

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5193394号
(P5193394)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	8/02 (2006.01)	HO 1 M	8/02 P
HO 1 M	8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10
HO 1 B	1/06 (2006.01)	HO 1 M	8/02 E
		HO 1 B	1/06 A

請求項の数 16 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2012-519818 (P2012-519818)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成23年11月14日 (2011.11.14)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/006341		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02012/093432	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成24年7月12日 (2012.7.12)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成24年4月20日 (2012.4.20)	(74) 代理人	100100158
(31) 優先権主張番号	特願2011-2094 (P2011-2094)		弁理士 鮫島 睦
(32) 優先日	平成23年1月7日 (2011.1.7)	(74) 代理人	100132241
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岡部 博史
早期審査対象出願		(74) 代理人	100113170
			弁理士 稲葉 和久
		(72) 発明者	森 正裕
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質膜、及び、当該電解質膜を有する膜電極接合体、並びに、固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織繊維からなりその単位面積当たりの質量が連続的に変化してなる補強膜と、前記不織繊維の間隙に設けられた電解質と、を備えた固体高分子型燃料電池用電解質膜であって、

前記電解質膜は、発電領域と、前記発電領域の外周の全周にわたって設けられる非発電領域とで構成され、

前記不織繊維は、前記電解質膜の面内において不均一な質量分布を有し、かつ、単位面積当たりの質量は 0.1 mg/cm^2 以上、 1.5 mg/cm^2 以下であり、

前記非発電領域の真下の領域及び前記非発電領域の真下の領域の周囲の少なくとも一部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、固体高分子型燃料電池用電解質膜。

10

【請求項 2】

単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、前記発電領域の中央部以外の領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 3】

前記発電領域の一辺の長さの 10% の幅の領域における単位面積当たりの前記不織繊維

20

の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 4】

単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、燃料電池において用いる際に燃料ガス入口周辺部となる部分における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 5】

燃料電池において用いる際に燃料ガス入口となる部分を具備する前記発電領域の一辺の長さの 30% の幅にわたる領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 4 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

10

【請求項 6】

単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、燃料電池において用いる際に燃料ガス出口周辺部となる部分における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 7】

燃料電池において用いる際に燃料ガス出口となる部分を具備する前記発電領域の一辺の長さの 30% の幅にわたる領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい、請求項 6 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

20

【請求項 8】

前記非発電領域の真下の領域及び前記非発電領域の真下の領域の周囲の少なくとも一部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記発電領域の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より 1.5 倍以下である、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 9】

前記非発電領域の真下の領域及び前記非発電領域の真下の領域の周囲の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の厚みは、前記発電領域の中央部に対応する領域における前記不織繊維の厚みより大きく、その 1.5 倍以下である、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

30

【請求項 10】

前記非発電領域の真下の領域及び前記非発電領域の真下の領域の周囲の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の繊維径は、前記発電領域の中央部に対応する領域における前記不織繊維の繊維径より大きく、その 1.5 倍以下である、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 11】

前記非発電領域の真下の領域及び前記非発電領域の真下の領域の周囲の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の空隙率は、前記発電領域の中央部に対応する領域における前記不織繊維の空隙率より低く、その 1/1.5 以上である、請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

40

【請求項 12】

前記不織繊維は、ポリビニリデンフルオライド重合体を含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 13】

前記不織繊維は、エレクトロスピンニング法により作製されたことを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 14】

前記電解質膜は、プロトン伝導性イオン交換膜である、請求項 1 から 13 のいずれか一

50

項に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の前記固体高分子型燃料電池用電解質膜と、前記固体高分子型燃料電池用電解質膜をガスケットに固定し、セパレータで挟んだモジュールとを備えた固体高分子型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の固体高分子型燃料電池用膜電極接合体を一对のアノードセパレータとカソードセパレータによって挟んで構成される少なくとも一つのセルを含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不織繊維で補強された固体高分子型燃料電池用電解質膜、及び、当該電解質膜を有する固体高分子型燃料電池用膜電極接合体、並びに、固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、燃料電池は、発電反応を起こす電解質膜に触媒層を接合し、それらをセパレータで挟んだものを一つのモジュールとして、必要な個数のモジュールを積み上げて構成されている。燃料ガスの封止性を持たせるために、電解質膜を、燃料ガスの漏れを防止する固定シール（ガスケット）として機能する射出成形体、主に樹脂製の枠状の枠体に固定する。さらに、枠体に固定された電解質膜をセパレータに挟み、モジュールとしている。

【0003】

近年、固体高分子型燃料電池用の電解質膜として、プロトン伝導性イオン交換膜が用いられている。特に、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（以下、「スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体」という。）からなる陽イオン交換膜は、基本特性に優れるため広く検討されている。実際の燃料電池用電解質膜としては、膜のオーム損が低いものが求められている。膜オーム損は、用いられている電解質ポリマーの導電性に依存する。

【0004】

上記、陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としては、スルホン酸基濃度を増加させる方法がある。

しかし、スルホン酸基濃度が著しく増加すると膜の機械的強度が低下したり、燃料電池の長期運転において膜がクリープし、燃料電池の耐久性が低下するなどの問題が生じる。また、スルホン酸基濃度の高い電解質膜は含水時に膜自身が大きく膨潤し、様々な弊害を生じやすく、発電反応時に生成した水や燃料ガスと共に供給される水蒸気などにより、膜寸法が増大する。そして、膜の寸法増大分は「シワ」となり、そのシワによってセパレータの溝を埋めてガスの流れを阻害する。また、運転停止の繰り返しにより、膜が膨潤・収縮を繰り返すことで、膜や膜に接合された電極にクラックを発生させ、電池特性の低下を引き起こす。

【0005】

上記の問題を解決する方法として、電解質膜に補強材を入れることが提案されている（例えば、特許文献 1 乃至 4 参照。）。この従来の膜電極接合体では、固体高分子電解質膜で、内部に多孔シートを補強材として配置している。また、多孔シートではなくポリビニリデンフルオライド重合体の不織繊維を補強材として内部に配した電解質膜が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2009-301755号公報

【特許文献2】特開2009-245639号公報

【特許文献3】特開2008-269806号公報

【特許文献4】特開2009-64777号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献1記載の構成で電解質膜をガスケットに取り付けると、ガスケットに固定されていない領域では、発電反応が起こり、水が生成し、不織布が補強材として膜の膨潤を抑制するものの、多少の膜寸法の変化を生じさせる。一方、ガスケットに固定された領域では、反応が起こらないため、水が生成せず常に乾燥した状態となる。このため、電解質膜とガスケットとの当接面でクリープが発生することにより膜劣化を引き起こす。さらに、膨潤領域と乾燥領域の界面となるガスケット周辺でも電解質膜や膜に接合された電極にクラックを発生させ、電池特性の低下を引き起こす、という問題を有していた。

10

【0008】

また、燃料ガスの流入口近くでは、ガス濃度が高く、発電反応も活発に起こる。つまり燃料ガス流入口近くでは、生成する水分量も多くなるため、電解質膜の膨潤と乾燥収縮の変動量が大きくなるため、電解質膜にクラックを発生させ、電池特性の低下を引き起こすという、問題を有していた。

【0009】

20

これらの問題を解決する方法として、例えば、補強材として電解質膜の中に配置された多孔質シートを厚くする方法や、多孔質シートに加工された孔を減らすなどの手段によって、多孔質シート強度を上げることで、電解質膜の膨潤・収縮による寸法変化を抑制する方法が考えられるが、燃料電池の発電特性に影響を与える電解質膜のプロトン伝導度が低くなるという技術的矛盾を有していた。

【0010】

本発明の目的は、プロトン伝導度を低下させることなく、電解質膜の含水時の膜寸法変化に起因する膜劣化を低減し、長期にわたって燃料電池の安定した特性を有する固体高分子型燃料電池用電解質膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0011】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用電解質膜は、不織繊維からなる補強膜と、前記不織繊維の間隙に設けられた電解質と、を備えた固体高分子型燃料電池用電解質膜であって、

前記不織繊維は、前記電解質膜の面内において不均一な質量分布を有し、

前記高分子型燃料電池用電解質膜を取り付ける燃料電池用のガスケット枠辺の周辺部の少なくとも一部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きいことを特徴とする。

これによって、電解質膜が劣化しやすい領域を局部的に補強することができ、燃料電池が稼動した際に生じる含水による膜寸法変化を抑制し、高い耐久性を確保することができる。

40

【0012】

単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、前記ガスケット枠辺の外周部分における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい。

前記ガスケット枠辺から対向するガスケット枠辺に対する長さの10%の幅の外周部分における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きい。

【0013】

50

また、単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、燃料ガス入口周辺部における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きいとしてもよい。

これによって、湿度が100%に加湿された燃料ガスを用いて発電する際に、膜劣化の著しい、燃料ガス入り口周辺の耐久性を向上することができる。

【0014】

さらに、前記燃料ガス入口を具備する前記ガスケット枠辺から対向するガスケット枠辺までの長さの30%の幅にわたる領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きくなるようにしてもよい。

10

特に、湿度が100%に加湿された燃料ガスを用いて発電する際に、膜劣化の著しい、燃料ガス入り口周辺の電解質膜の耐久性を向上させることができる。

【0015】

また、単位面積当たりの前記不織繊維の質量について、さらに、燃料ガス出口周辺部における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きくなるようにしてもよい。

これによって、低加湿状態の燃料ガスを用いて発電する際に、膜劣化の著しい燃料ガス出口周辺の電解質膜の耐久性を向上させることができる。

【0016】

さらに、前記燃料ガス出口を具備する前記ガスケット枠辺から対向するガスケット枠辺までの長さの30%の幅にわたる領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きくなるようにしてもよい。

20

【0017】

また、前記ガスケット枠辺の周辺部の少なくとも一部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量が、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における単位面積当たりの前記不織繊維の質量より大きく、その1.5倍以下となるようにしてもよい。

このように、不織繊維の単位面積当たりの質量差を1.5倍以下とすることで、十分なプロトン導伝性を確保すると共に、高い膜耐久性を得ることができる。

30

【0018】

さらに、前記ガスケット枠辺の周辺部の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の厚みは、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における前記不織繊維の厚みより大きく、その1.5倍以下としてもよい。

これによって、十分なプロトン導伝性の確保と膜耐久を確保することができる。

【0019】

またさらに、前記ガスケット枠辺の周辺部の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の繊維径は、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における前記不織繊維の繊維径より大きく、その1.5倍以下としてもよい。

これによって、十分なプロトン導伝性の確保と膜耐久を確保することができる。

40

【0020】

また、前記ガスケット枠辺の周辺部の少なくとも一部に対応する領域における前記不織繊維の空隙率は、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における前記不織繊維の空隙率より低く、その1/1.5以上としてもよい。

これによって、十分なプロトン導伝性の確保と膜耐久を確保することができる。

【0021】

さらに、前記ガスケット枠辺の中央部に対応する領域における前記不織繊維の単位面積当たりの質量は、 0.1 mg/cm^2 以上であってもよい。

【0022】

またさらに、前記不織繊維は、ポリビニリデンフルオライド重合体を含んでもよい。

50

【 0 0 2 3 】

また、前記不織繊維は、エレクトロスピング法により作製されたものであってもよい。

エレクトロスピング法を用いることによって、空隙率の高い不織繊維を作製することが可能であり、電解質膜とした際に高いプロトン導伝性を確保できる。さらに、不織繊維の単位面積当りの質量制御や単位面積当たりの質量を変化させる領域を容易に制御することができる。その結果、燃料電池が稼動した際に生じる含水による膜寸法の変化を抑制し、高い耐久性を確保することができる。

【 0 0 2 4 】

さらに、前記電解質は、プロトン伝導性イオン交換膜であってよい。

10

【 0 0 2 5 】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用膜電極接合体は、前記固体高分子型燃料電池用電解質膜と、

前記固体高分子型燃料電池用電解質膜をガスケットに固定し、セパレータで挟んだモジュールとを備える。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る固体高分子型燃料電池は、前記固体高分子型燃料電池用膜電極接合体を一对のアノードセパレータとカソードセパレータによって挟んで構成される少なくとも一つのセルを含むことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用電解質膜によれば、プロトン伝導度を低下させることなく、電解質膜の含水時の膜寸法変化に起因する膜劣化を低減させると共に、電解質膜の耐久性を向上させ、燃料電池の良好な特性を長期に確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】本実施の形態 1 の電解質膜を用いた膜一体枠体の模式図である。

【図 2】図 1 の膜電極接合体の断面 A - A ' の模式図である。

【図 3】本実施の形態で用いる不織繊維化設備の模式図である。

30

【図 4】本実施の形態 1 における、均一な厚みの不織繊維作製時のノズル走査軌跡の模式図である。

【図 5】(a) は、図 2 の断面における不織繊維の単位面積当たりの目付け量分布 (質量分布) を示す模式図であり、(b) は、厚み分布の模式図である。

【図 6】(a) ~ (c) は、本実施の形態 1 の P V D F の不織繊維作製の工程模式図である。

【図 7】本実施の形態 1 における、不織繊維の厚み変化を設ける際のノズル走査軌跡の模式図である。

【図 8】図 7 の工程で作製した図 1 の膜電極接合体の膜厚方向の不織繊維量分布の模式図である。

40

【図 9】(a) ~ (d) は、本実施の形態 1 の P V D F の不織繊維作製の別の工程模式図である。

【図 1 0】図 9 の工程で作製した図 1 の膜電極接合体の膜厚方向の不織繊維量分布の模式図である。

【図 1 1】(a) 及び (b) は、本実施の形態 1 の電解質膜における、電解質材料塗工工程の模式図である。

【図 1 2】(a) ~ (e) は、本実施の形態 1 の電解質膜における、電解質材料塗工工程の別の模式図である。

【図 1 3】(a) ~ (c) は、本実施の形態 1 の電解質膜における、電解質材料塗工工程の別の模式図である。

50

【図14】本実施の形態2の電解質膜を用いた膜一体枠体の模式図である。

【図15】図2の膜電極接合体の断面B-B'の模式図である。

【図16】本実施の形態2における、不織繊維の厚み変化を設ける際のノズル走査軌跡の模式図である。

【図17】参考例の膜電極接合体の模式図である。

【図18】参考例の膜電極接合体の断面D-D'の模式図である。

【図19】本実施の形態3に係る電解質膜を用いた膜一体枠体の模式図である。

【図20】本実施の形態4に係る電解質膜を用いた膜一体枠体の模式図である。

【図21】本実施の形態5に係る電解質膜を用いた膜一体枠体の模式図である。

【図22】本実施の形態1乃至5に係る電解質膜を用いた本実施の形態6に係る固体高分子型燃料電池の模式的な構造を示す一部分解斜視図である。 10

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池用電解質膜について、添付図面を参照しながら説明する。なお、図面において実質的に同一の部材には同一の符号を付している。

【0030】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1の固体高分子型燃料電池用電解質膜(以下、電解質膜という)2を用いた膜一体枠体1の模式図である。図2は、図1の本実施の形態1の電解質膜2の断面A-A'の模式図である。この電解質膜2は、ポリビニリデンフルオライド重合体(以下、PVDF)の不織繊維と、不織繊維の空隙に充填されたイオン交換樹脂と、からなる。上記不織繊維は補強材として機能し、本明細書中では電解質膜2を構成する補強膜22として記載する場合もある。また、イオン交換樹脂は、プロトン導伝性イオン交換膜とも呼ばれる。実施の形態1に係る電解質膜2では、特に、電解質膜の面内において不織繊維が不均一な質量分布を有することを特徴とする。さらに、本実施の形態1の電解質膜2は、燃料ガス入り口周辺211及び、燃料ガス入り口3を具備しないガスケット枠辺32~34のガスケット枠周辺部212の領域において、不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きい補強膜22を内部に含むことを特徴とする。 20

本実施の形態1の電解質膜2は、特に、燃料ガス入口付近211及びその周辺部212の電解質膜2における不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きいので、湿度が100%に加湿された燃料ガスを用いて燃料電池を稼動する場合に適している。 30

【0031】

(参考例)

図17は、参考例としての、不織繊維の単位面積当たりの質量が均一な補強膜を有する電解質膜2を用いた膜一体枠体1を示す模式図である。図18は、参考例としての、不織繊維の単位面積当たりの質量が均一な補強膜22を含む電解質膜2を用いた膜一体枠体1の断面を示す模式図である。この膜一体枠体1を湿度が100%に加湿された燃料ガスを用いて稼動した場合、燃料ガス入り口3付近では、燃料ガスが発電領域21に到達した際に、ガスと共に運ばれた水蒸気によって、電解質膜2が湿潤し、発電反応が活発に起こる。湿度が100%に加湿された燃料ガスを用いて燃料電池を稼動する場合、燃料ガスと共に運ばれた水蒸気による電解質膜2の湿潤及び、発電によって生成する水による電解質膜2の湿潤が生じる。その結果、発電領域21内では電解質膜2の膨潤と、燃料電池が運転を停止している状況での乾燥による収縮による寸法変化によって、特に燃料ガス入口3周辺で電解質膜の膜劣化が促進する。 40

【0032】

電解質膜2は、ガスケット5によって保持され、電解質膜2及びガスケット5は、セパレータ(図示せず)に挟持されている。電解質膜2のガスケット5に固定されていない発 50

電領域 2 1 で発電が行われる。発電により水が生成し、電解質膜 2 における発電領域 2 1 は、含水による膨潤と運転停止時の乾燥による収縮を繰返す。そのため、ガスケット枠辺 3 2 ないし 3 4 と電解質膜 2 との固定境界部 5 1 で膜劣化が引き起こされる。

また、参考例の単位面積当たりの質量が均一な不織繊維を補強膜として用いた電解質膜 2 では、燃料ガス入り口 3 からセパレータ（図示せず）に具備したサーペントイン状の流路において、三度の折り返しを経た燃料ガス流路パターン部までの電解質膜 2 の劣化が著しい。

【 0 0 3 3 】

一方、本実施の形態 1 の電解質膜 2 では、全体として補強材として機能する P V D F の不織繊維が不均一な質量分布で含む補強膜 2 2 を有している。さらに、この電解質膜 2 10
では、膨潤・収縮が頻繁に起こるガス入り口周辺 2 1 1 及びガスケット枠辺部 2 1 2 において、特に P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きい。P V D F の不織繊維は電解質膜 2 の補強材として働くため、含水により引き起こされる膨潤を規制することができ、膜劣化を抑制することが可能となる。

【 0 0 3 4 】

上記の参考例に示すように、燃料ガス入口付近 2 1 1 における電解質膜 2 の劣化が著しい。そこで、本実施の形態 1 の電解質膜 2 では、燃料ガス入口 3 から燃料ガス入口 3 の具備されたガスケット枠辺 3 1 に対して向かい合うガスケット枠辺 3 4 までの距離に対して、その距離の 1 0 % ~ 4 0 % の長さの領域の補強膜 2 2 の不織繊維の単位面積当たりの質量を、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きくすることが望ましい。これによって燃料ガス入口周辺において劣化が激しい電解質膜 2 を補強できる。燃料ガス入口周辺の補強膜 2 2 の不織繊維の単位面積当たりの質量が小さい場合、電解質膜 2 の膨潤・収縮による寸法変化を抑制することができず、膜劣化を防止できない。一方、不織繊維の単位面積当たりの質量が大きい領域の面積が大き過ぎる場合、プロトン伝導を阻害し、発電効率の低下の要因となる。

なお、不織繊維の単位面積当たりの質量が大きい領域と単位面積当たりの質量が小さい領域との境界では、連続的に質量を変化させると、補強膜 2 2 に応力集中が起こりにくくなり、耐久性が高くなる。

【 0 0 3 5 】

< 不織繊維について >

本実施の形態 1 の P V D F の不織繊維は、エレクトロスピニング法により作製できる。エレクトロスピニング法で作製した P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量は、発電領域 2 1 の中心部 2 2 1 で最も小さく、燃料ガス入口周辺 2 1 1 及びガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 周辺で最も大きい。P V D F の不織繊維は繊維がウェブ状に折り重なった形状をしており、不織繊維の単位面積当たりの質量は 0 . 1 m g / c m ² 以上が望ましい。不織繊維の単位面積当たりの質量が小さい場合、電解質膜 2 の膨潤による寸法変化を抑制することができない。また、単位面積当たりの質量は 1 . 5 m g / c m ² 以下が望ましい。単位面積当たりの質量が大きい場合、電解質膜 2 のプロトンの伝搬を妨げ、燃料電池の発電特性を阻害してしまう。なお、前記の不織繊維の単位面積当たりの質量は、電解質膜とした際の電解質膜の厚みが 5 μ m ~ 4 0 μ m の場合を想定している。この領域の厚みの電解質膜の内部に配した補強膜において、不織繊維の単位面積当たりの質量が最も小さい場合が 0 . 1 m g / c m ² であって、不織繊維の単位面積当たりの質量が最も大きい場合が 1 . 5 m g / c m ² とした場合、補強膜の単位面積当たりの質量差が 1 5 倍と最も大きい。この場合において、プロトン伝導度を低下させることなく、電解質膜の含水時の膜寸法変化に起因する膜劣化を低減させ乾湿の寸法変化を抑制できる。補強膜 2 2 における不織繊維の単位面積当たりの質量差が上記 1 5 倍より大きい場合、単位面積当たりの質量が最も小さい場合が 0 . 1 m g / c m ² 以下となり、乾湿の寸法変化を抑制することができない。もしくは、単位面積当たりの質量が最も大きい場合が 1 . 5 m g / c m ² 以上となり、プロトン伝導度を低下させてしまう。

10

20

30

40

50

電解質膜 2 の厚みが更に厚い場合は、不織繊維の厚みを厚くすればよい。電解質膜の厚みが更に厚い場合でも、補強膜における不織繊維の単位面積当たりの質量差を 1.5 倍以下とするとよい。

【0036】

P V D F の不織繊維を内部に持つ電解質膜 2 は、P V D F の不織繊維のない空隙部に充填された電解質材料部分をプロトンが伝搬し、燃料電池として発電することができる。発電領域 2 1 の中心部分 2 2 1 では、P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が小さく、P V D F の不織繊維のない空隙部の割合が大きいためプロトンの伝搬が活発に起こり、十分な発電を行う。燃料ガス入口 3 付近やガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 付近では、P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が大きく、電解質膜 2 の補強材として働く P V D F の不織繊維が多くなり、膨潤・収縮による寸法変化を抑制することができ、電解質膜 2 の耐久性を確保することができる。

10

【0037】

電解質膜 2 は、燃料電池運転時には 80 程度にまでなるため、使用する不織繊維としては、上記温度域においても十分な熱耐性を有し、かつ化学的安定した材質、エレクトロスピンングで不織繊維化が可能であるといった点で、P V D F を用いることが好ましい。

なお、不織繊維としては、P V D F 以外にも、ポリビニルフルオライド重合体（以下、P V F）など、P V D F や P V F などのポリマーを構成するモノマー単位複数からなる共重合体、これらのポリマーの混合物などを用いることができる。また、熱耐性・化学耐性を有した材料かつエレクトロスピンングが可能な材料であればよい。さらに、不織繊維としては、疎水性を有した材料であればなお好ましい。疎水性を有した材料からなる不織繊維を電解質膜 2 内部に配することにより、発電反応により電解質膜 2 中に生じる不要な生成水を排水することができ、生成水による不要な膨潤を低減することが可能となる。本実施の形態 1 において、電解質膜 2 の膨潤・収縮による寸法変化を低減するという目的から、引っ張り強度や伸度など機械的物性が良好であることが望ましい。また、不織繊維として用いる P V D F の分子量は、150000 ~ 550000 の範囲内であることが望ましい。分子量が小さすぎると機械的強度が低下し、また分子量が大きすぎる場合には溶解性が落ち、溶液化しにくくなる。

20

【0038】

< 不織繊維化について >

本実施の形態 1 では、P V D F をエレクトロスピンングで不織繊維化するために、ジメチルアセトアミド（以下、D M A c）を溶媒として、P V D F を溶解させて溶液化する。溶媒は、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド、アセトンなどでもよく、極性を持つ溶媒を用いた場合、溶解しやすい。溶液濃度は 10% ~ 25% の範囲が望ましい。溶液濃度が低いと十分な繊維径を得ることが出来ず、電解質膜 2 の膨潤・収縮による寸法変化を抑制することができない。また、溶液濃度が上記範囲より高いと、エレクトロスピンングでの不織繊維化において、十分な静電爆発を得ることが出来ず、繊維間が詰まってしまい、電解質膜 2 としての機能の一つであるプロトン伝導を阻害してしまう。

30

【0039】

図 3 は、本実施の形態 1 における、P V D F の不織繊維化の設備の模式図である。

40

本実施の形態 1 では、P V D F のエレクトロスピンングによる不織繊維化において、P V D F 溶液 8 1 をシリンジ 8 2 に入れる。シリンジ 8 2 の下部には溶液吐出用ノズル 8 3 が設けられている。この溶液吐出用ノズルとしてはニードル状のノズル 8 3 を用いる。ノズル内径は 0.18 mm ~ 0.42 mm の範囲が望ましい。ノズル内径が小さいと吐出量が少なくなるため、生産性が低くなってしまう。また、ノズル内径を大きくすると、吐出量が多くなり、適切に静電爆発を起こすことができず、繊維化しない。

【0040】

また、吐出にはエアパルス方式のディスペンサー（図示せず）を用いることができる。送液圧力としては、10 kPa ~ 50 kPa の範囲が望ましい。送液圧力が低いと、十分な P V D F 溶液 8 1 が吐出されず、生産性が低くなる。また、送液圧力を大きくすると、

50

吐出量が多くなり、適切に静電爆発を起こすことができず、繊維化しない。溶液の粘度により吐出量が変化するため、粘度が高い場合は送液圧力を高くし、粘度が低い場合は送液圧力を低くし、適当な吐出量となるように送液圧力を制御すればよい。

【 0 0 4 1 】

また、ノズル 8 3 に電圧を印加し、繊維を集積するコレクター 8 4 をアースに接続させる。ノズル 8 3 とコレクター 8 4 間の電界は 1 0 k V ~ 5 0 k V の範囲が望ましい。電界が弱い場合、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。また電界が強い場合、ノズル 8 3 から吐出された P V D F 溶液 8 1 がコレクター 8 4 に到着するまでの時間が短くなり、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることが出来ない。なお、上記の例ではノズル 8 3 に正の電圧を印加させたが、不織繊維化させる材料によっては負の電荷を印加した方がよい場合があり、材料により印加する電圧の極性を選択すればよい。

10

【 0 0 4 2 】

また、ノズル 8 3 先端とコレクター 8 4 までの距離 8 3 1 は 9 0 m m ~ 1 6 0 m m の範囲が望ましい。ノズル 8 3 先端とコレクター 8 4 までの距離 8 3 1 が短いと、P V D F 溶液 8 1 がノズル 8 3 から吐出されてからコレクター 8 4 に到着するまでの時間が短くなり、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。

【 0 0 4 3 】

静電爆発は溶液の粘度や量により影響を受ける。コレクター 8 4 に不織繊維が生成した際に溶液の溶媒の乾燥具合により、最適な印加電圧やノズル 8 3 とコレクター 8 4 間の距離を判断することができる。コレクター 8 4 に生成した不織繊維の溶媒が十分に乾燥せず湿潤状態であれば静電爆発が不十分であるため、ノズル 8 3 からの吐出量を減らし適切な吐出量とすればよい。また、ノズル 8 3 とコレクター 8 4 間の距離を大きくすることでも適切な静電爆発が起こりやすく、高い生産性を得るために吐出量を小さくできない場合は、ノズル 8 3 とコレクター 8 4 間の距離を大きくしてもよい。

20

【 0 0 4 4 】

吐出量が少ない場合やノズル 8 3 とコレクター 8 4 間の距離が大きい場合、過度の静電爆発を起こし、所定の領域よりも広く不織繊維が形成されるため、必要な厚みを形成するために時間を要するため、生産性が下がってしまう。

生産性を向上させるため、複数のノズル（図示せず）を用いてもよい。ノズル間距離は 1 0 m m 以上が望ましい。ノズル間距離を短くすると、隣接するノズルや電荷を帯びた P V D F 溶液 8 1 が、お互いの電荷の影響を受け、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。

30

【 0 0 4 5 】

図 4 は、本実施の形態 1 におけるノズル走査軌跡の模式図である。本実施の形態 1 では、均一な厚みの不織繊維層を得るために、ノズル 8 3 を一定の速さで走査し、コレクター 8 4 上をノズル走査パターン 8 3 2 で動かし、所定の厚みの不織繊維を作製する。走査速度は 5 0 m m / s 以下が望ましい。走査速度が速い場合、コレクター 8 4 に集積した不織繊維は走査による引っ張り力を受けた状態で堆積し、内部応力を残した状態となるため、電解質膜 2 の収縮の原因となる。また、本実施の形態 1 では、ニードル状のノズル 8 3 を複数用いたが、これに限られず、複数の吐出用の穴を具備したブロック状のノズル 8 3 を用いてもよい。これによって、ノズル 8 3 の個体差に影響されることなく、均一な静電場を形成することが可能となり、均質な不織繊維を形成することができる。

40

【 0 0 4 6 】

図 5 (a) は、本実施の形態 1 における、電解質膜面内の不織繊維の単位面積当たりの目付け量分布（質量分布）であり、(b) は、不織繊維の厚み分布の模式図である。図 6 (a) ~ (c) は、本実施の形態 1 における、P V D F 不織繊維作製工程の模式図である。図 7 は、図 6 (c) で不織繊維の厚み変化を設ける際のノズル走査軌跡の模式図である。図 8 は、本実施の形態 1 における、電解質膜 2 の厚み方向の不織繊維の密度分布の模式図である。

50

(a) まず、表面に帯電防止処理を施した P E T フィルム 8 5 を用意する (図 6 (a))
。

(b) 次に、P E T フィルム 8 5 上に P V D F の不織繊維 8 6 を集積させる。この場合、
電解質膜 2 として必要な大きさを得るために、電解質膜 2 として使用する領域よりも大き
な領域でノズルを走査する (図 6 (b))。これによって、電解質膜 2 として使用する領
域よりも大きな領域全体に、発電領域の中心部 2 2 1 における補強膜 2 2 厚と同等な厚み
の均一な不織繊維 8 6 1 を作製する。

(c) その後、電解質膜 2 のガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 周辺及び燃料ガス入口付近 2 1 1
のみに不織繊維 8 6 2 を堆積させ、発電領域 2 1 の中心部 2 2 1 に対して、ガスケット枠
辺 3 2 ~ 3 4 周辺及び燃料ガス入口付近 2 1 1 の不織繊維 8 6 2 の厚みを厚くする (図 6
(c))。具体的には、均一な膜厚の不織繊維 8 6 1 を作製した後、図 7 のノズル走査パ
ターン 8 3 2 に示すように、ノズル 8 3 を走査させ、ガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 周辺及び
燃料ガス入り口付近 2 1 1 に相当する領域のみ不織繊維 8 6 2 を堆積させる。これによ
って、図 5 (b) に示すように、発電領域 2 1 の中心部 2 2 1 で、P V D F の不織繊維 8 6
の厚みを最も薄くすることができる。さらに、電解質膜 2 として使用する領域よりも大き
な領域の外周部及び燃料ガス入口 3 側のガスケット枠辺 3 1 に対して向かい合うガスケ
ット枠辺 3 2 までの領域に対して P V D F 不織繊維の厚みを最も厚くすることができる。

これによって、図 8 に示すように、電解質膜 2 の厚みの中心に対して、不織繊維 8 6 の
分布は非対称な分布 6 1 となる。

【 0 0 4 7 】

なお、上記の図 6 の例に限られず、図 9 (a) ~ (d) の別例に示すように、電解質膜
2 の面内における不織繊維の不均一な質量分布を実現してもよい。以下にこの別例の場合
を説明する。

(a) まず、表面に帯電防止処理を施した P E T フィルム 8 5 を用意する (図 9 (a))
。

(b) 先に、ガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 周辺及び燃料ガス入口付近 2 1 1 のみに不織繊維
8 6 2 を堆積させる (図 9 (b))。

(c) 次いで、電解質膜 2 として使用する領域よりも大きな領域全体に不織繊維 8 6 1 を
作製する (図 9 (c))。

(d) 再度、ガスケット枠辺 3 2 ~ 3 4 周辺及び燃料ガス入口付近 2 1 1 のみに不織繊維
8 6 2 を堆積させる (図 9 (d))。

これによって、図 1 0 に示すように、不織繊維の単位面積当たりの質量分布 6 2 が電解
質膜 2 の厚み中心部に対して膜の厚さ方向について線対称的な質量分布を有する電解質膜
2 が得られる。その結果、表面と裏面において、電解質膜 2 の膨潤・収縮時の寸法変化差
を低減できる。

【 0 0 4 8 】

図 1 1 は、本実施の形態 1 における、電解質溶液 8 7 の塗工工程の模式図である。

(a) 得られた P V D F 不織繊維 8 6 に、電解質溶液 8 7 を含浸させる。この電解質溶液
8 7 には、水とエタノールの混合溶媒が好ましい。また、P V D F の不織繊維 8 6 に電解
質溶液 8 7 を含浸させるためには、溶媒中の水の割合は半分以下が望ましい。溶媒中の水
の比率が高い場合、P V D F が疎水性のため、適切に塗工できない場合がある。

(b) 次に、パーコーター (図示せず) を用いて、電解質溶液 8 7 を不織繊維 8 6 に塗工
する。なお、電解質溶液 8 7 の塗工方法としては、パーコーターを用いる場合に限られず
、例えば、スリットダイを用いた塗工や印刷・スプレーを用いた方法でもよい。また、空
隙率の高い不織繊維 8 6 に、電解質溶液 8 7 が空隙なく含浸することが好ましい。

(c) 次いで、電解質溶液 8 7 塗工後に溶媒を揮発させ、溶液を乾燥させる。

(d) さらに、乾燥後の電解質 2 膜厚が所定の厚みとなるように、電解質溶液 8 7 を塗工
する。

(e) その後、塗工した電解質溶液 8 7 が乾燥した後、アニールを行って電解質を結晶化
させる。電解質を結晶化させることで、耐久性を向上させることができる。なお、アニー

10

20

30

40

50

ル温度は、電解質材料のガラス転移温度より10以上高い温度であることが望ましい。アニール温度があまり低いと十分な結晶化が起らず、電解質膜2の耐久性が確保できない。また、アニール時間は30分以上、2時間以下で行うことが望ましい。アニール時間が短いと十分な結晶化が得られない。一方、アニール時間が長い場合は、過度に結晶化が進んでしまうため、プロトン導電性が低くなる。

(f) アニール後にPET基材85を剥離し、電解質膜2として用いる。

【0049】

なお、図11の例に限られず、図12(a)~(e)に示す別例のように電解質溶液を塗工してもよい。以下にこの別例について説明する。別例では、図11の(a)~(f)までは同様の工程を行い、上記(f)の剥離後に続く工程を示している。そのため、図12の(a)及び(b)は図11の(a)及び(b)と実質的に同じである。

(g) PET基材から不織繊維86の片面に電解質溶液87が塗工された膜を剥離する(図12(c))。

(h) 不織繊維86の片面に電解質溶液87が塗工された膜を剥離後、PET基材85側であった面を上にする(図12(d))。

(i) PET基材85側であった面に対して電解質溶液87を再度塗工する(図12(e))。

これによって、電解質膜2の厚み方向に対して、中心部にPVDFの不織繊維86を配することが可能となり、表面と裏面において、電解質膜2の膨潤・収縮時の寸法変化差を低減することができる。

【0050】

さらに、図13(a)~(c)に示す別例のように電解質溶液を塗工してもよい。以下にこの別例について説明する。

(a) 予めPET基材85に電解質溶液87を塗工する(図13(a))。

(b) 電解質溶液87の上にPVDFの不織繊維86をエレクトロスピンニングにより形成する(図13(b))。

(c) その後、PVDFの不織繊維の空隙に電解質溶液87が充填されるように、電解質溶液87の塗工を行う(図13(c))。

これによって、PET基材85から電解質膜2を剥離することなく、電解質膜2の厚み方向に対して、中心部にPVDFの不織繊維86を配することが可能となり、工程を簡素化することができる。

【0051】

さらに、PET基材85へ電解質溶液87を塗工した後に、その上へのPVDFの不織繊維86の形成において、電解質溶液87を乾燥させた状態でPVDFの不織繊維86を形成してもよい。あるいは、未乾燥状態の電解質溶液87の上にPVDFの不織繊維86を形成してもよい。後者のように、未乾燥状態の電解質溶液87の上にPVDFの不織繊維86を形成した場合、予め塗工した電解質溶液87に、形成したPVDFの不織繊維86が沈み込む。この場合、予めPET基材85に塗工した電解質溶液87と、PVDFの不織繊維86を形成した後に塗工する電解質溶液87と、にまたがるように、PVDFの不織繊維86が存在する。その結果、予め塗工した電解質溶液87と、PVDFの不織繊維86を形成した後に塗工した電解質溶液87との界面がPVDFの不織繊維86により強化され、予め塗工した電解質溶液87とPVDFの不織繊維86を形成した後に塗工した電解質溶液87の界面で発生する剥離の問題を抑制できる。

【0052】

本実施の形態1では、走査速度やノズルの走査方法を制御することで、不織繊維の単位面積当たりの質量をコントロールした。なお、上記以外に、不織繊維の繊維径を細くし、例えば、不織繊維であるPVDFを高密度に不織させてもよい。この場合には、不織繊維の最大厚みを薄いままに保ち、不織繊維の単位面積当たりの質量を変化させることが可能であり、厚みの薄い電解質膜に対しても、適用が可能となる。

また、不織繊維の繊維径を細くするためには、溶液濃度を低くする・ノズル径を細くす

10

20

30

40

50

る・送液圧力を低くする・印加電圧を大きくする・紡糸距離を長くするなどのプロセス条件で実現が可能である。

【0053】

なお、本実施の形態1では、セパレータにサーペンタイン状の燃料ガス流路を持つ膜電極接合体に適用したが、ストレート状の燃料ガス流路を持つ膜電極接合体に用いてもよい。

【0054】

(実施の形態2)

図14は、本発明の実施の形態2に係る固体高分子型燃料電池用電解質膜2を用いた膜一体枠体1の模式図である。図15は、図14の本実施の形態2の電解質膜2の断面C-C'の模式図である。本実施の形態2の電解質膜2は、実施の形態1の電解質膜と比較すると、電解質膜の面内において不織繊維が不均一な質量分布を有する点で共通するが、特に、燃料ガス出口付近231及び、ガスケット枠周辺部212の領域において、不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きい補強膜22を内部に含むことを特徴とする。

本実施の形態2の電解質膜2は、特に、燃料ガス出口付近231及び、ガスケット枠周辺部212の領域において、不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きいので、低加湿状態の燃料ガスを用いて燃料電池を稼動する場合に適している。

【0055】

(参考例)

図17は、参考例の膜電極接合体の模式図である。図18は、参考例の電解質膜2を用いた膜一体枠体1の断面を示す模式図である。参考例の膜一体枠体1を低加湿状態の燃料ガスを用いて稼動した場合、燃料ガス入り口3付近での発電反応によって生じた生成水は燃料ガス出口4側に移動し、燃料ガス出口4周辺の電解質膜2を湿潤させる。そのため、燃料ガス出口4周辺の電解質膜2において発電反応が活発に起こる。さらに、燃料ガス出口4付近での発電反応によって生じる生成水による電解質膜2の湿潤も起こり、1枚の膜一体枠体1の電解質膜2の発電領域21内において、相対的に燃料ガス入り口3よりも燃料ガス出口4の方が電解質膜2の含水量が多くなる。その結果、燃料ガス出口4周辺では生成水による膨潤と、燃料電池が運転停止している状況で乾燥による収縮とが繰り返され、特に燃料ガス出口4周辺で電解質膜の膜劣化が促進する。

【0056】

電解質膜2は、ガスケット5によって保持され、電解質膜2及びガスケット5は、セパレータ(図示せず)に挟持されている。電解質膜2のガスケット5に固定されていない発電領域21で発電が行われる。発電により水が生成し、電解質膜2における発電領域21は、含水による膨潤と運転停止時の乾燥による収縮を繰り返す。そのため、ガスケット枠辺31ないし33と電解質膜2との固定境界部51で膜劣化が引き起こされる。

また、参考例の電解質膜2では、燃料ガス出口4からセパレータ(図示せず)に具備したサーペンタイン状の流路において、三度の折り返し手前の流路パターン部までの電解質膜2の劣化が著しい。

【0057】

一方、本実施の形態2の電解質膜2では、全体として補強材として機能するPVDfの不織繊維が不均一な質量分布で含む補強膜22を有している。さらに、この電解質膜2では、膨潤・収縮が頻繁に起こる燃料ガス出口周辺231及びガスケット枠周辺部212において、特にPVDfの不織繊維の単位面積当たりの質量が大きい。そのため、特に、燃料ガス出口周辺の電解質膜において含水により引き起こされる膨潤を規制することができ、膜劣化を抑制することが可能となる。

【0058】

上記の参考例に示すように、燃料ガス出口周辺231における電解質膜2の劣化が著しいため、本実施の形態2の電解質膜2では、燃料ガス出口4から燃料ガス出口4の具備さ

10

20

30

40

50

れたガスケット枠辺 3 4 に対して向かい合うガスケット枠辺 3 1 までの距離に対して、その距離の 1 0 % ~ 4 0 % の長さの領域の補強膜 2 2 の不織繊維の単位面積当たりの質量を、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きくすることが望ましい。これによって燃料ガス出口周辺 2 3 1 において劣化が激しい電解質膜 2 を補強できる。燃料ガス出口周辺 2 3 1 の補強膜 2 2 の不織繊維の単位面積当たりの質量が小さい場合、電解質膜 2 の膨潤・乾燥による寸法変化を抑制することができず、膜劣化を防止できない。一方、不織繊維の単位面積当たりの質量が大きい領域の面積が大き過ぎる場合、プロトン伝導を阻害し、発電効率の低下の要因となる。

なお、不織繊維の単位面積当たりの質量が大きい領域と単位面積当たりの質量が小さい領域との境界では、連続的に質量を変化させると、補強膜 2 2 に応力集中が起こりにくくなり、耐久性が高くなる。

10

【 0 0 5 9 】

< 不織繊維について >

本実施の形態 2 の P V D F の不織繊維は、エレクトロスピンニング法により作製できる。エレクトロスピンニング法で作製した P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量は、発電領域 2 1 の中心部 2 2 1 で最も小さく、燃料ガス出口周辺 2 3 1 及びガスケット枠辺 3 1 ~ 3 3 周辺で最も大きい。P V D F の不織繊維は繊維がウェブ状に折り重なった形状をしており、不織繊維の単位面積当たりの質量は 0 . 1 m g / c m ² 以上が望ましい。不織繊維の単位面積当たりの質量が小さい場合、電解質膜 2 の膨潤による寸法変化を抑制することができない。

20

【 0 0 6 0 】

P V D F の不織繊維を内部に持つ電解質膜 2 は、P V D F の不織繊維のない空隙部に充填された電解質材料部分をプロトンが伝搬し、燃料電池として発電することができる。発電領域 2 1 の中心部分 2 2 1 では、P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が小さく、P V D F の不織繊維のない空隙部の割合が大きいためプロトンの伝搬が活発に起こり、十分な発電を行う。燃料ガス出口 4 付近やガスケット枠辺 3 1 ~ 3 3 付近では、P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における不織繊維の単位面積当たりの質量よりも大きい。その結果、電解質膜 2 2 の補強材として働く P V D F の不織繊維が多くなり、膨潤・収縮による寸法変化を抑制することができ、電解質膜の耐久性を確保することができる。

30

【 0 0 6 1 】

電解質膜 2 は、燃料電池運転時には 8 0 程度にまでなるため、使用する不織繊維としては、上記温度域においても十分な熱耐性を有し、かつ化学的安定した材質、エレクトロスピンニングで不織繊維化が可能であるといった点で、P V D F を用いることが好ましい。

なお、不織繊維としては、P V D F 以外にも、ポリビニルフルオライド重合体（以下、P V F）など、P V D F や P V F などのポリマーを構成するモノマー単位複数からなる共重合体、これらのポリマーの混合物などを用いることができる。また、熱耐性・化学耐性を有した材料かつエレクトロスピンニングが可能な材料であればよい。さらに、不織繊維としては、疎水性を有した材料であればなお好ましい。疎水性を有した材料からなる不織繊維を電解質膜 2 内部に配することにより、発電反応により電解質膜 2 中に生じる不要な生成水を排水することができ、生成水による不要な膨潤を低減することが可能となる。本実施の形態 2 において、電解質膜 2 の膨潤・収縮による寸法変化を低減するという目的から、引っ張り強度や伸度など機械的物性が良好であることが望ましい。また、不織繊維として用いる P V D F の分子量は、1 5 0 0 0 0 ~ 5 5 0 0 0 0 の範囲内であることが望ましい。分子量が小さすぎると機械的強度が低下し、また分子量が大きすぎる場合には溶解性が落ち、溶液化しにくくなる。

40

【 0 0 6 2 】

< 不織繊維化について >

本実施の形態 2 では、P V D F をエレクトロスピンニングで不織繊維化するために、ジメチルアセトアミド（以下、D M A c）を溶媒として、P V D F を溶解させて溶液化する。

50

溶媒は、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド、アセトンなどでもよく、極性を持つ溶媒を用いた場合、溶解しやすい。溶液濃度は10%～25%の範囲が望ましい。溶液濃度が低いと十分な繊維径を得ることが出来ず、電解質膜2の膨潤・収縮による寸法変化を抑制することができない。また、溶液濃度が上記範囲より高いと、エレクトロスピンングでの不織繊維化において、十分な静電爆発を得ることが出来ず、繊維間が詰まってしまい、電解質膜2としての機能の一つであるプロトン伝導を阻害してしまう。

【0063】

本実施の形態2では、PVD Fのエレクトロスピンングによる不織繊維化において、PVD F溶液81をシリンジ82に入れる。シリンジ82の下部には溶液吐出用ノズル83が設けられている。この溶液吐出用ノズルとしてはニードル状のノズル83を用いる。ノズル内径は0.18mm～0.42mmの範囲が望ましい。ノズル内径が小さいと吐出量が少なくなるため、生産性が低くなってしまう。また、ノズル内径を大きくすると、吐出量が多くなり、適切に静電爆発を起こすことができず、繊維化しない。

10

【0064】

また、吐出にはエアパルス方式のディスペンサー（図示せず）を用いることができる。PVD F溶液81の送液のためにシリンジ82内には、送液圧力としては、10kPa～50kPaの範囲が望ましい。送液圧力が低いと、十分なPVD F溶液81が吐出されず、生産性が低くなる。また、送液圧力を大きくすると、吐出量が多くなり、適切に静電爆発を起こすことができず、繊維化しない。溶液の粘度により、吐出量が変わるため、粘度が高い場合は送液圧力を高くし、粘度が低い場合は送液圧力を低くし、適当な吐出量となるように送液圧力を制御すればよい。

20

【0065】

また、ノズル83に電圧を印加し、繊維を集積するコレクター84をアースに接続させる。ノズル83とコレクター84間の電界は10kV～50kVの範囲が望ましい。電界が弱い場合、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。また電界が強い場合、ノズル83から吐出されたPVD F溶液81がコレクター84に到着するまでの時間が短くなり、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることが出来ない。なお、本実施の形態2では、ノズル83に正の電圧を印加させたが、不織繊維化させる材料によっては負の電荷を印加した方が良く、材料により印加する電圧の極性を選択すればよい。

30

【0066】

また、ノズル83先端とコレクター84までの距離831は90mm～160mmの範囲が望ましい。ノズル83先端とコレクター84までの距離831が短いと、PVD F溶液81がノズル83から吐出されてからコレクター84に到着するまでの時間が短くなり、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。

【0067】

静電爆発は溶液の粘度や量により影響を受ける。コレクター84に不織繊維が生成した際に溶液の溶媒の乾燥具合により、最適な印加電圧やノズル83とコレクター84間の距離を調整することができる。コレクター84に生成した不織繊維の溶媒が十分に乾燥せず湿潤状態であれば静電爆発が不十分であるため、ノズル83からの吐出量を減らし適切な吐出量とすればよい。また、ノズル83とコレクター84間の距離を大きくすることで適切な静電爆発が起こりやすく、高い生産性を得るために吐出量を小さくできない場合は、ノズル83とコレクター84間の距離を大きくしてもよい。

40

【0068】

生産性を向上させるため、ノズルの個数を増やしてもよい。ノズル間距離は10mm以上が望ましい。ノズル間距離を短くすると、隣接するノズルや電荷を帯びたPVD F溶液81が、お互いの電荷の影響を受け、十分な静電爆発を得ることができず、適切な繊維を得ることができない。

【0069】

本実施の形態2では、均一な厚みの不織繊維層を得るために、ノズル83を一定の速さ

50

で走査し、コレクター 84 上をノズル走査パターン 833 で動かし、所定の厚みの不織繊維を作製した。走査速度は 50 mm/s 以下が望ましい。走査速度が速い場合、コレクター 84 に集積した、不織繊維は走査速度により引っ張り力を受けた状態で堆積し応力を残した状態となるため、電解質膜 2 の収縮の原因となる。本実施の形態 2 では、ニードル状のノズル 83 を複数用いたが、複数の吐出用の穴を具備したブロック状のノズル 83 を用いてもよく、ノズル 83 の個体差に影響されることなく、均質な繊維を形成することができる。

【0070】

図 16 は、本実施の形態 2 における、不織繊維厚み変化を設ける際のノズル走査軌跡の模式図である。

(a) まず、表面に帯電防止処理を施した PET フィルム 85 を用意する (図 6 (a))。

(b) 次に、PET フィルム 85 上に PVDF の不織繊維 86 を集積させる。この場合、電解質膜 2 として必要な大きさを得るために、電解質膜 2 として使用する領域よりも大きな領域でノズルを走査する (図 6 (b))。これによって、電解質膜 2 として使用する領域よりも大きな領域全体に、発電領域の中心部 221 における補強膜 22 厚と同等な厚みの均一な不織繊維 861 を作製する。

(c) その後、電解質膜 2 のガスケット枠辺 31 ~ 33 周辺及び燃料ガス出口付近 231 のみに不織繊維 862 を堆積させ、発電領域 21 の中心部 221 に対して、ガスケット枠辺 31 ~ 33 周辺及び燃料ガス出口付近 231 の不織繊維 862 の厚みを厚くする (図 6 (c))。具体的には、均一な膜厚の不織繊維 861 を作製した後、図 16 のノズル走査パターン 833 に示すように、ノズル 83 を走査させ、ガスケット枠辺 31 ~ 33 周辺及び燃料ガス出口付近 231 に相当する領域のみ不織繊維 862 を堆積させる。これによって、図 5 (b) に示すように、発電領域 21 の中心部 221 で、PVDF の不織繊維 86 の厚みを最も薄くすることができる。さらに、電解質膜 2 として使用する領域よりも大きな領域の外周部及び燃料ガス出口 4 側のガスケット枠辺 34 に対して向かい合うガスケット枠辺 31 までの領域に対して PVDF 不織繊維の厚みを最も厚くすることができる。

これによって、図 8 に示すように、電解質膜 2 の厚みの中心に対して、不織繊維 86 の分布は非対称な分布 61 となる。

【0071】

なお、実施の形態 2 においても実施の形態 1 と同様に、上記図 6 の例に限られず、図 9 (a) ~ (d) の別例に示すように、電解質膜 2 の面内における不織繊維の不均一な質量分布を実現してもよい。以下にこの別例の場合について説明する。

(a) まず、表面に帯電防止処理を施した PET フィルム 85 を用意する (図 9 (a))。

(b) 先に、ガスケット枠辺 31 ~ 33 周辺及び燃料ガス出口付近 231 のみに不織繊維 862 を堆積させる (図 9 (b))。

(c) 次いで、電解質膜 2 として使用する領域よりも大きな領域全体に不織繊維 861 を作製する (図 9 (c))。

(d) 再度、ガスケット枠辺 31 ~ 33 及び燃料ガス出口付近 231 のみに不織繊維 862 を堆積させる (図 9 (d))。

これによって、図 10 に示すように、不織繊維の単位面積当たりの質量分布 62 が電解質膜 2 の厚み中心部に対して膜の厚さ方向について線対称的な質量分布を有する電解質膜 2 が得られる。その結果、表面と裏面において、電解質膜 2 の膨潤・収縮時の寸法変化差を低減できる。

【0072】

実施の形態 2 においても、実施の形態 1 と同様に、図 11 に示す電解質溶液 87 の塗工工程を行ってもよい。

(a) 得られた PVDF 不織繊維 86 に、電解質溶液 87 を含浸させる。この電解質溶液 87 には、水とエタノールの混合溶媒が好ましい。また、PVDF の不織繊維 86 に電解

10

20

30

40

50

質溶液 87 を含浸させるためには、溶媒中の水の割合は半分以下が望ましい。溶媒中の水の比率が高い場合、P V D F が疎水性であるため、適切に塗工できない場合がある。

(b) 次に、バーコーター (図示せず) を用いて、電解質溶液 87 を不織繊維 86 に塗工する。なお、電解質溶液 87 の塗工方法としては、バーコーターを用いる場合に限られず、例えば、ダイを用いた塗工や印刷を用いた方法でもよい。また、空隙率の高い不織繊維 86 に、電解質溶液 87 が空隙なく含浸することが好ましい。

(c) 次いで、電解質溶液 87 塗工後に溶媒を揮発させ、溶液を乾燥させる。

(d) さらに、乾燥後の電解質 2 膜厚が所定の厚みとなるように、電解質溶液 87 を塗工する。

(e) その後、塗工した電解質溶液 87 が乾燥した後、アニールを行って電解質を結晶化させる。電解質を結晶化させることで、耐久性を向上させることができる。なお、アニール温度は、電解質材料のガラス転移温度より 10 以上高い温度であることが望ましい。アニール温度があまり低いと十分な結晶化が起こらず、電解質膜 2 の耐久性が確保できない。また、アニール時間は 30 分以上、2 時間以下で行うことが望ましい。アニール時間が短いと十分な結晶化が得られない。一方、アニール時間が長い場合は、過度に結晶化が進んでしまうため、プロトン導電性が低くなる。

(f) アニール後に P E T 基材 85 を剥離し、電解質膜 2 として用いる。

【 0 0 7 3 】

なお、図 11 の例に限られず、図 12 (a) ~ (e) に示す別例のように電解質溶液を塗工してもよい。以下にこの別例について説明する。別例では、図 11 の (a) ~ (f) までは同様の工程を行い、上記 (f) の剥離後に続く工程を示している。そのため、図 12 の (a) 及び (b) は図 11 の (a) 及び (b) と実質的に同じである。

(g) P E T 基材から不織繊維 86 の片面に電解質溶液 87 が塗工された膜を剥離する (図 12 (c))。

(h) 不織繊維 86 の片面に電解質溶液 87 が塗工された膜を剥離後、P E T 基材 85 側であった面を上にする (図 12 (d))。

(i) P E T 基材 85 側であった面に対して電解質溶液 87 を再度塗工する (図 12 (e))。

これによって、電解質膜 2 の厚み方向に対して、中心部に P V D F の不織繊維 86 を配することが可能となり、表面と裏面において、電解質膜 2 の膨潤・収縮時の寸法変化差を低減することができる。

【 0 0 7 4 】

さらに、図 13 (a) ~ (c) に示す別例のように電解質溶液を塗工してもよい。以下にこの別例について説明する。

(a) 予め P E T 基材 85 に電解質溶液 87 を塗工する (図 13 (a))。

(b) 電解質溶液 87 の上に P V D F の不織繊維 86 をエレクトロスピンニングにより形成する (図 13 (b))。

(c) その後、P V D F の不織繊維の空隙に電解質溶液 87 が充填されるように、電解質溶液 87 の塗工を行う (図 13 (c))。

これによって、P E T 基材 85 から電解質膜 2 を剥離することなく、電解質膜 2 の厚み方向に対して、中心部に P V D F の不織繊維 86 を配することが可能となり、工程を簡素化することができる。

【 0 0 7 5 】

さらに、P E T 基材 85 へ電解質溶液 87 を塗工した後に、その上に P V D F の不織繊維 86 を形成してもよい。あるいは、未乾燥状態の電解質溶液 87 の上に P V D F の不織繊維 86 を形成してもよい。後者の場合、未乾燥状態の電解質溶液 87 の上に P V D F の不織繊維 86 を形成した場合、予め塗工した電解質溶液 87 に、形成した P V D F の不織繊維 86 が沈み込む。そのため、予め P E T 基材 85 に塗工した電解質溶液 87 と、P V D F の不織繊維 86 を形成した後に塗工する電解質溶液 87 にまたがるように P V D F の不織繊維 86 が存在する。その結果、予め塗工した電解質溶液 87 と P V D F の不織繊維

10

20

30

40

50

86を形成した後に塗工した電解質溶液87との界面が、P V D Fの不織繊維86により強化され、予め塗工した電界質溶液87とP V D Fの不織繊維86を形成した後に塗工した電界質溶液87の界面で発生する剥離の問題を抑制することができる。

【0076】

本実施の形態2では、不織時間、走査速度やノズルの走査方法を制御することで、不織繊維の単位面積当たりの質量を制御した。なお、上記以外に、不織繊維の繊維径を細くし、P V D Fを高密度に不織させてもよい。この場合には、不織繊維の最大厚みを低いままに保ち、不織繊維の単位面積当たりの質量を変化させることが可能であり、厚みの薄い電解質膜にたいしても、適用が可能となる。

また、不織繊維の繊維径を細くするためには、溶液濃度を低くする・ノズル径を細くする・送液圧力を低くする・印加電圧を大きくする・紡糸距離を長くするなどのプロセス条件で実現が可能である。

【0077】

なお、本実施の形態2では、セパレータにサーペンタイン状の燃料ガス流路を持つ膜電極接合体に適用したが、ストレート状の燃料ガス流路を持つ膜電極接合体に用いてもよい。

【0078】

(実施例1)

<不織繊維材料の作製>

ペレット上状のP V D F (アルケマ社製、分子量275000)をDMAcに溶解させた。具体的な条件としては、P V D F 20gに対してDMAc 80gを混合し、自公転ミキサーで攪拌し、P V D FをDMAcに溶解させた。

【0079】

<不織繊維化>

エレクトロスピンニング法に用いる不織繊維製造装置(パナソニックファクトリーソリューションズ社製)を用意した。また、不織繊維製造装置には、容量10mLのディスプレイシリンジの先端に24G(内径0.31mm、外径0.57mm、針長15mm)のステンレス製のノズルを装着した。コレクターからノズルまでの距離は120mm、コレクターとノズル間の印加電圧20kV、送液圧力30kPaの条件で、不織繊維を作製した。コレクター上に生成した不織繊維の繊維径は400nm~1100nmの分布を持っており、平均繊維径は700nmであった。また、不織繊維の空隙率は90%程度であった。

【0080】

(a)生産性向上のために、10mLのディスプレイシリンジを5本並べた。5本のノズルは15mmで直線状に配置した。

(b)ノズルを5mm/sの速度で走査し、所定の起動において複数回走査することで、均一な膜厚の不織繊維を得た。300mmの大きさの不織繊維を作製した。単位面積当たりの質量は0.26mg/cm²、不織繊維厚みは3μmとした。

(c)その後、更に300mmの領域の外周から80mm幅に及び電解質膜として枠体に固定した際に燃料ガス入り口になる側では外周から100mm幅で不織繊維を作製し、単位面積当たりの質量を1.28mg/cm²、不織繊維厚みは25μmとした。

【0081】

<電解質膜形成方法>

電解質溶液として、Nafion溶液(デュボン社製 SE-20092)を用いた。パーコーターを用いて、電解質溶液を不織繊維に含浸させた。含浸させた後に、乾燥・焼成を行った際に30μmの膜厚となるように、適切な容量の電解質溶液を含浸させる。乾燥・焼成は120で1時間とした。

本発明で作製した電解質膜2は、160mmの発電領域21を有しており、電解質膜2の厚みは30μmとした。実施の形態1の場合、燃料ガス入り口3を具備する枠辺31から48mmまでの燃料ガス入り口付近211及び燃料ガス入り口3を具備しない枠辺3

10

20

30

40

50

2ないし34から16mmのガスケット或周辺部212の領域において、電解質膜2の内部に配した補強膜22の単位面積当たりの質量は 1.28 mg/cm^2 、補強膜の厚みとして $25\text{ }\mu\text{m}$ とすることができた。また、発電領域の中心部221では、電解質膜2の内部に配した補強膜22の単位面積当たりの質量は 0.26 mg/cm^2 、補強膜の厚みは $3\text{ }\mu\text{m}$ とすることができた。

【0082】

(実施例2)

<不織繊維化>

エレクトロスピンニング法に用いる不織繊維製造装置(パナソニックファクトリーソリューションズ社製)を用意した。容量10mLのディスパーザブルシリンジの先端に24G(内径0.31mm、外径0.57mm、針長15mm)のステンレス製のノズルを装着した。コレクターからノズルまでの距離は120mm、コレクターとノズル間の印加電圧20kV、送液圧力30kPaの条件で、不織繊維を作製した。コレクター上に生成した不織繊維の繊維径は400nm~1100nmの分布を持っており、平均繊維径は700nmであった。また、不織繊維の空隙率は90%程度であった。

10

【0083】

(a)生産性向上のために、10mLのディスパーザブルシリンジを5本並べた。5本のノズルは15mmで直線状に配置した。

(b)ノズルを5mm/sの速度で走査し、所定の起動において複数回走査することで、均一な膜厚の不織繊維を得た。300mmの大きさの不織繊維を作製した。単位面積当たりの質量は 0.26 mg/cm^2 、不織繊維の厚みを $3\text{ }\mu\text{m}$ とすることができた。

20

(c)その後、更に300mmの領域の外周から80mm幅に及び電解質膜として枠体に固定した際に燃料ガス出口になる側では外周から100mm幅で不織繊維を作製し、単位面積当たりの質量を 1.28 mg/cm^2 、不織繊維の厚みを $25\text{ }\mu\text{m}$ とすることができた。

【0084】

(実施の形態3)

図19は、本発明の実施の形態3の固体高分子型燃料電池用電解質膜2を用いた膜一体枠体1の模式図である。

本実施の形態3の電解質膜2は、実施の形態1の電解質膜と比較すると、電解質膜2の面内において不織繊維が不均一な質量分布を有する点で共通するが、特に、燃料ガス入口付近のガスケット枠辺31の周辺部の一部の領域212の領域における不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きいことを特徴とする。なお、上記領域212は、ガスケット枠辺31から対向するガスケット枠辺34に対する長さの10%の幅に対応する。

30

本実施の形態3の電解質膜2では、全体として補強材として機能するPVDFの不織繊維が不均一な質量分布で含む補強膜22を有している。さらに、この電解質膜2では、膨潤・収縮が頻繁に起こるガス入り口付近のガスケット枠辺31の周辺部の一部の領域212において、特にPVDFの不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きい。PVDFの不織繊維は電解質膜2の補強材として働くため、含水により引き起こされる膨潤を規制することができ、膜劣化を抑制することが可能となる。

40

【0085】

(実施の形態4)

図20は、本発明の実施の形態4の固体高分子型燃料電池用電解質膜2を用いた膜一体枠体1の模式図である。

本実施の形態4の電解質膜2は、実施の形態1の電解質膜と比較すると、電解質膜2の面内において不織繊維が不均一な質量分布を有する点で共通する。さらに、ガスケット枠辺31の外周部分212における不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域221における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きいことを

50

特徴とする。なお、上記外周部分 2 1 2 は、ガスケット枠辺 3 1 から対向するガスケット枠辺 3 4 に対する長さの 1 0 % の幅、及び、ガスケット枠辺 3 2 から対向するガスケット枠辺 3 3 に対する長さの 1 0 % の幅に対応する。

本実施の形態 4 の電解質膜 2 では、全体として補強材として機能する P V D F の不織繊維が不均一な質量分布で含む補強膜 2 2 を有している。さらに、この電解質膜 2 では、膨潤・収縮が頻繁に起こるガスケット枠辺 3 1 の外周部分 2 1 2 において、特に P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きい。P V D F の不織繊維は電解質膜 2 の補強材として働くため、含水により引き起こされる膨潤を規制することができ、膜劣化を抑制することが可能となる。

10

【 0 0 8 6 】

(実施の形態 5)

図 2 1 は、本発明の実施の形態 5 の固体高分子型燃料電池用電解質膜 2 を用いた膜一体枠体 1 の模式図である。

本実施の形態 5 の電解質膜 2 は、実施の形態 1 の電解質膜と比較すると、電解質膜 2 の面内において不織繊維が不均一な質量分布を有する点で共通する。さらに、燃料ガス入口付近のガス入り口周辺 2 1 1 における不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きいことを特徴とする。なお、上記燃料ガス入口周辺 2 1 1 の領域は、ガスケット枠辺 3 1 から対向するガスケット枠辺 3 4 に対する長さの 3 0 % の幅に対応する。

20

本実施の形態 5 の電解質膜 2 では、全体として補強材として機能する P V D F の不織繊維が不均一な質量分布で含む補強膜 2 2 を有している。さらに、この電解質膜 2 では、膨潤・収縮が頻繁に起こる燃料ガス入口付近のガス入口周辺 2 1 1 において、特に P V D F の不織繊維の単位面積当たりの質量が、ガスケット枠辺の中央部に対応する領域 2 2 1 における単位面積当たりの不織繊維の質量より大きい。P V D F の不織繊維は電解質膜 2 の補強材として働くため、含水により引き起こされる膨潤を規制することができ、膜劣化を抑制することが可能となる。

【 0 0 8 7 】

(実施の形態 6)

図 2 2 は、本発明の実施の形態 1 乃至 5 に係る固体高分子型燃料電池用電解質膜 2 を用いた実施の形態 6 に係る固体高分子型燃料電池 1 0 0 の構造を、一部を分解して模式的に示す斜視図である。

30

【 0 0 8 8 】

図 2 2 に示すように、この固体高分子型燃料電池 1 0 0 は、複数のセル (単電池モジュール) 1 0 を積層させて構成されている。なお、図示しないが、セル 1 0 の両端の最外層には、集電板、絶縁板、エンドプレート (端板) が取り付けられ、セル 1 0 は両端から、ボルト孔 1 4 を挿通される締結ボルトとナット (ともに図示なし) とで締結されて構成されている。本実施の形態では、セル 1 0 は 6 0 個積層されて、ボルト孔 1 4 に挿通されるボルトとナットとが締結力 1 0 k N で締結されている。なお、本実施の形態においては、複数のセル 1 0 が積層された構造を例として説明するが、1 個のセルにより固体高分子型燃料電池が構成されるような場合であっても本発明を適用することができる。

40

【 0 0 8 9 】

セル 1 0 は、膜 - 枠接合体 1 を一对の導電性セパレータであるアノードセパレータ 1 2 とカソードセパレータ 1 3 により挟んで構成されている。より具体的には、膜 - 枠接合体 1 の周縁部に配置された枠体 6 の両面が、その両面に配置された封止部材の一例であるガスケット 5 を介して一对のセパレータ 1 2、1 3 により挟まれることで、セル 1 0 が構成されている。これにより、膜電極接合体 2 0 の電極層の最も外側に設けられた拡散層 1 5 がセパレータ 1 2、1 3 の表面と当接し、アノードセパレータ 1 2 の燃料ガス流路溝 2 1 の拡散層当接部 2 4 A 及びカソードセパレータ 1 3 の酸化剤ガス流路溝 3 4 の拡散層当接部 3 4 A と拡散層 1 5 で、燃料ガス流路及び酸化剤ガス流路が画定される。これにより、

50

拡散層当接部 2 4 A を流通する燃料ガスはアノードセパレータ 1 2 側の拡散層 1 5 に接触して固体高分子型燃料電池 1 0 0 の電気化学反応を生じさせる。また、積層されたセル 1 0 においては、隣接した膜電極接合体 2 0 が互いに電氣的に直列、または並列に接続される。

【 0 0 9 0 】

セパレータ 1 2 , 1 3 及び膜 - 枠接合体 1 の周縁部、すなわち、枠体 6 に燃料ガス及び酸化剤ガスが流通するそれぞれ一对の貫通孔、すなわち、燃料ガスマニフォルド孔 1 6 , 2 6 , 3 6 及び、酸化剤マニフォルド孔 1 7 , 2 7 , 3 7 が設けられている。セル 1 0 が積層された状態では、これら貫通孔が積層して、燃料ガスマニフォルド及び酸化剤マニフォルドを形成する。

10

【 0 0 9 1 】

そして、アノードセパレータ 1 2 の内側の主面には、一对の燃料ガスマニフォルド孔 2 6、2 6 間を結ぶようにして燃料ガス流路溝 2 4 が設けられている。カソードセパレータ 1 3 の内側の主面には、一对の酸化剤ガスマニフォルド孔 3 7、3 7 間を結ぶようにして酸化剤ガス流路溝 3 4 が形成されている。つまり、酸化剤ガス及び燃料ガスが、それぞれ一方のマニフォルド、すなわち供給側のマニフォルドから、流路溝 2 4、3 4 に分岐して、それぞれの他方のマニフォルド、すなわち、排出側のマニフォルドに流通するように構成される。そして、燃料ガス流路溝 2 4 は、セル 1 0 の組立状態において、拡散層 1 5 と当接する表面に形成されている拡散層当接部 2 4 A 及び拡散層 1 5 に当接する表面と拡散層 1 5 の周囲に対向する表面との間にかけて形成されている一对の連絡部（連絡用流路溝）2 4 B を有して構成される。同様にして、流路溝 3 4 は、セル 1 0 の組立状態において拡散層 1 5 と当接する表面に形成されている拡散層当接部 3 4 A、及び拡散層 1 5 に当接する表面と拡散層 1 5 の周囲に対向する表面との間にかけて形成されている一对の連絡部（連絡用流路溝）3 4 B を有して構成される。ここでは、連絡部 2 4 B、3 4 B は、一对のマニフォルド孔 2 6、3 7 と拡散層当接部 2 4 A、3 4 A とを結ぶように形成されている。これによって、酸化剤ガスと燃料ガスとは、それぞれ供給側の燃料ガスマニフォルド孔 2 6 及び酸化剤ガスマニフォルド孔 3 7 から連絡部 2 4 B、3 4 B に分岐して流入し、それぞれ拡散層当接部 2 4 A、3 4 A において拡散層 1 5 に接触し、電気化学反応を起こす。そして、それらの余剰のガスや反応生成成分は、排出側の燃料ガスマニフォルド孔 2 6 及び酸化剤ガスマニフォルド孔 3 7 に接続されている連絡部 2 4 B、3 4 B を経由して排出側の燃料ガスマニフォルド孔 2 6 及び酸化剤ガスマニフォルド孔 3 7 に排出される。

20

30

【 0 0 9 2 】

膜電極接合体 1 の枠体 6 の両側主面にはガスケット 5 が配設されている。ガスケット 5 は、酸化剤ガスと燃料ガスとが、所定の流路溝 2 4、3 4 から流出しないように配設されている。すなわち、ガスケット 7 は、マニフォルド孔 1 6、1 7、1 8 の周囲及び枠の周囲を包囲するようにして配設されている。また、ここでは、アノードセパレータ 1 2 側では、セル 1 0 の組立状態において、燃料ガス流路溝 2 4 の連絡部 2 4 B が当接する位置には、ガスケット 5 が配設されていない。また、燃料ガスマニフォルド孔 1 6 と膜電極接合体 2 0 とが一体的に包囲されるようにガスケット 5 が配設されている。同様に、カソードセパレータ 1 3 側では、セル 1 0 の組立状態において、酸化剤ガス流路溝 3 4 の連絡部 3 4 B が当接する位置には、ガスケット 5 は配設されていない。また、酸化剤ガスマニフォルド孔 1 7 と膜電極接合体 2 0 との間を流通する燃料ガス、及び酸化剤ガスマニフォルド孔 3 7 と膜電極接合体 2 0 との間を流通する酸化剤ガスの流通が阻害されないように、ガスケット 5 によって、燃料ガス流路 2 4 及び酸化剤ガス流路 3 4 外への燃料ガス及び酸化剤ガスの漏出が防止される。なお、図 2 2 においては、説明の都合上ガスケット 5、セパレータ 1 2、1 3 の拡散層当接部 2 4 A、3 4 A の流路溝 2 4、3 4 の蛇行構造については概略構成として示している。

40

【 0 0 9 3 】

なお、本実施の形態の固体高分子型燃料電池 1 0 0 においては、マニフォルドをセパレータ 1 2、1 3 の貫通孔により形成されるような場合について説明するが、このような場

50

合に代えて、いわゆる外部マニフォルド、すなわち、セパレータ 1 2、1 3 の外側に形成されるマニフォルドによって構成されていてもよい。すなわち、膜 - 枠接合体 1 及びセパレータ 1 2、1 3 には、燃料ガスマニフォルド孔 1 6、2 6、3 6 及び酸化剤ガスマニフォルド孔 1 7、2 7、3 7 は形成されずに、燃料ガス流路溝 2 4 及び酸化剤ガス流路 3 4 の連絡部 2 4 B、3 4 B がそれぞれのセパレータ 1 2、1 3 の端面まで延伸される。そして、燃料ガス及び酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管が、各々のセパレータ 1 2、1 3 の端面に分歧して接合されて構成される。外部マニフォルドの場合、ガスケット 5 は燃料ガス流路溝 2 4 及び酸化剤ガス流路溝 3 4 の連絡部 2 4 B、3 4 B それぞれの周囲に沿って枠体 6 の端面まで延伸して配設される。なお、固体高分子型燃料電池 1 0 0 のコンパクト化、及び外観状の構成の簡素さという観点からは、マニフォルドがセパレータの貫通孔により形成されることが好ましい。

10

【0094】

また、セパレータ 1 2、1 3 及び膜 - 枠接合体 1 の周縁部に、燃料ガスマニフォルド孔 1 6、2 6、3 6 及び酸化剤ガスマニフォルド孔 1 7、2 7、3 7 と同様に、水が流通する二対のマニフォルドを形成する水マニフォルド孔 1 8、2 8、3 8 が設けられている。これによって、セル 1 0 が積層された状態では、これらマニフォルド孔はそれぞれ積層して二対の水マニフォルドが形成される。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明によれば、補強に用いられる不織繊維を効率よく生産することができ、厚みが薄くても機械的強度が高く、含水時の寸法安定性に優れ、抵抗の低い電解質膜を得ることができる。そしてこの電解質膜を用いて得られた膜電極接合体は、電気特性が高く高耐久性を有する固体高分子型燃料電池が得られる。

20

【符号の説明】

【0096】

- 1 膜一体枠体
- 2 電解質膜
- 1 0 セル
- 1 2 アノードセパレータ
- 1 3 カソードセパレータ
- 1 4 ボルト孔
- 1 5 拡散層
- 1 6、2 6、3 6 燃料ガスマニフォルド孔
- 1 7、2 7、3 7 酸化剤ガスマニフォルド孔
- 1 8、2 8、3 8 水マニフォルド孔

- 2 4 燃料ガス流路溝
- 3 4 酸化剤ガス流路溝
- 2 4 A、3 4 A 拡散層当接部
- 2 4 B、3 4 B 連絡部（連絡用流路溝）
- 2 0 膜電極接合体
- 2 1 発電領域
- 2 1 1 ガス入り口周辺部
- 2 1 2 ガスケット周辺部（外周部分）
- 2 2 1 発電領域の中心部（ガスケット枠辺の中央部）
- 2 3 1 ガス出口周辺部
- 2 2 補強膜
- 3 燃料ガス入り口
- 3 1 ガス入り口を具備するガスケット枠辺
- 3 2 ガスケット枠辺

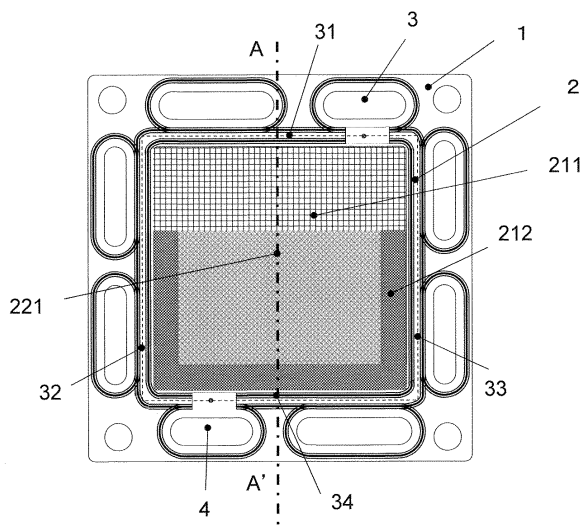
30

40

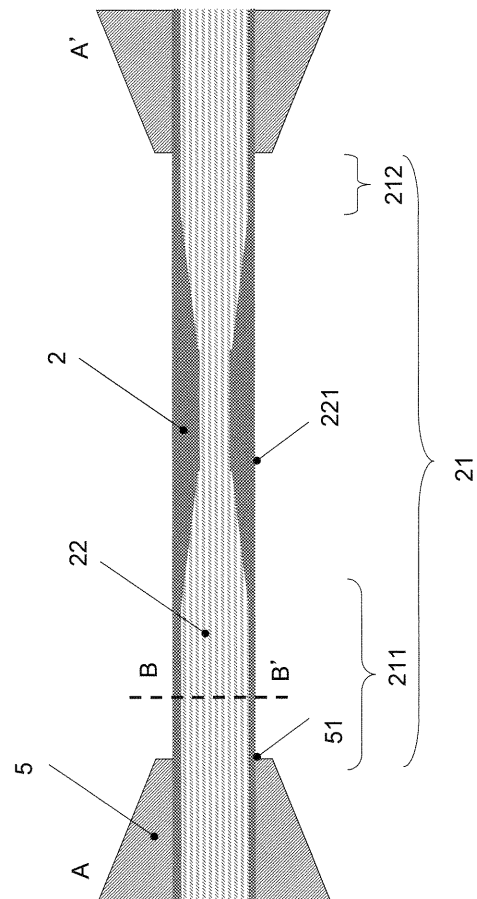
50

- 3 3 ガスケット枠辺
- 3 4 ガス出口を具備するガスケット枠辺
- 4 燃料ガス出口
- 5 ガスケット
- 5 1 ガスケット固定境界部
- 6 枠体
- 6 1 不織繊維単位面積当たりの質量分布
- 6 2 不織繊維厚み分布
- 6 3 不織繊維量分布
- 8 不織繊維化設備 10
- 8 1 P V D F 溶液
- 8 2 シリンジ
- 8 3 ノズル
- 8 3 1 均一膜厚作製時ノズル走査パターン
- 8 3 2、8 3 3 不均一膜厚作成時ノズル走査パターン
- 8 4 コレクター
- 8 5 P E T 基材
- 8 6 不織繊維
- 8 6 1 均一な膜厚の不織繊維
- 8 6 2 不均一な膜厚の不織繊維 20
- 8 7 電界質溶液
- 1 0 0 固体高分子型燃料電池

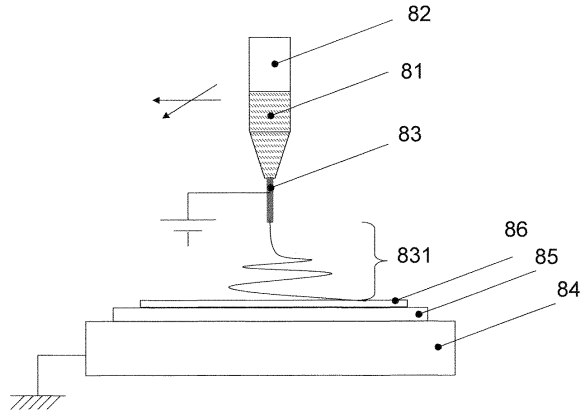
【図 1】



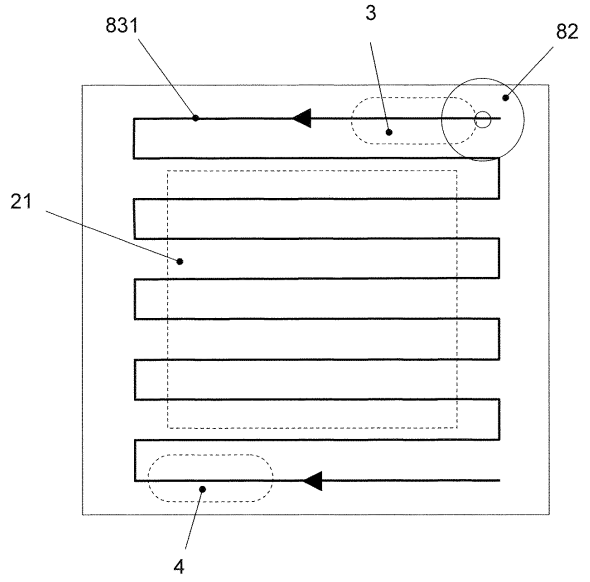
【図 2】



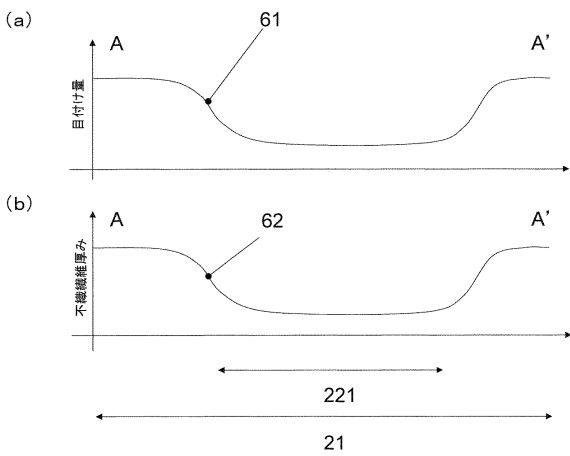
【図3】



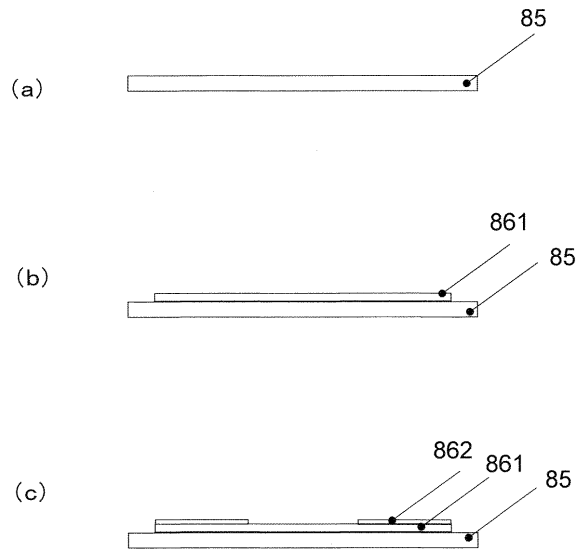
【図4】



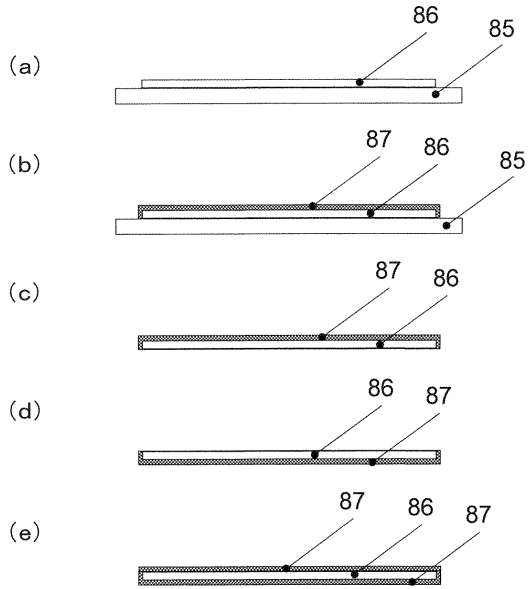
【図5】



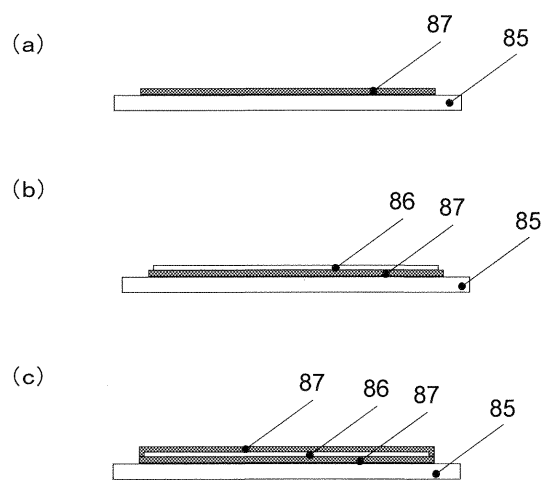
【図6】



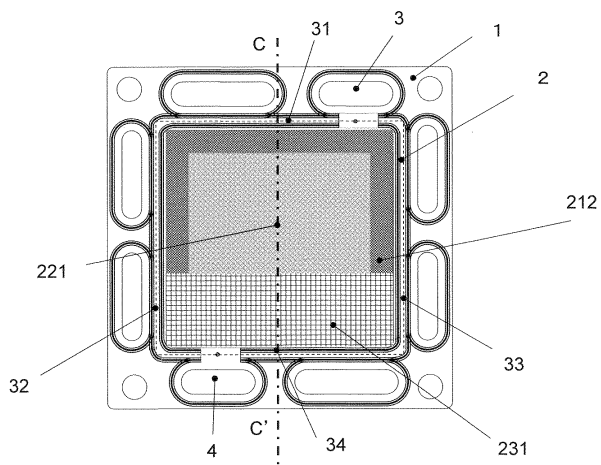
【図 1 2】



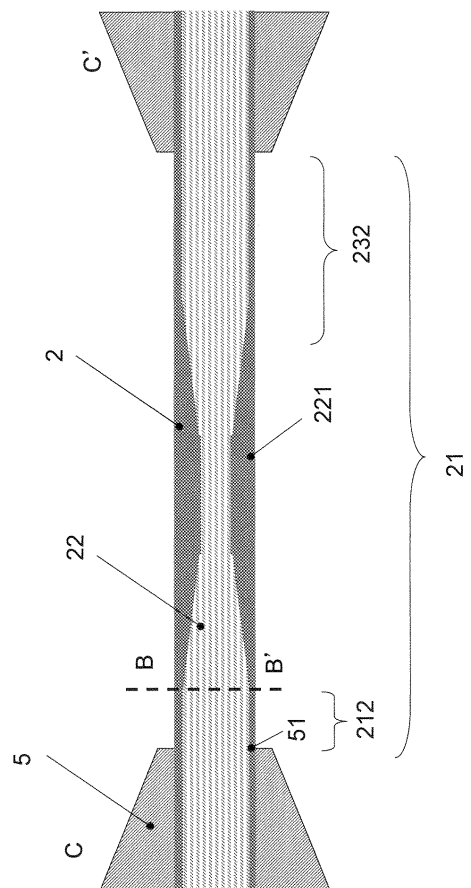
【図 1 3】



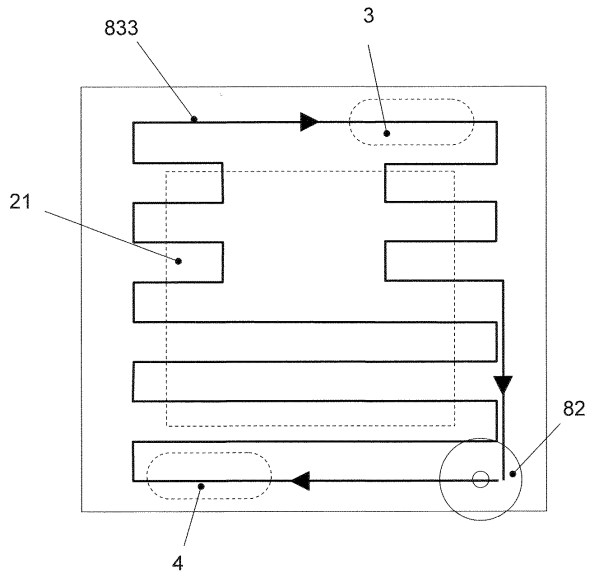
【図 1 4】



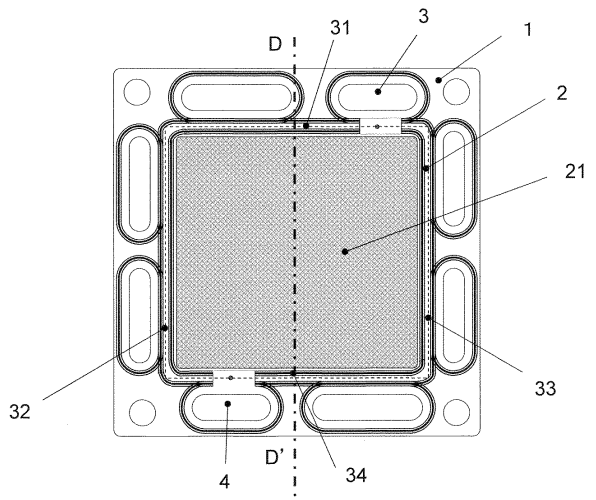
【図 1 5】



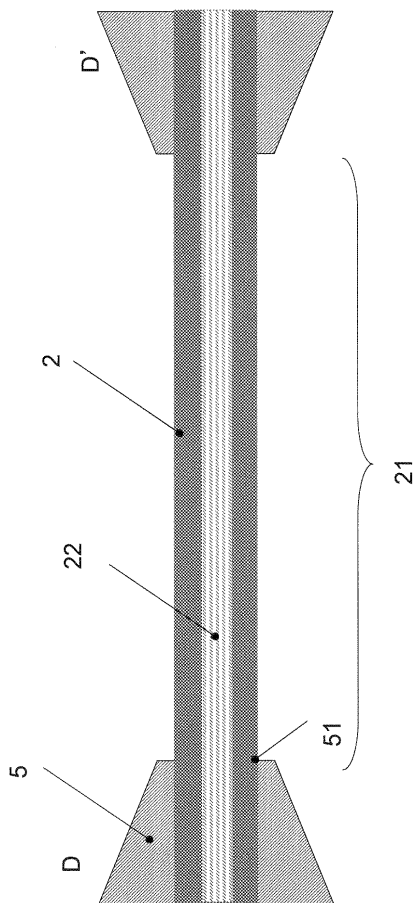
【図16】



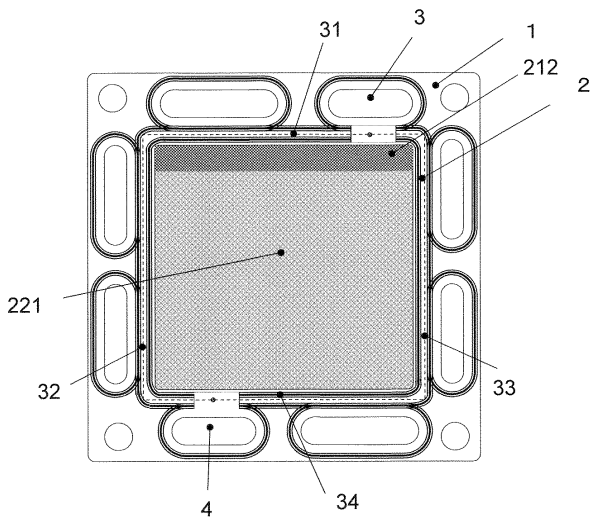
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

- (72)発明者 菊住 真也
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 川島 勉
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 上山 康博
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 久保田 和典
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 長谷川 真一

- (56)参考文献 特開2003-173798(JP,A)
特開2007-018821(JP,A)
特開2000-215903(JP,A)
特開2010-157356(JP,A)
特開2007-031718(JP,A)
特開2008-210664(JP,A)
特開2000-260443(JP,A)
国際公開第2010/098400(WO,A1)
国際公開第2009/116630(WO,A1)
特開2003-068318(JP,A)
特開平08-185872(JP,A)
特開2008-269806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00-8/24

H01B 1/00-1/24