

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4814860号
(P4814860)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	P
CO 8 J	7/18	(2006.01)	CO 8 J	7/18	CEW
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-281648 (P2007-281648)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成19年10月30日(2007.10.30)		日東電工株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-220636 (P2002-220636) の分割		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
原出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)	(74) 代理人	100089705
(65) 公開番号	特開2008-98178 (P2008-98178A)		弁理士 社本 一夫
(43) 公開日	平成20年4月24日(2008.4.24)	(74) 代理人	100076691
審査請求日	平成19年11月28日(2007.11.28)		弁理士 増井 忠式
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋フッ素樹脂基材からなる燃料電池用電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

予め放射線照射により架橋したエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルムもしくはポリフッ化ビニリデンフィルムに、スチレン系モノマーを放射線グラフト共重合して、そのグラフト鎖にスルホン酸基を導入する、ダイレクトメタノール型燃料電池電解質膜の製造方法。

【請求項2】

架橋線量が100kGyから500kGyである、請求項1記載のダイレクトメタノール型燃料電池用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、固体高分子型燃料電池に適した高分子電解質膜としてのみならず、広く電解隔膜としての性能を備え、かつ、寸法安定性の優れたフッ素系高分子イオン交換膜に関する。

【従来の技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、そのエネルギー密度が高いことから、電気自動車、家庭用定置及び電子機器の電源として期待されている。この燃料電池においては電解質であるイオン交換膜は最も重要な部材の一つである。固体高分子型燃料電池においては、電解質膜は

両面にガス拡散電極が接合されており、膜と電極とは実質的に一体構造になっている。このため、電解質膜はプロトンを伝導するための電解質として作用し、また、加圧下においても燃料である水素やメタノールと酸素を直接接触させないための隔膜としての役割も有する。このような電解質膜としては、プロトンの移動速度が大きくイオン交換容量が高いこと、大きな電流を長期間流すので膜の化学的な安定性、電気抵抗を低く保持するために保水性が一定で高いことが要求される。一方、隔膜としての役割から、膜の力学的な強度が強いこと及び寸法安定性が優れていること、燃料である水素ガスや酸素ガスについて過剰なガス透過性を有しないこと、これらの特性に長期間の耐久性があることなどが要求される。

【0003】

この用途に適した膜として、デュポン社により開発されたフッ素系高分子のパーフルオロスルホン酸膜「ナフィオン(デュポン社登録商標)」等が一般に用いられてきた。

【0004】

しかしながら、「ナフィオン」等のフッ素系高分子イオン交換膜は、化学的な耐久性や安定性には優れているが、イオン交換容量が 1 meq/g 前後と小さいために十分な電気出力が得られず、また、保水性が不十分でイオン交換膜の乾燥が生じてプロトン伝導性が低下したり、電極触媒での燃料ガスや酸化剤のガスの反応が阻害されたりすることがあった。また、ナフィオンなどのフッ素系高分子イオン交換膜はモノマーの合成が困難かつ複雑であり、また、これを重合してポリマー膜を製造する工程も複雑なため非常に高価であり、前記ナフィオン等に替わる低コストで高性能な電解質膜を開発する努力がおこなわれている。

【0005】

上記の他にも、従来のフッ素系高分子イオン交換膜では架橋構造が導入できていないために、イオン交換容量を大きくすることができなかつた。すなわち、イオン交換容量を大きくしようとしてスルホン酸基を多く導入しようとする、高分子鎖中に架橋構造がないために膜強度が著しく低下し、容易に破損するようになる。したがって、従来のフッ素系高分子のイオン交換膜ではスルホン酸基の量を膜強度が保持される程度に抑える必要があり、このためイオン交換容量の比較的小さなものしかできなかつた。これは燃料電池用などの大きな電流を流すイオン交換膜としては必要な性能を備えたものではなかつた。

【0006】

また、本発明と密接に関連する放射線グラフト重合法では、フッ素系高分子膜にスルホン酸基を導入することができるモノマーをグラフトして、固体高分子電解質膜を作製する試みがなされている。しかし、フッ素系高分子膜ではグラフト反応を行うために電子線や線などの放射線を照射した場合に、照射による劣化のために著しい膜強度の低下が認められ、また、グラフト率も極めて低いものしか得られない。このため、放射線グラフト法でフッ素系イオン交換膜を作製した場合、膜は非常にもろく、かつ、イオン交換容量の極めて低い膜しか作製できず、電池膜として実用上使用に耐えない場合がほとんどであった。

【0007】

例えば、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)あるいはP T F E - 六フッ化プロピレン共重合体(F E P)あるいはP T F E - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P F A)等では、放射線を照射した際に高分子主鎖の著しい切断がおこることが知られている。F E P膜にスチレンを放射線グラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入した固体高分子電解質膜を用いて作製した電池においては、電池運転直後から、膜の分解によるスルホン酸基の脱離や膜の膨潤が起こり、この結果、電池内部抵抗が上昇し、数十時間の短時間運転においても電池性能の大幅な低下が起こると報告されている(E l e c t r o c h i m i c a A c t a 40, 345 (1995))。これに対し、高分子の主鎖に一部オレフィン炭化水素構造を含むフッ素系高分子の場合、放射線照射による主鎖の切断は大きく低下する。例えば、炭化水素構造を含むエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体膜にスチレンモノマーを放射線グラフト反応により導入し、次いでスルホン

10

20

30

40

50

化することにより合成したイオン交換膜は燃料電池用イオン交換膜として機能する（特開平9-102322）。しかし、欠点として、架橋構造がない、もしくは少ないので、膜の膨潤度が大きく、組み立て時と運転中では寸法が異なり、膜の破損やシールが不十分となる。更に、メタノールを直接燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池では、電解質膜が膨潤して、メタノールが正極へ拡散し、発電効率が著しく低下する。特開平9-102322にはグラフトするための放射線照射により、架橋構造を形成すると推察しているが、放射線量が1~100kGyと少なく、充分架橋しているとは言えない。また、燃料電池の運転温度は現在、70℃近辺であるが、白金触媒の一酸化炭素被毒と得られた熱水を冷房に利用するために、将来的には100~150℃といった高温運転が望まれている。

10

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明は、燃料電池の電解質膜の膨潤度を抑制し、長期間の運転中に、寸法変化を少なくして、膜の破損やシールの不具合を発生しなくすると共に、メタノールを直接燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池における、メタノールが正極へ拡散し、発電効率が低下することを抑制する。本発明の課題は、更に、将来的には100~150℃といった高温運転に適した電解質膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

20

本発明に使用できるフッ素高分子基材は、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（以下、E T F Eと略す）とポリフッ化ビニリデン（以下、P V D Fと略す）である。本発明は積極的にE T F EもしくはP V D F基材を架橋した上で、それら架橋基材にスチレン系モノマーを放射線グラフトして達成される。

【0010】

フッ素高分子基材に放射線量100kGy~500kGyで放射線照射して、高度に架橋することによって、架橋基材からなる電解質膜を有する燃料電池の電池特性が顕著に向上する。放射線量が100kGy以下では架橋の効果が出現しにくい。また、500kGy以上では、基材の分解も無視できなくなり、メリットがない。

【0011】

30

架橋からグラフトの工程が短期間でなされる場合は架橋のための照射で生成したラジカルがそのままグラフト重合に使用できるが、架橋後にすぐグラフト重合しない場合は、グラフト重合する前に、再度放射線照射して、ラジカルを作成しておく必要がある。

【0012】

架橋基材はその分子構造から見ても無定型部分が多く、フッ素系高分子膜においてグラフト率が低いという欠点を解決できる。例えば、グラフトモノマーとしてスチレンを用いた場合、未架橋の基材に比較し、架橋基材はグラフト率を増加させることができ、このため未架橋基材と比較して、2~4倍のスルホン酸基を架橋基材に導入できる。

【発明の実施の形態】**【0013】**

40

本発明でのグラフト重合方法は、架橋後のフッ素高分子基材を放射線照射した後に、モノマーと接触させてグラフト重合させる前照射方法が採用できる。そして、酸素不在下で照射し、その後も酸素と接触させずにグラフト重合するポリマーラジカル法と、酸素と接触させた後、グラフト重合するパーオキサイド法の両方法のいずれも採用できる。本発明に使用するモノマーはスチレン系モノマーが使用できる。具体的にはスチレン、トリフルオロスチレンである。

【0014】

グラフト重合は不活性ガス下、通常は30~150℃の温度範囲で該モノマー単独、または該モノマーを溶媒で希釈した溶液中で行なう。酸素の存在はグラフト反応を阻害するため、これら一連の操作はアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス中で、また、モノ

50

マーやモノマーを溶媒に溶かした溶液は常法の処理（凍結脱気やバブリング）で酸素を除去した状態で使用する。

【0015】

グラフトするための放射線量はグラフト率とほぼ比例関係にあり、線量が多いほどグラフト率は高くなるが、グラフト率が100重量%以上になると徐々に飽和してくる。グラフト率に関しては架橋基材に対し、5～200wt%、より好ましくは15～150wt%である。グラフト率を150%以上にすると、含水時の膜の力学的強度が低下する。ここで「グラフト率」とは、フッ素高分子基材にグラフトしたスチレン系モノマーの重量比(%)をいう。

【0016】

上記グラフト鎖中には、さらに、ジビニルベンゼンによる共重合によって架橋構造を有するフッ素系高分子イオン交換膜を製造することができる。これは上記の架橋基材に放射線グラフトを行う場合に、上記のスチレン系モノマー量に対し1～10wt%の架橋助剤であるジビニルベンゼンを加えて反応を行うことによって得られる。架橋基材のグラフト鎖中に架橋構造を導入することによって、本フッ素系高分子イオン交換膜の耐酸化性を向上させることができる。この膜を燃料電池用イオン交換膜として使用する場合、含水率が低すぎると酸素や水素の圧力が低い場合や酸素源として空気を用いた場合に出力電圧が低下し、高電流密度や高出力が維持できない。また、運転条件のわずかな変化によって電気伝導度やガス透過係数が変わり好ましくない。したがって、イオン交換膜が乾燥状態になりにくく、ガス透過係数や電気伝導度の変化が比較的少ないことが必要である。

【0017】

本発明のイオン交換膜の含水率は10～80wt%の範囲で制御できる。一般的にはイオン交換容量が増すにつれて含水率も増大するが、本発明のイオン交換膜は含水率を変化させることができることから、膜の含水率は10～100wt%、好ましくは10～80wt%である。本発明によるフッ素系高分子では高いイオン交換容量にも拘わらず、架橋基材の絡み合いにより膜の膨潤による含水率の増大も抑制され、適度の膜強度を維持できる。ここで「膜の含水状態」とは、室温の水中に24時間以上イオン交換膜を保存しておいた状態のもので、「含水率」とは水中に保存しておいたイオン交換膜の重量とこの膜を60℃にて16時間、真空乾燥した時の膜の重量百分率である。

【0018】

未架橋基材からなるイオン交換膜では膜の力学的強度や寸法安定性の点からイオン交換容量が1meq/g前後のものしか実用に供することができなかつた。未架橋基材では基材の結晶部によって主に膜強度が保たれている。このため多量のグラフト鎖やスルホン酸基を導入すると基材の強度が急激に低下し、使用に耐えなくなる。

【0019】

これに対して、本発明の架橋基材構造のフッ素系高分子はイオン交換容量が2.0meq/g程度まで多量のグラフト鎖やスルホン酸基を導入しても、膜の力学特性や寸法安定性が保たれているため実用に供することができる。イオン交換容量が2.0meq/g以上の膜も作製可能であるが、膜の力学特性が低下し、膜の寸法安定性が低下する。これらのことから、本発明におけるフッ素系高分子イオン交換膜は、0.5～2.0meq/gのイオン交換容量を有し、かつ、含水状態における膜材料の引張り破断強度が3～25MPa、より好ましくは5～25MPaである。このときの、膜材料の引張り伸びは15%以上、より好ましくは30%以上である。ここで「イオン交換容量(meq/g)」とは、電解質膜の中のイオンの流れやすさを表す指標であり、電解質膜1g当たりのスルホン基のミリ当量数である。

【0020】

高いイオン交換容量と力学的特性の優れた膜は実用上極めて重要である。膜の力学特性から、グラフト率に関しては5～200wt%、より好ましくは15～150wt%である。

【0021】

燃料電池用高分子イオン交換膜は電気伝導度が高いものほど電気抵抗が小さく、電解質膜としての性能は高い。そして、25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であると燃料電池としての出力性能が著しく低下する場合が多いため、イオン交換膜の電気伝導度は $0.05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より高性能のイオン交換膜では $0.10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが必要である。一方、通常のフッ素系イオン交換膜では25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.12 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上ではイオン交換膜の強度が低下することが知られている。すなわち、イオン交換膜の交換容量を増大させ、電気伝導度をあまり大きくすると、膜の強度が低下するという不都合が生じる。しかし、本発明によるイオン交換膜では25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ においても大きな膜強度が保持されることが明らかとなった。これらのことから本発明のフッ素系高分子イオン交換膜は25℃での電気伝導度が $0.03 \sim 0.25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のものである。

10

【0022】

燃料電池の特性を挙げるために、イオン交換膜の厚みを薄くすることも考えられる。しかし現状では、あまり薄いイオン交換膜では破損しやすく、また、イオン交換膜内に含まれる水の絶対量も少なくなるためイオン交換膜が乾燥しやすく、高性能を長時間維持することができなくなる場合がある。したがって、通常では $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 厚の範囲のイオン交換膜が使われている。本発明の場合、膜厚は特に限定されないが $15 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲のものが有効である。

20

【0023】

以上のように、本発明のフッ素系高分子イオン交換膜は膜としての重要な各特性、すなわち、イオン交換容量は広い範囲である $0.5 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ 、膜強度は $5 \sim 25 \text{ MPa}$ 、含水率は $10 \sim 80 \text{ wt}\%$ 、25℃における電気伝導度は $0.05 \sim 0.25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の各々の数値範囲内に制御して作製することができる。特性をこれらの限られた範囲内に制御できることも本発明の特徴である。

【0024】

以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

30

【0025】

なお、各測定値は以下の測定によって求めた。

(1) グラフト率

架橋フッ素高分子を主鎖部、スチレン系モノマーのグラフト重合した部分をグラフト鎖部とすると、主鎖部に対するグラフト鎖部の重量比は、次式のグラフト率($X_{dg}(\text{wt}\%)$)として表される。

【0026】

$$X_{dg} = 100(W_2 - W_1) / W_1 \quad (1)$$

W_1 : グラフト前の架橋フッ素高分子フィルムの重さ(g)

W_2 : グラフト後のグラフト共重合体フィルム(乾燥状態)の重さ(g)

40

(2) イオン交換容量

膜のイオン交換容量($I_{ex}(\text{meq/g})$)は次式で表される。

【0027】

$$I_{ex} = n(\text{酸基})_{ob_s} / W_d \quad (2)$$

$n(\text{酸基})_{ob_s}$: イオン交換膜の酸基濃度(mM/g)

W_d : イオン交換膜の乾燥重量(g)

$n(\text{酸基})_{ob_s}$ の測定は、完璧を期すため、膜を再度1M(1モル)硫酸溶液中に50分で4時間浸漬し、完全に酸型(H型)とした。その後、3MのNaCl水溶液中50分、4時間浸漬して $-\text{SO}_3\text{Na}$ 型とし、置換されたプロトン(H^+)を0.2NのNaOHで中和滴定し酸基濃度を求めた。

50

【0028】

(3) 電気伝導度

イオン交換膜の電気伝導性は、交流法による測定（新実験化学講座19、高分子化学<II>、p.992,丸善）で、通常の膜抵抗測定セルとヒューレットパッカード製のLCRメータ、E-4925Aを使用して膜抵抗(R_m)の測定を行った。1M硫酸水溶液をセルに満たして膜の有無による白金電極間(距離5mm)の抵抗を測定し、膜の電気伝導度(比伝導度)は次式を用いて算出した。

【0029】

$$= 1 / R_m \cdot d / S \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

: 膜の電気伝導度 (cm^{-1})

d: イオン交換膜の厚み (cm)

S: イオン交換膜の通電面積 (cm^2)

電気伝導度測定値の比較のために、直流法でMark W. Verbrugge, Robert F. Hill等(J. Electrochem. Soc., 137, 3770-3777(1990))と類似のセル及びポテンショスタット、関数発生器を用いて測定した。交流法と直流法の測定値には良い相関性が見られた。下記の表1の値は交流法による測定値である。

【0030】

(4) 耐酸化性(重量残存率%)

60 で16時間真空乾燥後の重量を W_3 とし、80 の3%過酸化水素溶液に24時間処理した膜の乾燥後重量を W_4 とする。

【0031】

耐酸化性 = $100(W_4 / W_3)$

(5) 高温高湿度雰囲気での強度

温度70、相対湿度95%の雰囲気中で、万能引張り試験機にて、引張り速度200mm/分で測定した。

【0032】

(実施例1)

まず、厚さ50 μm のETFEフィルムに空気中で電子線を300kGy照射して、架橋した。30 で1週間放置後、再度空気中で電子線を30kGy照射してラジカルを生成した。すぐに、フラスコで予め脱気して酸素を除去したスチレンに浸漬し、窒素を毎分500cc流しながら70 で90分間加熱してグラフト重合した。グラフト率は32%であった。次にスルホン基を導入するため、クロロスルホン酸35重量%のジクロロエタン溶液に30 で1時間浸漬した。

【0033】

(実施例2)

厚さ50 μm のPVDFフィルムに空気中で電子線を300kGy照射して、架橋した。30 で1週間放置後、再度空気中で電子線を50kGy照射してラジカルを生成した。すぐに、フラスコで予め脱気して酸素を除去したトリフルオロスチレンに浸漬し、窒素を毎分500cc流しながら60 で90分間加熱してグラフト重合した。グラフト率は29%であった。次にスルホン基を導入するため、クロロスルホン酸35重量%のジクロロエタン溶液に30 で1時間浸漬した。

【0034】

(実施例3)

実施例1において、グラフトモノマーとして、スチレン98重量%、ジビニルベンゼン2重量%に変え、他は同様に操作した。グラフト率は33%であった。

【0035】

(実施例4)

実施例1の架橋線量を150kGyにする以外は同様に操作した。グラフト率は32%であった。

10

20

30

40

50

【0036】

(比較例1)

実施例1において、架橋してない厚さ50 μ のETFEフィルムを使用し、他は同様に操作した。グラフト率は21%であった。

【0037】

(比較例2)

実施例1において、架橋してない厚さ50 μ のETFEフィルムを使用し、空気中での電子線照射を60kGyに変更すること以外は同様に操作した。グラフト率は31%であった。

【0038】

【表1】

表1 電解質膜の特性

	グラフト率 (%)	イオン 交換容量 (meq/g)	電気伝導度 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	耐酸化性 (%)	70°C、95% 引張り破断強度 (MPa)
実施例1	32	1.8	0.09	99	7.8
実施例2	29	1.7	0.09	99	7.2
実施例3	33	1.6	0.11	100	8.6
実施例4	32	1.8	0.09	99	6.9
比較例1	21	1.4	0.12	98	2.7
比較例2	31	1.8	0.09	99	3.8

【0039】

本発明のフッ素樹脂イオン交換膜は、イオン交換容量が1.5~2.0meq/g、70、95%RHにおける膜材料の引張り破断強度が9~5MPa、25における電気伝導度が0.09~0.11 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、かつ、非常に高い耐酸化性を有するものである。低コストで広い範囲のイオン交換容量、高い耐酸化性と膜強度のフッ素系高分子イオン交換膜である。本発明のイオン交換膜は、特に燃料電池膜に適している。また、安価で耐久性のある電解膜やイオン交換膜として有用である。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 村上 知之
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 西山 総治
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 和野 隆司
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 服部 智

- (56)参考文献 特許第4532812(JP, B2)
特開平09-102322(JP, A)
特開平11-250921(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 8/00 - 8/24