

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6277982号
(P6277982)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.

F 1

H O 1 M 8/1086 (2016. 01)

H O 1 M 8/1086

H O 1 M 8/1023 (2016. 01)

H O 1 M 8/1023

H O 1 M 8/1039 (2016. 01)

H O 1 M 8/1039

H O 1 M 8/10 (2016. 01)

H O 1 M 8/10 1 O 1

H O 1 G 11/56 (2013. 01)

H O 1 G 11/56

請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-55854 (P2015-55854)
 (22) 出願日 平成27年3月19日 (2015. 3. 19)
 (65) 公開番号 特開2016-177929 (P2016-177929A)
 (43) 公開日 平成28年10月6日 (2016. 10. 6)
 審査請求日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110000028
 特許業務法人明成国際特許事務所
 (72) 発明者 井上 恭司郎
 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 前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜の製造方法であって、

電解質膜前駆体の加水分解処理に用いる処理液を、前記電解質膜の樹脂と同質のアイオノマーが溶解した処理液に調製する工程と、

前記電解質膜前駆体を、前記調製された前記処理液に含浸させる工程とを備え、

前記処理液は、前記電解質膜がイオン伝導性を発揮するために有するイオン交換基の1当量に対応するアイオノマーの乾燥樹脂重量で定義される当量重量が1500以上で1900以下のアイオノマーを、少なくとも0.001wt%、溶解して含有する

電解質膜の製造方法。

【請求項 2】

前記アイオノマーが含有された処理液は、前記アイオノマーが0.01~0.5wt%の範囲で溶解して含有された処理液に調製されている、請求項1に記載の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、電解質膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電解質膜には、イオン伝導性が求められることから、電解質膜前駆体を加水分解してイオン伝導性を付与する製造方法が知られている（例えば、特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開平２０１４－２６９０１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

ところで、イオン伝導性付与のための加水分解処理では、電解質前駆体を搬送しつつ各種処理液中に浸漬させていることから、電解質前駆体の搬送に伴って薬液の攪拌が起き、液表面から空気を巻き込んで気泡を生じ得る。また、加水分解処理の過程で処理液を所定温度に加熱することとなされ、処理液に溶解していた気体（多くは空気）が加熱に伴って気泡化することも起き得る。こうして生じた気泡が電解質前駆体に付着したままであると、気泡付着箇所での加水分解処理が進まずにイオン伝導性が付与できないことも有り得るので、気泡の生成を抑制することが望ましい。気泡の生成は、電解質前駆体の搬送状況を工夫したり、消泡剤と称される既存薬液を添加することで抑制できることが知られている。本願は、こうしたことを踏まえ、加水分解処理の過程での気泡生成に伴うイオン伝導性の付与阻害を抑制可能な電解質膜の製造手法を提案することを、その課題とする。

【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。

【０００６】

（１）本発明の一形態によれば、電解質膜の製造方法が提供される。この電解質膜の製造方法は、電解質膜前駆体の加水分解処理に用いる処理液を、前記電解質膜の樹脂と同質のアイオノマーが溶解した処理液に調製する工程と、前記電解質膜前駆体を、前記調製された前記処理液に含浸させる工程とを備える。そして、前記処理液は、前記電解質膜がイオン伝導性を発揮するために有するイオン交換基の１当量に対応するアイオノマーの乾燥樹脂重量で定義される当量重量が１５００以上で１９００以下のアイオノマーを、少なくとも

【０００７】

この形態の電解質膜の製造方法は、アイオノマーが溶解した処理液を用いて電解質膜前駆体を加水分解処理に処して、イオン伝導性が付与された電解質膜を得る。アイオノマーは、介在するイオンによる凝集の状況に応じて親水部と疎水部を混在させ、電解質膜のイオン交換基の１当量に対する当量重量が大きいほど、親水部の占有域が小さくなり、疎水部の占有域が大きくなる。これより、当量重量で親水部と疎水部の比を規定することを可能とする。

【０００８】

ところで、高級アルコールや、脂肪酸系、シリコン系の一般的な消泡剤は、占有域の小さな親水部と占有域の大きな疎水部を併せ持ち、次のようにして消泡機能を発揮する。消泡剤は、界面活性剤を含有し、この界面活性剤が泡を捉え、親水部と疎水部が界面活性剤中に入り込んで、界面活性剤表面の泡の不安定化をもたらして気泡を破り、消泡している。そうすると、既述したように当量重量で親水部と疎水部の比を規定したアイオノマーにあっても、１５００以上の当量重量であれば、消泡剤と同じように占有域の小さな親水部と占有域の大きな疎水部を併せ持つようにできると共に、処理液に対する溶解性も担保できるので、消泡剤とほぼ同様の消泡機能を発揮し得る。よって、上記形態の電解質膜の製造方法によれば、当量重量が１５００以上のアイオノマーを溶解して含有する処理液に電解質膜前駆体を含浸させてイオン伝導性を付与する際に、アイオノマーの上記した消泡機能により、電解質前駆体に気泡が付着しにくくできるので、気泡生成に伴うイオン伝導

性の付与阻害を抑制できる。また、アイオノマーは、一般に、当量重量が大きくなって親水部の占有域が小さくなるほど難溶性となり、当量重量が小さくなって親水部の占有域が大きくなるほど易溶性となる。こうしたことから、アイオノマーを溶解して含有するに当たり、アイオノマーの当量重量が1900以下とすることで、アイオノマーの溶解を担保して、消泡機能の実効性を確保できる。

【0009】

この形態の電解質膜の製造方法は、処理液に当量重量が1500以上で1900以下のアイオノマーを、少なくとも0.001wt%、溶解して含有するので、消泡機能を発揮し得る最小限のアイオノマーを含有して、電解質前駆体への気泡付着を抑制、もしくは回避する。この場合、アイオノマーの含有量は少なくとも0.001wt%であれば、アイ

10

【0010】

上記した一般的な消泡剤を加えた処理液での加水分解処理では、消泡剤が電解質前駆体に付着したままとなることが起き得る。消泡剤は、電解質膜の樹脂とは異質な薬剤配合であることから、電解質前駆体に含まれる触媒の被毒や電解質膜の樹脂の性状変化を起こし、電解質膜の発電性能の低下を招くことが危惧される。これに対し、上記形態の電解質膜の製造方法によれば、処理液に含有するアイオノマーを電解質膜の樹脂と同質とすることで、アイオノマーが電解質前駆体に付着したままであっても、電解質前駆体から得られた

20

【0011】

(2)上記形態の電解質膜の製造方法において、前記アイオノマーが含有された処理液は、前記アイオノマーが0.01~0.5wt%の範囲で溶解して含有された処理液に調製されているようにしてもよい。こうすれば、消泡機能を発揮し得るアイオノマーを過不足なく含有して溶解させることで、含有量の観点からアイオノマーの溶解と消泡機能の発現とを担保して、気泡生成に伴うイオン伝導性の付与阻害の確実な抑制を通して、電解質膜の発電性能の低下を招かないようにできる。

【0012】

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、電解質膜の製造装置や電解質膜を有する燃料電池の製造方法、加水分解処理方法、加水分解処理装置、加水分解処理に用いる処理液の調製方法などの形態で実現することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施形態としての電解質膜の製造方法を採用して作製した燃料電池を構成する単セル10の概略構成図である。

【図2】単セル10の製造工程を説明する工程図である。

【図3】電解質膜13の製造工程を示す工程図である。

【図4】本実施形態における加水分解処理の概要を説明する説明図である。

【図5】実施形態品1~3および比較例品1~3の電解質前駆体の加水分解処理過程における付着気泡数の計測結果を示す説明図である。

40

【図6】セル電圧の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について、図面に基づき説明する。図1は実施形態としての電解質膜の製造方法を採用して作製した燃料電池を構成する単セル10の概略構成図である。実施形態の燃料電池は、固体高分子型燃料電池であり、単セル10を複数積層したスタック構造を有している。図示するように、単セル10は、電解質膜の膜面に電極を接合した膜電極接合体(以下、MEAとも呼ぶ)12と、膜電極接合体12(MEA12)を両側から挟持してサンドイッチ構造を形成する一対のガス拡散層16、17と、このサン

50

ドイッチ構造をさらに両側から挟持する一対のセパレータ 20, 21 とから構成されている。

【0015】

MEA 12 は、電解質膜 13 と、電解質膜 13 の両面に形成されたアノード（燃料極）14 およびカソード（酸素極）15 を備える。電解質膜 13 は、フッ素系樹脂（例えば、パーフルオロスロホン酸樹脂）により形成されたイオン伝導性（プロトン伝導性）のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。電解質膜 13 については、後で詳しく説明する。アノード 14 およびカソード 15 は、電気化学反応を促進する触媒（例えば白金（Pt））が担持されたガス拡散性を有する触媒電極である。

【0016】

ガス拡散層 16, 17 は、ガス透過性および導電性を有する部材によって構成されている。本実施形態では、ガス拡散層 16, 17 は、カーボクロスやカーボンペーパーなどのカーボン多孔質部材によって形成されている。ガス拡散層 16, 17 を設けることによって、電極に対するガス供給効率を向上させると共に、セパレータ 20, 21 と電極との間の集電性を高めることができ、さらに電解質膜 13 を保護することができる。なお、ガス拡散層 16, 17 は、カーボン多孔質部材に換えて、チタンやステンレスなどの金属多孔質材など、他の導電性多孔質部材により形成する構成としてもよい。

【0017】

セパレータ 20, 21 は、ガス不透過の導電性部材であり、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンや、金属製部材などにより形成される。セパレータ 20, 21 は、その表面に所定の形状のリブ部を形成しており、隣接するガス拡散層 16, 17 との間に、燃料ガス及び酸化ガスの単セル内流路 20P、21P を形成する。単セル 10 を積層して燃料電池を構成し発電を行う際には、単セル内流路 20P に燃料ガス（水素ガス）が、単セル内流路 21P には酸化ガス（酸素を含む空気）がそれぞれ供給される。そして、ガス拡散層 16, 17 およびアノード 14、カソード 15 を介して、電解質膜 13 において燃料ガスと酸化ガスとが電気化学反応を起こし発電する。

【0018】

次に、燃料電池の製造方法について説明する。図 2 は単セル 10 の製造工程を説明する工程図である。図示するように、単セル 10 の製造工程として、最初に、電解質膜 13 を製造する（ステップ S110）。電解質膜 13 の製造方法については後で詳しく説明する。電解質膜 13 の製造後、電解質膜 13 の一方の面にアノード 14 を、他方の面にカソード 15 をそれぞれ形成して MEA 12 を生成する（ステップ S130）。具体的には、白金と炭素粉末とアイオノマーとを含む触媒インクを電解質膜 13 の両面に塗布し温風乾燥させることによって形成する。その後、生成した MEA 12 の両面に、ガス拡散層 16, 17 としてのカーボン多孔質部材を積層し（ステップ S140）、その外側をセパレータ 20, 21 で挟持することによって単セル 10 を製造する（ステップ S150）。

【0019】

本実施形態では、次のようにして電解質膜を製造した。図 3 は電解質膜 13 の製造工程を示す工程図である。本実施形態においては、多孔質膜を補強部材として用いた電解質膜 13 を製造する。電解質膜 13 の製造工程として、最初に、補強部材としての多孔質膜を生成する（ステップ S112）。具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）のファインパウダーからなるペーストを、押し出し成形によって円柱状に成形する。そして、ロール圧延によって、円柱状のペーストをテープ状の PTFE テープに成形する。さらに、PTFE テープを多軸延伸機を用いて、所定の温度に加熱しながら面積比 900 倍に延伸加工し、厚みが約 20 μm の多孔質膜を生成する。

【0020】

多孔質膜生成後、電解質前駆体からなる薄膜（以下、F 型電解質薄膜とも呼ぶ）を生成する（ステップ S114）。具体的には、電解質樹脂（パーフルオロスロホン酸樹脂）の前駆体高分子である F 型電解質樹脂（末端基が $-\text{SO}_2\text{F}$ ：デュポン社製高分子の Nafion（登録商標））を押し出し成形機の T 型コートハンガーダイによって厚み約 12 μm の薄膜

10

20

30

40

50

に成形する。

【0021】

F型電解質薄膜の生成後、多孔質膜の両面にF型電解質薄膜を貼り合わせ（ステップS116）、温度230℃で、ロールプレスによって多孔質膜にF型電解質樹脂を含浸させる含浸処理を行い、厚さ30μmの電解質膜前駆体を生成する（ステップS117）。そして、生成した電解質膜前駆体に対して加水分解処理を行うべく、加水分解処理に用いる処理液の調製（ステップS118）と、この調製済み処理液を用いた加水分解処理によってイオン伝導性を付与し、電解質膜13を生成する（ステップS120）。

【0022】

次に、処理液の調製（ステップS118）と、加水分解処理（ステップS120）の詳細について説明する。ステップS118の処理液の調製は、後述の加水分解処理装置30における各種処理液に配合するアイオノマー配合液を次のようにして調合するのであり、既述したステップS112～S117の処理と並行して、或いは、これら処理とは別個に実行可能である。また、以下に説明するように調製された後述のアイオノマー配合液を、入手するようにしてもよい。

【0023】

アイオノマー配合液の調合に当たっては、まず、イオン交換水と下記構造式のモノマーと、乳化剤パーフルオロオクタン酸アンモニウムと、pH調剤のリン酸水素二ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）とを高圧容器内に入れ、窒素ガスで十分置換し、攪拌しながら600℃に加熱する（調合ステップ1）。このモノマーは、電解質膜13の樹脂（パーフルオロスロホン酸樹脂）と同質のアイオノマーに後述の調合ステップ2にて変遷する。

【0024】

モノマー構造式： $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF})\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$

【0025】

次いで、触媒としての過硫酸アンモニウムを高圧容器内に投入し、容器内にテトラフルオロエチレンガスを導入して共重合反応を進行させ、モノマーのアイオノマー化を図る。ガスの供給圧は、生成アイオノマーの当量重量（以下、EW（equivalent weight））が1500～1900の範囲の規定のEW値、例えば1700となるように調製して加水分解処理を行い、アイオノマー配合液を得る（調合ステップ2）。この調合ステップ2におけるEWは、本実施形態では、電解質膜13の電解質樹脂（パーフルオロスロホン酸樹脂）がイオン伝導性を発揮するために有するイオン交換基の1当量に対応するアイオノマー（パーフルオロスロホン酸樹脂）の乾燥樹脂重量で定義される。また、調合ステップ2で得られたアイオノマー配合液は、アイオノマーを0.5wt%の重量比で溶解して含有している。こうして得られたアイオノマー配合液は、以下の加水分解処理装置30における各種処理液に秤量して添加され、その後、加水分解処理装置30での電解質前駆体の加水分解処理がなされる。

【0026】

図4は本実施形態における加水分解処理の概要を説明する説明図である。本実施形態における加水分解処理（図3：ステップS120）は、電解質膜製造装置としての加水分解処理装置30によって行う。加水分解処理装置30は、繰出部32と、アルカリ処理部40と、水洗部50と、酸処理部52と、水洗部54と、巻取部34と、搬送ローラーR1～R9とを備える。

【0027】

繰出部32には、電解質膜前駆体からなる薄膜ロールRLがセットされている。薄膜ロールRLは、図3のステップS112～ステップS118によって生成した電解質膜前駆体からなる帯状の薄膜FLに、搬送補助用バックシート（図示省略）を貼り付け、ロール状に巻き取ったものである。繰出部32は、搬送補助用バックシートが貼り合わされた薄膜FLを、各処理部（アルカリ処理部40、水洗部50、酸処理部52、水洗部54）に向けて繰り出す。搬送ローラーR1～R9は、繰出部32から繰り出された薄膜FLを、

10

20

30

40

50

各処理部に搬送するための搬送路を構成し、最終的に、薄膜F Lを巻取部3 4へと搬送する。

【0028】

アルカリ処理部4 0は、温度と濃度とを調製（濃度4 0 % / 温度8 0 ）した処理液たるアルカリ水溶液（本実施形態においては水酸化ナトリウム水溶液）を液槽に貯留し、温度、並びに濃度を維持する。また、アルカリ処理部4 0は、上記のアルカリ水溶液に調合ステップ2で調合済みのアイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）がアルカリ水溶液に秤量して添加され、アルカリ水溶液液槽におけるアイオノマーの濃度が0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 w t %の範囲で溶解して含有されるよう、常時、調製されている。このアイオノマー濃度は、電解質膜1 3における樹脂の性状により予め規定されており、アルカリ処理部4 0では、この規定されたアイオノマー濃度となるよう、アイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加される。このようにして水酸化ナトリウム水溶液を貯留したアルカリ処理部4 0は、繰出部3 2から繰り出された薄膜F L（電解質前駆体）を、アイオノマー配合液が添加済みで温度と濃度とが調製されたアルカリ水溶液に浸漬することによってアルカリ処理を行う。アルカリ処理部4 0におけるアルカリ処理によって、薄膜F LのF型電解質樹脂に以下の反応が起こり、末端基が $-SO_2F$ から $-SO_3Na$ に変化する。

【0029】



【0030】

水洗部5 0は、処理液としての純水を所定温度（3 0 ）で液槽に貯留し、純水には調合ステップ2で調合済みのアイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加され、純水液槽におけるアイオノマーの濃度が0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 w t %の範囲で溶解して含有されるよう、常時、調製されている。このアイオノマー濃度は、予め規定されており、水洗部5 0では、この規定されたアイオノマー濃度となるよう、アイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加される。水洗部5 0は、アルカリ処理部4 0を通過した薄膜F Lを、アイオノマー配合液合添加済みの純水に浸漬することによって、アルカリ処理後の薄膜F Lからアルカリ水溶液を洗い流す。

【0031】

酸処理部5 2は、処理液としての硝酸溶液を所定温度（8 0 ）で液槽に貯留し、硝酸溶液には調合ステップ2で調合済みのアイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加され、硝酸溶液液槽におけるアイオノマーの濃度が0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 w t %の範囲で溶解して含有されるよう、常時、調製されている。このアイオノマー濃度は、予め規定されており、酸処理部5 2では、この規定されたアイオノマー濃度となるよう、アイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加される。酸処理部5 2は、このようにしてアイオノマー配合液合添加済みの硝酸溶液に薄膜F Lを浸漬して、アルカリ処理後の薄膜F Lに対して酸処理を行う。具体的には、酸処理部5 2に収容されている硝酸溶液に所定時間、薄膜F Lを浸漬する。酸処理部5 2における酸処理によって、薄膜F Lに以下の反応が起こり、末端基が、 $-SO_3Na$ から $-SO_3H$ に変化する。

【0032】



【0033】

水洗部5 4は、処理液としての純水を所定温度（3 0 ）で液槽に貯留し、純水には調合ステップ2で調合済みのアイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量して添加され、純水液槽におけるアイオノマーの濃度が0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 w t %の範囲で溶解して含有されるよう、常時、調製されている。このアイオノマー濃度は、予め規定されており、水洗部5 4では、この規定されたアイオノマー濃度となるよう、アイオノマー配合液（濃度：0 . 5 w t %）が秤量されて添加される。水洗部5 4は、このようにしてアイオノマー配合液合添加済みの純水に酸処理後の薄膜F Lを浸漬して、当該薄膜から硝酸を洗い流す。

【0034】

巻取部 34 は、水洗部 54 を通過し乾燥させた薄膜 FL を巻き取る。加水分解処理装置 30 の各処理部が行う処理によって、薄膜 FL は、プロトン伝導性を備えない F 型電解質樹脂から、プロトン伝導性が付与された H 型電解質樹脂（高分子鎖末端が $-SO_3H$ ）からなる電解質膜に変化する。加水分解処理装置 30 は、アルカリ処理部 40 でのアルカリ処理、水洗部 50 での水洗、酸処理部 52 での酸処理および水洗部 54 での水洗を経て、薄膜 FL（ステップ S117 で得た電解質前駆体）を加水分解処理に処する。なお、巻取部 34 に巻き取った薄膜 FL は、その後、所定形状に裁断され、図 2 に示したステップ S130～ステップ S150 を経て単セルに組み込まれる。

【0035】

次に、加水分解処理装置 30 におけるアルカリ処理部 40、水洗部 50、酸処理部 52 および水洗部 54 の液槽の各処理液に既述したようにアイオノマーを溶解させた加水分解処理の効果を評価するため、電解質膜 13 を以下の実施形態品 1～3 および比較例品 1～3 として加水分解処理装置 30 にて製造した。

【0036】

実施形態品 1 の作製に当たり、既述した調合ステップ 2 において、EW が 1700 としたアイオノマー配合液を調合し、このアイオノマー配合液を、アルカリ処理部 40 のアルカリ水溶液、水洗部 50 および水洗部 54 の純水、酸処理部 52 の硝酸溶液に、アイオノマー（EW = 1700）が 0.02 wt % の重量比で溶解するように配合した。そして、上記の各処理部の処理液がアイオノマー溶解後（EW = 1700 / 溶解比 = 0.02 wt %）の処理液とされた加水分解処理装置 30 にて、ステップ S117 の電解質膜前駆体（厚さ 30 μm の薄膜 FL：図 4 参照）を加水分解処理に処し、実施形態品 1 を得た。なお、EW の調製は、調合ステップ 1 における窒素ガスの置換ガス圧調製でなされる。

【0037】

実施形態品 2 を得るに当たっては、EW が 1500 としたアイオノマー配合液を調合し、このアイオノマー配合液を、アルカリ処理部 40 のアルカリ水溶液、水洗部 50 および水洗部 54 の純水、酸処理部 52 の硝酸溶液に、アイオノマー（EW = 1500）が 0.01 wt % の重量比で溶解するように配合した。そして、上記の各処理部の処理液がアイオノマー溶解後（EW = 1500 / 溶解比 = 0.01 wt %）の処理液とされた加水分解処理装置 30 にて、ステップ S117 の電解質膜前駆体（厚さ 30 μm の薄膜 FL：図 4 参照）を加水分解処理に処し、実施形態品 2 を得た。なお、EW の調製は、調合ステップ 1 における窒素ガスの置換ガス圧調製でなされる。

【0038】

実施形態品 3 を得るに当たっては、EW が 1900 としたアイオノマー配合液を調合し、このアイオノマー配合液を、アルカリ処理部 40 のアルカリ水溶液、水洗部 50 および水洗部 54 の純水、酸処理部 52 の硝酸溶液に、アイオノマー（EW = 1900）が 0.5 wt % の重量比で溶解するように配合した。そして、上記の各処理部の処理液がアイオノマー溶解後（EW = 1900 / 溶解比 = 0.5 wt %）の処理液とされた加水分解処理装置 30 にて、ステップ S117 の電解質膜前駆体（厚さ 30 μm の薄膜 FL：図 4 参照）を加水分解処理に処し、実施形態品 3 を得た。なお、EW の調製は、調合ステップ 1 における窒素ガスの置換ガス圧調製でなされる。

【0039】

比較例品 1 を得るに当たっては、アルカリ処理部 40 のアルカリ水溶液、水洗部 50 および水洗部 54 の純水、酸処理部 52 の硝酸溶液を、アイオノマーを配合しない既存の処理液として、ステップ S117 の電解質膜前駆体（厚さ 30 μm の薄膜 FL：図 4 参照）を加水分解処理に処し、比較例品 1 を得た。

【0040】

比較例品 2 を得るに当たっては、市販の消泡剤（高級アルコール系消泡剤）を、アルカリ処理部 40 のアルカリ水溶液、水洗部 50 および水洗部 54 の純水、酸処理部 52 の硝酸溶液に、0.02 wt % の重量比で配合した。そして、上記の各処理部の処理液が消泡剤配合後の処理液とされた加水分解処理装置 30 にて、ステップ S117 の電解質膜前駆

体（厚さ30 μmの薄膜FL：図4参照）を加水分岐処理に処し、比較例品2を得た。

【0041】

比較例品3を得るに当たっては、調合ステップ1で用いるモノマーを以下の構造式のモノマーとし、調合ステップ2における窒素ガスの置換ガス圧調製を経て、EWが800としたアイオノマー配合液を調合した。そして、このアイオノマー配合液を、アルカリ処理部40のアルカリ水溶液、水洗部50および水洗部54の純水、酸処理部52の硝酸溶液に、アイオノマー（EW=800）が0.01wt%の重量比で溶解するように配合した。そして、上記の各処理部の処理液がアイオノマー溶解後（EW=800/溶解比=0.01wt%）の処理液とされた加水分解処理装置30にて、ステップS117の電解質膜前駆体（厚さ30 μmの薄膜FL：図4参照）を加水分岐処理に処し、比較例品3を得た。

10

【0042】

モノマー構造式： $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$

【0043】

上記した実施形態品1～3および比較例品1～3の電解質前駆体を加水分解処理装置30にて100mの長さ亘って加水分解処理に処する過程において、アルカリ処理部40のアルカリ水溶液液槽、水洗部50および水洗部54の純水液槽、酸処理部52の硝酸溶液液槽の内部を目視観察し、各液槽での気泡発生の有無を調べて、発生した気泡をカウントした。気泡カウントは、電解質膜13の表面に付着して観察された気泡の数となる。図5は実施形態品1～3および比較例品1～3の電解質前駆体の加水分解処理過程における付着気泡数の計測結果を示す説明図である。

20

【0044】

図5から明らかなように、EWが1500～1900に調製されたアイオノマーが重量比で0.01～0.5wt%溶解したアルカリ処理用のアルカリ水溶液、洗浄用の純水および酸処理用の硝酸溶液を用いた本実施形態の加水分解処理では、市販の消泡剤を用いた場合と同等以上の消泡効果が得られた。比較例品2で用いた高級アルコール系の消泡は、占有域の小さな親水部と占有域の大きな疎水部を併せ持ち、界面活性剤が捉えた泡の安定化を、親水部と疎水部が界面活性剤中に入り込んで損ない、消泡している。そうすると、1500～1900のEWとされたアイオノマーは、既存の消泡剤（高級アルコール系消泡剤）と同様な占有域の小さな親水部と占有域の大きな疎水部を上記範囲のEWにより併せ持った上で、処理液に容易に溶解（0.01～0.5wt%）することから、消泡剤とほぼ同様の消泡機能を発揮し得る事が実証された。また、EWが800というアイオノマーでは、消泡機能が見られなかった。これらの事象から、本実施形態の電解質膜の製造方法によれば、EWが1500～1900の範囲のアイオノマーを溶解して含有する加水分解処理用の処理液（アルカリ処理用のアルカリ水溶液、洗浄用に純水および酸処理用の硝酸溶液）に電解質膜前駆体（薄膜FL：図4参照）を含浸させてイオン伝導性を付与する際に、アイオノマーの上記した消泡機能により、電解質前駆体に気泡が付着しにくくできるので、気泡生成に伴うイオン伝導性の付与阻害を抑制できる。

30

【0045】

次に、上記した実施形態品1～3および比較例品1～3によって得られた電解質膜の性能評価を行うため、各電解質膜を用いてMEA12を作製し、燃料電池としての性能評価を行った。この性能評価は、実施形態品1～3および比較例品1～3によって得られた電解質膜13を含むMEA12を用いて単セル10とし、この単セル10において、単セル内流路20Pと単セル内流路21Pに、燃料ガス（水素）と酸化ガス（空気）を供給し、所定の温度下および電流値におけるセル電圧を測定した。図6はセル電圧の測定結果を示すグラフである。このグラフは、横軸を電流密度とし、低電流密度から高電流密度まで推移させた場合のセル電圧推移を表している。

40

【0046】

図9に示された通り、消泡剤が配合された処理液を用いた加水分解処理を受けた比較例品2は、低電流密度から高電流密度までに亘って、他のものよりもセル電圧が低下した。また、高電流密度ほど、電圧低下が著しくなった。このことは、次のように推考できる。

50

比較例品 2 は、消泡剤が配合されている故に、図 5 に示すように、確実な消泡をもたらすことができるものの、消泡剤が電解質前駆体に付着して残存すると想定される。消泡剤は、電解質膜 13 の樹脂（本実施形態ではパーフルオロスロホン酸樹脂）とは異質な薬剤配合であることから、電解質前駆体に含まれる触媒の被毒や電解質膜の樹脂の性状変化を起こし、低電流密度から高電流密度までに亘ってセル電圧の低下を招いたと想定される。高電流密度ほど電圧低下が著しいのは、高電流密度域では活発に生成水が発生し、その生成水が消泡剤の親水部に捕捉され勝ちとなってフラッシングが顕著に起きていることが一因と想定される。

【0047】

上記した比較例品 2 以外の実施形態品 1 ~ 3 および比較例品 1、比較例品 3 では、中電流密度域まで、ほぼ同様のセル電圧推移となり、電流密度が高まるにつれて、実施形態品 1 ~ 3 では、比較例品 1 と比較例品 3 ほどの電圧低下は見られなかった。実施形態品 1 ~ 3 と比較例品 1 との相違点は、加水分解処理における処理液がアイオノマーを溶解している、溶解していないである。そうすると、実施形態品 1 ~ 3 は、上記の相違により、図 5 に示す消泡効果（気泡生成に伴うイオン伝導性の付与阻害抑制）と相まって、比較例品 1 に比して良好な発電性能を発揮できる事が判明した。実施形態品 1 ~ 3 と比較例品 3 との相違点は、加水分解処理における処理液に溶解したアイオノマーの EW 値である。そうすると、実施形態品 1 ~ 3 は、EW 値の相違により、図 5 に示す消泡効果（気泡生成に伴うイオン伝導性の付与阻害抑制）が同等でありながら、比較例品 3 に比して良好な発電性能を発揮できる事が判明した。また、実施形態品 1 ~ 3 は、高電流密度域でのセル電圧低下が小さいことから、長時間の発電運転に対する耐久性も確保できると推定される。

【0048】

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。

【0049】

上記の実施形態では、加水分解処理に含まれるアルカリ処理に用いる物質として水酸化ナトリウムを採用したが、それに限らず、他の物質を採用するとしてもよい。例えば、水酸化カリウムや、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどイオン化傾向が比較的高いアルカリ金属水酸化物を採用することができる。酸処理についても同様であり、硝酸に限られるわけではない。

【0050】

上記の実施形態では、EW が調製されたアイオノマーを加水分解処理装置 30 におけるアルカリ処理液、洗浄液、酸処理用処理液の各処理液に溶解させたが、薬液洗浄を行うための水洗部 50 の洗浄水については、後工程の酸処理部 52 でのアイオノマーによる気泡消失を図ることができることから、アイオノマーの溶解を省略してもよい。

【0051】

上記実施形態においては、加水分解処理によって生成した電解質膜を燃料電池に用いるとしたが、電解コンデンサー（電気二重層コンデンサーなど）に用いるとしてもよい。また、生成した電解質膜を、イオン交換膜として他の用途に用いるとしてもよい。例えば、人口の皮膚や透析装置などに用いることが可能である。

【符号の説明】

【0052】

- 10 ... 単セル
- 12 ... 膜電極接合体
- 13 ... 電解質膜

10

20

30

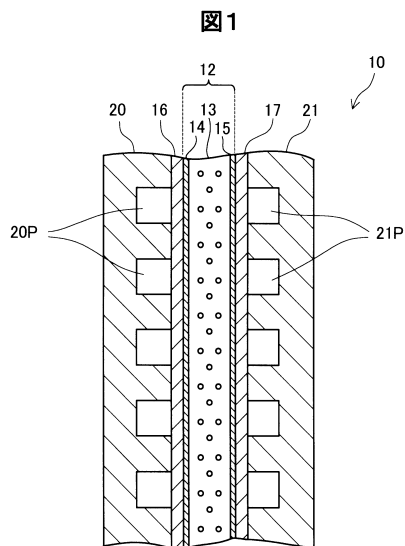
40

50

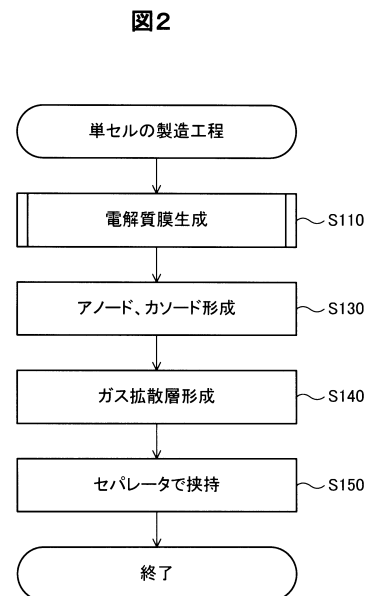
- 1 4 ... アノード
- 1 5 ... カソード
- 1 6 ... ガス拡散層
- 2 0 ... セパレータ
- 2 0 P ... 単セル内流路
- 2 1 P ... 単セル内流路
- 3 0 ... 加水分解処理装置
- 3 2 ... 繰出部
- 3 4 ... 巻取部
- 4 0 ... アルカリ処理部
- 5 0 ... 水洗部
- 5 2 ... 酸処理部
- 5 4 ... 水洗部
- F L ... 薄膜
- R 1 ... 搬送ローラー
- R L ... 薄膜ロール

10

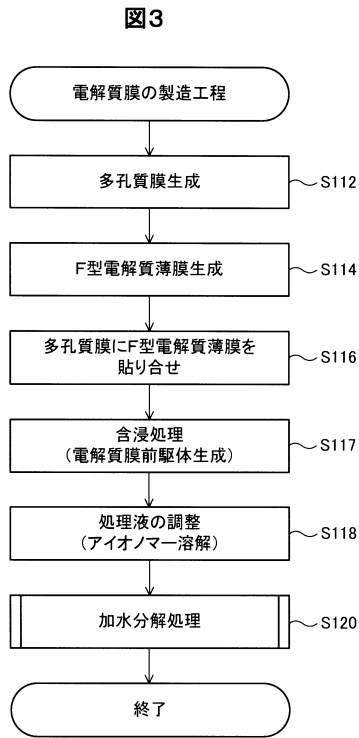
【図 1】



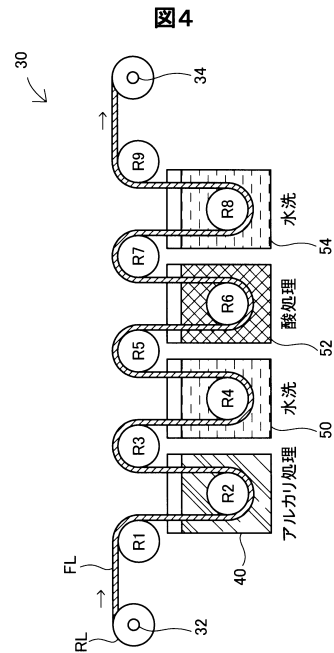
【図 2】



【図 3】



【図 4】

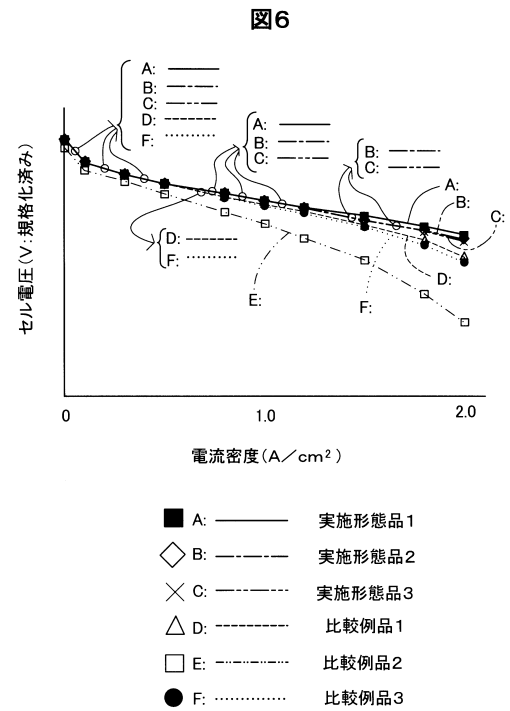


【図 5】

図5

	処理液性状	観察した泡の数
実施形態品1	アイオノマー溶解 EW=1700/0.02wt%	0
実施形態品2	アイオノマー溶解 EW=1500/0.01wt%	1
実施形態品3	アイオノマー溶解 EW=1900/0.5wt%	1
比較例品1	アイオノマーなし	32
比較例品2	消泡剤配合 0.02wt%	1
比較例品3	アイオノマー溶解 EW=800/0.01wt%	57

【図 6】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>101/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>101/12</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>23/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>23/26</i>

Z

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 2 6 9 0 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 2 2 9 4 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 1 4 0 2 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 8 1 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 8 / 1 0 8 6
 C 0 8 L 2 3 / 2 6
 C 0 8 L 1 0 1 / 1 2
 H 0 1 B 1 3 / 0 0
 H 0 1 G 1 1 / 5 6
 H 0 1 M 8 / 1 0
 H 0 1 M 8 / 1 0 2 3
 H 0 1 M 8 / 1 0 3 9