して評価を行った。

20

この比較例の5台の評価用セルは、連続運転開始約50時間後の初期段階の特性としてはいずれも700mVを超える出力電圧を示した。その後これらの評価用セルを連続運転すると徐々に電圧は低下した。2000時間までに500mV未満の出力電圧になったものについては電池が寿命に達したと判断して運転を停止することとした。実際には、2000時間までに500mVを下回った評価用セルが1台あった。2000時間運転終了後に膜電極接合体30を評価用セルから取り出し、X線透過検査装置で電解質膜6の状態を観察したが、電解質膜6の破損等の異常は見られなかった。これらの結果を図5に示す。

【0040】

次に、この比較例の5台の評価用セルを実施例1と同様にDSS運転を行った。2000時間までに500mV未満の電圧になったものが3台あった。その後X線透過検査装置で電解質膜の状態を観察したが、2台の評価用セルでは電解質膜6の破損が確認された。これらの結果を図5に示す。

30

【0041】

次に、この比較例の5台の評価用セルを実施例1と同様に両極の加湿条件として露点60で低加湿運転した。その結果、2000時間までに全評価用セルが500mV未満の出力電圧になった。その後X線透過検査装置で電解質膜6の状態を観察したが、4台の評価用セルでは電解質膜6の破損が確認された。これらの結果を図5に示す。

【0042】

次に、実施例1の評価用セルを高加湿条件で運転しても2000時間経過しても電解質膜6の破損が認められなかった。さらに2000時間経過しても出力電圧が500mVを下回る評価用セルはなかった。逆に、比較例の燃料電池では高加湿条件で運転すると2000時間経過すると電解質膜6の破損が認められなかったが出力電圧が500mVを下回る評価用セルが見られた。

40

【0043】

この評価結果をまとめると、この発明に係わる燃料電池は、DSS運転のように膜電極接合体1の温度またはその内部の水分量が大きく変動を繰り返すような運転条件においても電解質膜6が破損し、出力電圧が大きく低下することはなかった。

さらに、低加湿運転のように電解質膜6の水分量が低下し膜がダメージを受けやすい運転条件においても、電解質膜6が破損した膜電極接合体1はなかった。

【0044】

50

このような燃料電池は、電極基材 9、10 の外縁部に樹脂が充填されているので、電解質膜 6 を支持する部材に継ぎ目がないために、電解質膜 6 が継ぎ目部分で破損することがない。その結果、低加湿ガスで運転しても、運転と停止とを繰り返すような過酷な条件下で運転しても性能低下を抑制することが出来る。

【0045】

また、電極基材 9、10 と電解質膜 6 が、封止支持部 11、12 に充填された樹脂によって接着されているので、電解質膜 6 と電極基材 9、10 間の隙間からガスが外部に漏れることがない。さらに、電解質膜 6 と電極基材 9、10 が一体化されるために、製造上取り扱いが容易になる。

【0046】

また、電解質膜 6 をより積極的に両面から保持するために、電極基材 9、10 の外縁部に充填される樹脂が電解質膜 6 と電極基材 9、10 とを接着している。このことにより、発電部 4 の電解質膜 6 が両面から固定され、変形と応力集中がより効果的に抑制される。両者が接着によって固定されていなければ、局所的に面圧が低い部分における電解質膜 6 の固定が十分ではなく破損に繋がる恐れがある。

【0047】

また、発電部と封止部とは、アノード触媒層 7 およびカソード触媒層 8 の有無によって分けられるのではなく、充填された樹脂の有無によって分けられるので、その境界における電解質膜の変形と応力集中とが効果的に抑制される。

【実施例 2】

【0048】

図 7 は、この発明の実施例 2 の燃料電池の単電池の断面図である。この単電池のうち、膜電極接合体 1 は実施例 1 と同様に形成されている。その後この膜電極接合体 1 をガス流路が設けられた導電性酸化剤セパレータ板 2 と導電性燃料セパレータ板 3 とで両側から挟んで単電池積層体を形成した。その単電池積層体を温度 120、加圧 49 N/cm² で 2 分間ホットプレスをした。この処理により酸化剤封止支持部 11 および燃料封止支持部 12 に充填された熱可塑性樹脂が再度軟化して、導電性酸化剤セパレータ板 2 および導電性燃料セパレータ板 3 と膜電極接合体 1 とが接着されて単電池が作製された。

【0049】

次に、この単電池を図 4 と同様に外側から発熱体 25 を内蔵した金属板 26 で面圧をかけて評価を行った。この単電池を膜電極接合体 1 全面積に対して 49 N/cm² の圧力なるように外部からバネによって加圧した。この状態で燃料極の電極に通じるガス流路に窒素ガスを流し、ガス入り口側が 200 mm 水柱の圧力となるように入り口ガス流量をマスフローコントローラで調節した。この状態でガス出口流量を測定して漏れ量を見積もった。その結果、ガスは漏れていなかった。

【0050】

次に、温度 120 でのホットプレスの効果を確認するために、実施例 2 と異なり膜電極接合体 1 をガス流路が設けられた導電性酸化剤セパレータ板 2 と導電性燃料セパレータ板 3 とで両側から挟んだ後そのまま、外側から発熱体 25 を内蔵した金属板 26 で面圧をかけて評価を行った。このように作製された単電池を膜電極接合体全面積に対して 49 N/cm² の圧力なるように外部からバネによって加圧した。この状態で燃料極の電極に通じるガス流路に窒素ガスを流し、ガス入り口側が 200 mm 水柱の圧力となるように入り口ガス流量をマスフローコントローラで調節した。この状態でガス出口流量を測定して漏れ量を見積もった。その結果、約 7 % のガスが燃料極から外部に漏れていることがわかった。また、このようにして形成した単電池は両セパレータ板 2、3 と膜電極接合体 30 が一体化していないために、組み立て作業等が実施例 2 の場合に比較して難しかった。

【0051】

また、温度 120 でのホットプレスの効果を確認するために別の評価を行った。実施例 1 同様に膜電極接合体 1 を形成した。その後この膜電極接合体 1 をガス流路が設けられた両導電性セパレータ板 2、3 で挟み、その積層体をバネによって加圧する治具にセット

10

20

30

40

50

した。この積層体に対して、膜電極接合体全面積に対して 49 N/cm^2 の圧力なるように外部からバネによって加圧した。この状態で積層体の電極に通じるガス流路に窒素ガスを流し、ガス入り口側が 200 mm 水柱の圧力となるようにガス流量を調節した。この状態でガス出口流量を測定して漏れ量を見積もった結果、約 12% のガスが外部に漏れていた。この状態で治具ごと 120°C に設定したオーブンに入れて、2時間保持し、その後冷却した。冷却後再度前記圧力になるようにバネ圧縮量を調整し、再度前述の方法でガス漏れを測定したところ、ガスは漏れていなかった。

【0052】

このように、膜電極接合体1と両セパレータ板2、3を積層し、加熱することによって電極基材9、10の一部に充填した熱可塑性樹脂を再度軟化させることで、両セパレータ板2、3と膜電極接合体1とを接合することが可能になる。また、その接合によってガスがリークしない十分なガスシール性が得られる。

10

【0053】

また、膜電極接合体1と両セパレータ板2、3が一体化することによって単電池の組み立て作業が容易になると共にガスシール性が向上した。

【0054】

また、単電池が積層され、面圧が掛けられた状態で樹脂が軟化するため、自然に単電池の最も安定な形状および位置の状態で固定される。そのため、より高いガスシール性が得られる。

【0055】

このような燃料電池は、電極基材9、10と両セパレータ板2、3が封止支持部11、12に充填された樹脂によって接着されているので、両セパレータ板2、3と電極基材9、10間の隙間からガスが外部に漏れることがない。さらに両セパレータ板2、3と膜電極接合体1とが一体化されるので、製造上取り扱いが容易になる。

20

【0056】

また、電極基材9、10の封止支持部11、12に充填された樹脂が電解質膜6と両セパレータ板2、3間でつながっているため、電極基材9、10と電解質膜6間、あるいは電極基材9、10とセパレータ板2、3間の気密性がありガスが外部に漏れることがない。

【実施例3】

30

【0057】

実施例3は、充填する樹脂を供給する樹脂シートの厚みが実施例1と異なっており、その他は同様であり、同様な部分の説明は省略する。樹脂シートの厚みを $212 \mu\text{m}$ と $164 \mu\text{m}$ の2種類として、充填した樹脂の量が電極基材9、10内空孔体積の約 90% と 50% を占めるように調整した。その後この膜電極接合体1をガス流路が設けられた導電性酸化剤セパレータ板2および導電性燃料セパレータ板3とで挟み、 120°C で2分間ホットプレスした。この処理によって酸化剤電極基材9および燃料電極基材10の封止支持部11、12に充填された熱可塑性樹脂が再度軟化して、導電性酸化剤セパレータ板2および導電性燃料セパレータ板3と膜電極接合体1とが接着された。その後単電池をバネによって加圧する治具にセットした。この膜電極接合体全面積に対して 49 N/cm^2 の圧力なるように外部からバネによって加圧した。この状態で燃料極（カソード）の電極に通じるガス流路に窒素ガスを流し、ガス入り口側が 200 mm 水柱の圧力となるように入り口ガス流量をマスフローコントローラで調節した。この状態でガス出口流量を測定して漏れ量を見積もった。その結果、充填した樹脂の量が 90% の場合、ガス漏れは殆どなく、また充填した樹脂の量が 50% の場合、約 2% のガスが燃料極から外部に漏れていたが、実用上は十分に使用可能な単電池である。

40

【0058】

次に、電極基材9、10内の空孔体積当たりの樹脂量を比較するために、樹脂シートの厚みを薄くして評価を行った。充填する樹脂シートの厚みは $140 \mu\text{m}$ とした。充填した樹脂の量は電極基材内空孔体積の約 40% を占めるように調整した。その後この膜電

50

極接合体 1 をガス流路が設けられた導電性酸化剤セパレータ板 2 および導電性燃料セパレータ板 3 とで挟み、120 で2分間ホットプレスした。この処理によって酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 10 の封止支持部 11、12 に充填された熱可塑性樹脂が再度軟化して、導電性酸化剤セパレータ板 2 および導電性燃料セパレータ板 3 と膜電極接合体 1 とが接着された。その後単電池をパネによって加圧する治具にセットした。この膜電極接合体全面積に対して 49 N/cm^2 の圧力なるように外部からパネによって加圧した。この状態で燃料極の電極に通じるガス流路に窒素ガスを流し、ガス入り口側が 200 mm 水柱の圧力となるように入り口ガス流量をマスフローコントローラで調節した。この状態でガス出口流量を測定して漏れ量を見積もった。その結果、約 18 % のガスが燃料極から外部に漏れており、実用上使用は不可能な単電池である。

10

【0059】

このように電極基材 9、10 の空孔を樹脂により少なくとも 50 体積% 以上充填しなければ、導電性酸化剤セパレータ板 2 と酸化剤電極基材 9 および導電性燃料セパレータ板 3 と燃料電極基材 10 との間のガスシールが十分ではない。さらに好ましくは、90 体積% 以上充填されていればガスシールの可能性が非常に小さくなる。

【実施例 4】

【0060】

図 8 は、この発明の実施例 4 に係わる膜電極接合体の断面図である。

実施例 4 の膜電極接合体 40 は、実施例 1 の膜電極接合体 1 と電解質膜 6、燃料電極基材 10、酸化剤電極基材 9、アノード触媒層 7、カソード触媒層 8 の外形寸法が異なり、
その他は同様であるので同様な部分の説明は省略する。電解質膜 6、燃料電極基材 10 および酸化剤電極基材 9 の外形は、一辺が 60 mm の正方形である。また、アノード触媒層 7 およびカソード触媒層 8 の外形は、一辺が 50 mm の正方形である。

20

また、燃料封止支持部 12 および酸化剤封止支持部 11 の形状は、内寸が 6 種類の異なる値のものを用意した。その内寸は、カソード触媒層 8 およびアノード触媒層 7 の外寸より 0.4 mm、1 mm、2 mm、6 mm、10 mm、14 mm 小さくなっている。

さらに、アノード触媒層 7 およびカソード触媒層 8 のうち、外周から内側に枠状の外縁部 41 が樹脂により充填されている。この外縁部 41 の内寸は燃料封止支持部 12 および酸化剤封止支持部 11 の内寸と同等である。

そして、アノード触媒層 7 およびカソード触媒層 8 は、樹脂が充填された外縁部 41 において電解質膜 6 と両面から接着されている。枠状の接着幅 W は、0.2、0.5、1.0、3.0、5.0 および 7.0 mm である。なお、燃料封止支持部 12 および酸化剤封止支持部 11 は実施例 1 と同様に電解質膜 6 と接着されている。

30

なお、燃料封止支持部 12、酸化剤封止支持部 11 および外縁部 41 への樹脂の充填は、まずポリエステル系樹脂シートを実施例 1 と同様に口の字状に切り出し、すでにカソード触媒層 8 が形成済みの燃料電極基材 10 とアノード触媒層 7 が形成済みの酸化剤電極基材 9 とにより電解質膜 6 の両側からその間にポリエステル系樹脂シートを挟んでホットプレスして樹脂を充填している。そして、電解質膜 6 を燃料封止支持部 12 および酸化剤封止支持部 11 から剥がして 180 度ピール強度を測定したところ、幅 1 cm 当りのピール強度が約 1.2 N/cm であった。

40

【0061】

次に、これらの膜電極接合体 40 を用いて実施例 1 と同様に単電池を接着幅 W 毎 5 台作製して 2000 時間の連続発電を行なった。図 9 は、接着幅 W 毎の、発電開始時と 2000 時間後における開回路電圧（5 台の平均値）を示す。

【0062】

図 9 から分かるように、接着幅 W が 0.5 mm より狭い場合、2000 時間の連続発電の間に両触媒層 7、8 の外縁部 41 で両触媒層 7、8 と電解質膜 6 との剥離が生じ、電解質膜 6 の応力集中によるダメージによって開回路電圧が低下した。また、接着幅 W が 5.0 mm より広い場合、樹脂により充填された触媒層 7、8 の面積が増えるため、燃料あるいは酸化剤がこの領域には浸透せず、電気化学反応を行なう触媒層の面積が狭くなり、発

50

電開始時の負荷電圧が低くなる。このように、接着幅Wは0.5mm以上5.0mm以下が好ましい。

【0063】

このように触媒層の外縁部と電解質膜とを樹脂で接着したことにより、燃料電池の運転中に電解質膜の湿潤差に起因する応力集中が緩和され、触媒層、電極基材および電解質膜が一体化されているので、触媒層の剥離、電解質膜の破損、電解質膜と触媒層との界面の剥がれなどが発生せず、安定した発電特性をもつ燃料電池が得られた。

【実施例5】

【0064】

図10は、この発明の実施例5に係わる膜電極接合体の断面図である。

10

実施例5の膜電極接合体43は、実施例4の膜電極接合体40と燃料電極基材10および酸化剤電極基材9の外形が電解質膜6より小さいことが異なっており、その他は同様であるので同様な部分に同じ符号を付記して説明を省略する。なお、外縁部41の接着幅Wは1mmである。

燃料電極基材10および酸化剤電極基材9の外形は、一辺が5.8mmの正方形である。

実施例4のように燃料電極基材10および酸化剤電極基材9の外形が電解質膜6の外形と等しいと、燃料電極基材10および酸化剤電極基材9に樹脂を充填しながら電解質膜6を接着するとき位置ずれが起こった場合、電解質膜6の外周部より外側に燃料電極基材10または酸化剤電極基材9が突出する部分ができる。電解質膜6は厚さが50μmと薄い
ため、燃料電極基材10と酸化剤電極基材9とが同じ位置で突出した場合には両電極基材
が接触して電氣的短絡状態になる恐れがある。

20

【0065】

このように構成された実施例5の膜電極接合体43では、樹脂を充填しながら接着するとき位置ずれが起こっても、両電極基材9、10は電解質膜6の外周部より外側には突出しないので、両電極基材が接触して電氣的短絡状態になることを防ぐことができる。

【0066】

なお、実施例5では、燃料電極基材10および酸化剤電極基材9の両方を電解質膜6より小さい形状のものをを用いたが、燃料電極基材10および酸化剤電極基材9のどちらか一方だけを小さい形状にすることでも同様な効果がある。

【実施例6】

30

【0067】

図11は、この発明の実施例6に係わる膜電極接合体の断面図である。

実施例6の膜電極接合体45は、実施例4の膜電極接合体40と膜電極接合体45の側端面が樹脂46により覆われていることが異なっており、その他は同様であるので、同様な部分に同じ符号を付記して説明を省略する。

実施例6では、ポリエステル系樹脂シートを外形が一辺6.5mmの枠状に切り出したものを用いて樹脂の充填を行っている。

もし、電解質膜6と燃料電極基材10あるいは酸化剤電極基材9との接着面が外部とつながっているとき、燃料電池を構成して発電を行うと、電解質膜6と燃料電極基材10または酸化剤電極基材9との接着面を経由して燃料または酸化剤がリークする恐れがある。

40

【0068】

しかし、電解質膜6の外形より大きなポリエステル系樹脂シートを用いて電極基材9、10の外縁部に樹脂を充填すると、樹脂が電極基材9、10および電解質膜6の外端面の全体を覆うので、発電を行なった場合、電解質膜6と燃料電極基材10あるいは酸化剤電極基材9との接着面の端部が樹脂で包囲されて外部とつながっていないので、ガスリークのない安定した発電を行なうことができる。

【実施例7】

【0069】

図12は、この発明の実施例7に係わる単電池の断面図である。この実施例7の酸化剤電極基材9と電解質膜6の形状が実施例1と異なっており、その他は同様であるので同様

50

な部分の説明は省略する。実施例 7 の酸化剤電極基材 9 の外形は 1 辺 (L 1) が 8 7 m m の正方形であり、電解質膜 6 の形状は 1 辺 (L 2) が 9 0 m m の正方形である。なお、燃料電極基材 1 0 の形状は 1 辺 9 0 m m の正方形と実施例 1 と同一である。これらの酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 1 0 を電解質膜 6 に積層してホットプレスで接合するときには、酸化剤電極基材 9、燃料電極基材 1 0 および電解質膜 6 の中心が一致するように位置決めした。すなわち、同じ大きさである燃料電極基材 1 0 と電解質膜 6 の外周が揃うように積層し、さらに酸化剤電極基材 9 の外周端部が電解質膜 6 の外周端部より 1 . 5 m m 内側に位置するようにした。接合後の膜電極接合体 1 の外周部を目視で観察したところ、酸化剤電極基材 9 の端部は電解質膜 6 の端部より内側にあり、両極間が直接接触しているところはなかった。この膜電極接合体 1 を実施例 1 と同様の方法で運転し、運転開始後 5 0 時間の時点での出力電圧を測定したところ 7 0 5 m V であった。

10

【 0 0 7 0 】

実施例 1 では、電解質膜 6 の外形寸法に対して酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 1 0 との外形寸法が小さくなっている。さらに、実施例 7 では電解質膜 6 の外形寸法に対して酸化剤電極基材 9 の外形寸法が小さくなっている。そこで電解質膜 6 の外形寸法と酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 1 0 との外形寸法が等しいときの燃料電池を評価した。この燃料電池の単電池は酸化剤電極基材 9 の外形の 1 辺が 9 0 m m の正方形であることだけが実施例 1 と異なっており、その他は同様であるので同様な部分の説明は省略する。このような部材を準備して実施例 1 と同様に膜電極接合体 1 を形成した。その膜電極接合体 1 の外周端部を目視と実体顕微鏡で観察したところ、電解質膜 6 の外周端部が酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 1 0 の外周端部よりも内側に入り、その結果酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 1 0 とが接触して短絡しているのではないかと思われる部分があった。そこで膜電極接合体 1 を実施例 1 と同様の方法で運転し、運転開始後 5 0 時間時点での出力電圧を測定したところ、5 6 3 m V と図 1 2 の単電池に比較して著しく低かった。

20

【 0 0 7 1 】

このような膜電極接合体 1 では酸化剤電極基材 9 が電解質膜 6 より小さくて、酸化剤電極基材 9 の外周端部が電解質膜 6 の外周端部よりも内側に位置するため、酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 1 0 とが電氣的に短絡状態にならず正常な電圧が得られた。従って実施例 1 のように電解質膜 6 の大きさを必ずしも酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 1 0 よりも大きくする必要がなく、酸化剤電極基材 9 または燃料電極基材 1 0 の少なくとも一方の外周端部が電解質膜 6 の外周端部よりも内側にあればよい。

30

逆に、酸化剤電極基材 9 および燃料電極基材 1 0 をともに電解質膜 6 と同じ大きさにしたときは、酸化剤電極基材 9 と燃料電極基材 1 0 との間を電解質膜 6 で完全に絶縁することが困難であり、電氣的短絡状態になったために、低い出力電圧となった。

【 実施例 8 】

【 0 0 7 2 】

図 1 3 は、この発明の実施例 8 に係わる膜電極接合体を用いた単電池のピール強度と 2 0 0 0 時間後の開回路電圧低下量の関係を表す図である。

実施例 8 の膜電極接合体は、実施例 4 の膜電極接合体と電極基材に充填される樹脂が異なっており、その他は同様であるので同様な部分の説明は省略する。

40

充填に用いる樹脂は、実施例 4 のポリエステル樹脂系の他に、2 種類のポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリブテン系の 5 種類からなる。

そして、実施例 4 と同様にして膜電極接合体を作製した。このとき、アノード触媒層 7 およびカソード触媒層 8 の外縁部、すなわち接着幅は 1 m m と一定にしている。さらに、樹脂の充填率は、9 0 % 位とこれも一定にした。

この膜電極接合体のうち、電極基材 9、1 0 に樹脂により接着された電解質膜 6 を引きはがすときのピール強度をオートグラフで測定した。試料幅 1 c m の電解質膜を 3 0 m m / 分の速度で 1 8 0 度方向に引きはがして測定した。

その結果、ポリエステル系、第 1 のポリエチレン系、第 2 のポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリブテン系でピール強度は、それぞれ 1 . 1 8 N / c m、0 . 4 9 N / c m

50

、 0.3 N/cm 、 0.15 N/cm 、 0.1 N/cm であった。

そして、それぞれ5個の膜電極接合体を用いて実施例1と同様に燃料電池の運転を行った。発電開始時の開回路電圧はすべての樹脂に関して平均 951 mV であった。

そして、図13から分かるように、ピール強度が 0.3 N/cm 以上では2000時間経過後の開回路電圧の低下量が4%を越えていない。しかし、それより低いピール強度では低下量が大きくなり、実用に供することができない。

【0073】

このように電解質膜6と電極基材9、10とのピール強度が 0.3 N/cm を下回るとアノード触媒層7およびカソード触媒層8の外縁部においてアノード触媒層7およびカソード触媒層8と電解質膜6との剥離が生じ、電解質膜6の応力集中によるダメージによって開回路電圧が大きく低下した。

一方、電解質膜6と電極基材9、10とのピール強度が 0.3 N/cm 以上であれば、アノード触媒層7およびカソード触媒層8と電解質膜6との剥離が見られずに開回路電圧の低下も少なくすることができる。

【実施例9】

【0074】

図14は、この発明の実施例9に係わる単電池の平面図である。図15は、図14のB-B断面における単電池の断面図である。図16は、図14のC-C断面における単電池の断面図である。図17は、図14のD-D断面における単電池の断面図である。

実施例9の単電池は、図15に示すような、実施例1と同様な膜電極接合体1、膜電極接合体の1対の相対する端部に膜電極接合体1と同一平面上で外接する1対のガスケット51、52、両端部に燃料、酸化剤および冷却水を供給・排出する各種マニホールドが厚み方向に設けられた燃料セパレータ板3Bおよび酸化剤セパレータ板2Bから構成されている。さらに、燃料セパレータ板3Bとガスケット51、52および酸化剤セパレータ板2Bとガスケット51、52との接触面にEPM製O-リング53を用いてシールしている。

【0075】

膜電極接合体1は、実施例1の膜電極接合体1と同様であるので説明は省略する。

ガスケット51、52は、ポリエチレン製であり、厚さは膜電極接合体1の厚さと同じである。また、両方のガスケット51、52を膜電極接合体1の両端部に外接するように並べたとき、それらを合わせた外形は燃料セパレータ板3Bの外形と等しくなる。

そして、一方のガスケット51には、燃料供給マニホールド54a、酸化剤排出マニホールド55aおよび冷却水供給マニホールド56aが厚み方向に貫通するようにして設けられている。また、他方のガスケット52には、燃料排出マニホールド57a、酸化剤供給マニホールド58aおよび冷却水排出マニホールド59aが厚み方向に貫通するようにして設けられている。

【0076】

燃料セパレータ板3Bおよび酸化剤セパレータ板2Bは、カーボン板（東海カーボン製）にガス流路と冷却水路が機械加工により設けられたものである。

また、燃料セパレータ板3Bおよび酸化剤セパレータ板2Bは、単電池として組み立てたとき、両方のガスケット51、52に設けられた各種マニホールドと導通するように両端部に燃料供給マニホールド54b、54c、酸化剤排出マニホールド55b、55c、冷却水供給マニホールド56b、56c、燃料排出マニホールド57b、57c、酸化剤供給マニホールド58b、58cおよび冷却水排出マニホールド59b、59cが厚み方向に貫通するように設けられている。

また、燃料セパレータ板3Bの膜電極接合体1と対向する面（以下、対向面と称す。）60aの反対の面（以下、反対面と称す。）61aに燃料供給マニホールド54bに連通する供給連通溝62aおよび燃料排出マニホールド57bに連通する排出連通溝63aが設けられている。この供給連通溝62aおよび排出連通溝63aは、封止部5に位置する燃料セパレータ板3Bの部分を経由して発電部4に位置する燃料セパレータ板3Bの部分

10

20

30

40

50

まで延びている。そして、供給連通溝 6 2 a および搬出連通溝 6 3 a のそれぞれの発電部 4 に位置する先端に燃料セパレータ板 3 B を反対面 6 1 a から対向面 6 0 a に貫通して連なる供給貫通孔 6 4 a および排出貫通孔 6 5 a が設けられている。さらに、対向面 6 0 a において供給貫通孔 6 4 a と排出貫通孔 6 5 a とをつなぐサーペンタイン型の燃料流路 6 6 が設けられている。

そして供給された燃料は、燃料供給マニホールド 5 4 b から反対面 6 1 a の供給連通溝 6 2 a、供給貫通孔 6 4 a、対向面 6 0 a の燃料流路 6 6、排出貫通孔 6 5 a、反対面 6 1 a の排出連通溝 6 3 a を経由して燃料排出マニホールド 5 7 b から排出される。

【0077】

また、酸化剤セパレータ板 2 B も、燃料セパレータ板 3 B と同様に、酸化剤セパレータ板 2 B の膜電極接合体 1 と対向する面（以下、対向面と称す。）6 0 b の反対の面（以下、反対面と称す。）6 1 b に酸化剤供給マニホールド 5 8 c に連通する供給連通溝 6 2 b および酸化剤排出マニホールド 5 5 c に連通する排出連通溝 6 3 b が設けられている。この供給連通溝 6 2 b および搬出連通溝 6 3 b は、封止部 5 に位置する酸化剤セパレータ板 2 B の部分を経由して発電部 4 に位置する酸化剤セパレータ板 2 B の部分 m まで延びている。そして、供給連通溝 6 2 b および搬出連通溝 6 3 b の発電部 4 に位置する先端に酸化剤セパレータ板 2 B を反対面 6 1 b から対向面 6 0 b に貫通して連なる供給貫通孔 6 4 b および排出貫通孔 6 5 b が設けられている。さらに、対向面 6 0 b に供給貫通孔 6 4 b と排出貫通孔 6 5 b とをつなぐサーペンタイン型の酸化剤流路 6 7 が設けられている。

そして供給された酸化剤は、酸化剤供給マニホールド 5 8 c から反対面 6 1 b の供給連通溝 6 2 b、供給貫通孔 6 4 b、対向面 6 0 b の酸化剤流路 6 7、排出貫通孔 6 5 b、反対面 6 1 b の排出連通溝 6 3 b を経由して酸化剤排出マニホールド 5 5 c から排出される。

さらに、酸化剤セパレータ板 2 B は、反対面 6 1 b に冷却水供給マニホールド 5 6 c と冷却水排出マニホールド 5 9 c とをつなげるサーペンタイン型の冷却流路 6 8 が設けられている。

【0078】

一方、実施例 9 の単電池と比較するため、比較例 1 の単電池を作製した。比較例 1 の単電池は、実施例 9 の単電池のガスケット 5 1、5 2 が省略されていることが異なっている。その替わりに、比較例 1 の膜電極接合体の電解質膜 6 の外形が、図 1 8 に示すように、燃料セパレータ板 3 B の外形と等しいなっている。燃料電極基材 1 0 および酸化剤電極基材 9 を囲繞する電解質膜 6 の部分に口の字状の厚さ 250 μm のフッ素樹脂性ガスケット 6 9 が両面から圧着して設けられている。そして、この圧着されたフッ素樹脂性ガスケット 6 9 に図示しない燃料供給マニホールド、図示しない酸化剤排出マニホールド、冷却水供給マニホールド 5 6 d、図示しない燃料排出マニホールド、図示しない酸化剤供給マニホールドおよび冷却水排出マニホールド 5 9 d が厚み方向に貫通するように設けられている。その他は実施例 1 の膜電極接合体 1 と同様であるので同様な部分の説明は省略する。

【0079】

この実施例 9 と比較例 1 との単電池をリークテスターで漏れ量を測定したが、ともにガスの漏れはなかった。

しかし、比較例 1 の単電池では、冷却水供給マニホールド 5 6 d および冷却水排出マニホールド 5 9 d に電解質膜 6 が露出しているので、冷却水として、電解質膜 6 を汚染するイオンを多量に含む液体や、電解質膜 6 を膨潤させたり、溶解したりする溶媒を用いることはできない。

他方、実施例 9 の単電池では、冷却水路がポリエチレン製のガスケット 5 1、5 2 とカーボンのセパレータ板 2 B、3 B だけに接しているため、ポリエチレンおよびカーボンが水やエチレングリコールに対して高い耐久性を示す。また電解質膜 6 が冷却水に接していないので、冷却水中のイオンによって電解質膜 6 が汚染されることがない。

また、電解質膜 6 や電極基材 9、1 0 といった高価な材料で形成される部分が、必要最小限の大きさで構成されているため、安価な燃料電池を提供できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

このようにセパレータ板 2 B、3 B と膜電極接合体 1 の封止支持部 1 1、1 2 との界面に燃料および酸化剤用の流路が設けられていないので、この界面で膜電極接合体 1 をシールすることができる。そのため、各種マニホールドが設けられるガasket 5 1、5 2 を安価な材料に置き換えることができる。

さらに、ガasket 5 1、5 2 には電位が掛からないので、腐食の影響を受けなくなる。

さらに、冷却水と電解質膜 6 とが直接接触しないので、純水以外の冷却水を使用することができる。

さらに、冷却水としてエチレングリコールなどを含んだ水を用いることができるので、凍結防止など燃料電池の特性に合わせた冷却水を使用できる。

10

【 実施例 1 0 】

【 0 0 8 1 】

図 1 9 は、この発明の実施例 1 0 の単電池に用いる燃料セパレータ板の膜電極接合体に接する面の平面図である。図 2 0 は、図 1 9 の E E 断面における燃料セパレータ板の断面図である。図 2 1 は、実施例 1 0 の単電池に用いる酸化剤セパレータ板の膜電極接合体に接する面の反対面の平面図である。図 2 2 は、実施例 1 0 の単電池の図 1 9 と同様な E E 断面での断面図である。

実施例 1 0 の単電池は、実施例 9 の単電池と燃料セパレータ板 3 C および酸化剤セパレータ板 2 C が異なり、その他は同様であるので、同様な部分に同じ番号を付記して説明は省略する。

20

【 0 0 8 2 】

燃料セパレータ板 3 C は、図 1 9 と図 2 0 とに示すように、実施例 9 の燃料セパレータ板 3 B の反対面 6 1 a に酸化剤供給マニホールド 5 8 b から延びる供給連通溝 6 2 c と酸化剤排出マニホールド 5 5 b から延びる排出連通溝 6 3 c とが設けられている。この供給連通溝 6 2 c の延びた先端は図 2 1 に示す酸化剤セパレータ板 2 C の供給貫通孔 6 4 b 上に位置し、排出連通溝 6 3 c の延びた先端は酸化剤セパレータ板 2 C の排出貫通孔 6 5 b 上に位置している。

一方、酸化剤セパレータ板 2 C は、図 2 1 に示すように、発電部 4 に位置する供給貫通孔 6 4 b と排出貫通孔 6 5 b とが貫通するようにして設けられ、対向面 6 0 b に供給貫通孔 6 4 b と排出貫通孔 6 5 b とを連通する酸化剤流路 6 7 が設けられている。

30

【 0 0 8 3 】

そして、実施例 1 0 の単電池は、図 2 2 に示すように、実施例 9 の単電池と酸化剤の供給・排出の経路が異なっている。酸化剤は、酸化剤供給マニホールド 5 8 b から供給連通溝 6 2 c、供給貫通孔 6 4 b、酸化剤流路 6 7、排出貫通孔 6 5 b および排出連通溝 6 3 c を経由して酸化剤排出マニホールド 5 5 b に流される。

【 0 0 8 4 】

このように燃料セパレータ板の両面と酸化剤セパレータ板の片面とを機械加工すれば済むので、加工費用を削減することができる。

なお、燃料セパレータ板の両面に溝加工を施したが、酸化剤セパレータ板の両面に溝加工しても、加工費の削減ができる。

40

【 実施例 1 1 】

【 0 0 8 5 】

図 2 3 は、この発明の実施例 1 1 の単電池の積層の様子を示す図である。

実施例 1 1 の単電池は、実施例 9 の単電池の E P D M 製 O - リング 5 3 の代わりに弾性変形する柔らかい樹脂 7 1 を用いていることが異なっており、その他は実施例 9 と同様であるので同様な部分に同じ符号を付記して説明を省略する。

弾性変形する柔らかい樹脂 7 1 は、例えば、E P D M やシリコン系ゴム状樹脂を使用することができるがこれらに限るものではない。

【 0 0 8 6 】

50

このように各種マニホールドの周囲を弾性変形する柔らかい樹脂によりシールすることにより、面圧を膜電極接合体に確実にかけることができるので、各種マニホールドの周囲で単電池にかけられる圧力を受けてしまい膜電極接合体に面圧がかからないということを防ぐことができる。

また、封止部に位置する膜電極接合体に充填する樹脂を各種マニホールドの周囲をシールするシール樹脂と異なるようにすることができるので、それぞれに相応しい樹脂を採用することができる。充填する樹脂は、燃料電池の運転温度以上電解質膜の耐熱温度以下で溶融して電極基材の内部に入っていく特性や空気、水素および化学反応で生成する水に対する特性を考慮して選択することができる。一方、マニホールドの周囲をシールする樹脂は、溶解する必要がないのでシール性に優れた特性やエチレングリコールなど有機溶媒に対する耐油性を考慮して選択することができる。

10

なお、ガスケット50の全面を燃料セパレータ3および酸化剤セパレータ2に柔らかい樹脂により接着した例について説明したが、各種マニホールドの周囲だけシールしても同様な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】この発明に係わる燃料電池の断面図である。

【図2】電極基材に樹脂を充填するためにホットプレス機に樹脂フィルムと電極基材板をセットした様子を示す図である。

【図3】膜電極接合体をホットプレス機で作製する様子を示す図である。

20

【図4】評価用セルの断面図である。

【図5】評価結果を示す図である。

【図6】比較例の燃料電池の断面図である。

【図7】膜電極接合体とセパレータ板をホットプレス機で接着する様子を示す図である。

【図8】この発明の実施例4に係わる膜電極接合体の断面図である。

【図9】接着幅に関する発電開始時と2000時間後との開回路電圧を示す。

【図10】この発明の実施例5に係わる膜電極接合体の断面図である。

【図11】この発明の実施例6に係わる膜電極接合体の断面図である。

【図12】この発明の実施例7に係わる単電池の断面図である。

【図13】この発明の実施例8に係わる膜電極接合体を用いた単電池のピール強度と2000時間後の開回路電圧低下量の関係を表す図である。

30

【図14】この発明の実施例9に係わる単電池の平面図である。

【図15】図14のBB断面における単電池の断面図である。

【図16】図14のCC断面における単電池の断面図である。

【図17】図14のDD断面における単電池の断面図である。

【図18】比較例1の単電池の断面図である。

【図19】この発明の実施例10の単電池に用いる燃料セパレータ板の膜電極接合体に接する面から見た平面図である。

【図20】図19のEE断面における燃料セパレータ板の断面図である。

【図21】実施例10の単電池に用いる酸化剤セパレータ板の膜電極接合体に接する面の反対側から見た平面図である。

40

【図22】実施例10の単電池の図19と同様なEE断面での断面図である。

【図23】この発明の実施例11の単電池の積層の様子を示す図である。

【符号の説明】

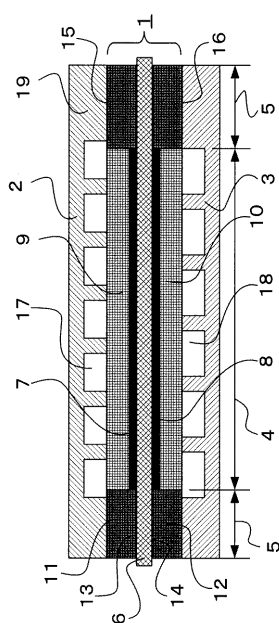
【0088】

1、30、40、43、45 膜電極接合体、2、2B、2C 酸化剤セパレータ板、3、3B、3C 燃料セパレータ板、4 発電部、5 封止部、6 電解質膜、7 アノード触媒層、8 カソード触媒層、9、27 酸化剤電極基材、10、28 燃料電極基材、11 酸化剤封止支持部、12 燃料封止支持部、13、14、15、16 界面、17 酸化剤ガス流路、18 燃料ガス流路、19、41 外縁部、20 電極基材板、

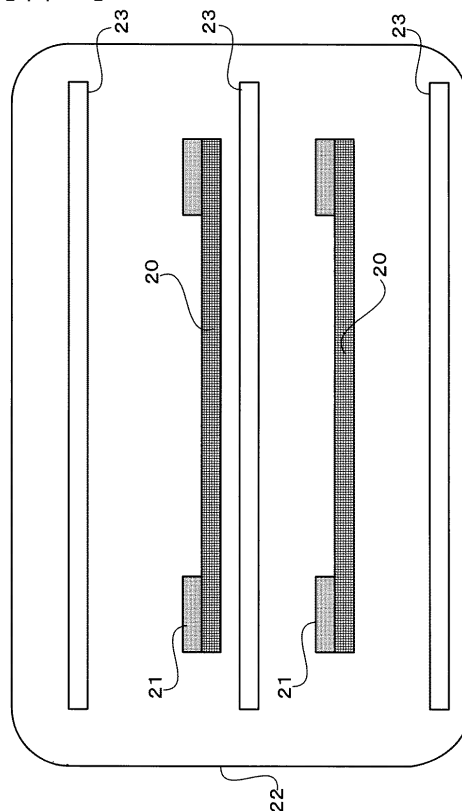
50

21、71 樹脂シート、22 ホットプレス機、23 平盤、24 カーボン板、25 発熱体、26 金属板、29、50、51、52 ガasket、46、71 樹脂、53 O-リング、54a、54b、54c 燃料供給マニホールド、55a、55b、55c 酸化剤排出マニホールド、56a、56b、56c、56d 冷却水供給マニホールド、57a、57b、57c 燃料排出マニホールド、58a、58b、58c 酸化剤供給マニホールド、59a、59b、59c、59d 冷却水排出マニホールド、60a、60b 対向面、61a、61b 反対面、62a、62b、62c 供給連通溝、63a、63b、63c 排出連通溝、64a、64b 供給貫通孔、65a、65b 排出貫通孔、66 燃料流路、67 酸化剤流路、68 冷却流路、69 フッ素樹脂性ガスケット。

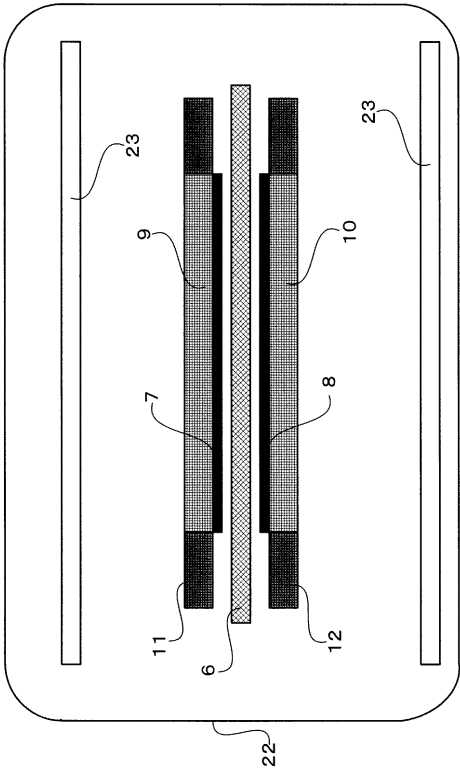
【図1】



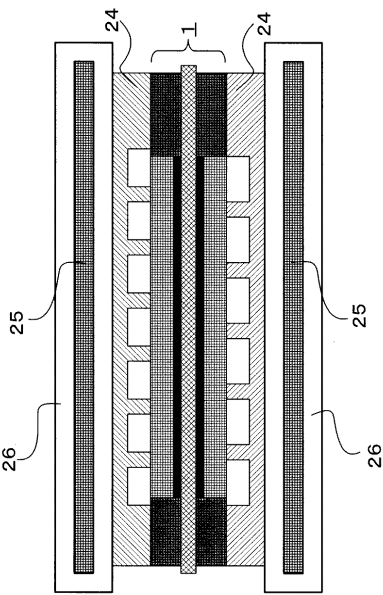
【図2】



【 図 3 】



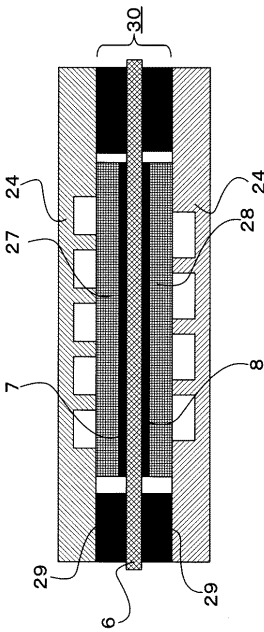
【 図 4 】



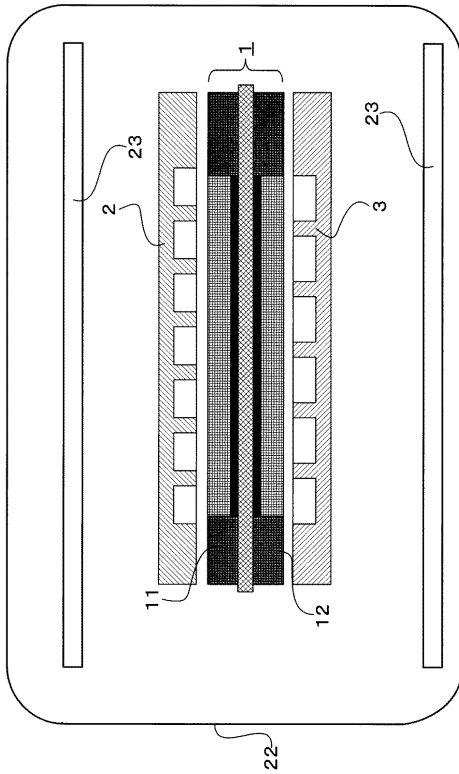
【 図 5 】

評価対象	評価条件	試料数	出力が500mV未満になったセル数	膜破損したセル数
本発明	連続	5	0	0
	DSS	5	0	0
	低加湿	5	1	0
従来	連続	5	1	0
	DSS	5	3	2
	低加湿	5	5	4

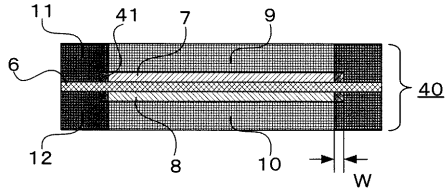
【 図 6 】



【図 7】



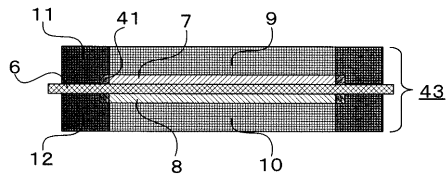
【図 8】



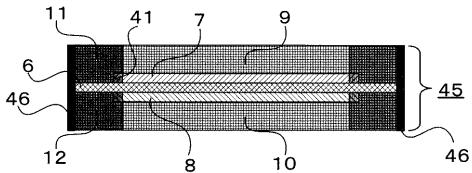
【図 9】

接着幅	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
開始時間開回路電圧 (mV)	951	952	952	951	951	952
2000時間後開回路電圧 (mV)	940	946	948	948	948	947
負荷電圧 (mV)	725	723	722	717	714	702

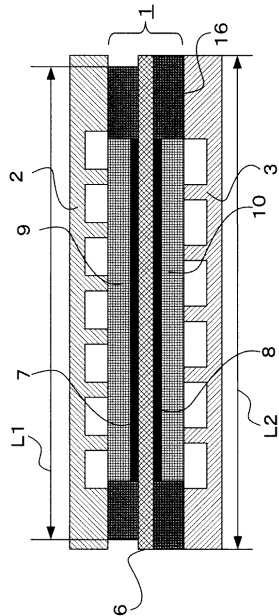
【図 10】



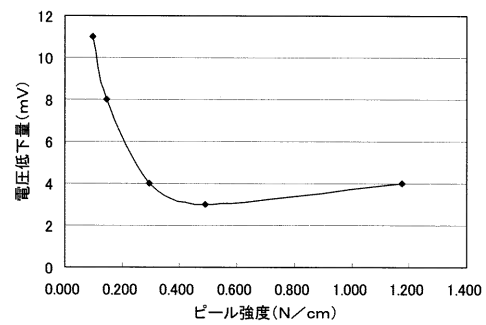
【図 11】



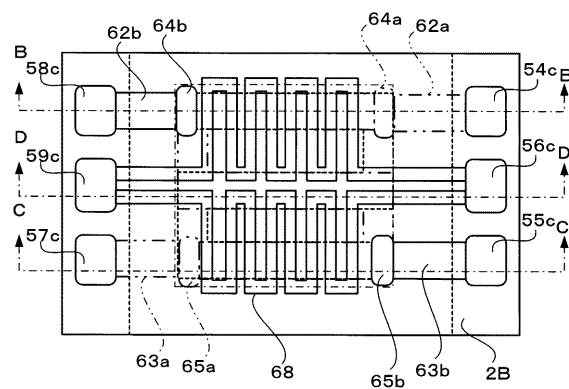
【図 12】



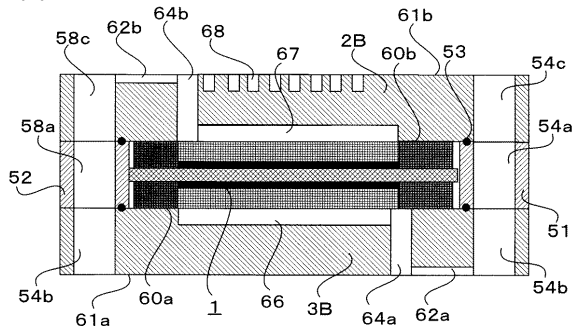
【図 13】



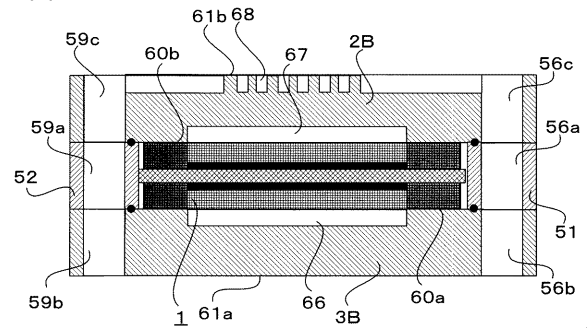
【図 14】



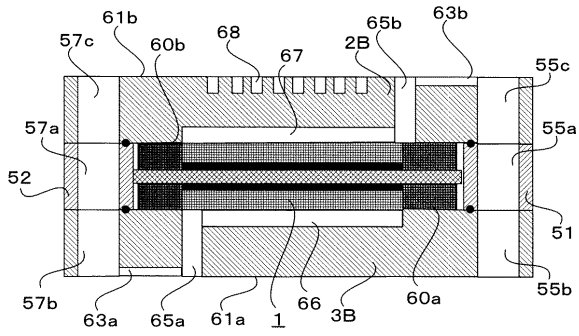
【図 15】



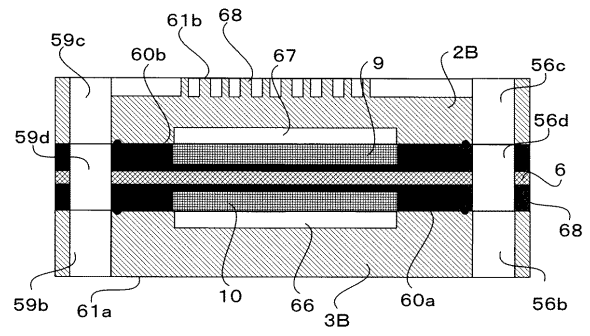
【図 17】



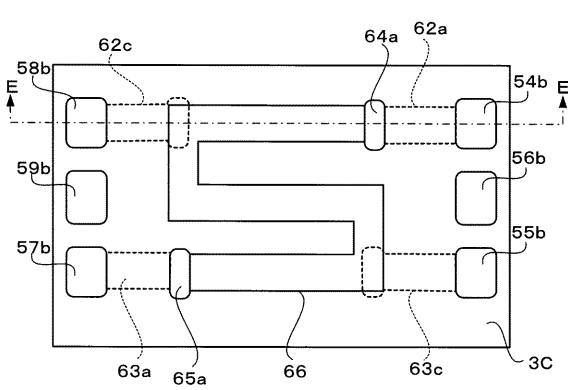
【図 16】



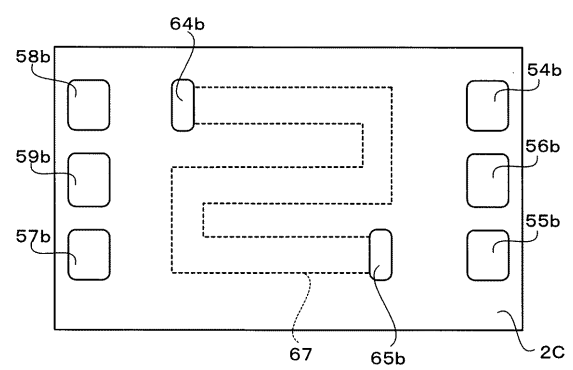
【図 18】



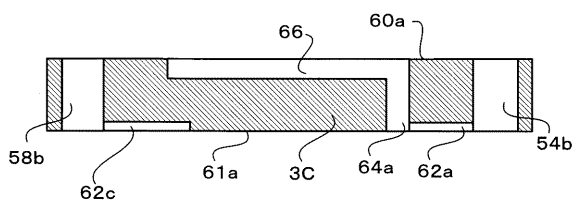
【図 19】



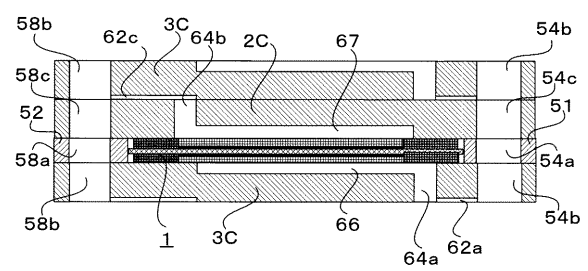
【図 21】



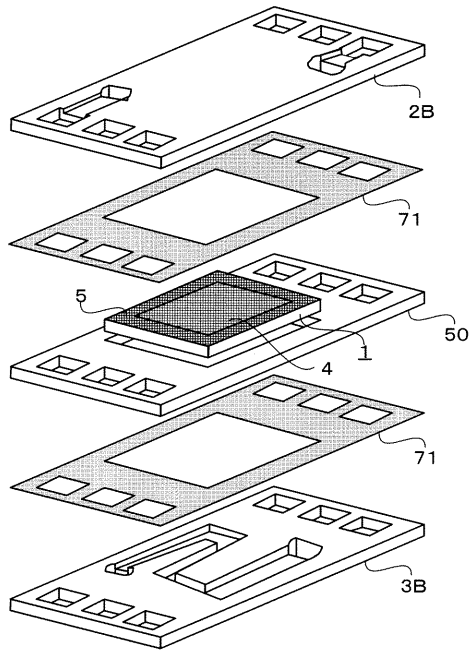
【図 20】



【図 22】



【図 23】



フロントページの続き

- (72)発明者 廣井 治
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 福本 久敏
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 吉岡 省二
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 前田 秀雄
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 漆畑 広明
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 栗木 宏徳
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 西村 隆
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

F ターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04 CC03 CC08 CX05 CX07 EE18
HH00 HH02 HH03 HH05 HH08 HH09