

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4937449号
(P4937449)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)
 B 2 3 P 19/00 (2006.01)
 C O 8 J 5/20 (2006.01)
 C 2 5 B 11/04 (2006.01)
 C 2 5 B 13/00 (2006.01)

H O 1 M 8/02 M
 B 2 3 P 19/00
 C O 8 J 5/20
 C 2 5 B 11/04
 C 2 5 B 13/00

請求項の数 18 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-533910 (P2000-533910)
 (86) (22) 出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)
 (65) 公表番号 特表2002-505506 (P2002-505506A)
 (43) 公表日 平成14年2月19日(2002.2.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/IL1999/000109
 (87) 国際公開番号 WO1999/044245
 (87) 国際公開日 平成11年9月2日(1999.9.2)
 審査請求日 平成17年11月28日(2005.11.28)
 (31) 優先権主張番号 123419
 (32) 優先日 平成10年2月24日(1998.2.24)
 (33) 優先権主張国 イスラエル(IL)
 (31) 優先権主張番号 126830
 (32) 優先日 平成10年10月30日(1998.10.30)
 (33) 優先権主張国 イスラエル(IL)

(73) 特許権者 504018080
 テルーアビブ・ユニバーシティ・フューチャー・テクノロジー・デベロップメント・エル・ピー
 イスラエル・テルーアビブ69978・ピーオーボックス39040・テルーアビブ・ユニバーシティ・エコノミック・コーポレーション・リミテッド内・タウ・フューチャー・テクノロジー・マネージメント・リミテッド内
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性マトリックスおよびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する、 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、及び Al_2O_3 から成る群から選択される無機粉末を5から60体積%、

(ii) 電解質水溶液に不溶である高分子結合剤を5から50体積%、および

(iii) 電解質水溶液を10から90体積%、

含んで成っていて、前記無機粉末が粒径が150nm未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが孔径が50nm未満の孔を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

【請求項2】

(i) 少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する、 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、及び Al_2O_3 から成る群から選択される前記無機粉末を5から50体積%、

(ii) 酸に不溶である高分子結合剤を5から50体積%、および

(iii) 電解質水溶液を10から90体積%、

含んで成っていて、前記電解質水溶液が酸であり、前記無機粉末が粒径が150nm未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが孔径が50nm未満の孔を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである請求項1記載のマトリックス。

【請求項3】

前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている請求項1または2記載のマトリックス。

10

20

【請求項 4】

前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0 から 9 の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、燐酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される、請求項 2 記載のマトリックス。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 いずれか一項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機粉末が電子非伝導性材料である膜。

【請求項 6】

前記膜が孔径が 8 nm 未満の孔を含んで成る請求項 5 記載の膜。

【請求項 7】

複合電極であって、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のマトリックスを 10 から 70 体積% 含有しそしてその残りが電極材料である複合電極。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に不溶である高分子結合剤、100 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、および高い沸点を有する前記溶媒の 1 種または複数種の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(iii) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ

、
(iv) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して高い沸点を有する前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 9】

請求項 7 記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に不溶である高分子結合剤、100 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、高い沸点を有する前記溶媒の 1 種または複数種の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(iii) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ

、
(iv) 前記固体状フィルムを請求項 5 または 6 記載の膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して高い沸点を有する前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 10】

高い沸点を有する前記溶媒が水溶性溶媒である請求項 8 または 9 記載の方法。

【請求項 11】

請求項 5 または 6 記載の膜を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に不溶である高分子結合剤、および 90 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒を含んで成っていて前記高分子結合剤が押出し加工温度で少なくとも部分的に可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(iii) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(iv) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、段階を含んで成る方法。

【請求項 12】

請求項7記載の複合電極を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に不溶である高分子結合剤、90 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子結合剤が押出し加工温度で少なくとも部分的に可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(iii) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(iv) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを請求項5または6記載の膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、段階を含んで成る方法。

【請求項 13】

前記溶媒が水溶性溶媒である請求項11または12記載の方法。

【請求項 14】

請求項5から6のいずれか1項記載の膜を含んで成る電気化学セル。

【請求項 15】

請求項7記載の少なくとも1種の電極を含んで成る電気化学セル。

【請求項 16】

前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される請求項15記載の電気化学セル。

【請求項 17】

燃料電池であって、請求項5または6記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

【請求項 18】

水電解装置であって、請求項5または6記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明はイオン伝導性マトリックス (ion conductive matrixes)、膜および電極、それらの製造および使用に関する。特に、本発明は、複合高分子フィルム (composite polymeric films) を含んで成る膜および複合重合体 (composite polymers) に関する。

【0002】

(発明の背景)

イオン伝導性膜 (ion conducting membranes) (本明細書では以降「ICM」と呼ぶ) が数多くの種類の電気化学セル (cells) で見られ、とりわけ燃料電池、電解装置、エレクトロクロミックセル (electrochromic cells)、バッテリー、電気化学センサーなどに見られる。ある場合には、高分子電解質 (polymer electrolyte)、例えばナフィオン (Nafion) などが用いられる。しかしながら、ナフィオンを基とする燃料電池は下記の2つの主要な欠点を有する。1番目の欠点はナフィオンが非常に高価な材料である点にあり、2番目の欠点は、導かれるプロトンによる水ドラッグング (dragging) が原因で燃料電池運転中に乾いてしまうと云った特徴にある。

【0003】

米国特許第5,456,600号には、再充電可能なリチウムイオン電池の製造で高分子膜を用いることが教示されている。その開示された膜は、ポリ(フッ化ビニリデン)共重

10

20

30

40

50

合体マトリックスと適合性 (c o m p a t i b l e) 有機溶媒である可塑剤 (これは均一な組成物を自己支持型軟質フィルムの形態で保持する) の組み合わせである。

【 0 0 0 4 】

米国特許第 5 , 6 4 3 , 6 8 9 号には、溶媒に溶解し得るマトリックスポリマー (m a t r i x p o l y m e r) と前記溶媒に溶解し得る酸性マルチマー (m u l t i m e r) を含んで成る非液状 (n o n - l i q u i d) プロトン伝導体膜が開示されている。この公開の開示に従い、前記膜を 2 番目の溶媒に接触させると、これは膨潤して陰極板と陽極板の間 (この間に前記膜が位置する) の電気接触を向上させる。

【 0 0 0 5 】

別の種類の重合体膜が米国特許第 5 , 4 2 5 , 8 6 5 号に記述されている。その記述された膜は架橋した高分子材料の多孔質マトリックスと前記マトリックスの孔をある程度遮断する 2 番目の高分子材料を含んで成る。

10

【 0 0 0 6 】

別の種類のセルは磷酸燃料電池 (P A F C) であり、この燃料電池では、例えば炭化ケイ素粉末とび金属の磷酸塩または金属酸化物または金属塩で作られた多孔質マトリックスに酸を吸収させている。そのようなセルは典型的に高温、即ち約 1 8 0 から 2 0 0 で作動する。米国特許第 4 , 6 2 3 , 4 1 5 号には、磷酸電解質を保持するための多孔質マトリックスを含んで成る膜が記述されており、そのマトリックスは、磷酸と反応しなくて電子絶縁特性を有する物質で構成されている。

【 0 0 0 7 】

20

(発明の要約)

本発明の 1 つの目的は、新規な低コストで高伝導性のイオン伝導性マトリックス、即ち酸、塩基または塩に由来するイオンが中を移動し得るマトリックスを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の目的は、新規な低コストで高伝導性のイオン伝導性膜および電極を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の目的は、本発明のマトリックスを含んで成る電気化学セルを提供することにある。

【 0 0 1 0 】

30

本発明のさらなる目的は、前記膜および電極を製造する方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の目的は、本発明のイオン伝導性膜および電極の使用を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

本発明の説明を進めるにつれて本発明の他の目的が明らかになるであろう。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は 1 番目の面としてイオン伝導性マトリックスを提供し、これは、
(i) 良好な電解質水溶液吸収能力 (a q u e o u s e l e c t r o l y t e a b s o r p t i o n c a p a c i t y) を有する無機粉末を 5 から 6 0 体積 %、および
(i i) 電解質水溶液に化学的適合性 (c h e m i c a l l y c o m p a t i b l e) を示す高分子量結合剤 (p o l y m e r i c b i n d e r) を 5 から 5 0 体積 %、
(i i i) 電解質水溶液を 1 0 から 9 0 体積 %、
含んで成り、ここで、前記無機粉末は本質的にサブミクロン (s u b - m i c r o n) の粒子、好適には大きさが約 5 から約 1 5 0 n m の粒子を含んで成る。本発明のマトリックスに、場合により、このマトリックスに含める全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材 (n o n - v o l a t i l e l i q u i d l u b r i c a n t) を約 0 . 1 から約 2 5 % の範囲の量で含めていもよい。

40

【 0 0 1 4 】

本発明の好適な態様に従う無機粉末は、少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有しかつ電解

50

質水溶液を良好に吸収する能力を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の別の面に従い、本発明のマトリックスから作られたフィルムである膜を提供する。

【0016】

本発明のさらなる面に従い、本発明のマトリックスを10から70体積%含有しそしてその残りが本質的に電極材料（これは電極の製造で用いるに適する材料であるとして本技術分野で本質的に公知の材料、例えば炭素、グラファイト、空気、酸素、 H_2 、メタノール電極、 Zn 、 Cd 、 Ni 、 Pb 、 Fe 、 Cu またはそれらの合金、金属酸化物電極、例えば RuO_2 、 WO_x 、 MnO_2 、 $NiOOH$ 、 AgO 、 Ag_2O などである）で構成されている複合電極（composite electrode）を提供する。

10

【0017】

本発明のマトリックスを複合電極に含めるイオン伝導性マトリックスとして用いる場合の前記無機粉末は電子伝導性であってもよい。

【0018】

本発明のマトリックスに含める無機粉末は、好適には、 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などから成る群から選択される一員である。

【0019】

本発明のマトリックスで用いる高分子量結合剤は、使用する電解質水溶液に化学適合性を示す材料、即ち前記電解質に不溶な材料であり、これは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、PVDF-ヘキサフルオロプロピレン（PVDFHFP）、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）、ポリ（メチルメタアクリレート）（PMMA）、ポリスルホンアミド、ポリ（アクリルアミド）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ（アクリロニトリル）、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

20

【0020】

本発明の電解質水溶液を塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成させる。水溶性塩の例はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 R_4NX [ここで、 R は水素または有機基でありそして X は無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 $ZnCl_2$ およびそれらの任意組み合わせである。

30

【0021】

本発明で用いるに適した水溶性塩基の例は R_4NOH [ここで、 R は水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせである。

【0022】

本発明のマトリックスをプロトン伝導性マトリックスとして用いる場合にはこれを本明細書では以降「PCM」と呼ぶ。本発明に従う酸（これはまた酸の混合物であってもよい）は純粋な酸または水もしくは別の適切な非水性溶媒に溶解している酸であってもよく、これは本技術分野で本質的に公知である。本発明に従って用いるに適した酸は、 $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ 、 $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ [ここで、 n は0から9の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、燐酸、 HNO_3 などである。好適な酸は $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ または $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ [ここで、 n は0、1、2、3または4に等しい]である。このような好適な酸は純粋な形態でか或はモル濃度が10から99%、好適にはモル濃度が25から99%の水溶液として使用可能である。

40

【0023】

本発明のPCMの一般的な外観は良好な機械的特性を有するプラスチックフィルムの外観である。これは実質的な破壊を起こすことなく典型的に約180°曲げることができ、そしてこれは約10から約1000ミクロン以上の範囲の厚みに調製可能である。これは安定で良好なイオン伝導性を示すことから、サブゼロ（sub-zero）から約150に及ぶ幅広い範囲の温度で使用可能である。

50

【0024】

本発明の好適な態様に従って膜を生じさせる時のマトリックスに含める無機粉末は粒子サイズが好適には150nm未満の非常に微細な電子非伝導性(electro-nically non-conductive)粉末である。この態様に従い、電解質溶液を吸収するICM孔は非常に小さく、それらの特徴的な寸法は本質的に50nm未満である。

【0025】

前記膜が使用する酸または電解質水溶液を吸収する能力または保持する能力はいくつかのパラメーターに依存し、とりわけ、前記無機粉末の組成および種類、前記高分子量結合の組成および種類、そして溶解させる酸または電解質の種類に依存する。製品が各用途の注文中に合うように、そのようなパラメーターの組み合わせを最適にすべきである。そのような最適化の実施では、無機粉末の含有量が高いと機械的特性が劣って来ることを考慮に入れるべきである。前記マトリックスに含める無機粉末の含有量を高くするとそれが電解質を保持する特性は高くなりはするが、それと同時に、その機械的強度が低下する。他方、前記マトリックスに含める高分子量結合剤の量を多くすると前記マトリックスの強度が高くなりはするが、前記マトリックスの湿潤性(wettability)が低下し、従ってあまり伝導性を示さないマトリックスに変化する。

10

【0026】

本発明の更に別の態様に従い、多価金属塩、例えばAl、Zr、B、Tiなどを前記膜に添加することを通して、前記マトリックスの湿潤性、従って電解質保持能力の向上を達成する。

20

【0027】

本発明の別の態様に従い、前記膜の調製に先立って前記無機粉末に酸または塩基による処理を前以て受けさせておくことを通して、前記マトリックスの湿潤性、従って電解質保持能力の向上を達成する。

【0028】

前記高分子量結合剤分子間の内部潤滑材として働く低から中分子量[典型的には100から7500質量単位(mass units)]の油または油様液状材料をICMに添加すると、ICMに無機粉末を豊富に含有させた時の弾性および伸びそしてそのような材料を基とする電極の弾性および伸びが向上した。このような内部潤滑材の主要な効果は、重合体鎖間の距離を大きくすることで重合体分子間の引力を低下させそして/または重合体分子間の元々の引力を前記内部潤滑材分子間のより低い引力に置き換えそして/またはそれが重合体分子間の分離層(separation layer)になることにある。ICMに内部潤滑材を含有させると重合体鎖が互いの上を滑る容易さが増大し得ることからそれが外部力に対して示す抵抗が小さくなる。このような材料は低い蒸気圧を有していて関係した用途の温度で他の全成分に適合し得ることが必須である。内部潤滑材が前記ICMから出て行く影響を軽減する(そのような材料が前記重合体の表面に移行する速度をより低くする)目的で、本発明に従い、低い蒸気圧を示す内部潤滑材を用いるか、液状の高分子量内部潤滑材を用いるか、或は内部潤滑材を重合体分子に化学的に結合させることを推奨する。そのような潤滑材のいくつかが有効なのは室温および穏やかな条件下のみであり得る(例えば強酸もしくは塩基中では有効でない可能性がある)。

30

40

【0029】

本発明に従い、製造工程中、下記の要因:

- a) 内部潤滑材の溶解度パラメーター(係数)と重合体の溶解度パラメーターの差が5(c_{al}/c_c)^{1/2}単位を越えるべきでないこと、
 - b) 内部潤滑材もしくは潤滑材類(潤滑材の組み合わせを用いる場合)と溶媒もしくは溶媒類(溶媒の混合物を用いる場合)の混合物の溶解度パラメーター(係数)と前記マトリックスに含める重合体の溶解度パラメーターの差が5単位を越えるべきでないこと、
- の1つを管理すべきであることを確認した[溶解度パラメーターは“Polymer Handbook”, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, 1966, IV-344-IV-367頁; J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, American Institute of Phy

50

sics, Woodbury, New York, 1996. 231-237頁そしてR.C. Weast CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 56版、1975-1976、CRC Pressが出版]に定義されている。

【0030】

$14(\text{cal/cc})^{1/2}$ 以下、好適には $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 以下の溶解度係数(solubility factor)が達成させるように水中で低い溶解度を示す内部潤滑材を用いるのが有利である。このように溶解度が低いと、内部潤滑材が水に洗浄段階または酸充填段階で接触した時にそれがICMから移行することが起こらない。

【0031】

このような液状の内部潤滑材を例えば下記の材料から選択する：脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、例えばアジピン酸、フタル酸およびセバシン酸などのジエステル類、燐酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、例えばデカン、ドデカンなど、機械油、シリコンオイル、フルオロカーボン類、例えばパーフルオロポリエーテル類、例えば $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-]_x(-\text{CF}_2\text{O}-)_y\text{CF}_3$ [ここで、 x は0から50の範囲でありそして y は0から100の範囲である]など。このような潤滑材をICMに添加するとある場合にはICMの伝導率が30%を越える度合で高くなることを確認した。

【0032】

本発明の更に別の態様では、この上に記述した如き膜に機械的補強を受けさせる。このような補強は本技術分野で本質的に公知の如何なる方法で行われてもよく、例えば、電子非伝導性スクリーン、フェルト、繊維、または本技術分野で公知の他の任意補強要素を前記膜に含めることなどで実施可能である。

【0033】

本発明のイオン伝導性膜の調製は、また本発明に包含されるいくつかの方法のいずれか1つを用いて実施可能であり、とりわけ流し込み成形(casting)および押出し加工で実施可能である。本発明に従うICMの流し込み成形方法は下記の段階を含んで成る：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、および前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(iii) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせる、

(iv) 前記固体状フィルムを前記膜に含めることが望まれる電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える。

【0034】

本発明の好適な態様に従い、前記混合物をペースト様ゲルまたはゲル形態で調製して鋳型に入れることで必要なフィルム形態を得る。段階(ii)に記述した如き低沸点溶媒の蒸発は必ずしも段階(iv)の前に完結させる必要はなく、さらなる加工を受けさせることが可能な固体状フィルムが得られることで充分であり得る。次に、このフィルムを好適には最初に水で洗浄した後、前記マトリックスに吸収させるべき電解質で洗浄することで、必要な膜を生じさせる。この段階を好適には150未満の温度で実施する。適宜、前記水または前記電解質を繰り返し用いてそれらに前記フィルムを浸漬することによって水または高沸点溶媒を追い出す。好適には、最後に行う浸漬を高温で実施することで溶媒を蒸発させかつ前記電解質水溶液がその生じた膜に含まれている溶媒を追い出すようにする。水に不溶な高沸点溶媒を用いた場合の処理は、前記固体状フィルムを別の水溶性溶媒で洗浄した後に前記固体状フィルムを水で洗浄することを伴う。

【0035】

本発明のマトリックスを含んで成る複合電極の流し込み成形を行う時には、この上に記述した方法の段階(i)で生じさせる混合物に適切な電極材料のさらなる粉末を含める。こ

10

20

30

40

50

の方法の残りの段階をＩＣＭの流し込み成形方法で記述した方法に類似しているが必要な変更を加えて実施にする。

【 0 0 3 6 】

本発明のさらなる態様に従う高沸点溶媒は水に可溶性溶媒であり、これは好適にはプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

【 0 0 3 7 】

本発明の別の態様に従う低沸点溶媒はテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ＤＭＥ、シクロペンタノン、アセトン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、ジメチルホルムアミドなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

【 0 0 3 8 】

本発明に従うＩＣＭの押出し加工方法は下記の段階を含んで成る：

（ｉ）無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および９０を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも１種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

（ｉｉ）前記混合物をその軟化温度に加熱し、

（ｉｉｉ）この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

（ｉｖ）このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

（ｖ）この固体状フィルムを前記膜に含めることが望まれる電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える。

【 0 0 3 9 】

本発明のマトリックスを含んで成る複合電極の押出し加工を行う時には、この上に記述した方法の段階（ｉ）で生じさせる混合物に適切な電極材料のさらなる粉末を含める。この方法の残りの段階をＩＣＭの押出し加工方法で記述した方法に類似しているが必要な変更を加えて実施にする。

【 0 0 4 0 】

本発明の好適な態様に従う押出し加工方法で用いるに適した溶媒は、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテートなど、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である水溶性溶媒である。

【 0 0 4 1 】

段階（ｖ）に記述したフィルムの洗浄を好適には最初に水を用いて行った後、前記マトリックスに溶解させるべき電解質水溶液を用いて行うことで、必要な膜を生じさせる。適宜、前記フィルムを水または前記電解質に浸漬することを繰り返すことで水または前記溶媒を追い出す。

【 0 0 4 2 】

本発明の別の面は本発明のマトリックスの可能な使用に関する。１つのそのような使用は、可動液状電解質溶液（mobile liquid electrolyte solution）を実質的に含まない電気化学セルの製造である。電気化学セルにＩＣＭを含めて、このＩＣＭを２つの電極で挟んでもよい。そのような電極は、炭素またはグラファイト、Ｚｎ、Ｆｅ、Ｃｄ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ａｌおよびそれらの合金である電極、または金属酸化物電極、例えばＲｕＯ₂、ＷＯ_x、ＭｎＯ₂、ＮｉＯＯＨ、ＡｇＯ、Ａｇ₂Ｏなどの電極である。この種類のセルはホットプレス（hot press）技術を用いて製造可能である。このような方法では、２つの電極とそれらの間に位置させるＩＣＭを、溶媒の使用有り無しで、２０から１０００Ｋｇ／ｃｍ²下、結合剤の軟化温度、典型的には約６０°

10

20

30

40

50

から150°の範囲の温度で約1から10分間、一緒に押し付けることで、向上した機械的強度と性能を示す単構造セル装置(single structural cell unit)を得る。

【0043】

本発明の好適な態様に従い、また、陰極と陽極とそれらの間に位置させるICMと一緒に加熱プレス加工(hot pressing)することでZnセルを製造することも可能である。このような方法では、陽極を微粉形態の結合剤であるセラミック粉末、例えばPVDFおよびZnなどで構成させ、また陰極もPVDF、セラミック粉末、金属酸化物、例えばMnO₂などおよび少量の炭素またはグラファイトで構成させる。Zn空気セル(air cell)の組み立てを行う場合の陰極は、炭素またはグラファイト粒子、紙またはフェルトに支持されている白金または別の触媒で作られた市販の空気電極である。

10

【0044】

Zn/空気またはZn/酸素セルの如きセルを、1)典型的に前記ICMマトリックスを約30%(体積/体積)と微粉形態のZnを70%用いて生じさせた複合Zn電極で構成させる。好適なZn粉末は腐食防止用のHg、Sn、In、Bi、Pbまたはそれらの混合物を0.1%(重量/重量)以下の量で含有するものであり、それに2)ICM、3)酸素または空気電極を含める。この空気または酸素電極に、炭素またはグラファイト粉末に支持されているPt、Pd、W、Mn、Cu、Ag、Niまたはそれらの混合物またはそれらの酸化物から選択される触媒を含有させる。この触媒の量を炭素またはグラファイト粉末を基準にして約5%から50%(重量/重量)にする。

20

【0045】

この空気または酸素電極の一方の面を親水性にしそしてもう一方の面を疎水性にする。商業的に入手可能な空気もしくは酸素電極を用いてもよいが、或はこれは、前記ICMマトリックスを用いて疎水性面にポリマー、好適にはテフロン(Teflon)を25%(体積/体積)を越える量で含有させてセラミック粉末を含有させないことで製造可能である。

【0046】

例えば、ニッケル-カドミウム電池およびニッケル-鉄電池に含める陰極を、本発明に従い、NiOOH粉末と前記ICMマトリックスで構成させる一方、陽極を、カドミウムを基とする粉末とICMマトリックスで或は鉄を基とする粉末と前記ICMマトリックスで構成させる。

30

【0047】

全てのケースで、結合剤であるポリマーは前記電解質および電極材料の両方に化学的適合性を示すべきである。アルカリ溶液の場合には、テフロン(PTFE)、ポリカーボネート、PVC、ポリプロピレンおよびゴムなどの如き結合剤が好適である。

【0048】

本発明に従う他の使用には鉛酸電池(lead acid battery)が含まれ、この場合には一方または両方の電極を本発明のプロトン伝導性マトリックスを含んで成る複合電極にする。また、本発明は本発明のPCMを含んで成る鉛酸電池も包含する。

【0049】

以下に示す実施例は本明細書に記述する如き発明を限定するとして解釈されるべきでない。

40

【0050】

(実施例)

実施例1

粉末状にしたKynar PVDF 2801-00を0.170g、400m²/gの高い表面積を有して粒子サイズが非晶質フューム(fumes)の酸化ケイ素(IV)(99.8%、A. Johnson Matthey CompanyのAlfa Aesar)を0.147g、シクロペンタノン20mlおよびポリプロピレンカーボネート(PC)を0.48ml用いて、これらを混合することを通して、膜フィルムの製造を行

50

った。この得た粘性混合物をテフロン板上に注ぎ込んだ後、室温で24時間乾燥させた。それによって、強くて透明な軟質フィルムを得た。

【0051】

このフィルムを蒸留水で2回洗浄することでPCを除去した。このフィルムは、洗浄後、あまり透明でなくなったが、より高い機械的強度を示した。以下の実施例に示す表では下記の用語を用いて機械的特性を記述する：悪いは、膜を手で容易に裂くことができることを表し、良好は、膜を手で裂くのは容易でないことを表し、非常に良好は、膜の破壊に過剰な力が必要なことを表す。

【0052】

異なる組成を持たせた他のサンプルも同じ様式で調製したが、これを表1に見ることができ

【0053】

【表1】

表1: ICMの組成および機械的特性

サンプル番号	SiO ₂ 体積%	PVDF 体積%	間隙率 (体積%)	ICMの 機械的特性
1	0.5	24.5	75%	非常に良好
2	0.5	24.5	75%	非常に良好
3	1.0	24.0	75%	非常に良好
4	2.8	37.2	60%	----
5	2.5	22.5	75%	非常に良好
6	3.5	21.5	75%	良好
7	5.0	37.2	75%	----
8	9.6	22.4	68%	悪い
9	10.0	15.0	75%	非常に良好
10	12.8	19.2	68%	悪い
11	8.0	12.0	80%	非常に良好
12	12.5	12.5	75%	悪い
13	5.0	5.0	90%	悪い
14	15.0	10.0	75%	悪い

【0054】

サンプル番号9および11が最良の湿潤性および毛細管特性を示した。このサンプルを水で洗浄した後、このフィルムを如何なる損傷もなしに180°曲げることができた。更に、酸で湿らせたフィルムを110℃に数時間加熱したが、これの構造は無傷のまま保持されまたその毛細管特性も変化しないままであった。このICMの孔サイズ分布をQuanta chrome NOVA 2200 Surface Area Analyzerで測定した。多く(15体積%を超える)のナノサイズ(nanosize)孔が3nmより小さい直径を有することを確認した。

【0055】

表1に記述したICMの厚みは0.05から1mmの範囲内であった。

実施例2

0.850gの粉末状Kynar PVDF 2801-00と1.363gの高表面積

チタニアを25mlのシクロペンタノン中で2.4mlのPCと一緒に混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物を実施例1に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ後、室温で24時間乾燥させた。それによって、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

【0056】

実施例1に示した処理と同様に、前記フィルムを蒸留水で2回洗浄した。同じ様式で他のサンプルも調製したが、これらのサンプルでは異なる組成を用いた。得た結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

表2: ICMの組成および機械的特性

サンプル番号	TiO ₂ 体積%	PVDF体積%	間隙率 (体積%)	ICMの 機械的特性
1	2.5	22.5	75%	非常に良好
2	7.5	17.5	75%	非常に良好
3	10.0	15.0	75%	非常に良好

【0058】

実施例3

0.85gのKynar PVDF 2801-00と1.270gのマイクロポリッシュ(micropolish)ガンマアルミナ(Buehlerが製造している0.05ミクロンのアルミナ)を20mlのアセトン中で2.4mlのPCと一緒に混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物をこの上に示した実施例に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ。このようにして、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

実施例4

実施例1のサンプル番号9に示した記述に従って生じさせたフィルムを数種類のトリフルオロメタン硫酸(TFMSA)水溶液[酸と水の比率(体積/体積)が1:1、1:15、1:2および1:3]に部屋条件下で3時間浸漬した。このようにして得たPCMの伝導率をACインピーダンススペクトロスコープであるSolartronモデルSF1260を用いて測定した。1cm²のステンレス鋼製電極を2つ用いながら測定を行った。図1に示した結果は、酸と水の比率(体積/体積)が1:1から1:3の範囲における伝導率は全てのPCMで実際上同じであったが、前記酸と水を1:2の含有量(体積/体積)で含有させたPCMが25で示した伝導率が若干高く、0.132S/cmであることを示している。

実施例5

サンプル番号9(表1)のフィルムをエーテルおよび0.1Mもしくは1MのKOHに1分間または1時間浸漬した後、実施例4に記述したようにいろいろな体積濃度のTFMSA溶液に浸漬することで、PCMを生じさせた。このPCMが示す伝導率を実施例4に記述した如く測定した。得た結果は、PCMを塩基で処理すると湿潤性は向上するが伝導率はあまり変化しないことを示していた。

実施例6

サンプル番号9(表1)のフィルムをTFMSAと水が1:2(体積/体積)の溶液に90で2.5時間浸漬することを通してPCMを生じさせた。このPCMが示す伝導率を実施例4に記述した如く測定し、それによって、PCMに酸を用いた処理を同じ温度で受

けさせた場合に比較して室温における伝導率は約 20 % 高くなることを確認した。

実施例 7

サンプル番号 11 および 13 (表 1) のフィルムを酸と水が 1 : 2 (体積 / 体積) の溶液に室温で 3 . 5 時間浸漬することを通して P C M フィルムを生じさせた。伝導率を実施例 4 に記述した如く測定した。サンプル番号 11 および 13 のそれぞれの測定伝導率は 0 . 108 および 0 . 126 S / c m であった。

実施例 8

サンプル番号 11 および 13 (表 1) のフィルムを H_2SO_4 : H_2O が 1 : 3 (体積 / 体積) の水溶液または濃 H_2SO_4 溶液に室温で 3 . 5 時間浸漬することを通して P C M を生じさせた。このようにして得た P C M が示す伝導率を実施例 4 に記述した如く測定した。サンプル番号 11 の測定結果は濃 H_2SO_4 および 1 : 3 の H_2SO_4 : H_2O の場合それぞれ約 0 . 038 および約 0 . 179 S / c m である一方、サンプル番号 13 の測定結果は濃 H_2SO_4 および 1 : 3 の H_2SO_4 : H_2O の場合それぞれ約 0 . 058 および約 0 . 207 S / c m であった。

実施例 9

サンプル番号 9 (表 1) のフィルムを CF_3SO_3H : H_2O が 1 : 3 (体積 / 体積) の水溶液に 2 . 5 時間浸漬した。このようにして得た P C M を前記組み合わせを 40 % (体積 / 体積) 含んで成る炭素電極と一緒に加熱プレス加工した。この 2 枚のフィルムの加熱を、ステンレス鋼製ペレットへの粘着が起こらないようにデカンを噴霧しておいた 2 枚の研磨ステンレス鋼製ペレットの間に挟んで実施した。この過程を 7 気圧下 130 °C で 15 秒間実施した。前記 P C M と炭素電極は良好な形態で互いに接着した。

実施例 10

T i 箔が集電器として 2 枚備わっている二重層蓄電器を組み立てた。実施例 6 の開示に従って生じさせた P C M の両面に 4 . 91 c m² の複合炭素電極を 2 枚取り付け付けた。各炭素電極は 2 層から成っていた：即ち 1 番目の層は 15 % の SiO_2 、5 % の酸化 S h a w i n i g m B l a c、50 % の酸化グラファイト、10 % のテフロンおよび 10 % のグラファイト繊維で構成させて 100 k g / c m² 下でプレス加工した厚みが 0 . 3 m m の多孔質層であった。2 番目の層は 65 % のグラファイト、15 % のテフロンおよび 20 % のグラファイト繊維で構成させて 1000 k g / c m² 下でプレス加工した 1 m m の不浸透性層であった。セルを組み立てる前に、炭素電極に T F M S A : 水が 1 : 2 の溶液を噴霧した。M a c c o r 2000 テスターを 0 . 01 から 1 . 2 V の電圧で用いて 20 m A の電流下で前記蓄電器の帯電および放電を起こさせた。この帯電および放電を示すグラフを図 2 に示す。

実施例 11

0 . 85 g の K y n a r P V D F 2801 - 00 と 0 . 682 g の D e g u s s a T i t a n d i o x i d P 25 と 0 . 368 g の J o h n s o n M a t t h e y 酸化ケイ素 (I V) と 15 m l のシクロペンタノンと 2 . 4 m l の P C を混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物をこの上に示した実施例に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ。このようにして、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

実施例 12

実施例 2、3 および 11 に記述した如く生じさせたサンプルを T F M S A : H_2O が 1 : 2 (体積 / 体積) の水溶液に約 100 °C で 1 から 1 . 5 時間浸漬した。この P C M が示す伝導率をこの上に示した実施例に記述した如く測定した。その結果は下記の通りであった：サンプル 2 (表 2) の P C M が示した伝導率は 0 . 032 S / c m であり、実施例 3 の P C M が示した伝導率は 0 . 020 S / c m でありそして実施例 11 の P C M が示した伝導率は 0 . 04 S / c m であった。

実施例 13

表 1 のサンプル 9 に記述した P C M が示す孔サイズ分布を Quantachrome NOVA 2200 Surface Area Analyzer で測定した。試験を受けさせた材料の中の多くが 8 n m 未満の特徴的な

寸法を有するナノサイズ孔を持つことを確認した。これらのナノサイズ孔は良好な酸保持能力を有しかつ気泡がPCMを通り抜けないようにするに充分なほど小さい。このような特性は本発明のPCMを燃料電池用途で用いる場合に重要である。

実施例 14

実施例 1 のサンプル番号 9 に示した記述に従って生じさせたフィルムを数種類の KOH 水溶液に浸漬した。その結果を表 3 に要約する。

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

表3-KOHを基にしたICMの特徴

ICM	KOH 濃度 [M]	抵抗 [Ω]	厚み [μm]	σ [S/cm]
1	1	0.0869	65	0.0747
2	1	0.0808	65	0.0804
3	1	0.0862	65	0.0754
3	1	0.2140	175	0.0817
4	2	0.0473	65	0.1374
5	2	0.0467	75	0.1605
6	2	0.0486	70	0.1440
7	2	0.1372	155	0.1129

【 0 0 6 0 】

実施例 15

Ti 箔が集電器として 2 枚備わっている二重層蓄電器を組み立てた。実施例 5 の開示に従って生じさせた ICM の両面に 4.91 cm^2 の複合炭素電極を 2 枚取り付けた。各炭素電極は 2 層から成っていた：即ち 1 番目の層は 15 % の SiO_2 、5 % の酸化 Shawinigm Black、50 % の酸化グラファイト、10 % のテフロンおよび 10 % のグラファイト繊維で構成させて 100 kg/cm^2 下でプレス加工した厚みが 0.3 mm の多孔質層であった。2 番目の層は 65 % のグラファイト、15 % のテフロンおよび 20 % のグラファイト繊維で構成させて 1000 kg/cm^2 下でプレス加工した 1 mm の不浸透性層であった。セルを組み立てる前に、炭素電極に 1 M の KOH 溶液を噴霧した。Mac cor 2000 テスターを 0.01 から 1.0 V の電圧で用いて 10 mA の電流下で前記蓄電器の帯電および放電を起こさせ、これは 0.1 F の電気容量を示した。

実施例 16

サンプル番号 9 (表 1) のフィルムを 2 M の NH_4Cl 水溶液に浸漬することを通してイオン伝導性膜 (ICM) を生じさせた。伝導率を AC インピーダンススペクトロスコピー Solartron モデル SF 1260 を用いて室温で測定した。 1 cm^2 のステンレス鋼製電極を 2 つ用いながら測定を実施した。伝導率は 0.04 S/cm であった。

実施例 17

Ti 箔が集電器として 2 枚備わっているセルを組み立てた。厚みが 100 ミクロンの陽極が示した間隙率は 60 % でありそして固体状のマトリックスを 35 % (体積：体積) の PVDF と 65 % の Zn 微粉末 (Hg を 0.1 % 含有) で構成させた。厚みが 100 ミクロンの陰極が示した間隙率は 60 % でありそしてその固体状のマトリックスを 35 % (体積：体積) の PVDF と 5 % のグラファイト微粉末と 60 % の MnO_2 微粉末で構成させた。実施例 16 で生じさせた厚みが 100 ミクロンの ICM を 1 cm^2 の陰極と 1 cm^2 の陽極の間に挟んで加熱プレス加工した。このセル全体を 2 M の NH_4Cl 水溶液に浸漬することで孔の全部をそれで満たした。余分な電解質を除去した後、このセルを 2 つの Ti 集電器の間に保持した。このセルを最終電圧が 0.7 V になるように 0.1 mA で 15 時

間放電させた。

実施例 18

電解質を 1 M の K O H にする以外は実施例 17 に従って Z n 空気セルを組み立てた。使用した陰極は E l e c t r o c h e m から購入した市販空気電極であった。このセルを 1 . 2 V の平均電圧において 0 . 1 m A で 2 5 時間放電させた。

実施例 19

粉末状にした K y n a r P V D F 2 8 0 1 - 0 0 を 1 . 5 3 g 、高い表面積を有していて粒子サイズが 1 6 n m の二酸化ケイ素 [> 9 9 . 8 % 、 (D e g u s s a)] を 1 . 8 4 g 、シリコンオイル (W a c k e r C h e m i e 5 0 0 A P) を 0 . 3 m l 、シクロペンタノン 4 3 m l およびプロピレンカーボネート (P C) を 8 m l 用いて、これらを混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。この得た粘性混合物を K コントロールコーター (c o n t r o l c o a t e r) (R K P r i n t 、 C o a t I n s t r u m e n t s) 上に注ぎ込んだ後、ドクターブレード方法を用いてフィルムを生じさせた。このフィルムを室温で 2 時間乾燥させた。弾性のある強い透明なフィルムを得た。

【 0 0 6 1 】

このフィルムを蒸留水で 2 回洗浄することで P C を除去した後、3 0 重量 % の H_2SO_4 に 1 0 0 で 1 . 5 時間浸漬した。このようにして得た P C M が示す伝導率を A C インピーダンススペクトロスコピー S o l a r t r o n モデル S F 1 2 6 0 を用いて測定した。1 c m ² の T i 電極を 2 つ用いながら測定を実施した。

実施例 20

異なる組成を持たせた他の P C M サンプルを同様な様式で調製した。それらが示す定性的伸びおよび伝導率を測定した (表 4) 。

【 0 0 6 2 】

【 表 4 】

表4:PCMの組成、伝導率および伸び

サンプル番号	PVDF 体積%	内部潤滑材	内部潤滑材 の体積%	伝導率[S/cm]	伸び
1	9	デカン	3	0.44	良好
2	9	Yivac 06/6	3	0.34	良好
3	10	パラフィン	2	0.38	良好
4	6	シリコンオイル	6	0.38	悪い
5	6	合成油	6	0.44	中程度
6	6	デカン	6	0.47	中程度
7	6	Yivac 06/6	6	0.37	中程度

【 0 0 6 3 】

全ての P C M がシリカを 8 % (体積 / 体積) 含有しておりそしてそれらが示した空隙率は約 8 0 % である。Y i v a c 0 6 / 6 は、E d w a r d s から購入した一般式 $CF_3O[-CF(CF_3)-CF_2O-]_x(-CF_2O-)_yCF_3$, M . W . 1 8 0 0 で表されるパーフルオロポリエーテルである。

【 0 0 6 4 】

表 4 に記述した P C M の厚みは 0 . 0 8 から 0 . 1 m m の範囲内であった。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を5から60体積%、
(ii) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%、および
(iii) 電解質水溶液を10から90体積%、
含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に150nm未満の粒子を含んで成り、
前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に50nm未満の孔を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

2. (i) 良好な酸吸収能力を有する無機粉末を5から50%、

(ii) 酸に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%、および

(iii) 酸を10から90体積%、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に150nm未満の粒子を含んで成り、
前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に50nm未満の孔を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである上記1記載のマトリックス。

3. 場合により、前記マトリックス内の全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材を約0.1から約25体積%の範囲で含んで成ってもよい上記1または2記載のマトリックス。

4. 前記潤滑材が脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、燐酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、シリコンオイル、フルオロカーボン類およびそれらの混合物から成る群から選択される一員である上記3記載のマトリックス。

5. 前記無機粉末が少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する粉末でありそして前記電解質水溶液を良好に吸収する能力を有する前上記いずれか1項記載のマトリックス。

6. 前記無機粉末が SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および場合によりTi、Al、BおよびZrの水酸化物およびオキシ-ヒドロキシそしてそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記5記載のマトリックス。

7. 前記高分子量結合剤がポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(メチルメタアクリレート)、ポリスルホンアミド、ポリ(アクリルアミド)、ポリ塩化ビニル、ポリ(アクリロニトリル)、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である材料である前上記いずれか1項記載のマトリックス。

8. 前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている前上記いずれか1項記載のマトリックス。

9. 前記水溶性塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 R_4NX [ここで、Rは有機基でありそしてXは無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記8記載のマトリックス。

10. 前記水溶性塩基が R_4NOH [ここで、Rは水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記8記載のマトリックス。

11. 前記電解質水溶液が約0.1Mから約10Mのモル濃度を有する水溶液の状態 で用いられている上記1または3記載のマトリックス。

12. 前記電解質水溶液が約1Mから約5Mのモル濃度を有する上記11記載のマトリックス。

13. 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、nは0から9の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、燐酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される一員である上記2または3記載のマトリックス。

14. 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、nは0、1、2、3または4に等しい] から選択される上記13記載のマトリックス。

15. 前記酸が10から99%のモル濃度を有する水溶液の状態 で用いられている上記14記載のマトリックス。

10

20

30

40

50

16. 前記酸が25から99%のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている上記15記載のマトリックス。

17. 前上記いずれか1項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機材料が電子非伝導性材料である膜。

18. 前記膜が典型的な孔サイズが本質的に8nm未満の孔を含んで成る上記17記載の膜。

19. 前記マトリックスの無機粉末が前記膜の調製に先立って酸または塩基による処理を受けている上記17または18記載の膜。

20. 補強用の電子非伝導性要素を更に含んで成る上記17から19いずれか1項記載の膜。

10

21. 複合電極であって、上記1から16いずれか1項記載のマトリックスを10から70体積%含有しそしてその残りが電極材料である複合電極。

22. 上記17から20記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：
(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、および前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(iii) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

20

(iv) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

23. 上記21記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

30

(iii) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(iv) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

24. 前記高沸点溶媒が水溶性溶媒である上記22または23記載の方法。

25. 前記高沸点溶媒をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択する上記22または23記載の方法。

26. 前記低沸点溶媒がテトラヒドロフラン、DME、シクロペンタノン、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミドまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記22または23記載の方法。

40

27. 上記17から20記載の膜を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および90を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

50

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

28. 上記21記載の複合電極を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、90 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

29. 前記溶媒が水溶性溶媒である上記27または28記載の方法。

30. 前記溶媒がプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテート、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記27または28記載の方法。

31. 上記17から20のいずれか1項記載の膜を含んで成る電気化学セル。

32. 上記21記載の少なくとも1種の電極を含んで成る電気化学セル。

33. 前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される一員である上記31または32記載の電気化学セル。

34. 陽極活性材料がCd、Zn、Alまたはそれらの合金から選択されそして陰極活性材料がMnO₂、酸化銀およびNiOOHから選択される上記31または32記載の電気化学セル。

35. 電気化学セルであって、上記17から20のいずれか1項記載の膜、ZnまたはAl陽極および酸素または空気電極を含んで成っていて、前記酸素または空気電極が二重層フィルムから成り、ここで、空気面が疎水性でイオン性膜に近い面が親水性である電気化学セル。

36. 前記空気電極の触媒が前記イオン伝導性膜の水溶液に適合性を示してPt、Pd、Au、Ag、Cu、Mn、W、それらの酸化物またはそれらの塩の金属-ポルフィリン錯体から選択される上記35記載の電気化学セル。

37. 前記電極材料がRuO₂、WO_xおよびMnO₂の中から選択される金属酸化物である上記31または32記載の電気化学セル。

38. 前記セルが上記17から20記載の膜の両面に前記電極を加熱プレス加工することで作られた単一構造装置である上記31または32記載の電気化学セル。

39. 燃料電池であって、上記17から20のいずれか1項記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

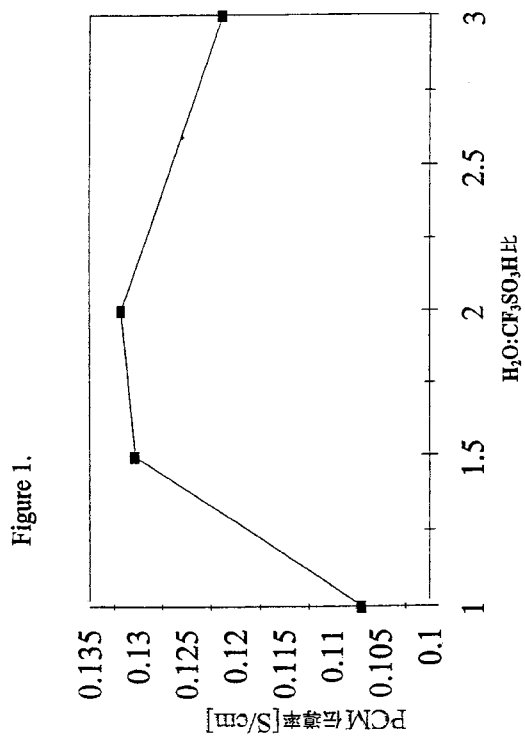
40. 水電解装置であって、上記17から20のいずれか1項記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。

【図面の簡単な説明】

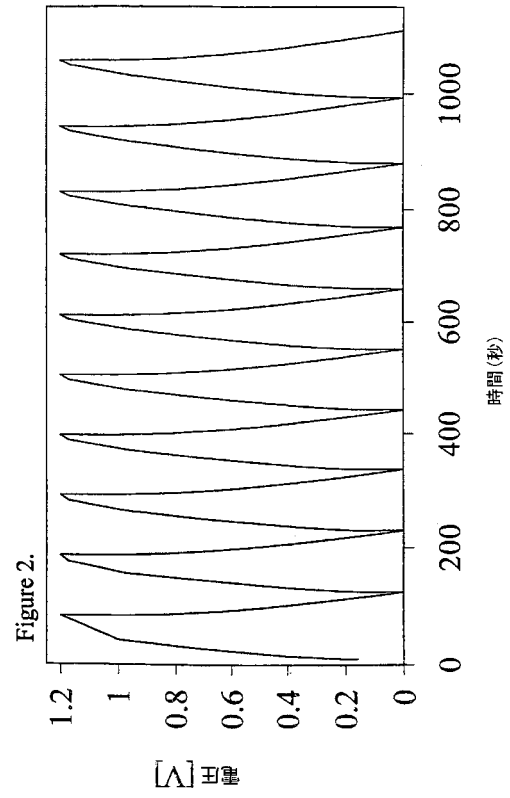
【図1】 図1に、本発明に従って生じさせたPCMの伝導率測定結果を示す。

【図2】 図2に、実施例10に開示した蓄電器の帯電-放電サイクルを示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
H 0 1 M	4/32	(2006.01)	H 0 1 M	4/32	
H 0 1 M	4/42	(2006.01)	H 0 1 M	4/42	
H 0 1 M	4/50	(2010.01)	H 0 1 M	4/50	
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	B
H 0 1 M	6/00	(2006.01)	H 0 1 M	6/00	
H 0 1 M	6/18	(2006.01)	H 0 1 M	6/18	E

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ペレド, エマニユエル

イスラエル・ 4 0 5 0 0 エベンイエフダ・ハノテアストリート 2 5

(72)発明者 ドウブデバニ, タイル

イスラエル・ 5 2 2 3 3 ラマトガン・カルメリストリート 1 9

(72)発明者 メルマン, アビ

イスラエル・ 5 8 3 6 2 ホロン・クドシエイカヒルストリート 3 0

審査官 山内 達人

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 7 0 0 5 5 (J P , A)

特開平 0 4 - 1 7 3 8 5 6 (J P , A)

特開平 0 9 - 3 0 6 5 2 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 1 1 8 2 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 1 1 8 3 4 (J P , A)

特開昭 6 2 - 0 2 6 7 6 4 (J P , A)

特開昭 6 3 - 1 8 7 5 7 4 (J P , A)

新村出編, 広辞苑, 1 9 8 3 年, 第三版, p . 1 3 4

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01B 1/06

H01M 8/02

H01M 4/86

C08J 5/20

C08J 5/22

C25B 11/04

C25B 13/00

H01M 6/18