

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4198009号
(P4198009)

(45) 発行日 平成20年12月17日 (2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(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
CO 8 K 3/36 (2006.01)	CO 8 K 3/36
CO 8 L 101/12 (2006.01)	CO 8 L 101/12
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-288854 (P2003-288854)	(73) 特許権者	000107387 ジャパングアテックス株式会社 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号
(22) 出願日	平成15年8月7日 (2003.8.7)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(65) 公開番号	特開2005-56787 (P2005-56787A)	(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司
(43) 公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)	(72) 発明者	鈴木 健之 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 ジ ャパングアテックス株式会社内
審査請求日	平成18年7月27日 (2006.7.27)	審査官	原 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質膜及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともイオン交換樹脂で構成されている固体高分子電解質膜であって、該固体高分子電解質膜には、シリカ粒子が複数個連結し、下記（１）～（３）の特性を有する数珠状シリカが分散していることを特徴とする固体高分子電解質膜。

（１）コロイダルシリカとしたとき、ＢＥＴ法による１次粒径 D_p が 6 ～ 5 0 n m である

（２）コロイダルシリカとしたとき、動的光散乱法による粒径 D_l が 6 0 ～ 5 0 0 n m である

（３）コロイダルシリカとしたとき、電子顕微鏡で観察すると一様な太さで伸長しており、 D_l / D_p で表される伸長度が 5 ～ 3 0 である

【請求項 2】

前記イオン交換樹脂と前記数珠状シリカの比（数珠状シリカ／イオン交換樹脂）が、1 ～ 5 0 質量％である請求項 1 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 3】

前記数珠状シリカは、コロイダルシリカとしたとき、ＢＥＴ法による１次粒径が 4 0 n m 以下、動的光散乱法による粒径が 7 0 n m 以上となるものである請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 4】

固体高分子電解質膜が、空孔を有する樹脂シート及び繊維状物質から選択される補強材

を含むものである請求項 1～3 のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 5】

前記補強材が、空孔を有する樹脂シートであり、この樹脂シートの空孔に前記イオン交換樹脂及び前記数珠状シリカが含有されている請求項 4 に記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 6】

前記空孔を有する樹脂シートは、多孔質ポリテトラフルオロエチレン樹脂シートである請求項 5 に記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 7】

表面にさらにイオン交換樹脂層が形成されている請求項 5 又は 6 に記載の固体高分子電解質膜。

10

【請求項 8】

固体高分子電解質膜の厚さが 60 μm 以下である請求項 1～7 のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の固体高分子電解質膜を備えた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は固体高分子電解質型燃料電池などに用いられる電気化学セルを製造するのに有用な固体高分子電解質膜、及びこの固体高分子電解質膜を用いた燃料電池に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

燃料電池は電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子電解質型などに分類される。これらのうち固体高分子電解質型燃料電池は、電解質として固体高分子電解質膜であるイオン交換樹脂膜を用い、この膜の両面に電極を接合しており、主に以下のような利点を有している。

(1) 動作温度が最高で約 100～120℃程度であって比較的低温で動作させることもできる。

(2) 電解質膜を薄くすることによって燃料電池の内部抵抗を著しく低減できるため、高電流密度で運転できる。従って電池をコンパクトにすることができる。

30

(3) 本質的に高分子電解質膜がガスを通さないため、陰極と陽極とで操作圧力を任意に設定でき、差圧運転が容易である。

【0003】

上記のような利点から、固体高分子電解質型燃料電池は、主として定置用電源、携帯機器用電源、自動車搭載用電源として研究が進められている。

【0004】

固体高分子電解質膜としては、開発初期には、一般に広く利用されているイオン交換樹脂であるスチレンージビニルベンゼン系イオン交換樹脂（スチレンージビニルベンゼン樹脂を母核とし、これにイオン交換基を導入したもの）が利用されていた。しかしスチレンージビニルベンゼン系イオン交換樹脂は、燃料電池の固体高分子電解質膜面および内部で生ずる電気化学的現象や反応に対して物理的または化学的に不安定であるため、電池寿命を長くすることができない。

40

【0005】

そこで電池寿命を改善する観点から、フッ素樹脂を利用する方法が提案されており、例えばスルホン酸基をイオン交換基として有するパーフルオロカーボンが利用されるようになってきている。パーフルオロカーボン系イオン交換樹脂は、前記スチレンージビニル系イオン交換樹脂に比べ、物理的及び化学的に耐久性が優れているためである。

【0006】

ところで固体高分子電解質膜は、通常、燃料電池として使用する際に加熱・加湿され、

50

膜厚方向に圧縮される力が加わっている。固体高分子電解質膜の機械的強度が弱いと、膨潤やクリープなどによって膜が変形し、薄膜化してしまう。その結果、ガスのクロスオーバーが生じ、電解質としての機能が低下してしまう。

【0007】

そこでフッ素樹脂の利点を生かしながら固体高分子電解質膜の強度を向上させる方法が種々提案されている（特許文献1～2）。すなわち特許文献1～2は、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの多孔質空隙部にイオン交換樹脂を含有させたものを燃料電池の固体高分子電解質膜として使用することを提案している。また無機粒子をイオン交換樹脂中に分散させてイオン交換樹脂を補強することも考えられる。しかし、これらの方法では、固体高分子電解質膜にイオン交換能のない物質（延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン、無機粒子）が含まれてしまうため、固体高分子電解質膜の電気抵抗が著しく上昇してしまう。

10

【0008】

電気抵抗を低減させる方法として、特許文献3～4では、イオン交換膜に微細粒子のシリカを含有させることを提案している。微粒子のシリカによって膜の含水率を高めると、電気抵抗を下げるができるためである。しかしシリカを微粒子にしてしまうと、逆に膜の補強効果（耐薄膜化特性、ガス透過に対する耐久性など）を得ることができない。

【0009】

以上詳述したように、シリカ粒子を添加する方法では、粒径が大きいときには膜の補強効果が得られるものの電気抵抗が高くなってしまい、粒径が小さいときには電気抵抗は低くなるものの膜の補強効果が得られず、これらを両立させることは困難であった。

20

【特許文献1】特開平8-162132号公報

【特許文献2】特表平11-501964号公報

【特許文献3】特開平6-111827号公報

【特許文献4】特開平6-111834号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、機械的強度（耐薄膜化特性、ガス透過に対する耐久性など）と電気抵抗の両方が改善された固体高分子電解質膜、及びこの固体高分子電解質膜を用いた燃料電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、数珠状につながったシリカを用いると、小粒径の球状シリカの欠点（低い機械的強度）と大粒径の球状シリカの欠点（高い電気抵抗）はまったく現れず、それぞれの長所のみを引き出すことができること、その結果、固体高分子電解質膜の機械的強度を向上できかつ電気抵抗を下げるができることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

すなわち、本発明に係る固体高分子電解質膜（少なくともイオン交換樹脂で構成されている膜）は、数珠状シリカが分散している点に要旨を有するものである。前記イオン交換樹脂と前記数珠状シリカの比（数珠状シリカ／イオン交換樹脂）は、例えば1～50質量％程度であってもよい。好ましい数珠状シリカは、BET法による1次粒径が50nm以下、動的光散乱法による粒径が60nm以上となるものである。本発明の固体高分子電解質膜は、補強材を含んでいるのが望ましく、該補強材としては空孔を有する樹脂シートが好ましい。空孔を有する樹脂シートで固体高分子電解質膜を補強する場合、該空孔を有する樹脂シートの空孔に前記イオン交換樹脂及び前記数珠状シリカが含有されることとなる。前記空孔を有する樹脂シートとしては、多孔質ポリテトラフルオロエチレン樹脂シートが望ましい。本発明の固体高分子電解質膜は、表面にさらにイオン交換樹脂層が形成されているのが好ましい。固体高分子電解質膜の厚さが60μm以下であるとき、数珠状シリ

40

50

カを用いることによる効果が顕著となる。

【0013】

本発明には、上記固体高分子電解質膜を備えた燃料電池も含まれる。

【発明の効果】

【0014】

上記のようにして固体高分子電解質膜に数珠状シリカを含有させると、電気抵抗及び機械的強度の両方を改善できる。特に多孔質PTFE樹脂シートとイオン交換樹脂と数珠状シリカで固体高分子電解質膜を構成すると、電気抵抗及び機械的強度の両方が著しく優れたものとなる。このため本発明によって得られる固体高分子電解質膜は、燃料電池を製造するのに極めて有用である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の固体高分子電解質膜は、数珠状シリカを分散（含有）している点に特徴を有する。小粒径シリカは電気抵抗を改善するのに有用であるが機械的強度を改善できず、大粒径状シリカは機械的強度を改善するのに有用であるが電気抵抗を改善できないのに対して、数珠状シリカは電気抵抗と機械的強度の両方を改善できる。

【0016】

前記数珠状シリカは、概略球状のシリカ粒子が複数個連結して数珠状となったものである。該数珠状シリカは、日産化学工業（株）等で販売されており、その詳細は特開平1-317115号公報、特開平7-118008号公報などで説明されている。これら公報から数珠状シリカの特徴を抜粋すると、以下の通りである。

20

【0017】

(1) 数珠状シリカは、コロイダルシリカとして調製される。

【0018】

(2) コロイダルシリカとしたとき、通常のBET法（窒素ガス吸着法）によって測定された比表面積 $S\text{ m}^2/\text{g}$ から $D_2 = 2720/S$ の式によって計算される粒径（通常、一次粒径と呼ばれている）を求めたとき、該粒径 D_2 が $6 \sim 60\text{ nm}$ 程度となる（市販品では $10 \sim 25\text{ nm}$ 程度となっている）。

【0019】

(3) コロイダルシリカとしたとき、動的光散乱法によって測定される粒径 D_1 は、 $40 \sim 500\text{ nm}$ 程度となっている（市販品では $80 \sim 150\text{ nm}$ 程度となっている）。

30

【0020】

なお動的光散乱法による粒子径の測定法は、Journal of Chemical Physics 1972年第57巻第11号第4814頁に説明されており、市販の米国Coulter社製 N_4 装置によって測定できる。

【0021】

(4) 粒径 D_1 と粒径 D_2 の比 (D_1/D_2) は数珠状シリカの伸長度を意味し、 $5 \sim 30$ 程度である。

【0022】

(5) 電子顕微鏡観察によると $5 \sim 40\text{ nm}$ 程度の一様な太さで一平面内のみの伸長を有している。ただし純粋に数学的に厳密な同一平面内の伸長という意味ではなく、三次元網目構造又はそれに近い構造を有するシリカゾルが示す特性を示さないという意味である。

40

【0023】

該数珠状シリカは、日産化学工業（株）から商品名「スノーテックス-PS」として市販されており、これを使うのが簡便である。

【0024】

数珠状シリカが、小粒径球状シリカ及び大粒径球状シリカの利点のみを引き出せる詳細については不明であるが、その概略は以下の通りである。数珠状シリカの1次粒径（BET法による粒径）が、固体高分子電解質膜の電気抵抗を決定し、動的光散乱法による粒径

50

が、固体高分子電解質膜の機械的強度（耐薄膜化特性、ガス透過に対する耐久性）を決定する。すなわち１次粒径（ＢＥＴ法による粒径）として小粒径球状シリカと同等の値を示す数珠状シリカは、電気抵抗の面からは小粒径球状シリカと同一視でき、動的光散乱法の粒径が大粒径球状シリカの１次粒径（ＢＥＴ法による粒径）と同等の値を示す数珠状シリカは、機械的強度（耐薄膜化特性、ガス透過に対する耐久性）の面からは大粒径球状シリカと同一視できる。

【００２５】

従って小粒径球状シリカを用いた時の優れた低電気抵抗と、大粒径球状シリカを用いた時の優れた機械的強度の両方を利用して固体高分子電解質膜を改善するためには、これら小粒径球状シリカ及び大粒径球状シリカの１次粒径を参考にして、数珠状シリカの１次粒径及び動的光散乱法による粒径を選択すればよい。すなわち数珠状シリカとしては、１次粒径が、例えば５０ｎｍ以下（好ましくは４０ｎｍ以下、さらに好ましくは３０ｎｍ以下）程度であり、動的光散乱法による粒径が例えば６０ｎｍ以上（好ましくは７０ｎｍ以上、さらに好ましくは８０ｎｍ以上）程度であるものを使用することが推奨される。１次粒径の下限は、上記「スノーテックス－ＰＳ」の使用を前提とすれば１０ｎｍ程度であるが、今後さらに小粒径のものが市販されればより小さいものを使用する方が望ましく、その下限は特に限定されない。動的光散乱法による粒径の上限も、上記「スノーテックス－ＰＳ」の使用を前提とすれば１５０ｎｍ程度であるが、今後さらに大粒径のものが市販されればより大きいものを使用する方が望ましく、その上限は特に限定されない。

【００２６】

数珠状シリカは、必要により、球状シリカ（小粒径球状シリカ、大粒径球状シリカなど）と適宜組み合わせ、その電解質膜改善特性を適宜微調整してもよい。

【００２７】

数珠状シリカの配合量は、固体高分子電解質膜として使用するイオン交換樹脂、該イオン交換樹脂と併用してもよい空孔を有する樹脂シート（詳細は後述）などの種類や比率、並びに目標特性などに応じて適宜設定できる。数珠状シリカの配合量は、例えば、イオン交換樹脂と前記数珠状シリカの比（数珠状シリカ／イオン交換樹脂）が、１質量％以上（好ましくは３質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上）、５０質量％以下（好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下）程度となる範囲から設定してもよい。

【００２８】

一方、本発明の対象とする固体高分子電解質膜は、数珠状シリカを含有することができる高分子膜である限り特に限定されない。上述したように本発明は、数珠状シリカによって固体高分子電解質膜を改質することを目的とするものだからである。具体的には、固体高分子電解質膜は、少なくともイオン交換樹脂で構成されている限り、特に限定されない。

【００２９】

固体高分子電解質膜の形態としては、シート状の形態で用いるのが一般的であるが、円筒状の形態で用いることもできる。円筒状の形態の固体高分子電解質膜を燃料電池等の電気化学装置の用途で用いる場合、筒の外表面及び内表面に電極層を形成させる。

【００３０】

本発明の固体高分子電解質膜は、その膜中に補強材を含むことができる。補強材を含むことにより、前述した数珠状シリカの使用と相俟って、固体高分子電解質膜の機械的強度をさらに向上させることができる。この補強材としては、後記する空孔を有する樹脂シートの他、繊維状物質が挙げられる。繊維状物質の材質としては、各種のフッ素樹脂繊維やガラス繊維等の耐薬品性を有するものが好ましい。繊維の太さとしては、例えば直径０．３μｍ以下の極力細いものが良く、長さとしては、数百μｍから数μｍ程度のものを用いることができる。このような繊維状物質は、固体高分子電解質膜中に均一に分散された状態で用いるのが好ましい。

【００３１】

好ましい固体高分子電解質膜は、空孔を有する樹脂シートでイオン交換樹脂が補強されたものが含まれる。なお空孔を有する樹脂シートを使用する場合、数珠状シリカ及びイオン交換樹脂は、その空孔部に含有されている。また好ましい固体高分子電解質膜には、イオン交換樹脂又はこのイオン交換樹脂と併用してもよい前記空孔を有する樹脂シートのいずれか一方（又は両方）がフッ素樹脂で形成されたものが含まれる。これら好ましい固体高分子電解質膜を用いれば、耐久性（物理的耐久性、化学的耐久性）や機械的強度などをさらに改善することができる。

【0032】

以下、固体高分子電解質膜を構成する各樹脂について詳細に説明する。

【0033】

イオン交換樹脂は、非フッ素樹脂系のイオン交換樹脂と、フッ素樹脂系のイオン交換樹脂とに分類できる。非フッ素樹脂系のイオン交換樹脂としては、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、スチレンージビニルベンゼン系イオン交換樹脂などが挙げられ、これらは金属塩を形成していてもよい。好ましい非フッ素樹脂系のイオン交換樹脂には、ポリアルキレンオキサイドーアルカリ金属塩複合体（例えば、エチレンオキサイドオリゴマーを塩素酸リチウムなどのアルカリ金属塩の共存下で重合させたものなど）が含まれる。フッ素樹脂系のイオン交換樹脂としては、パーフルオロスルホン酸樹脂、パーフルオロカルボン酸樹脂などが挙げられる。好ましいフッ素樹脂系イオン交換樹脂は、パーフルオロスルホン酸樹脂である。なおパーフルオロスルホン酸樹脂は、商品名「N a f i o n」（Du Pont 社）、商品名「A c i p l e x」（旭化成（株））、商品名「F l e m i o n」（旭硝子（株））などとして市販されており、これらを使用してもよい。

【0034】

空孔を有する樹脂シートとしては、高分子繊維又は高分子短繊維から形成される織布又は不織布を使用してもよく、多孔質樹脂シートを使用してもよい。なお多孔質樹脂シートは、例えば樹脂を発泡して連続空隙を形成することによって製造することができ、連続島部を有する海島構造の樹脂の島部分を溶出することによっても製造できる。また樹脂の特性によっては延伸によって多孔質構造を形成することもできる。これら空孔を有する樹脂シートは、非フッ素樹脂であってもよく、フッ素樹脂であってもよい。

【0035】

フッ素樹脂で空孔を有する樹脂シートを形成する場合、該空孔を有する樹脂としては多孔質ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）樹脂シートが好適に使用できる。該多孔質 P T F E 樹脂シートは、ペースト押出しされた P T F E 樹脂シートを延伸することによって製造でき、その詳細は例えば特公昭 5 1 - 1 8 9 9 1 号公報に記載されている。延伸は、1 軸延伸であってもよく 2 軸延伸であってもよい。1 軸延伸多孔質 P T F E 樹脂は、ミクロ的には、延伸方向と略直交する細い島状のノード（折り畳み結晶）が存在し、このノード間を繋ぐようなすだれ状のフィブリル（前記折り畳み結晶が延伸により溶けて引き出された直鎖状の分子束）が延伸方向に配向している点に特徴がある。また 2 軸延伸多孔質 P T F E 樹脂は、フィブリルが放射状に拡がり、フィブリルを繋ぐノードが島状に点在して、フィブリルとノードとで分画された空間が多数存在するクモの巣状の繊維質構造となっている点にミクロ的な特徴がある。このような多孔質 P T F E 樹脂シートは、商品名「G o r e - T e x」（ジャパングアテックス（株））として市販されており、これを使用してもよい。

【0036】

特に好ましい固体高分子電解質膜には、空孔を有するフッ素樹脂シート（多孔質 P T F E 樹脂シート）でイオン交換樹脂（フッ素系又は非フッ素系のイオン交換樹脂）が補強されたものが含まれる。多孔質 P T F E 樹脂シートとイオン交換樹脂とを組み合わせる場合、多孔質 P T F E 樹脂シートの空孔率は、延伸倍率等に応じて適宜調節でき、例えば、30%以上（好ましくは 50%以上、さらに好ましくは 70%以上）、95%以下（好ましくは 93%以下、さらに好ましくは 90%以下）程度である。また多孔質 P T F E 樹脂シートの平均孔径も延伸倍率等に応じて適宜調節でき、例えば、0.05~5 μm 程度、好

10

20

30

40

50

ましくは0.5～1 μm程度である。空孔率及び平均孔径が大きくなる程、イオン交換樹脂の含有率を高くするのが容易となる。

【0037】

なお前記空孔率は、多孔質PTFE樹脂シートの質量Wと、空孔部を含むみかけの体積Vとを測定することによって求まる嵩密度D ($D=W/V$ ：単位は g/cm^3)と、全く空孔が形成されていないときの密度 $D_{standard}$ (PTFE樹脂の場合は $2.2 g/cm^3$)を用い、下記式に基づいて算出することができる。

【0038】

$$\text{空孔率(\%)} = [1 - (D/D_{standard})] \times 100$$

また平均孔径はコールターエレクトロニクス社のコールターポロメーターを用いて測定することができる。

10

【0039】

多孔質PTFE樹脂シートとイオン交換樹脂の比率は、目標特性に応じて適宜調節することができる。多孔質PTFE樹脂シートの割合が多いほど固体高分子電解質膜の強度が高くなり、イオン交換樹脂の比率が高くなるほど電気抵抗が低くなる。多孔質PTFE樹脂シートとイオン交換樹脂の比率(多孔質PTFE樹脂/イオン交換樹脂)は、例えば、5/95～50/50(質量比)程度、好ましくは10/90～30/70(質量比)程度、さらに好ましくは15/85～25/75(質量比)程度の範囲から選択してもよい。

【0040】

20

固体高分子電解質膜の厚さは特に限定されないが、例えば60 μm以下(特に50 μm以下程度)であってもよい。膜厚が薄くなる程、機械的強度が低下し易くなるため、数珠状シリカによる機械的強度改善効果が強く求められるためである。なお固体高分子電解質膜の厚さは、通常、5 μm以上(例えば10 μm以上、特に20 μm以上)程度である。

【0041】

なお固体高分子電解質膜は、上記ベース部分(イオン交換樹脂、数珠状シリカ、及び必要により空孔を有する樹脂シート)に限定されるものでなく、例えば表面にイオン交換樹脂層(第2のイオン交換樹脂で構成される層)が形成されていてもよい。このイオン交換樹脂層は、シリカなどの無機粒子を含まないものが好ましく、固体高分子電解質膜の表面平滑性を高め、該電解質膜と電極との接合性を高めるのに有用である。イオン交換樹脂層を構成する第2のイオン交換樹脂は、前記ベース部分に使用してもよいイオン交換樹脂と同様の範囲から選択できる。第2のイオン交換樹脂とベース部分に使用するイオン交換樹脂とは、その種類を合わせるのが望ましい。イオン交換樹脂層の厚さは、例えば1～10 μm程度、好ましくは3～7 μm程度、さらに好ましくは4～6 μm程度である。

30

【0042】

また固体高分子電解質膜は、必要により種々の成分、例えばPtなどを含有していてもよい。

【0043】

本発明の固体高分子電解質膜は、数珠状シリカを含有しているため、電気抵抗が低減されており、機械的強度が高められている。そのため、従来公知の固体高分子電解質膜と同様、燃料電池、センサー、オゾン発生装置、水電解による水素又は酸素発生装置、プロトンの移動を伴う電気化学装置のセパレータ、除湿膜、加湿膜などに好適に使用できる。

40

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0045】

実験例1～4

50

イオン交換樹脂溶液〔溶媒：１－プロパノールと水の混合溶媒、樹脂：パーフルオロスルホン酸（Dupont社製「Nafion」）、濃度１５質量％〕に、シリカ（固形分）／イオン交換樹脂（固形分）＝１０質量％となるように下記表１に示すコロイダルシリカを添加し、十分に攪拌・分散させた。

【００４６】

膜厚２０μm、空孔率８０体積％、平均孔径０．５μmの延伸多孔質PTFE樹脂シート（ジャパンゴアテックス株式会社製；商品名「Gore-Tex」）に、上記シリカ分散イオン交換樹脂溶液を含浸させ、温度１００℃のオーブンに入れて溶媒を蒸発させた。得られた膜の両面に再度、コロイダルシリカを添加する前の上記したイオン交換樹脂溶液をコーティングし、温度１００℃のオーブンに入れて溶媒を蒸発させることにより、固体

10

【００４７】

【表１】

表１

実験例	シリカ名	１次粒径 (BET法)	動的光散乱法 による粒径
１	シリカ添加なし	—	—
２	小粒径球状シリカ※ ^１	１０～２０nm	—
３	大粒径球状シリカ※ ^２	７０～１００nm	—
４	数珠状シリカ※ ^３	１８～２５nm	８０～１５０nm

20

※１：日産化学工業(株)社製、商品名「スノーテックス IPA-ST」

30

※２：日産化学工業(株)社製、商品名「スノーテックス ST-ZL」

※３：日産化学工業(株)社製、商品名「スノーテックス-PS-MO」

【００４８】

用いたコロイダルシリカと得られた固体高分子電解質膜の電子顕微鏡写真を図３～６に示す。図３は小粒径コロイダルシリカを示し、図４は該小粒径コロイダルシリカを用いて製造した固体高分子電解質膜を示す。図５は数珠状コロイダルシリカを示し、図６は該数珠状コロイダルシリカを用いて製造した固体高分子電解質膜を示す。数珠状コロイダルシリカは、通常のコロイダルシリカと明確に構造が相違しており、具体的には図６から明らかなように、複数のシリカ粒子Ａが連結部Ｂを介して連なっている点に特徴がある。通常のコロイダルシリカには、図４から明らかなように、前記連結部Ｂが存在しない。

40

【００４９】

得られた固体高分子電解質膜の特性を以下のようにして評価した。

【００５０】

〔耐薄膜化特性〕

固体高分子電解質膜を７枚重ねて厚さ約２００μmとした後、この積層固体高分子電解質膜をセイコーインスツルメンツ（株）製の熱機械分析（TMA）装置にセットした。積層固体高分子電解質膜に圧縮プローブを当て、定荷重（１０N／cm²）を与えながら、ドライ雰囲気中、室温から８０℃まで速度５０／分で昇温し、２時間保持した。保持後の

50

寸法変化率を下記式に基づいて算出した。

【0051】

寸法変化率(%) = (試験前の膜厚 - 試験後の膜厚) / 試験前の膜厚 × 100

[セル電気抵抗]

固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極 [ジャパングアテックス (株) 製「PRIMEA 5510」] を接合して膜・電極接合体 (MEA) を作製した。このMEAを用いて常法に従い燃料電池用セルを組み立て、このセルの一方の面に加湿した水素 (露点 60℃) を供給し、他方の面に加湿した空気 (露点 60℃) を供給し、ガス利用率 (水素: 80%、酸素: 40%)、セル温度 85℃の条件で運転した。負荷装置の抵抗量を変えることによって電流を変化させ、そのときのセル電気抵抗をカレントインタラプト法によって測定した。

10

【0052】

[水素ガス透過に対する耐久性 (加速試験)]

前記と同様にして燃料電池用セルを組み立て、このセルの一方の面に加湿した水素 (露点 83℃) を供給し、他方の面に空気 (露点 83℃) を供給し、ガス利用率 (水素: 83%、酸素: 50%)、セル温度 90℃、運転電流密度 0.8 A/cm²、両極の供給ガスの加圧 0.1 MPa の条件で運転が不可能となるまで運転を継続し、カソードにクロスオーバーした H₂ の反応による電流密度の変化を測定した。この電流密度の増加は、水素ガスの陰極側への透過量が多くなることを示す。

【0053】

結果を表 2 及び図 1 ~ 2 に示す。

20

【0054】

【表 2】

表2

実験例	シリカ名	耐薄膜化特性			セル電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		水素ガス透過 に対する耐久性		
		寸法変化率 (%)	相対値 (%)	評価	測定結果	評価	カソードに クロソオバーした H_2 の反応による 電流密度が $10\text{mA}/\text{cm}^2$ を 超える運転時間	運転可能時間	評価
1	シリカ添加なし	8.6	100	×	0.17~0.20	○	約600hr	約700hr	×
2	小粒径球状シリカ	8.7	101	×	0.22~0.24	○	約600hr	約700hr	×
3	大粒径球状シリカ	5.7	66	○	0.25~0.33	×	—	—	—
4	数珠状シリカ	5.8	67	○	0.20~0.23	○	約800hr	約1100hr	○

【0055】

電気抵抗について：

表1～2及び図1から明らかなように、一次粒径の大きな大粒径球状シリカを用いると、電気抵抗が高くなってしまいます。これに対して一次粒径が小さい小粒径シリカや数珠状シリカを用いると、電気抵抗を低く抑えることができる。なお数珠状シリカは、動的光散乱法によれば粒径は大粒径シリカと等しくなるが、電気抵抗が小粒径シリカと同等に低く抑えられている。このことから、電気抵抗は数珠状シリカの1次粒径によって決定され、そ

10

20

30

40

50

の程度は同等の一次粒径を示す小粒径シリカと同等であることが判る。

【0056】

機械的強度（耐薄膜化特性、水素ガス透過に対する耐久性）について：

表1～2及び図2から明らかなように、1次粒径の小さな小粒径球状シリカを用いると、機械的強度（耐薄膜化特性及び水素ガス透過に対する耐久性）が低くなる。これに対して1次粒径が大きい大粒径シリカや、数珠状シリカを用いると、機械的強度が高くなる。なお数珠状シリカは、一次粒径で比べれば粒径は小粒径シリカと等しくなるが、機械的強度は大粒径シリカと同等に優れている。このことから機械的強度は、数珠状シリカの動的光散乱法による粒径によって決定され、その程度は該動的光散乱法による粒径と等しい一次粒径を示す大粒径シリカと同等であることが判る。

10

【0057】

以上より明らかなように、数珠状シリカを用いると、小粒径球状シリカと大粒径球状シリカの欠点は現れず、それらの長所のみを引き出すことができ、電気抵抗と機械的強度（耐薄膜化特性、水素ガス透過に対する耐久性）の両方を改善できる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】図1は実験例の固体高分子電解質膜を用いたときの電流密度とセル電気抵抗との関係を示すグラフである。

【図2】図2は実験例の固体高分子電解質膜を用いたときの運転時間とカソードにクロソオーバーした H_2 の反応による電流密度との関係を示すグラフである。

20

【図3】図3は小粒径コロイダルシリカの電子顕微鏡写真である。

【図4】図4は小粒径シリカを含む固体高分子電解質膜の表面部の電子顕微鏡写真である。

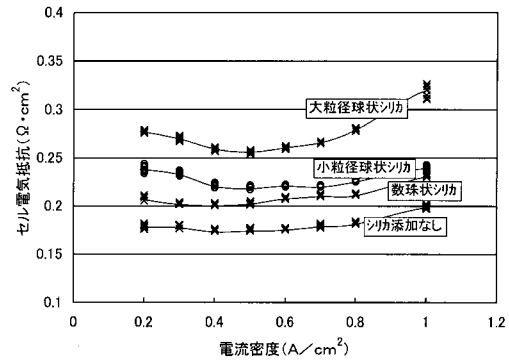
。

【図5】図5は数珠状コロイダルシリカの電子顕微鏡写真である。

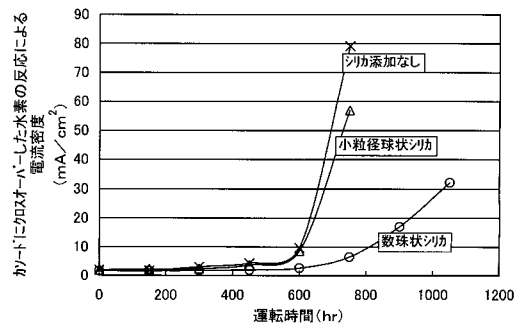
【図6】図6は数珠状シリカを含む固体高分子電解質膜の表面部の電子顕微鏡写真である。

。

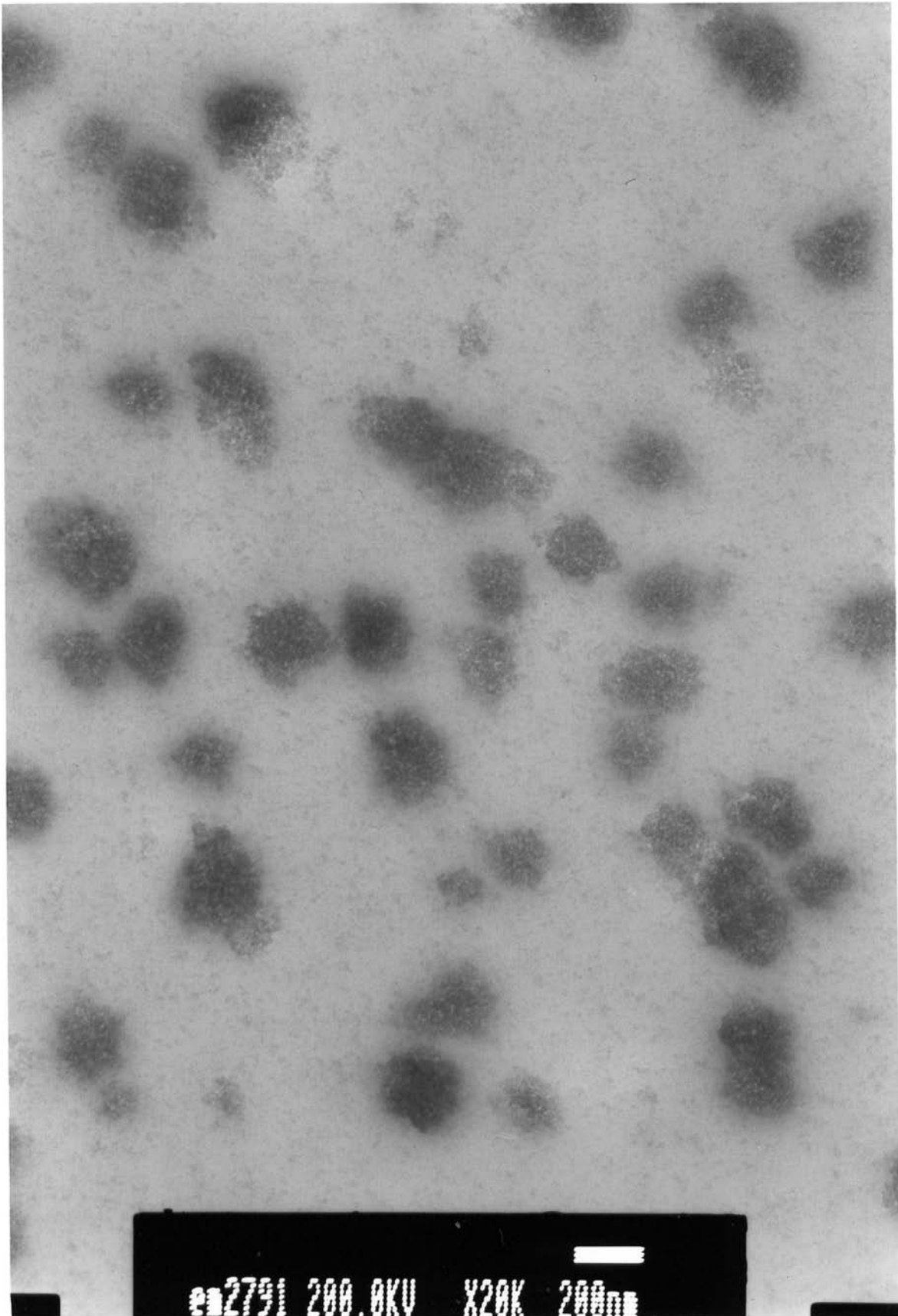
【図 1】



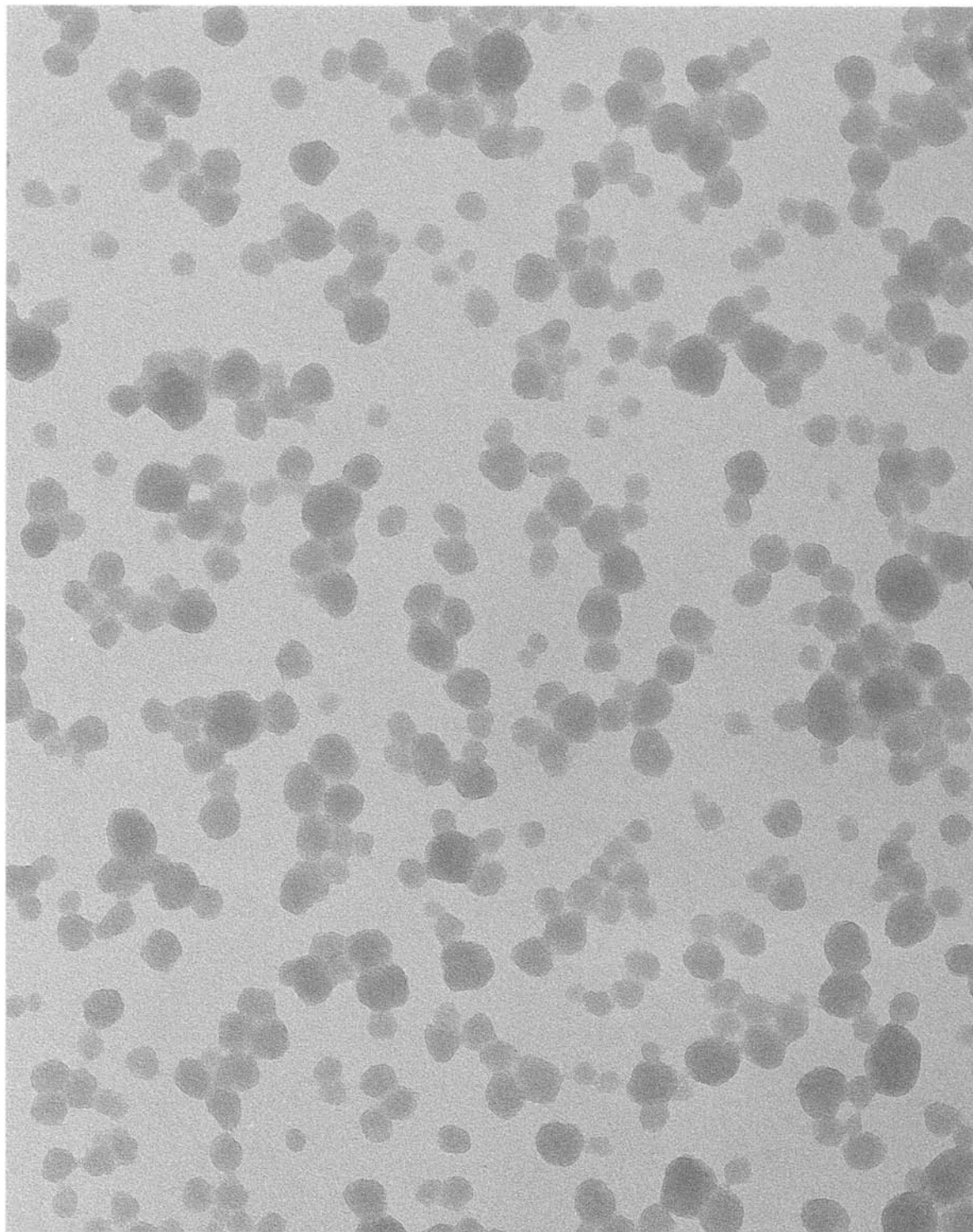
【図 2】



【図 3】

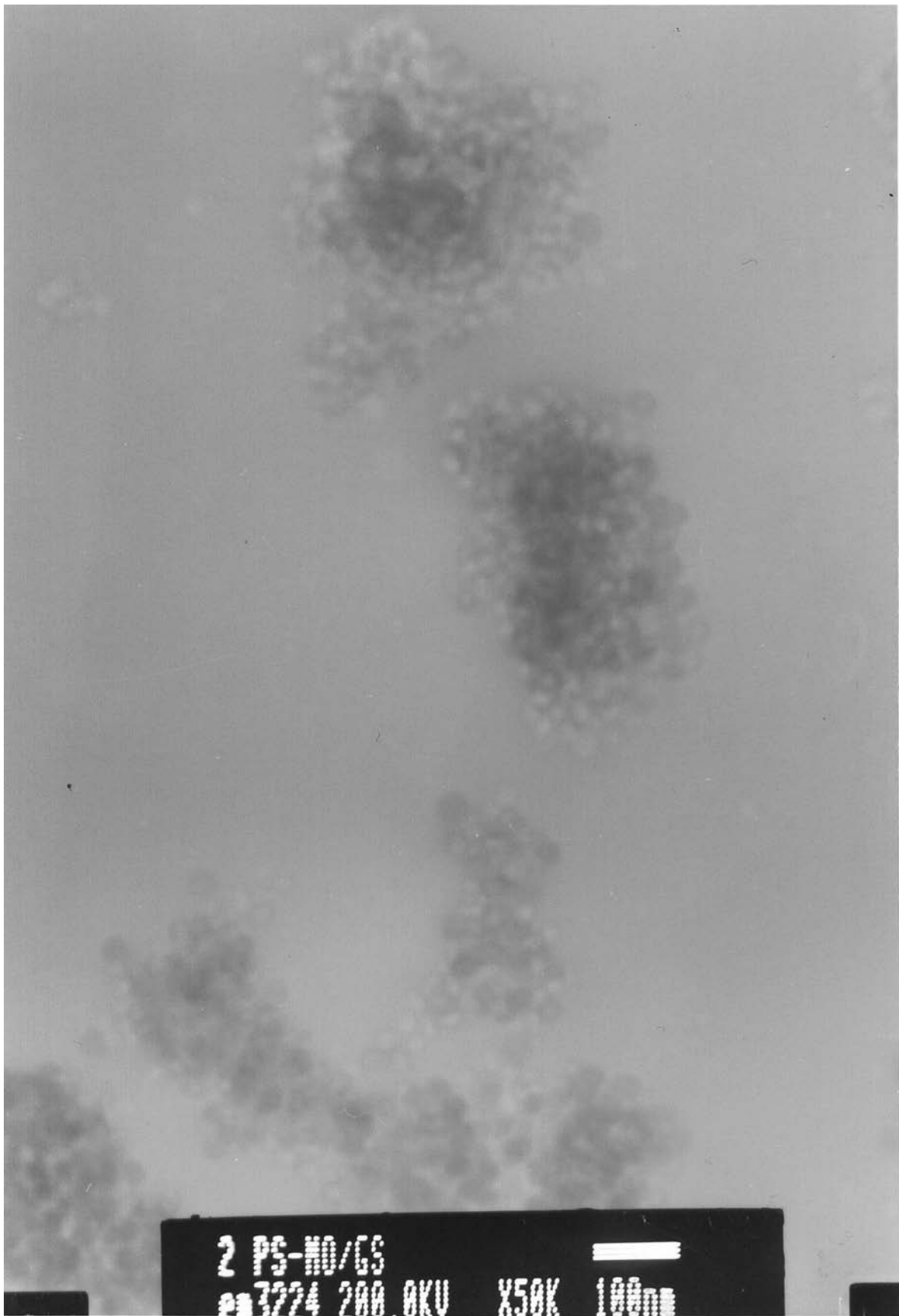


【図 4】

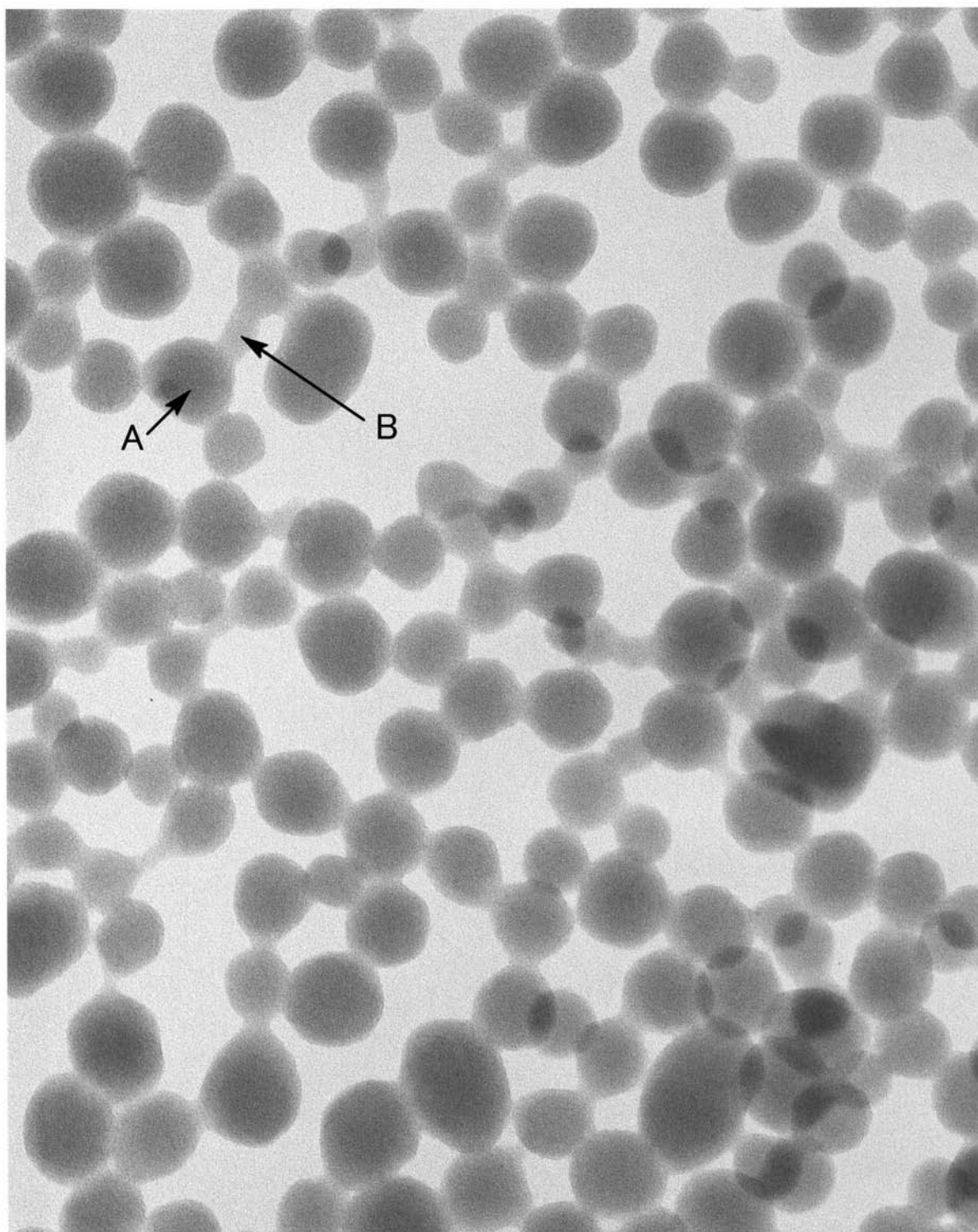


— 40nm

【図 5】



【図 6】



— 40nm

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-317115 (JP, A)
特開平07-118008 (JP, A)
特表2000-510510 (JP, A)
特表2006-519287 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	8/02, 8/10
C08K	3/36
C08L	101/12
H01B	1/06