

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164528号  
(P5164528)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06	A
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	13/00	(2006.01)	HO 1 B	13/00	Z

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-287755 (P2007-287755)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成19年11月5日(2007.11.5)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2008-147172 (P2008-147172A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)	(72) 発明者	久保田 純 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成22年10月26日(2010.10.26)	(72) 発明者	小林 本和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-306958 (P2006-306958)		
(32) 優先日	平成18年11月13日(2006.11.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質膜および固体高分子電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性高分子膜と、該多孔性高分子膜の孔内に存在するプロトン導電成分よりなる固体高分子電解質膜であって、前記プロトン導電成分がプロトン導電性基およびピシクロ環構造を有する化合物からなることを特徴とする固体高分子電解質膜。

【請求項2】

前記化合物がピシクロ環構造を有する化合物とプロトン導電性基を有する化合物の共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質膜。

【請求項3】

前記プロトン導電性基がスルホン酸基および/またはリン酸基であることを特徴とする請求項1または2に記載の固体高分子電解質膜。

10

【請求項4】

前記ピシクロ環構造がジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

【請求項5】

前記プロトン導電性基およびピシクロ環構造を有する化合物が複素環構造も有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

【請求項6】

前記複素環構造がモルホリン環構造であることを特徴とする請求項5に記載の固体高分子電解質膜。

20

## 【請求項 7】

前記多孔性高分子膜がポリイミド系高分子からなる膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の固体高分子電解質膜と電極とからなることを特徴とする膜電極接合体。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の膜電極接合体と、該膜電極接合体で発生した電流を外部へ取り出すための電極とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【請求項 10】

多孔性高分子膜の孔内に、プロトン導電性基を有する化合物と、ビシクロ環構造を有する化合物の混合物を充填する工程と、前記プロトン導電性基を有する化合物および前記ビシクロ環構造を有する化合物を重合する工程とを有することを特徴とする固体高分子電解質膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記プロトン導電性基を有する化合物および前記ビシクロ環構造を有する化合物が各々重合性基を有することを特徴とする請求項 10 に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

## 【請求項 12】

前記ビシクロ環構造がジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

## 【請求項 13】

前記重合が電子線照射によって行われることを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の固体高分子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、固体高分子電解質膜、固体高分子電解質膜の製造方法、膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池に関する。特に固体高分子電解質膜を構成する部材である多孔質膜とプロトン伝導成分との密着性を向上することで発電効率を向上させた固体高分子電解質膜に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

固体高分子型燃料電池の電解質膜としては、デュポン社のナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロスルホン酸膜が広く用いられる。しかし、これらのパーフルオロスルホン酸膜には、水分不足時のプロトン導電性が低い、アルコールなどの液体燃料を用いた場合に燃料が透過しやすいため発電効率が低い、膨潤時に寸法変化が大きいといった問題がある。

## 【0003】

これらの問題を解決するために絶縁性多孔膜の多孔内にプロトン導電性ポリマーを充填した電解質膜が検討されている。この電解質膜は絶縁性多孔膜を基材に用いることで含水による寸法変化を抑えることができ、含水した状態でもアルコール透過性を抑制できるといった利点がある。

## 【0004】

このような固体高分子電解質膜の例として、特許文献 1 には、ポリイミド多孔質フィルムに 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸と架橋剤を充填して重合させた電解質膜が記載されている。

## 【0005】

また、別の固体高分子型電解質膜として、特許文献 2 では、架橋ポリエチレン膜に 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸と架橋剤を充填して重合させた電解質膜が記載されている。

10

20

30

40

50

## 【0006】

しかしながら、特許文献1および特許文献2に記載の製造方法による固体高分子電解質膜においては、親油性である多孔性高分子膜と親水性であるプロトン導電成分（プロトン導電性充填物）の界面接触性が十分ではないと考えられる。そのため、プロトン導電成分は重合後も高分子膜の孔内に十分固定化されておらず、電池の内部抵抗の増大と連続運転時の出力低下が生じ、満足できる出力特性は得られないと予想される。

## 【0007】

また、特許文献3には、独立膜としてビシクロ化合物を含む電解質膜が記載されており、前記ビシクロ化合物の例として、ジシクロペンタニルとジシクロペンテニルが記載されている。

## 【0008】

しかしながら、特許文献3に記載の固体高分子電解質膜は、独立膜であるため、膨潤時の寸法変化が大きくなるなどの問題があると考えられる。

【特許文献1】特開2003-263998号公報

【特許文献2】特開2004-253336号公報

【特許文献3】特開2005-120198号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

そこで、本発明は、多孔性高分子膜とプロトン導電成分の界面接触性を向上させて充填物の固定化効率を高めることにより、高出力かつ高寿命な発電特性を有する固体高分子電解質膜、その製造方法、膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、多孔性高分子膜と、該多孔性高分子膜の孔内に存在するプロトン導電成分よりなる固体高分子電解質膜であって、前記プロトン導電成分がプロトン導電性基およびビシクロ環構造を有する化合物からなることを特徴とする固体高分子電解質膜である。

## 【0011】

前記化合物がビシクロ環構造を有する化合物とプロトン導電性基を有する化合物の共重合体であることが好ましい。

前記プロトン導電性基がスルホン酸基および／またはリン酸基であることが好ましい。

## 【0012】

前記ビシクロ環構造がジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基であることが好ましい。

前記プロトン導電性基およびビシクロ環構造を有する化合物が複素環構造も有していることが好ましい。

## 【0013】

前記複素環構造がモルホリン環構造であることが好ましい。

前記多孔性高分子膜がポリイミド系高分子からなる膜であることが好ましい。

また、別の本発明は、前記固体高分子電解質膜と電極とからなることを特徴とする膜電極接合体である。

## 【0014】

また、別の本発明は、前記膜電極接合体と、該膜電極接合体で発生した電流を外部へ取り出すための電極とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

また、別の本発明は、多孔性高分子膜の孔内に、プロトン導電性基を有する化合物と、ビシクロ環構造を有する化合物の混合物を充填する工程と、前記プロトン導電性基を有する化合物および前記ビシクロ環構造を有する化合物を重合する工程とを有することを特徴とする固体高分子電解質膜の製造方法である。

## 【0015】

前記プロトン導電性基を有する化合物および前記ビシクロ環構造を有する化合物が各々

10

20

30

40

50

重合性基を有することが好ましい。

前記ビシクロ環構造がジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

前記重合が電子線照射によって行われることが好ましい。

また、別の本発明は、多孔性高分子膜と、該多孔性高分子膜の孔内に充填されたプロトン導電性共重合体よりなる固体高分子電解質膜であって、該プロトン導電性共重合体がプロトン導電性基およびビシクロ環構造を有することを特徴とする固体高分子電解質膜である。

【 0 0 1 7 】

前記ビシクロ環構造がジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基であることが好ましい。

前記プロトン導電性共重合体が複素環構造も有していることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

前記複素環構造がモルホリン環構造であることが好ましい。

前記多孔性高分子膜がポリイミド系高分子からなる膜であることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、高出力かつ高寿命な発電特性を有する固体高分子電解質膜、その製造方法、膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[ 本発明における固体高分子電解質膜の特徴 ]

本発明に係る固体高分子電解質膜は、多孔性高分子膜と、該多孔性高分子膜の孔内に存在するプロトン導電成分よりなる固体高分子電解質膜であって、前記プロトン導電成分がプロトン導電性基およびビシクロ環構造を有する化合物からなる。

【 0 0 2 1 】

前記化合物がビシクロ環構造を有する化合物とプロトン導電性基を有する化合物の共重合体であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

多孔性高分子膜について

本発明において多孔性高分子膜とは、多数の微細な孔（あな）が存在する高分子膜を表している。これらの孔は独立しているのではなく、適度に連結して膜の一方の面から他方の面にかけて気体や液体が透過できる通路状になっていることが好ましい。ただし、気体や液体が抵抗無く通過できると燃料のクロスオーバーを招き性能低下につながるため、これらの孔は非直線的に連結して実質的な透過距離が長くなっていることが好ましい。この透過の度合いについては、多孔性高分子膜の膜厚や孔の大きさなどによって制御できる。

【 0 0 2 3 】

本発明における多孔性高分子膜の材料は特に制限されないが、湿った環境下での使用を考えると水に不溶かつ水に対して膨潤しない高分子材料が好ましい。具体的には、ポリイミド系（例：宇部興産社製のユープレックス）、ポリテトラフルオロエチレン系（例：日東電工社製の多孔性 PTFE 膜）、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系、ポリイミド-アミド系、ポリオレフィン系などの各種樹脂材料が使用可能である。ここで、「ポリイミド系樹脂」とは、ポリイミドもしくはポリイミド誘導体からなる樹脂のことであり、その他の材料についても同様とする。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の固体高分子型燃料電池の燃料としてメタノールを選択する場合、多孔性高分子膜はメタノールと水に不溶である材料であって、かつメタノールと水に対して実質的に膨潤しない材料から選択する。前記の材料のうち、メタノールと水に対する不溶性、

10

20

30

40

50

物理強度、化学安定性の面でもっとも優れているのは、ポリイミド系高分子である。

【0025】

多孔性高分子膜の膜厚や空孔率は、その材質、目的とする固体高分子電解質膜の強度、目的とする固体高分子型燃料電池の特性などから選ばれ、特に制限はない。しかし、一般的な固体高分子型燃料電池の使用から考えられる好適な膜厚は15 μm以上150 μm以下である。多孔性高分子膜の膜厚が15 μmより薄いと膜電極接合体の組み立て時や固体高分子型燃料電池としての使用時に十分な強度が保てない可能性がある。一方、150 μmより厚いとプロトンの移動距離が長くなりすぎるので発電効率が低下する可能性がある。

【0026】

また、多孔性高分子膜の平均空孔率は体積換算で30%以上90%以下であることが望ましい。多孔性高分子膜の平均空孔率が30%より小さいとプロトン導電成分が存在できる場所が少なくなることで発電効率が低下する可能性があり、逆に90%より大きいと固体高分子電解質膜の強度が不足するおそれがある。なお、平均空孔率とは、多孔性高分子膜において空孔部が占める体積の割合である。平均空孔率の算出方法は、多孔性高分子膜の重量と体積から多孔性高分子膜の見かけの比重を計算し、その上で、 $1 - (\text{多孔性高分子膜の見かけの比重} / \text{高分子材料自体の比重}) \times 100$ とすることで算出する。

【0027】

プロトン導電成分について

プロトン導電成分は前記多孔性高分子膜の孔内に存在する。言い換えれば、プロトン導電成分は前記多孔性高分子膜の孔内に充填されている。ここで、「プロトン導電成分が多孔質性高分子膜1の孔内に存在する」とは、全てのプロトン導電成分が、多孔性高分子膜1によって形成される空間の内部に存在する必要は必ずしもなく、プロトン導電成分の多くが前記空間の内部に内部に存在していれば良いものとする。

【0028】

プロトン導電成分は、プロトン導電性を有する高分子材料であり、プロトン導電性基とビシクロ環構造をともに有する化合物からなる。

プロトン導電成分を構成する化合物が有するプロトン導電性基とは、プロトン導電性を有する官能基を指す。このような官能基としては、例えば、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、ボロン酸基などが挙げられる。このうち、本発明の固体高分子電解質膜に含まれるプロトン導電性基はスルホン酸基および/またはリン酸基であると好ましい。スルホン酸基およびリン酸基はいずれも解離度が高いので、プロトンの輸送効率を向上させる効果が高い。

【0029】

ビシクロ環構造を有する化合物は、ビシクロ環構造部分が非極性高分子との相溶性に優れるためビシクロ環構造の存在はプロトン導電成分の多孔性高分子膜への充填率（および固定化強度を高める効果がある。すなわち、ビシクロ環構造を有する化合物は前記多孔性高分子膜の孔表面に対して良好な密着性を有する。したがって、プロトン導電性基およびビシクロ環構造を有する化合物からなるプロトン導電成分は、多孔性高分子膜との良好な密着性を有する。この際、プロトン導電成分と多孔性高分子膜との密着は、プロトン導電成分が発電反応中に流れ出ない程度の強度で多孔性高分子膜と物理的または化学的に吸着していることによってなされていることが好ましい。また、プロトン導電成分は多孔性高分子膜と化学結合していると、より好ましい。

【0030】

ここで、本発明においてビシクロ環構造とは、自由スピロ結合を持たない任意の二環系の分子構造のことである。なお、スピロ結合とは、ある2個の環が原子を1個共有する際のその原子による連結を指し、自由スピロ結合とは、スピロ結合がその2環の唯一の結合である際をいう。三環系（トリシクロ）や四環系（テトラシクロ）といった多環構造もビシクロ環構造を含んでいるので、本発明におけるビシクロ環構造の範疇に入る。

【0031】

このようなビシクロ環構造を持つ官能基の例としては、ジシクロペンテニル基(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-3-デセニル基)、ジシクロペンタニル基(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基)、アダマンチル基(トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカニル基)、ノルボルニル基(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基)、ボルニル基(endo-1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基)、イソボルニル基(exo-1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基)、テトラシクロドデカニル基、およびこれらの置換体などが挙げられる。

#### 【0032】

このうち、ジシクロペンテニル基またはジシクロペンタニル基は、極性成分、例えばプロトン導電性基、と非極性成分、例えばポリイミド系高分子、のいずれとも良く相溶、密着するので本発明のビシクロ環構造として、より好ましい。

#### 【0033】

また、プロトン導電成分を構成する化合物は、プロトン導電性共重合体であることが好ましい。プロトン導電性基とビシクロ環構造は各々別のモノマーユニットに存在していても良いし、同一のモノマーユニットに存在していても良いが、共重合体である場合には、別のモノマーユニットに存在する事が好ましい。ここで、共重合体とは、少なくとも2種以上のモノマーユニットを有するポリマーを表している。共重合体は付加重合で得られる鎖状のポリマーであっても良いし、架橋反応やグラフト重合によって得られる枝分かれの多い網状のポリマーであっても良い。

#### 【0034】

また、プロトン導電性基の含有量は、特に制限されないが、固体高分子電解質膜のプロトン導電率を高く保つ観点においてはプロトン導電性基1当量あたりのプロトン導電成分の分子量が1000以下であると好ましい。

#### 【0035】

ビシクロ環構造の含有量も特に制限されないが、プロトン導電性基1当量に対して0.01当量以上1当量以下、好ましくは0.01当量以上0.5当量以下であることが好ましい。プロトン導電性基に対するビシクロ環構造の存在比が0.01当量未満であると、プロトン導電成分と多孔性高分子膜の密着性を向上させる効果が得られなくなるおそれがある。逆にプロトン導電性基に対するビシクロ環構造の存在比が1当量をこえると固体高分子電解質膜のプロトン導電作用を阻害するおそれがある。

#### 【0036】

本発明におけるプロトン導電成分は、プロトン導電性基とビシクロ環構造に加えて複素環構造も有していると、より好ましい。複素環構造は多孔性高分子膜の孔内で自己積層して安定化するので、プロトン導電成分が複素環構造を有していることにより、プロトン導電成分と多孔性高分子膜への固定強度が強くなる効果がある。複素環構造の含有量は特に制限されないが、プロトン導電性基1当量に対して0.05当量以上0.5当量以下、好ましくは0.07当量以上0.5当量以下であることが好ましい。プロトン導電性基に対する複素環構造の存在比が0.05当量未満であると、自己積層により固定化強度を高くする効果が得られなくなるおそれがある。また、逆にプロトン導電性基に対する複素環構造の存在比が0.5当量をこえると固体高分子電解質膜のプロトン導電作用を阻害するおそれがある。

#### 【0037】

このような複素環構造の種類は特に制限されないが、例えば、モルホリン環、フタルイミド環、ピラゾリジン環、カプロラクタム環などの環構造を挙げることができる。この中でも特に好ましいのは、モルホリン環構造である。多孔性高分子膜としてポリイミド系高分子を選択した場合、モルホリン環構造はイミド環とも積層するので特に固定化の効果が高まる。

#### 【0038】

[本発明における固体高分子電解質膜の製造方法]

10

20

30

40

50

本発明における固体高分子電解質膜の製造方法は、多孔性高分子膜の孔内に、  
(1)少なくとも、プロトン導電性基を有する化合物と、ビシクロ環構造を有する化合物との混合物を充填する工程と、  
(2)前記プロトン導電性基を有する化合物および前記ビシクロ環構造を有する化合物を重合する工程、  
を含むことを特徴とする。

## 【0039】

(1)の工程について

混合物を構成するプロトン導電性基を有する化合物の種類は特に制限されないが、膜電極接合体の発電効率を上げるためには、前記化合物のプロトン導電性基がスルホン酸基もしくはリン酸基であり、スルホン酸基、リン酸基の割合の高いものを用いることが好ましい。例えば、プロトン導電性の官能基1個あたりの化合物の分子量は500以下であることが好ましい。また、前記化合物はモノマーもしくはオリゴマーであることが好ましい。

10

## 【0040】

混合物を構成するビシクロ環構造を有する化合物の種類は特に制限されないが、界面接触性を向上させるためには、化合物中におけるビシクロ環構造の割合の高いものを用いることが好ましい。例えば、ビシクロ環構造1個あたりの化合物の分子量は500以下であることが好ましい。また、ビシクロ環構造を持つ官能基のうち、ジシクロペンチル基またはジシクロペンタニル基は他成分との相溶性、密着性に特に優れるので本発明の混合物に含まれるビシクロ環構造としてより好ましい。更に、前記化合物もモノマーもしくはオリゴマーであることが好ましい。

20

## 【0041】

また、プロトン導電性基を有する化合物とビシクロ環構造を有する化合物は、別の化合物であっても良いし、同一の化合物であっても良い。同一の化合物である場合には、混合物を構成する化合物は、プロトン導電性基およびビシクロ環構造を有する化合物となる。また、別の化合物である場合には、混合物におけるプロトン導電性基（好ましくはスルホン酸基および/またはリン酸基）を有する化合物を(A)とし、ビシクロ環構造を有する化合物を(B)とすると、(A)と(B)の混合割合は、プロトン導電性基およびビシクロ環構造の個数比でA:B=2から100:1が好ましい。

## 【0042】

前記プロトン導電性基を有する化合物と前記ビシクロ環構造を有する化合物は各々重合性基を有することが好ましい。特に、(2)の工程で、重合を電子線照射によって行なう場合には、前記重合性基が電子線に対して活性を有する官能基であることが好ましい。

30

## 【0043】

重合性基が、電子線照射に対して活性を有する官能基であることによって、(2)の工程において重合させた際に化合物同士あるいは化合物と多孔性高分子膜との化学結合が更に強固になるのでより好ましい。このような電子線照射によって活性を有する官能基としては、二重結合、三重結合などの不飽和結合が挙げられる。その中でも特に、メタクリル酸基、アクリル酸基、ビニル基、スチレン基は電子線照射に対する活性が高い官能基であるため好ましい。

40

## 【0044】

プロトン導電性基を有する化合物のうち、電子線に対して活性を有する官能基を有し、かつスルホン酸基を有する化合物との例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホブチルメタクリレート類、スルホプロピルメタクリレート類、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホベンゼンメタクリレート類、スルホベンジルメタクリレート類などを挙げる事が出来る。

## 【0045】

これらのモノマーにフッ素を導入したモノマーを使用しても構わない。これらモノマーの複数種類を混合併用しても構わない。また、リン酸基と電子線に対して活性を有する官能基を有する化合物としては、側鎖にリン酸エステル基を持つ(メタ)アクリル酸エステ

50

ル誘導体を好適に用いることが出来る。

【 0 0 4 6 】

電子線照射に対して活性を有する官能基を有し、かつピシクロ環構造を有する化合物の例としては、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（メタクリレート）、ジシクロペンテニルアクリレート（メタクリレート）、ジシクロペンタニルアクリレート（メタクリレート）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート（メタクリレート）、アダマンチルアクリレート（メタクリレート）、ノルボルニルアクリレート（メタクリレート）、ボルニルアクリレート（メタクリレート）、イソボルニルアクリレート（メタクリレート）などがある。

【 0 0 4 7 】

また、混合物は、前記化合物以外の化合物を含んでいても良い。例えば、複素環構造を有する化合物を添加することで、（ 2 ）の工程で形成されるプロトン導電成分の多孔性高分子膜への固定を強固にする効果が期待できる。なお、複素環構造を有する化合物は重合性基を有していても良い。また、プロトン導電性基を有する化合物およびピシクロ環構造を有する化合物以外の化合物として、重合物同士あるいは重合物と多孔性高分子膜の化学結合を強固にするために、架橋補助剤を適量添加しても良い。このような架橋補助剤としては、電子線に対して活性を有するものであることが好ましい。例えば、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、アクリロニトリル、N - ビニルピロリドン、グリセリンジメタクリレートなどが好適な架橋補助剤として挙げられる。また、粘度調整の目的で、機能性化合物に適当な溶剤を少量添加しても良い。

【 0 0 4 8 】

多孔性高分子膜の孔内に前記混合物を充填する方法は特に制限されない。例えば、混合物よりなる液体に多孔性高分子膜を浸漬するだけでも良い。更に接触効率を上げるために、必要に応じて超音波振動を加えたり、減圧濾過や加圧濾過の手法を併用しても良い。

【 0 0 4 9 】

（ 2 ）の工程について

前記混合物中の前記化合物を重合する方法（多孔内に充填された混合物を重合させてプロトン導電成分を形成する方法）としては、電子線照射や紫外線照射、加熱重合などが挙げられる。これらの中でも電子線照射を用いることが好ましい。重合後の混合物は、固体状またはゲル状となっていることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

電子線照射において、電子線の照射量は特に制限されないが、100 Gy 以上10 MGy 以下、特に5 k Gy 以上200 k Gy 以下に設定することが好ましい。照射量が100 Gy 未満では化合物同士の化学結合が十分に形成されない。照射量が10 MGy より大きいと高分子膜やプロトン導電性基が変性するおそれがある。

【 0 0 5 1 】

電子線の加速電圧は電解質膜の厚さによって異なるが、例えば15  $\mu$ m 以上150  $\mu$ m 以下程度のフィルムでは50 kV 以上2 MV 以下程度の加速電圧が好ましい。加速電圧の異なる複数の電子線を照射してもよい。また電子線の照射中に加速電圧を変化させてもよい。また、必要に応じて活性エネルギー線の照射中または照射直後に加熱処理を行っても良い。

【 0 0 5 2 】

また、電子線照射後、不要の混合物が膜の表面に残る場合は、水などで洗浄することによって取り除いてもよい。

【 0 0 5 3 】

[ 本発明における膜電極接合体および固体高分子型燃料電池の特徴 ]

本発明に係る膜電極接合体は、上記の固体高分子電解質膜と電極とからなることを特徴とする。

【 0 0 5 4 】

本発明に係る固体高分子型燃料電池は、上記の膜電極接合体と、該膜電極接合体で発生

10

20

30

40

50

した電流を外部へ取り出すための電極とを有することを特徴とする。

本発明で得られる固体高分子型燃料電池の一般的な構成を図1に模式的に示す。なお、図1は本発明の固体高分子型燃料電池の最小構成の1例を示したものであるが、実際の形状は任意であり、複数個の膜電極接合体を直列または並列に組み合わせても良い。

#### 【0055】

また、本発明の膜電極接合体および固体高分子型燃料電池の構成、形状は図1に示すものに限られるものではない。図中、1は本発明の膜電極接合体、101は本発明の固体高分子電解質膜、102は触媒層、103は拡散層、2はアノード、3はカソードである。本発明では固体高分子電解質膜101、一对の触媒層102、一对の拡散層103よりなる接合体を膜電極接合体と称する。

10

#### 【0056】

本発明における触媒層102は、金属触媒で構成されていても良く、金属触媒を表面に担持させた導電性炭素で構成されていても良い。これらの中でも金属触媒が表面に担持させた導電性炭素で構成することが好ましい。このような金属触媒としては、白金や、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスミウムなどの白金族金属を用いることができる。また、白金と前記白金族金属との合金であっても良い。したがって、例えば、白金からなる金属触媒が担持された導電性炭素をアノード側もしくはカソード側の触媒層として用いることができる。また、燃料としてメタノールを用いる場合は、白金とルテニウムの合金をアノード側の触媒層として用いることが好ましい。なお、本発明および本明細書において、「もしくは」は「および」を含む概念であるため、「アノード側もしくはカソード側の触媒層として用いることができる」とはアノード側触媒層としてのみ用いても良く、カソード側触媒層としてのみ用いても良く、アノード側触媒層およびカソード側触媒層の両方に用いても良いという意味である。

20

#### 【0057】

触媒層が、金属触媒を表面に担持させた導電性炭素で構成される場合は、金属触媒は粒子形状であることが好ましい。また、触媒層が金属触媒で構成される場合には、粒子形状以外にも樹枝状形状、円柱状形状などの異方形形状とすることもできる。金属触媒の平均粒子径は0.5nm以上20nm以下、好ましくは1nm以上10nm以下であることが望ましい。金属触媒の粒子径が0.5nm未満の場合には、触媒粒子単体で活性が高くなり過ぎるので取り扱いが困難になる場合がある。逆に、金属触媒の粒子径が20nmを超え

30

#### 【0058】

導電性炭素としては、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、カーボンナノチューブなどから選ぶことができる。導電性炭素の平均粒子径は5nm以上1000nm以下であることが好ましく、さらには10nm以上100nm以下であることが好ましい。また前記金属触媒を担持させるため、比表面積はある程度大きいほうが良く、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらには $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

#### 【0059】

導電性炭素表面に触媒を担持させる方法としては、公知の方法を広く用いることができる。例えば、特開平2-111440号公報、特開2000-003712号公報などに開示されているように、白金および他の金属の溶液に導電性炭素を含浸した後これら貴金属イオンを還元し導電性炭素表面に担持させる方法などが知られており、これらを用いることができる。また担持させたい貴金属をターゲットとし導電性炭素にスパッタなどの真空成膜方法により担持させても構わない。

40

#### 【0060】

このようにして作製した触媒層成分を、固体高分子電解質膜101および/または拡散層103の表層に成膜することで触媒層102が得られる。触媒層102の成膜方法は特に制限されないが、触媒層成分を電解質材料、撥水剤、導電性炭素、有機溶媒などのパイ

50

ンダーと混合して得られるペーストの塗布、気相法による成膜、別の基材上からの転写などの手法が例として挙げられる。

【0061】

ペーストを作製する場合に含まれる電解質材料の例としては、プロトン導電性基を持つフルオロポリマー、例えばナフィオン（登録商標、デュポン社）、スルホン酸フルオロオリゴマーやスルホン化ポリイミド、スルホン化オリゴマー等が挙げられる。

【0062】

また、気相法による成膜、転写などにより触媒層を形成した後に、触媒層に電解質材料を付与しても良い。

ペーストの塗布方法は特に限定されないが、例えば、バーコータ法、スピコート法、スクリーン印刷法、エアドクタコータ法、ブレードコータ法、ロッドコータ法、ナイフコータ法、スクイズコータ法、含浸コータ法、コンマコータ法、ダイコータ法、リバーロールコータ法、トランスファロールコータ法、グラビアコータ法、キスロールコータ法、キャストコータ法、スプレイコータ法、カーテンコータ法、カレンダーコータ法、押出コータ法等がある。

【0063】

拡散層103は、燃料と酸化剤ガスを均一に高効率で触媒層102に導入し、かつ電極に接触させて電子を受け渡しするための構成部材である。一般的には、導電性の多孔質膜が好ましく、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンとポリテトラフルオロエチレンとの複合シートなどを用いることが出来る。この拡散層103の表面および/または内部をフッ素系塗料でコーティングし撥水化処理をして用いても構わない。

【0064】

拡散層103の厚みは、0.1 μm以上500 μm以下であることが好ましい。拡散層103の厚みが0.1 μm未満の場合は、ガス拡散性、撥水性が不十分となる。逆に、拡散層103の厚みが500 μmより大きいと、拡散層103の電気抵抗が上昇しオーム損失が増大するため好ましくない。さらに好ましい拡散層103の厚みは、1 μm以上300 μm以下である。

【0065】

アノード2、カソード3は膜電極接合体1で発生した電流を外部へ取り出すための電極であり、導電性の材料より構成されることが望ましい。また、アノード2、カソード3は各々、燃料や酸化剤ガスを拡散層103へ供給するための流路板を兼用していても良い。つまり、アノード2、カソード3は平板である必要は無く、電流取り出し部と流路溝にパターンニングされた形状であっても良い。

【0066】

図1には示していないが、本発明の固体高分子型燃料電池には必要に応じて燃料や酸化剤ガスの漏れを防ぐガスケットなどの部材を設けても良い。

【実施例】

【0067】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

(固体高分子電解質膜の製造例)

実施例1

プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸32.4gと、ピシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート2.4g(日立化成工業社製「FA-512A」と、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド1.5gをプラスチック容器中で混合し混合物を得た。この混合物溶液中に多孔性高分子膜として厚さ28 μm、平均空孔率45%(体積換算)のポリイミド膜を浸漬して容器ごと超音波処理を1分間施した。容器より取り出したポリイミド膜を平滑なSUS板上へ移して、電子線照射装置(岩崎電気社製、EC250/15/180L)を用いて、加速電圧200kV、線量50kGyの電子線を照射した。電子線の

10

20

30

40

50

照射によりポリイミド膜の多孔内に充填された液状の混合物は固着し、本実施例の固体高分子電解質膜PEM-1が得られた。

【0068】

実施例2

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸32.4gと、ビシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンタニルアクリレート1.9g（日立化成工業社製「FA-511A」）と、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド1.5gに変更した。その他は実施例1と同様にして、本実施例の固体高分子電解質膜PEM-2を得た。

【0069】

実施例3

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸32.4gと、ビシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンタニルアクリレート1.9g（日立化成工業社製「FA-513A」）と、架橋補助剤としてグリセリンジメタクリレート2.9gに変更した。その他は実施例1と同様にして、本実施例の固体高分子電解質膜PEM-3を得た。

【0070】

実施例4

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸25.9gと、ビシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート3.2g（日立化成工業社製「FA-512M」）、架橋補助剤としてメタクロイルオキシエチルホスフェート6.5g（共栄社化学社製「P-1M」）に変更した。その他は実施例1と同様にして、本実施例の固体高分子電解質膜PEM-4を得た。

【0071】

実施例5

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸28.0gと、ビシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート1.0gと、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド1.3gと、その他の化合物としてアクリロイルモルホリン9.2gに変更した。その他は実施例1と同様にして、本実施例の固体高分子電解質膜PEM-5を得た。

【0072】

実施例6

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸82.8gと、ビシクロ環構造および重合性基を有する化合物としてジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート4.1gと、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド0.6gと、水87.7gに変更した。この混合溶液中に水溶性アゾ系開始剤1.1g（和光純薬社製「V-50」）を添加した。この混合溶液に実施例1と同様の多孔性ポリイミド膜を浸漬して容器ごと超音波処理を1分間施した。容器より取り出したポリイミド膜を平滑なSUS板上へ移して、6分間可視光を照射した後、50のオープン中で18時間加熱した。こうして本実施例の固体高分子電解質膜PEM-6を得た。

【0073】

比較例1

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホン酸32.4gと、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド1.5gに変更した他は、実施例1と同様にして比較用の固体高分子電解質膜REF-1を得た。

【0074】

比較例2

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物としてビニルスルホ

10

20

30

40

50

ン酸 3.2.4 g と、ピシクロ環構造および重合性基を有する化合物の代わりにシクロヘキサシロアクリレート 1.5 g と、架橋補助剤としてグリセリンジメタクリレート 2.9 g に変更した。その他は実施例 1 と同様にして、比較用の固体高分子電解質膜 REF - 2 を得た。

【 0 0 7 5 】

比較例 3

混合物の構成を、プロトン導電性基および重合性基を有する化合物として 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 8.2.8 g と、架橋補助剤としてメチレンビスアクリルアミド 0.6 g と、水 8.3.4 g に変更した。この他は実施例 6 と同様にして、比較用の固体高分子電解質膜 REF - 3 を得た。

10

【 0 0 7 6 】

( 充填率の測定 )

実施例および比較例によって得られた固体高分子電解質膜の断面を走査型電子顕微鏡 ( 1 0 0 0 0 倍 ) で観察した。観察像のうちプロトン導電成分の占める面積をポリイミド以外の面積で除したものを充填率とした。表 1 にその結果を示す。

【 0 0 7 7 】

( プロトン導電性の測定 )

実施例および比較例によって得られた固体高分子電解質膜を幅 2 mm、長さ 3 cm に切断し、その両面に 1 cm の間隔で設けられた白金の電極を密着させた。この電極をインピーダンスアナライザ (ソーラトロン社製、SI - 1260) に接続し、温度 50、相対湿度 90% の環境下で、周波数 10 MHz から 1 Hz までインピーダンス測定を行った。Cole - Cole プロットに表れる半円の直径から、導電率を算出した。表 1 にその結果を示す。

20

【 0 0 7 8 】

( 膜電極接合体の製造例 )

アノード側触媒担持導電物質の前駆体ペーストとして、白金 - ルテニウム触媒 ( 田中貴金属工業社製「TEC90110」) 1 g と、5 wt % ナフィオン溶液 ( アルドリッチ社製 ) 5 g とを十分に混合したペーストを作製した。カソード側触媒担持導電物質の前駆体ペーストとしては、白金触媒 ( 田中貴金属工業社製「AY - 1020」) 1 g と、5 wt % ナフィオン溶液 ( アルドリッチ社製 ) 5 g とを十分に混合したペーストを作製した。

30

【 0 0 7 9 】

これらのペーストをそれぞれカーボンペーパー ( 東レ社製「TGP - H - 060」、200  $\mu$ m 厚 ) に金属触媒換算で  $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となるように塗布および乾燥して触媒層付きの拡散層とした。

【 0 0 8 0 】

実施例および比較例によって得られた固体高分子電解質膜をそれぞれ触媒層のついたアノード用拡散層とカソード用拡散層で挟み込み、9.5、2 kN の条件でホットプレス処理して本実施例および比較用の膜電極接合体を得た。

【 0 0 8 1 】

( 固体高分子型燃料電池の製造例と出力測定 )

40

膜電極接合体を燃料電池セル ( ケミックス社製、DFC - 012、単セル、触媒層面積  $10 \text{ cm}^2$  ) に装着して本実施例および比較用の固体高分子型燃料電池を得た。

【 0 0 8 2 】

得られた固体高分子型燃料電池セルのアノード側には水素または 10% メタノールを燃料として供給し、カソード側には常圧の空気を供給し、セル全体を 60 にて保温しながら発電を行った。出力測定には燃料電池テストシステム ( スクリプナー社製、890B ) を用いて、セル組立て時点での出力の最高値を読み取った。さらに定電流で連続 200 時間の発電を実施した後、再び出力の最高値を読み取った。水素燃料の場合は  $250 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流運転を行い、10% メタノール燃料の場合は  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流運転を行った。各電池セルについての初期と 200 時間後の最高出力値を表 1 に示した。

50

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

	充填率 (%)	導電率 (S/cm)	水素 初期 (mW/cm <sup>2</sup> )	水素 200時間後 (mW/cm <sup>2</sup> )	メタノール 初期 (mW/cm <sup>2</sup> )	メタノール 200時間後 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例1	99	1.2E-1	260	260	70	69
実施例2	97	1.0E-1	253	247	65	65
実施例3	97	1.0E-1	244	243	63	63
実施例4	96	1.0E-1	230	225	60	58
実施例5	98	1.9E-1	345	340	82	80
実施例6	82	4.4E-2	190	179	55	50
比較例1	74	3.5E-2	170	96	51	31
比較例2	70	2.0E-2	170	127	47	38
比較例3	55	9.5E-3	165	105	40	25

10

20

【 0 0 8 4 】

実施例による固体高分子電解質膜は、比較例と比べて高い充填率とプロトン導電率を示した。これは、ピシクロ環構造の存在により混合液と多孔性高分子膜の濡れ性が向上したためであると考えられる。また、実施例による固体高分子型燃料電池の出力は良好で200時間運転後の性能劣化もほとんど発生しなかった。これは、プロトン導電成分の充填率の高さと固定化の強さによるものであると思われる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 5 】

本発明の固体高分子電解質膜は、高出力かつ高寿命な発電特性を有するので、膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池に利用することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 6 】

【 図 1 】 本発明の固体高分子型燃料電池の一実施態様の構成を示す断面模式図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

1 膜電極接合体

2 アノード

3 カソード

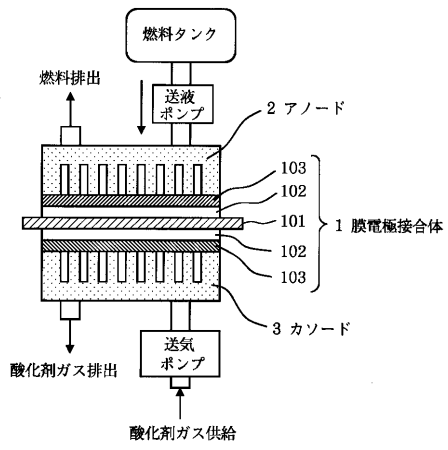
101 固体高分子電解質膜

102 触媒層

103 拡散層

40

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 慶子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開2001-19723(JP,A)  
特開2004-55374(JP,A)  
特開2006-216531(JP,A)  
特開2003-263998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/06

H01B 13/00

H01M 8/02

H01M 8/10

H01M 2/16

Scopus