

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6245166号
(P6245166)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 M	8/02	(2016.01)	H O 1 M	8/02	P
H O 1 M	8/10	(2016.01)	H O 1 M	8/02	Z
			H O 1 M	8/10	

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-262015 (P2014-262015)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成26年12月25日(2014.12.25)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2016-122585 (P2016-122585A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成28年7月7日(2016.7.7)	(74) 代理人	110000028
審査請求日	平成28年12月14日(2016.12.14)		特許業務法人明成国際特許事務所
		(72) 発明者	三谷 直弘
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	太田 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補強型電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

補強膜に電解質膜を含浸させて作製される補強型電解質膜の製造方法であって、
補強膜である多孔性膜に電解質膜を配置して積層膜を形成する積層工程と、
前記積層膜を、予め定められた予備加熱温度で予備加熱する予備加熱工程と、
予備加熱された前記積層膜を、前記予備加熱温度よりも高い温度に予め定められた加熱
温度で加熱することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させる加熱含浸工程と、
を備え、

前記予備加熱温度は、前記加熱温度に対して、前記予備加熱温度による予備加熱前後の
前記積層膜の線膨張率の差、及び、前記加熱温度による加熱前後の前記積層膜の線膨張率
の差が、5%以下となる温度である、補強型電解質膜の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の補強型電解質膜の製造方法において、
前記加熱含浸工程は、予備加熱された前記積層膜を、前記加熱温度で加熱するとともに
押圧することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させる、補強型電解質膜の製造
方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、補強型電解質膜の製造方法に関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

補強膜である多孔性膜に電解質膜を両側から含浸させて、補強膜を有する補強型電解質膜を製造する方法が知られている（例えば特許文献1）。この方法では、多孔性膜の両側に電解質膜を積層し、一方の電解質膜にベルトプレスに接触させるとともに、他方の電解質膜を加熱ロールに接触させて加熱し、一对の加熱ロールで多孔性膜とその両側の電解質膜とを加圧することで、電解質膜を多孔性膜に含浸させる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-277288号公報

【特許文献2】特開2011-222499号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記技術では、ベルトプレスに一方の電解質膜が接触し、他方の電解質膜が加熱ロールに接触する際に、急激な温度変化に応じて各膜が熱膨張することになる。電解質膜と多孔性膜とでは熱膨張に差が発生するため、この熱膨張差によって、電解質膜にシワが生じる恐れがあった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態として実現することが可能である。

本発明の一実施形態によれば、補強膜に電解質膜を含浸させて作製される補強型電解質膜の製造方法が提供される。この製造方法は；補強膜である多孔性膜に電解質膜を配置して積層膜を形成する積層工程と；前記積層膜を、予め定められた予備加熱温度で予備加熱する予備加熱工程と；予備加熱された前記積層膜を、前記予備加熱温度よりも高い温度に予め定められた加熱温度で加熱することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させる加熱含浸工程と；を備える。前記予備加熱温度は、前記加熱温度に対して、前記予備加熱温度による予備加熱前後の前記積層膜の線膨張率の差、及び、前記加熱温度による加熱前後の前記積層膜の線膨張率の差が、5%以下となる温度である。

この形態の製造方法によれば、加熱温度に対して、予備加熱温度による予備加熱前後の積層膜の線膨張率の差、及び、加熱温度による加熱前後の積層膜の線膨張率の差を5%以下に抑制するように設定された加熱温度よりも低い予備加熱温度で積層膜を加熱した後、加熱温度で積層膜を加熱することにより、積層膜の膨張によって発生するシワを抑制することができる。

また、上記形態の製造方法において、前記加熱含浸工程は、予備加熱された前記積層膜を、前記加熱温度で加熱するとともに押圧することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させる、としてもよい。

この形態の製造方法によれば、積層膜を加熱して電解質膜に補強膜を含浸させるとともに、押圧することにより電解質膜への補強膜の含浸を促進させることができる。

その他、本発明は、以下の形態としても実現することが可能である。

【0006】

（1）本発明の一実施形態によれば、補強膜に電解質膜を含浸させて作製される補強型電解質膜の製造方法が提供される。この製造方法は、補強膜である多孔性膜に電解質膜を配置して積層膜を形成する積層工程と；前記積層膜を、予め定められた予備加熱温度で予備加熱する予備加熱工程と；予備加熱された前記積層膜を、前記予備加熱温度よりも高い温度に予め定められた加熱温度で加熱することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させる加熱含浸工程と；を備える。

この形態の製造方法によれば、加熱温度よりも低い予備加熱温度で積層膜を加熱した後

10

20

30

40

50

、加熱温度で積層膜を加熱することにより、積層膜の膨張によって発生するシワを抑制することができる。

【0007】

(2) 上記形態の製造方法において、前記加熱含浸工程は、予備加熱された前記積層膜を、前記加熱温度で加熱するとともに押圧することにより、前記多孔性膜に前記電解質膜を含浸させるとしてもよい。

この形態の製造方法によれば、積層膜を加熱して電解質膜に補強膜を含浸させるとともに、押圧することにより電解質膜の補強膜への含浸を促進させることができる。

【0008】

(3) 上記形態の製造方法において、前記予備加熱温度は、前記予備加熱温度による予備加熱前後の前記積層膜の線膨張率の差、及び、前記加熱温度による加熱前後の前記積層膜の線膨張率の差が、あらかじめ定めた閾値以下となる温度であるとしてもよい。

この形態の製造方法によれば、予備加熱温度による予備加熱前後の積層膜の線膨張率の差、及び、加熱温度による加熱前後の積層膜の線膨張率の差を抑制することができるので、積層膜の膨張によって発生するシワをより効果的に抑制することができる。

【0009】

なお、本発明は、種々の態様で実現することが可能である。例えば、補強型電解質膜の製造方法の他、補強型電解質膜の製造装置等の形態で実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】補強膜と電解質膜の積層装置を示す説明図である。

【図2】電解質膜の含浸装置を示す説明図である。

【図3】補強型電解質膜の製造フローチャートである。

【図4】比較形態1の含浸装置を示す説明図である。

【図5】比較形態2の含浸装置を示す説明図である。

【図6】補強型電解質膜の出来映えを比較する説明図である。

【図7】シワが発生する推定メカニズムの説明図である。

【図8】予備加熱ロールの予備加熱温度と積層膜の線膨張率の差との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1は、補強膜と電解質膜の積層装置10を示す説明図である。積層装置10は、電解質膜製造部100と、保護シート貼合部110と、補強膜・電解質膜積層部120と、を備える。電解質膜製造部100は、電解質の膜（以下「電解質膜210」と呼ぶ。）を形成する。電解質としては、ナフィオン（Nafion：登録商標）の前駆体など、則鎖末端にフッ化スルフリル基（ $-\text{SO}_2\text{F}$ ）を有するパーフルオロスルホン酸ポリマーの前駆体を用いることができる。本実施形態では、電解質膜製造部100は、IECが1.3～1.8 me g / g の電解質の前駆体を用い、厚さ4～20 μm の電解質膜210を形成する。本実施形態では、則鎖末端にフッ化スルフリル基を有する電解質の前駆体を用いたが、代わりに、則鎖末端に塩化スルフリル基（ $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ）を有する電解質の前駆体、あるいは、則鎖末端にスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）基を有する電解質を用いても良い。なお、電解質の前駆体のハロゲン化スルフリル基（フッ化スルフリル基、塩化スルフリル基）は、加水分解処理により、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）基に容易に変換できる。なお、本実施形態では、電解質と呼ぶ場合には、電解質の前駆体、電解質の両方を含むものとする。

【0012】

保護シート貼合部110は、一对の貼合ロール112と、保護シート繰出ロール114と、を備えている。保護シート繰出ロール114は、保護シート220を繰り出す。保護シート220は、フッ素系の樹脂、例えばテフロン（テフロンは登録商標）または炭化水素系の樹脂、で形成されている。保護シート貼合部110は、一对の貼合ロール112の2つのロールの間に、電解質膜210と、保護シート220とを挟んで通過させることに

10

20

30

40

50

より、電解質膜 210 と、保護シート 220 とを密着させる。

【0013】

補強膜・電解質膜積層部 120 は、一对の積層ロール 122 と、ペースト押出機 124 と、延伸機 126 と、を備える。ペースト押出機 124 は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のファインパウダーとアイソパー (アイソパーは登録商標) とを混合し、帯状に押し出すことで帯状の補強膜 230 を形成する。延伸機 126 は、帯状の補強膜 230 を厚さ 1 ~ 5 μm 、気孔率 40 ~ 60 % 程度に延伸し、約 350 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して、多孔性膜である補強膜 231 を形成する。例えば、延伸機 126 は、一对のロールを用い、その間に補強膜 230 を通過させながら押圧することにより、補強膜 230 を延伸してもよい。本実施形態では、補強膜・電解質膜積層部 120 は、ペースト押出機 124 を有し、補強膜 230 を製造しているが、別途作成された補強膜 230 を用いてもよい。

10

【0014】

本実施形態では、補強膜 230 として、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いたが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリシロキサン；ポリメチルメタクリレート (PMMA) などのメタクリレート系樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS 樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS 樹脂) などのスチレン系樹脂；ポリアミド；ポリイミド (PI)；ポリエーテルイミド (PEI)；ポリアミドイミド；ポリエステルイミド；ポリカーボネート (PC)；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル (PPO) などのポリアリーレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド (PPS)；ポリアリレート；ポリアリール；ポリスルホン (ポリサルホン)；ポリエーテルスルホン (PES) (ポリエーテルサルホン)；ポリウレタン類；ポリエチレンテレフタレート (PET) などのポリエステル系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) やポリエーテルケトンケトン (PEKK) などのポリエーテルケトン類；ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステル類；ポリブトキシメチレンなどのポリビニルエステル類；ポリシロキサン類；ポリサルファイド類；ポリフォスファゼン類；ポリトリアジン類；ポリカーボラン類；ポリノルボルネン；エポキシ系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ポリイソブレンやポリブタジエンなどのポリジエン類；ポリイソブチレンなどのポリアルケン類；フッ化ビニリデン系樹脂、ヘキサフルオロプロピレン系樹脂、ヘキサフルオロアセトン系樹脂などの樹脂 (熱可塑性樹脂など) のいずれかを用いても良い。

20

30

【0015】

一对の積層ロール 122 は、補強膜 231 の両面に、保護シート 220 を有する電解質膜 210 を配置して、「保護シート 220-電解質膜 210-補強膜 231-電解質膜 210-保護シート 220」の 5 層構造の積層膜 200 を形成する。積層膜 200 は、次の工程が実行される含浸装置に送られる。

【0016】

図 2 は、電解質膜の含浸装置 30 を示す説明図である。含浸装置 30 は、搬送ロール 310 と、予備加熱ロール 320 と、一对の加熱ロール 330, 340 と、を備える。搬送ロール 310 は、積層膜 200 に 0.1 ~ 0.8 MPa の張力を掛けながら積層膜 200 を予備加熱ロール 320 及び一对の加熱ロール 330, 340 に搬送する。予備加熱ロール 320 は、回転可能に設けられており、搬送ロール 310 から搬送されてきた積層膜 200 は、予備加熱ロール 320 に接触後、予備加熱ロール 320 の回転に伴って、予備加熱ロール 320 の円周面に沿って搬送される。

40

【0017】

第 1 の加熱ロール 330 は、予備加熱ロール 320 の下流に配置されている。第 1 の加熱ロール 330 も、予備加熱ロール 320 と同様に回転可能に設けられており、搬送されてきた積層膜 200 は、第 1 の加熱ロール 330 に接触後、第 1 の加熱ロール 330 の回転に伴って、第 1 の加熱ロール 330 の円周面に沿って搬送される。予備加熱ロール 320 と第 1 の加熱ロール 330 の配置関係は、例えば、積層膜 200 が予備加熱ロール 32

50

0 から離れて第 1 の加熱ロール 330 に接するまでの間の積層膜 200 の長さが 200 m 以下となるように設定される。ただし、これに限定されるものではなく、予備加熱ロール 320 で加熱された積層膜 200 の温度を維持可能な範囲、若しくは後述する熱膨張率（線膨張率）の差が閾値 Dth [%]（本例では 5 %）以下に維持可能な範囲であればよい。

【0018】

第 1 の加熱ロール 330 は、後述する加熱温度に設定されており、予備加熱ロール 320 は、加熱温度よりも低い後述する予備加熱温度に設定されている。積層膜 200 は、予備加熱ロール 320 及び第 1 の加熱ロール 330、特に第 1 の加熱ロール 330 に接触している間に加熱されて、電解質膜 210 が軟化され、軟化された電解質膜 210 が補強膜 231 に含浸される。

10

【0019】

第 2 の加熱ロール 340 は、第 1 の加熱ロール 330 の下流に対をなすように配置されている。第 2 の加熱ロール 340 も、第 1 の加熱ロール 330 と同様に回転可能に設けられており、積層膜 200 は、一對の加熱ロール 330、340 によって挟まれることで、積層方向の押圧力を受ける。この押圧力によって、軟化された電解質膜 210 の補強膜 231 への含浸が促進される。

【0020】

第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 $Th1$ は、電解質膜 210 を軟化させることが可能な温度、例えば、200～260℃程度に設定される。本例では、240℃に設定されるものとする。予備加熱ロール 320 の予備加熱温度 $Tph1$ は、積層膜 200 を、加熱前の温度の環境温度、通常は、常温 Tn （本例では 25℃）から、段階的に加熱温度まで上昇させるために、加熱温度 $Th1$ よりも低い温度に設定されている。この予備加熱温度 $Tph1$ は、後述するように、常温 Tn における積層膜 200 の線膨張率に対する予備加熱温度 $Tph1$ における積層膜 200 の線膨張率の差、及び、予備加熱温度 $Tph1$ における積層膜の線膨張率に対する加熱温度 $Th1$ における積層膜 200 の線膨張率の差の両方、を閾値 Dth （本例では 5 %）以下とすることが可能な温度に設定される。

20

【0021】

第 2 の加熱ロール 340 の加熱温度 $Th2$ は、第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 $Th1$ 以下に設定される。なお、第 1 の加熱ロール 330 は、電解質膜 210 を十分に軟化させるために、上述した 200～260℃程度の高温の加熱温度 $Th1$ に設定されるので、金属製ロールを用いて構成される。これに対して、第 2 の加熱ロール 340 の主な目的は、一對の加熱ロール 330、340 による積層膜 200 の補強膜 231 への押圧による含浸の促進にある。このため、加熱温度 $Th2$ は、電解質膜 210 の軟化を維持できる温度以上であればよい。そこで、第 2 の加熱ロール 340 は、弾性の大きなゴム製ロールを用いて構成される場合が多い。従って、第 2 の加熱ロール 340 の加熱温度 $Th2$ は、第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 $Th1$ と同じ温度とすることは困難であり、ゴムの耐熱温度に応じて、加熱温度 $Th1$ よりも低い温度に設定される。例えば、170～190℃程度の温度に設定される。本例では、180℃に設定されるものとする。ただし、第 2 の加熱ロール 340 も第 1 の加熱ロール 330 と同様に金属製ロールとすることも可能であり、この場合には、第 2 の加熱ロール 340 の加熱温度 $Th2$ も、第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 $Th1$ と同じ温度に設定すればよい。

30

40

【0022】

第 1 の加熱ロール 330 及び第 2 の加熱ロール 340 による押圧力（「ニップ圧」とも呼ばれる）は、第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 $Th1$ や第 2 の加熱ロール 340 の加熱温度 $Th2$ 、積層膜 200 の搬送速度（例えば、3～20 m/min）、それぞれについて設定された条件に応じて、押圧によって電解質膜 210 の補強膜 231 への含浸を促進させることができる圧力、例えば、0.1～1 MPa 程度に設定される。なお、本例では、0.4 MPa に設定されるものとする。

【0023】

50

電解質膜 210 が補強膜 231 に含浸された後、積層膜 200 は、第 1 の加熱ロール 330 に接する側とは反対側が第 2 の加熱ロール 340 に接するように、第 2 の加熱ロール 340 の表面に沿って、例えば、0.5 MPa の張力で搬送される。第 2 の加熱ロール 340 の加熱温度 T_{h2} は、第 1 の加熱ロール 330 の加熱温度 T_{h1} より少し低い温度であり、積層膜 200 は、第 2 の加熱ロール 340 上を搬送される間に、ゆっくりと温度が低下し、補強型電解質膜 201 が形成される。形成された補強型電解質膜 201 は、例えば、不図示の巻き取ロールによってロール状に巻き取られる。

【0024】

図 3 は、補強型電解質膜の製造フローチャートである。ステップ S100 は、図 1 で説明した補強膜と電解質膜の積層装置 10 で実行される。ステップ S100 では、補強膜 231 の両面に保護シート 220 を有する電解質膜 210 を準備し、これらを積層することで、「保護シート 220－電解質膜 210－補強膜 231－電解質膜 210－保護シート 220」の 5 層構造の積層膜 200 を形成する積層工程が実行される。

【0025】

ステップ S110～S130 は、図 2 で説明した含浸装置 30 で実行される。ステップ S110 では、予備加熱ロール 320 上で積層膜 200 を予備加熱ロール 320 に接触させることで、積層膜 200 を予備加熱温度 T_{ph1} で加熱する予備加熱工程が実行される。ステップ S120 では、第 1 の加熱ロール 330 上で積層膜 200 を第 1 の加熱ロール 330 に接触させることで、積層膜 200 を加熱温度 T_{h1} で加熱することにより、電解質膜 210 を軟化させて、電解質膜 210 を補強膜 231 に含浸させる加熱含浸工程が実行される。ステップ S130 では、加熱状態を維持したまま一對の加熱ロール 330、340 を用いて積層膜 200 を積層方向に押圧（加圧）して、電解質膜 210 の補強膜 231 への含浸を促進させる加圧含浸工程が実行される。従って、ステップ S120、S130 が本発明の加熱含浸工程に相当する。なお、ステップ S130 の加圧含浸工程は、省略することも可能である。加圧含浸工程を省略する場合、第 1 の加熱ロール 330 と第 2 の加熱ロール 340 とを所定の距離だけ離間して配置して、積層膜 200 を加圧することなく、第 1 及び第 2 の加熱ロール 330、340 による加熱により、電解質膜 210 の補強膜 231 への含浸を行なうようにしてもよい。この場合には、第 2 の加熱ロール 340 は、加熱温度 T_{h2} を第 1 の加熱ロール 330 と加熱温度 T_{h1} と同じ温度設定可能な加熱ロールを用いることが好ましい。

【0026】

図 4 は、比較形態 1 の含浸装置 31 を示す説明図である。比較形態 1 の含浸装置 31 は、予備加熱ロールを備えていない点、及び、積層膜 200 を第 1 の加熱ロール 330 で加熱する前にベルト 250 を積層膜 200 に貼り付ける点、が本実施形態の含浸装置 30 と異なる。すなわち、本実施形態の含浸装置 30 では、積層膜 200 が第 1 の加熱ロール 330 により加熱される前に、予備加熱ロール 320 により予備加熱される。これに対し、比較形態 1 の含浸装置 31 は、一對の搬送ロール 312a、312b（「ニップロール 312」とも呼ぶ。）の間に積層膜 200 と、把持用のベルト 250 とを通過させながら、圧力 0.05～0.4 MPa の圧力を掛けることにより、ベルト 250 を積層膜 200 に貼り付ける。その後、ベルト 250 が貼り付けられた積層膜 200 を第 1 の加熱ロール 330 に接触させて、第 1 の加熱ロール 330 上を搬送する。なお、他の構成、工程については、本実施形態と基本的に同じである。但し、貼り付けられたベルト 250 は、補強型電解質膜 201 が第 2 の加熱ロール 340 から離れる際に剥離される。

【0027】

図 5 は、比較形態 2 の含浸装置 32 を示す説明図である。比較形態 2 の含浸装置 32 は、予備加熱ロール 320 を備えず、代わりに、積層膜 200 が第 1 の加熱ロール 330 に接触する位置よりも少し下流側にらせん状ロール 316 を備える。らせん状ロール 316 は、傾斜角約 30 度に傾斜した溝形状を備える。らせん状ロール 316 は、積層膜 200 の搬送方向と交わる方向の端部のシワを伸ばす。他の構成、工程については、本実施形態と同じである。

【0028】

図6は、補強型電解質膜201の出来映えを比較する説明図である。例1～例4は、実施形態の含浸装置30を用い、第1の加熱ロール330の240℃の加熱温度 T_{h1} に対して、予備加熱ロール320の予備加熱温度 T_{ph1} を、順に、160℃（例1）、170℃（例2）、180℃（例3）、190℃（例4）として作製したものである。例5は比較形態1の含浸装置31を用いて作製したものであり、例6は比較形態2の含浸装置32を用いて作製したものである。

【0029】

出来映えは、補強型電解質膜201のシワの有無で判断した。目視にて全長（約50）に亘ってシワ（座屈シワ）の有無を観察し、シワが無ければ良（○）、シワがあれば不良（×）とした。比較形態1による例5及び比較形態2による例6では、いずれも、目視にてシワが発見された。実施形態による例1～例4のうち、予備加熱温度 T_{ph2} が170℃の例2及び180℃の例3では、いずれも目視にてシワは発見されず、予備加熱温度 T_{ph2} が160℃の例1及び190℃の例4では、いずれも目視にてシワが発見された。

【0030】

図7は、シワが発生する推定メカニズムの説明図である。積層膜200が加熱ロールに接触すると、積層膜200の補強膜231、2つの電解質膜210、2つの保護シート220は、加わる温度及び線膨張率に応じて、それぞれに熱膨張しようとし、その結果として積層膜200は全体的に熱膨張する。この際、積層膜200には、熱膨張により生じる膨張力 $F1$ と、膨張変形を抑制しようとする弾性復元力 $F2$ と、積層膜200と接触面（加熱ロール等）との間や各層間で発生する、弾性復元力 $F2$ を抑制しようとする摩擦力 $F3$ とが掛かり、これら3つの力のバランスでシワの有無が発生するものと推定される。

【0031】

比較形態1の例5では、ベルト250により摩擦力 $F3$ が増大し、膨張力 $F1$ を弾性復元力 $F2$ で緩和することができずにシワが生じるものと推定される。比較形態2の例6では、らせん状ロール316による力が及ぶ表層部分のシワ伸ばしは可能であるが、内部の層間の摩擦力が大きくなるため、内層において熱エネルギーによって蓄積された応力（膨張力）を緩和することができずにシワが生じるものと推定される。

【0032】

図8は、予備加熱ロールの予備加熱温度と積層膜の線膨張率の差との関係を示すグラフである。図8の実線の曲線は、予備加熱ロール320の予備加熱温度 T_{ph1} と、常温 T_n （本例では25℃）における積層膜200の線膨張率に対する予備加熱ロール320の予備加熱温度 T_{ph1} における積層膜200の線膨張率の差 $Dec1$ [%]（以下、「第1の線膨張率の差 $Dec1$ 」とも呼ぶ）との関係を示している。図8の破線の曲線は、予備加熱ロール320の予備加熱温度 T_{ph1} と、予備加熱ロール320の予備加熱温度 T_{ph1} における積層膜200の線膨張率に対する第1の加熱ロール330の加熱温度 T_{h1} における積層膜200の線膨張率の差 $Dec2$ [%]（以下、「第2の線膨張率の差 $Dec2$ 」とも呼ぶ）との関係を示している。なお、横軸の各予備加熱温度 T_{ph1} のカッコ内は、加熱温度 T_{h1} （本例では240℃）に対する各予備加熱温度 T_{ph1} の差を示している。なお、線膨張率の測定は、4mm×10mmの積層膜200の試験片を利用し、熱機械分析装置（TMA）を用いて、窒素環境下、5gfの荷重、5℃/minの昇温速度にて実行した。

【0033】

図8に示すように、第1の線膨張率の差 $Dec1$ は、予備加熱温度 T_{ph1} が160℃よりも高温において、上昇率が高くなっていく特性を示している。具体的には、第1の線膨張率の差 $Dec1$ は、図6に示すように、例1（ T_{ph1} ：160℃）では2%、例2（ T_{ph1} ：170℃）では3%、例3（ T_{ph1} ：180℃）では5%、例4（ T_{ph1} ：190℃）では8%と、加熱温度 T_{h1} に近づくに従って、高くなっていく。すなわち、第1の線膨張率の差 $Dec1$ は、予備加熱温度 T_{ph1} が予備加熱前の温度（本例では常温 T_n ：25℃）に近くなるに従って上昇率が低減して低くなり、予備加熱温度 T_p

h 1 が加熱温度 T h 1（本例では 240℃）に近くなるに従って上昇率が增大して高くなる。

【0034】

また、図 8 に示すように、第 2 の線膨張率の差 D e c 2 は、予備加熱温度 T p h 1 が 190℃よりも低温において、言い換えると、加熱温度 T h 1 に対する差が -50℃よりも差が大きくなる低温において、上昇率が高くなっていく特性を示している。具体的には、図 6 に示すように、第 2 の上昇率の差 D e c 2 は、例 4（T p h 1：190℃）では 2%、例 3（T p h 1：180℃）では 3%、例 2（T p h 1：170℃）では 5%、例 1（T p h 1：160℃）では 2%と、加熱温度 T h 1（240℃）よりも低くなるに従って、高くなっていく。すなわち、第 2 の線膨張率の差 D e c 2 は、予備加熱温度 T p h 1 が加熱温度 T h 1（本例では 240℃）に近付くに従って、上昇率が低減して低くなり、予備加熱温度 T p h 1 が加熱温度 T h 1 よりも低くなるに従って上昇率が增大して高くなる。

10

【0035】

ここで、積層膜 200 の線膨張率の測定値は、各層間の線膨張率の差が反映された総合値であり、測定された加熱前の線膨張率に対する加熱後の線膨張率の差（以下、「加熱前後の膨張率の差」とも呼ぶ）が大きくなれば、相対的に層間の線膨張率の差も大きくなると考えられる。従って、加熱前後の線膨張率の差が小さいほど層間の線膨張率の差が要因となって発生する膨張力が緩和されてシワが発生し難くなり、加熱前後の線膨張率の差が大きいほど層間の線膨張率の差が要因となって発生する膨張力が増大されてシワが発生し易くなると考えられる。そこで、シワが発生しないような第 1 の線膨張率の差 D e c 1 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 を満足する温度に、予備加熱ロール 320 の予備加熱温度 T p h 1 を設定すれば、シワの発生を抑制することが可能と考えられる。言い換えると、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 が、シワの発生を抑制できる線膨張率の差を表す閾値以下となる予備加熱温度 T p h 1 に予備加熱ロール 320 の温度を設定すれば、シワの発生を抑制することが可能と考えられる。

20

【0036】

そして、図 6 に示すように、例 1（T p h 1：160℃）では、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 が 2% 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 が 8% で、シワが発生している。例 2（T p h 1：170℃）では、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 が 3% 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 が 5% で、シワは発生していない。同様に、例 3（T p h 1：180℃）では、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 が 5% 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 が 3% で、シワは発生していない。例 4（T p h 1：190℃）では、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 が 8% 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 が 2% で、シワが発生している。この結果から、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 の両方とも、シワの発生を抑制できる閾値 D t h は 5% である。これにより、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 の両方が閾値 D t h（5%）以下となるように、予備加熱ロール 320 の予備加熱温度 T p h 1 を設定すれば、シワの発生を防止できる、と考えられる。例 1～例 4 の結果からわかるように、本例では、予備加熱ロール 320 の予備加熱温度 T p h 1 を、170℃～180℃の範囲、言い換えると、加熱温度 T h 1 に対して -70℃～-60℃の範囲に設定すれば、第 1 の線膨張率の差 D e c 1 及び第 2 の線膨張率の差 D e c 2 の両方を閾値 D t h（5%）以下とすることができ、シワの発生を防止することができる。

30

40

【0037】

以上のように、比較形態 1 の含浸装置 31 を用いた例 5 及び比較形態 6 の含浸装置 32 を用いた例 6 ではシワが発生した。これに対して、実施形態の含浸装置 30 を用いた例 1、4 ではシワが発生したが、例 2、3 ではシワの発生を抑制することができた。これは、積層膜 200 を、予備加熱温度 T p h 1（例 2 は 170℃、例 3 は 180℃）で予備加熱した後、加熱温度 T h 1（240℃）で加熱することにより、予備加熱前後での積層膜 200 の線膨張率の差 D e c 1 及び加熱前後での積層膜 200 の線膨張率の差 D e c 2 を、シワの発生を抑制することが可能な線膨張率の差の閾値 D t h（5%）以下とすることが

50

できたためと考えられる。以上のことから、本実施形態では、積層膜 200 を段階的に加熱することにより、電解質膜 210 にシワが発生することを抑制することができる。

【0038】

なお、図 8 の第 1 の線膨張率の差 $Dec1$ の特性は、予備加熱前の積層膜 200 の温度を常温 T_n (25℃) とし、常温 T_n における線膨張率との差を示しているが、他の温度、例えば、15℃～40℃の範囲の温度における線膨張率に対する差としても、150～160℃以上の温度では、同様の特性を示す。

【0039】

また、図 8 の第 2 の線膨張率の差 $Dec2$ の特性は、予備加熱温度 T_{ph1} と、加熱温度 T_{h1} を 240℃ とし、加熱温度 T_{h1} における線膨張率に対する予備加熱温度 T_{ph1} における線膨張率の差との関係を示している。これを、加熱温度 T_{h1} に対する予備加熱温度 T_{ph1} の差と、加熱温度 T_{h1} における線膨張率に対する予備加熱温度 T_{ph1} における線膨張率の差との関係とした場合、加熱温度 T_{h1} に応じて、図 8 の第 2 の線膨張率の差 $Dec2$ を高温側あるいは低温側にシフトさせた特性を示すと推定される。例えば、加熱温度 T_{h1} を 220℃ とした場合には、図 8 の第 2 の線膨張率の差 $Dec2$ を低温側へ 20℃ シフトさせたものと同様の特性を示すと推定される。従って、この場合には、線膨張率の差が閾値 Dth (5%) 以下となる予備加熱ロール 320 の予備加熱温度 T_{ph1} の温度範囲は 150℃～180℃に広がると推定される。

【0040】

また、上記実施形態では、閾値 Dth が 5% であるとして説明したが、これに限定されるものではなく、電解質膜の材料、補強膜の材料等の種々の条件に応じて変化する値である。例えば、閾値 Dth は 3～7% の範囲で変化し得る。

【0041】

なお、閾値 Dth は、予備加熱前後における積層膜の線膨張率の差の特性（図 8 の第 1 の線膨張率の差 $Dec1$ に相当）及び加熱前後における積層膜の線膨張率の差の特性（図 8 の第 2 の線膨張率の差 $Dec2$ に相当）と、各予備加熱温度 T_{ph1} でのシワの発生の有無を実験により調べた結果と、に基づいて設定すればよい。

【0042】

また、上記実施形態では、1つの予備加熱ロール 320 を配置して 2 段階で積層膜 200 を加熱する構成を例に説明したが、これに限定されるものではなく、2 以上の予備加熱ロールを配置し、3 段階以上の段階で積層膜 200 を加熱する構成としてもよい。この場合、各予備加熱ロールの接触前後での積層膜の線膨張率の差、及び、加熱ロールの接触前後での線膨張率の差が、シワの抑制が可能な線膨張率の差の閾値 Dth 以下となるように、加熱ロールの温度に対して、各予備加熱ロールの予備加熱温度が段階的に低い温度に設定すればよい。

【0043】

また、上記実施形態では、補強膜 231 の両面に電解質膜 210 を配置したが、補強膜 231 の一方の面に電解質膜 210 を配置してもよい。

【0044】

また、上記実施形態では、積層膜を加熱する手段として加熱ロールを用いた場合を例に説明したが、これに限定されるものではなく、例えば、ヒーター等の種々の加熱手段を利用することも可能である。

【0045】

本発明は、上述の実施形態や実施例、変形例に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例えば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態、実施例、変形例中の技術的特徴は、上述の課題の一部または全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部または全部を達成するために、適宜、差し替えや組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。

10

20

30

40

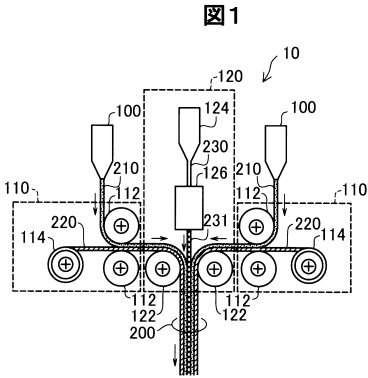
50

【符号の説明】

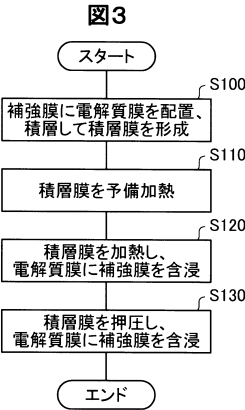
【0046】

10…積層装置	
30, 31, 32…含浸装置	
100…電解質膜製造部	
110…保護シート貼合部	
112…貼合ロール	
114…保護シート繰出ロール	
120…電解質膜積層部	
122…積層ロール	10
124…ペースト押出機	
126…延伸機	
200…積層膜	
201…補強型電解質膜	
210…電解質膜	
220…保護シート	
230, 231…補強膜	
250…ベルト	
310…搬送ロール	
312…ニップロール	20
312a, 312b…搬送ロール	
316…らせん状ロール	
320…予備加熱ロール	
330, 340…加熱ロール	
F1…膨張力	
F2…弾性復元力	
F3…摩擦力	

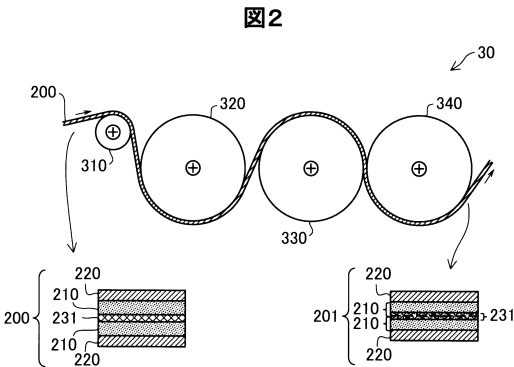
【図 1】



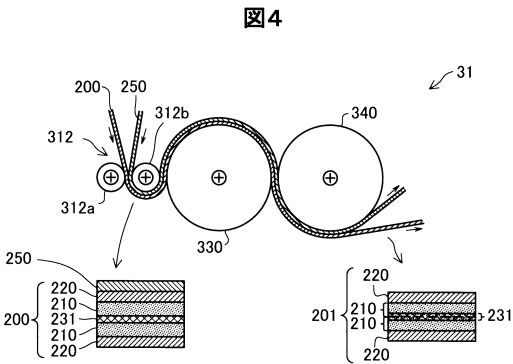
【図 3】



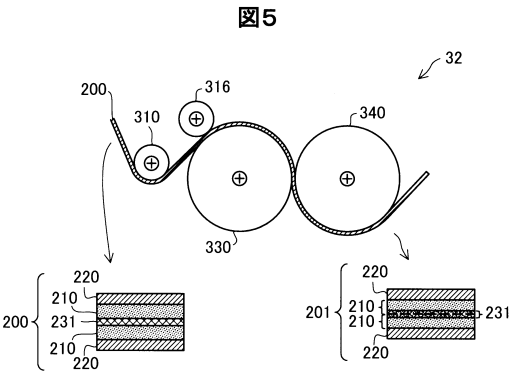
【図 2】



【図 4】



【図 5】



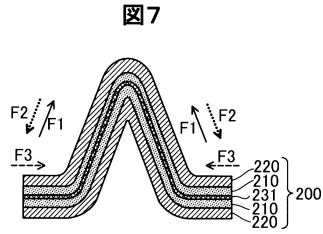
【図 6】

図 6

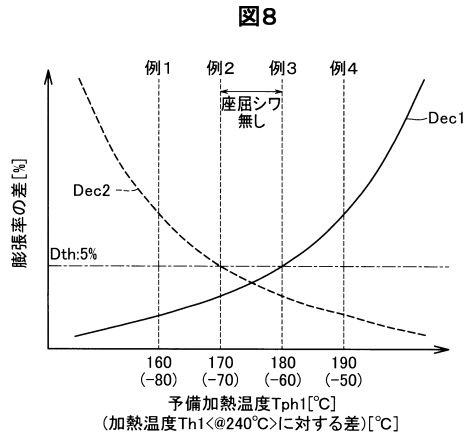
例	含浸装置	予備加熱温度 T _{ph1} [°C]	常温 T _n 時と 予備加熱温度 T _{ph1} 時と の膨張率の差 Dec1 [%]	予備加熱温度 T _{ph1} 時と 加熱温度 T _h 時と の膨張率の差 Dec2 [%]	座屈シワ	判定
1	30	160	2	8	あり	×
2	30	170	3	5	なし	○
3	30	180	5	3	なし	○
4	30	190	8	2	あり	×
5	31	—	—	—	あり	×
6	32	—	—	—	あり	×

T_n: 25°C, T_{h1}: 240°C

【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-277288 (JP, A)
国際公開第2011/111419 (WO, A1)
特開2015-133337 (JP, A)
特開2001-196070 (JP, A)
特開2008-078091 (JP, A)
特開2013-114887 (JP, A)
特開2014-135132 (JP, A)
国際公開第2011/118244 (WO, A1)
特開2008-234982 (JP, A)
特開2011-256332 (JP, A)
米国特許出願公開第2008/0107803 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	8/00	—	8/0297
H01M	8/08	—	8/2495