

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-172858

(P2006-172858A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10
			P	5 HO 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-362575 (P2004-362575)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成16年12月15日 (2004.12.15)		日東電工株式会社
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠次
		(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
		(74) 代理人	100123548
			弁理士 平山 晃二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極に対する接着性に優れた電解質膜

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池において、長期の使用を行っても特性を維持することのできる電解質膜を提供すること。また具体的には、固体高分子型燃料電池において、電極に対する接着性に優れた電解質膜を提供すること。

【解決手段】 オレフィン系またはフッ素系高分子からなる高分子基材に、陽イオン交換基を含むグラフト鎖が付加された電解質膜であって、熱機械分析により測定した針入温度が200℃以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用の電解質膜。前記電解質膜において、好ましくは、40重量%メタノール水溶液浸漬時の寸法変化率が40%以下であり、前記高分子基材はポリフッ化ビニリデンからなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン系またはフッ素系高分子からなる高分子基材に、陽イオン交換基を含むグラフト鎖が付加された電解質膜であって、熱機械分析により測定した針入温度が 200℃以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用の電解質膜。

【請求項 2】

40 重量%メタノール水溶液浸漬時の寸法変化率が 40%以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の電解質膜。

【請求項 3】

高分子基材がポリフッ化ビニリデンからなることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の電解質膜。 10

【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おいて、長期の使用を行っても特性を維持することのできる電解質膜に関する。具体的には、本発明は、固体高分子型燃料電池において、電極に対する接着性に優れた電解質膜に関する。

【背景技術】 20

【0002】

固体高分子型燃料電池は、エネルギー密度が高いことから、家庭用コージェネ電源や携帯機器用電源、電気自動車の電源、簡易補助電源等の広い分野での使用が期待されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池においては、電解質膜はプロトンを伝導するための電解質として機能し、同時に燃料である水素やメタノールと酸素とを直接混合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、電解質としてイオン交換容量が高いこと、電流を長時間流すため電氣的化学的に安定であり、電気抵抗が低いこと、膜の力学的強度が強いこと、燃料である水素ガスやメタノールおよび酸素ガスについてガス透過性の低いこと等が要求される。 30

【0004】

この電解質膜として、デュポン社から開発された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いた。しかしながら、「ナフィオン」をはじめとする従来のフッ素系高分子イオン交換膜は、化学的な安定性には優れるものの、イオン交換容量が低く、また保水性が不十分であるためイオン交換膜の乾燥が生じてプロトン伝導性が低下する問題があった。この対策としてスルホン酸基を多く導入すると、保水により膜強度が極端に低下して、膜が容易に破損してしまうため、プロトン伝導性と膜強度とを両立させることは困難な課題であった。また、ナフィオンなどのフッ素系高分子電解質膜は、原料となるフッ素系モノマーの合成が複雑であるため、非常に高価であり、このことは固体高分子型燃料電池の実用化において大きな障害となっている。 40

【0005】

そのため、ナフィオンをはじめとするフッ素系電解質膜に替わる低コストで高性能な電解質膜の開発が進められている。その例として、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（ETFE）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、次いでスルホン化することにより合成した電解質膜（例えば、特許文献 1 参照）等が提案されている。

【0006】

しかし、これらをはじめとする従来の電解質膜には、長期の使用に伴い出力が大きく低下してしまう問題がみられた。この原因については、長期の使用により、電極と電解質膜 50

との密着性が低下する、すなわち、電極と電解質膜との間に空間が生じるためその部分でのプロトン伝導性が阻害されることにあった。

【0007】

ここで、電解質膜と電極との接着性向上を目的とする技術として、例えば、プラズマエッチング処理により、電解質膜の表面に1～5 μm程度の大きさの凹凸を付与し、接触面積を増やすことによる方法が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、この方法では、膜表面に凹凸をつけることにより電極との接触面積を高めることが可能となるが、長時間使用する状況において密着性を維持できないという問題がみられた。

【特許文献1】特開平9-102322号公報

【特許文献2】特開平4-220957号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述のようなフッ素系電解質膜をはじめとする高分子イオン交換膜の問題点を克服するためになされたものであり、固体高分子型燃料電池において、長期の使用を行っても特性を維持することのできる電解質膜を提供することを課題とする。具体的には、本発明は、固体高分子型燃料電池において、電極に対する接着性に優れた電解質膜を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、長期の使用に伴い電池特性（例えば、出力、耐久性等）が低下する、すなわち、長期の使用に伴い電極と電解質膜との密着性が低下するのは、電解質膜と電極の接合体を作製する段階において、両材料の接着状態が不十分であることが主原因であることをつきとめた。

【0010】

具体的には、電解質膜は、電池の内部において水等を保液した状態にあるが、この保液量が電池の運転状況に依存して変化することにより、電解質膜の寸法変化（膨潤および収縮）が起こる。また、電極材への触媒等のバインダーとして電解質剤が使用される場合が多く、この電解質剤についても、保液状態により寸法変化が起き、また軟化も起きる。これらの寸法変化は、運転時と停止時の温度変化によっても起こりうる。これら現象は、長期の使用において繰り返し起きており、初期の段階で電極と電解質膜とが接着した状態にあっても、徐々に界面で剥離が生じ、それに伴い電池特性が低下していくことをつきとめた。

【0011】

したがって、本発明は、特に固体高分子型燃料電池における使用に関して、使用状況や環境の変化によっても電極材に対する初期の接合状態（密着性）が低下しにくい電解質膜を提供するものである。本発明者らは、オレフィン系またはフッ素系高分子からなる高分子基材に、陽イオン交換基を含むグラフト鎖が付加された電解質膜において、その基材物性（熱変形温度および面積変化率）を規定することにより、燃料電池として長期の使用を行っても特性を維持することのできる電解質膜を発明するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、固体高分子型燃料電池用の電解質膜は、オレフィン系またはフッ素系高分子からなる高分子基材に、陽イオン交換基を含むグラフト鎖が付加された電解質膜であって、熱機械分析により測定した針入温度が200℃以下であることを特徴とする。

【0013】

これにより、固体高分子型燃料電池において、長期の使用を行っても特性を維持することのできる、電極に対する接着性に優れた電解質膜を提供することができる。

本発明の固体高分子型燃料電池用の電解質膜では、40重量%メタノール水溶液浸漬時の寸法変化率が40%以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0014】

また、本発明の固体高分子型燃料電池用の電解質膜では、前記高分子基材がポリフッ化ビニリデンからなることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、固体高分子型燃料電池において、長期の使用を行っても特性を維持することができる電解質膜を提供することができる。また、固体高分子型燃料電池において、電極に対する接着性に優れた電解質膜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】

【0016】

本発明の固体高分子型燃料電池用の電解質膜は、オレフィン系またはフッ素系高分子からなる高分子基材に、陽イオン交換基を含むグラフト鎖を付加することにより、製造することができる。

【0017】

固体高分子型燃料電池に使用する際、電解質膜と電極との積層を行う方法としては、白金担持カーボンなどの触媒成分を分散させた電解質高分子溶液をスクリーン印刷などにより直接電解質膜表面に塗布後、電解質高分子溶液の溶媒成分を蒸発乾燥させる方法や、電解質高分子溶液を一旦金属箔もしくは耐熱性高分子フィルム上に塗布後、電解質膜に転写する方法などが挙げられる。

【0018】

ここで、本発明の電解質膜は、熱機械分析により測定した針入温度が200℃以下であるものとし、このように針入温度を規定することにより、電解質膜と電極成分との接着性を向上させ、優れた電池特性を得ることが可能となる。すなわち、前述の方法などを用いて電解質膜と電極成分とを積層させ、約120～200℃の範囲で少なくとも電解質膜成分が軟化する温度に加熱した条件下で加圧圧着させることにより、電解質膜が容易に変形し、電極成分との接着性を飛躍的に向上させることが可能となる。更には、電極成分中の電解質高分子成分についても同じ温度範囲において軟化もしくは熔融状態となるものを選択すれば、より接着性を向上させることができる。また加工時の接着状態が良好なため、より効率的なプロトンの移動が可能になり、電池出力についても優れた特性を得ることができる。

【0019】

本発明において使用することができる高分子基材としては、フッ素系高分子、オレフィン系高分子が挙げられる。具体的には、フッ素系高分子として、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略す）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンフッ化ビニリデン共重合体等を使用でき、また、オレフィン系高分子として、低密度および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等を使用できる。これらの高分子基材は、規定の針入温度を満たすことのできる程度にあらかじめ放射線の照射等により架橋処理をしておくこと、保液に伴う寸法変化率を小さくすることができることから好ましい。電池内部での電気化学反応等に対する耐久性が高いことから、高分子基材としてフッ素系高分子が好ましく、PVDFがより好ましい。

【0020】

高分子基材にグラフト鎖を付加する方法としては、ビニル基を有するモノマーまたはビニル基に結合している一部の水素が異なる官能基等に置換されたモノマー（以下、これらを「ビニル系モノマー」と称する）を、放射線を使用して重合させる技術を使用することができる。ビニル系モノマーは、単一種であってもよく、また複数種のモノマーを混合して使用してもよい。ビニル系モノマーは、具体的には化学式（1）で示されるものを用いることができる。

【0021】

10

20

30

40

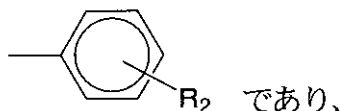
【化 1】



上式中、XがHの場合

R_1 は、 $-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、

$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、または



R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ または $-\text{F}$ であり、

n は、1～10であり、

Xが CH_3 の場合

R_1 は、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ である。

10

20

【0022】

化学式(1)のモノマーのうち、後述するスルホン化処理を行い易いという観点から、 R_1 がベンゼン環を含んでいる芳香族系のモノマーがより好ましい。

また、ビニル系モノマーとして、分子中にグラフト反応性のある不飽和結合を複数有する架橋剤を用いることも可能であり、具体的には1, 2-ビス(p-ビニルフェニル)、ジビニルスルホン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、ジアリルエーテル、2, 4, 6-トリアリルオキシ-1, 3, 5-トリアジン、トリアリル-1, 2, 4-ベンゼントリカルボキシレート、トリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、ブタジエン、イソブテン、エチレンなどを挙げることができる。

30

【0023】

高分子基材への上記モノマーのグラフト重合は、基材に放射線を照射したあとモノマーと反応させる、いわゆる前照射法か、または、基材とモノマーに同時に放射線を照射して重合させる、いわゆる同時照射法のいずれによっても行うことができる。基材にグラフトしないホモポリマーの生成量が少ないことから、前照射法を使用するのが好ましい。

40

【0024】

また、前照射法については、2方法あり、高分子基材の照射を不活性ガス中で行うポリマーラジカル法と、酸素の存在する雰囲気下で照射を行うパーオキシサイト法があり、いずれも使用することができる。前照射法の一例を以下に説明する。まず、高分子基材をガラス容器中に挿入したあと、この容器を真空脱気し、不活性ガス雰囲気に置換する。次いで、この基材を含む容器に電子線や γ 線を、 $-10\sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは室温付近で、 $1\sim 500\text{ kGy}$ 照射したあと、酸素の存在しない不活性ガスのバブリングや凍結脱気などで酸素ガスを除いたモノマーを、照射した基材を含む容器内に充填する。ここでモノマーは、単一種のモノマー液、複数種のモノマー混合液、または適する溶媒により溶解もしくは希釈したモノマー溶液として使用することができる。予め架橋した高分子基材を使用する

50

場合には、グラフト重合は、通常、30～150℃、好ましくは40～80℃で実施する。

【0025】

グラフト重合後の高分子基材のグラフト率は、6～150重量%であり、より好ましくは10～100重量%である。グラフト率は、照射線量、重合温度、重合時間等により変化させることができる。

【0026】

グラフト鎖を導入した高分子基材には、次の段階として、陽イオン交換基を導入する。陽イオン交換基は、高分子基材にビニル系モノマーをグラフト重合したあと、形成されるグラフト鎖に導入するか、または、陽イオン交換基を有するビニル系モノマーをグラフト重合することにより、高分子基材にグラフト鎖と陽イオン交換基とを同時に導入することができる。また、陽イオン交換基の誘導体を有するビニル系モノマーを使用して、グラフト鎖の形成後に、陽イオン交換基に転化させてもよい。陽イオン交換基は、特に限定はないが、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を使用することができる。

【0027】

グラフト鎖への陽イオン交換基の導入は、既知の方法により行うことができる。例えば、スルホン基の導入について、その条件は特開2001-348439号公報に開示されている。具体的には、1, 2-ジクロロエタンを溶媒として用いた0.2～0.5モル/Lの濃度のクロルスルホン酸溶液に、グラフトフィルム基材を、室温～80℃で1～48時間浸漬して反応させる。所定時間反応後、膜を十分に水洗する。スルホン化反応に必要なスルホン化剤としては、濃硫酸、三酸化硫黄、チオ硫酸ナトリウムなども使用することができ、スルホン基を導入できるものであれば種類を問わない。カルボキシル基などについても各々を導入できるものであれば特に限定されない。

【0028】

イオン交換基を有するビニル系モノマーを使用した場合、グラフト反応の終了した時点でイオン交換基が導入されていることから、この処理を行う必要はなく、また、陽イオン交換基の誘導体を有するモノマーについては、グラフト反応終了後に適する処理を施し、陽イオン交換基に転化する。例えば、エステル基を有するモノマーを使用する場合は、加水分解を行うことにより、陽イオン交換基であるカルボキシル基を得ることができる。

【0029】

このように各種のイオン交換基を用いることができるが、プロトン伝導性に優れることから、強酸基であるスルホン基を導入することがより好ましい。

本発明の電解質膜は、熱機械分析により測定した針入温度が200℃以下であるものとする。また、これと同時に熱機械分析により測定した150℃での圧子の侵入量が、測定前の膜厚の50%以下であることが好ましい。これについては、上述のように電極成分と電解質膜とを加熱条件下で加圧圧着させた際、その変形量が大きすぎると電解質膜自体の強度が極端に低下した状態となりやすく、結果として電解質膜の両面に配される電極成分が直接接触した短絡状態となるためである。

【0030】

また、本発明による電解質膜は、40重量%メタノール水溶液を含浸することによる面積変化率が40%以下であることが好ましい。面積変化率が40%を超えると、電解質膜の軟化温度（針入温度）を規定することにより得られる電極との密着性を維持することが困難になるためである。この特性については、電解質膜のグラフト率、スルホン基をはじめとするイオン交換基の導入量、架橋度（架橋剤の添加量）などにより制御することができる。

【0031】

また、本発明による高分子電解質膜のイオン交換容量は、0.3～6.0 meq/gであることが好ましく、更には0.5～2.0 meq/gであることがより好ましい。ここでイオン交換容量とは、乾燥電解質膜1gあたりのイオン交換量（meq/g）である。イオン交換容量が0.3 meq/g未満になるとイオン交換容量が不十分であり、膜抵抗

10

20

30

40

50

が高くなり好ましくなく、また 6.0 meq/g より高くなると先に記した寸法変化率と同様、含液時の膨張が大きくなりすぎ、電極との密着性を維持しにくくなるため好ましくない。

【0032】

本発明による高分子電解質膜は、 25°C における電気伝導度が $0.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、更に $0.05 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。電気伝導度が $0.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 未満であると、膜抵抗が大きく十分な出力を得られにくくなるためである。

【0033】

ここで、膜抵抗に関連する特性として、電解質膜の厚さを挙げることができる。膜抵抗を低くするには、膜厚を薄くすることが好ましい。しかし、薄くしすぎた場合には膜強度が低下し破損しやすくなり、またピンホール等の膜の欠陥も発生しやすくなるといった問題が生じることから、電解質膜の厚さは、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲のものが有用となる。

【0034】

また、燃料電池の一例として、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池があるが、この燃料電池にフッ素系電解質膜であるナフィオン膜（デュポン社）を用いた場合、分子間の架橋構造がないため、膨潤しやすく、燃料であるメタノールが膜を透過してアノード（燃料極）からカソード（空気極）へと拡散し、発電効率が低下するという重大な問題が生じる。

【0035】

しかし、本発明の電解質膜は、軟化温度（針入温度）と面積変化率を規定することにより電極に対する密着性を向上させているため、膨潤が非常に起き難く、メタノールの透過性を抑制する点でも効果を得ることができる。

【実施例】

【0036】

以下に本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

（実施例1）

熔融押出法により製膜した厚さ $50 \mu\text{m}$ の P V D F フィルムを、コック付のガラス製セパラブル容器（内径 3 cm 、高さ 20 cm ）に入れ、脱気後 1 気圧のアルゴンガスを充填した。この状態で、室温下で $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線を線量率 10 kGy/hr で線量 60 kGy 照射した。次いで、この容器中に、あらかじめ脱気しておいた、スチレンとトルエンの混合液（体積比 $50/50$ ）約 100 g をアルゴン雰囲気下で投入した。なお、ここでフィルムは完全に混合液に浸漬した状態にあった。混合液投入後、 60°C で 2 時間加熱し、グラフト反応を行い、反応後フィルムをトルエンで十分洗浄し、乾燥させて、グラフト膜を得た。

【0038】

このグラフト重合した P V D F フィルムを、 $1, 2$ -ジクロロエタンで希釈した 0.3 M クロルスルホン酸溶液中に浸漬し、密封した状態で 60°C で 8 時間加熱し、その後水洗、乾燥して、スルホン化したグラフト膜、すなわち電解質膜を得た。

【0039】

（実施例2）

グラフト重合時の加熱条件を 60°C で 5 時間としたこと以外は上記実施例1の手順に従い、電解質膜を得た。

【0040】

（実施例3）

グラフト重合時の加熱条件を 80°C で 3 時間としたこと以外は上記実施例1の手順に従い、電解質膜を得た。

10

20

30

40

50

【0041】

(比較例1)

高分子基材としてナフィオン112を使用したこと以外は上記実施例1の手順に従い、電解質膜を得た。

【0042】

(比較例2)

高分子基材としてFEPフィルム（厚さ50 μm）を使用したこと、グラフト重合時の熱処理を60℃で12時間としたこと以外は上記実施例1の手順に従い、電解質膜を得た。

【0043】

(比較例3)

グラフト重合時の加熱条件を80℃で12時間としたこと以外は上記実施例1の手順に従い、電解質膜を得た。

(特性の評価方法)

(1) グラフト率 (G)

下式によりグラフト率を算出した。

【0044】

$$G = (W2 - W1) \times 100 / W1$$

W1：グラフト前の高分子基材の重量 (g)

W2：グラフト後の高分子基材の重量 (g)

(2) イオン交換容量 (I_{ex})

電解質膜のイオン交換容量 I_{ex} は下式で示される。

【0045】

$$I_{ex} = n(\text{酸基})_{obs} / Wd$$

n(酸基)_{obs}：電解質膜の酸基モル量 (mM)

Wd：電解質膜の乾燥重量 (g)

ここで、n(酸基)_{obs}の測定は以下の手順で行った。すなわち、まず電解質膜を1M（1モル濃度）硫酸溶液中に50℃で4時間浸漬し、完全に酸型とした。次いで、イオン交換水により膜を洗浄後、3MのNaCl水溶液中50℃で4時間浸漬して-SO₃Na型とし、置換されたプロトン(H⁺)をNaOH水溶液で滴定して、酸基モル量を求めた。

(3) 面積変化率 (S)

電解質膜を50mm×50mmに裁断し、それを乾燥機中に放置し十分乾燥させた後の面積をS1、このサンプルを純水中に24時間以上浸漬し、十分含水させた時点での面積をS2とし、これらの値をもとに、下式により寸法変化率Sを算出した。

【0046】

$$S = (S2 - S1) \times 100 / S1$$

(4) 電気伝導度 (κ)

電解質膜の電気伝導度は、交流法による測定（新実験化学講座19，高分子化学<II>，p992，丸善）で、通常の膜抵抗測定セルとLCRメーター（E-4925A；ヒューレットパッカード製）を使用し、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、下式を用いて膜の電気伝導度（比伝導度）を算出した。

【0047】

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

(5) 針入温度 (T)

熱機械分析装置(TMA)を用い、JIS K7196(1991)記載の手順に従い、下記条件により測定を実施した。また同測定において、200℃での変形量と初期厚さから、膜厚の変形の比率(P)を算出した。

【0048】

10

20

30

40

50

測定装置：エスエスアイ・ナノテクノロジー製 TMA／SS6000

測定モード：針入法

測定温度域：20～250℃

昇温速度：5℃／分

プローブ径：1mmφ

測定荷重：49mN

初期厚さ：マイクロメータ（最小目盛0.001mm）を用い測定した。

（6）接着性

実施例および比較例により得られた電解質膜を用いて電極との積層体を作製し、接着性の試験を行った。

10

【0049】

まず、白金担持カーボン5gを、イソプロパノール中に溶解したナフィオン溶液（5重量％）100ml中に分散させた。この分散液をスクリーン印刷により電解質膜表面に塗布した後、100℃で20分間乾燥させた。同様の手順により、電解質膜の裏面にも分散液を塗布し、乾燥させることにより、電解質膜の両面に電極成分を形成させた。

【0050】

これを更に140℃で100kg/cm²の圧力下で2分間保持し電解質膜－電極積層体を作製した。

この積層体を、水－メタノール混合液（40重量％メタノール水溶液）中に浸漬し、密封状態で、60℃で30分加熱を行い、電解質膜が膨潤した状態にした。次いで、積層体を取り出し、60℃の雰囲気下で30分間送風加熱乾燥させ、乾燥状態にして室温雰囲気下に戻した。これを1サイクルとして、合計10サイクル試験し、電極と電解質膜が完全に剥離するまでのサイクル数と、10サイクル終了時点での接着状態の確認を行った。

20

（評価結果）

結果を下表にまとめる。

【0051】

【表1】

表1 電解質膜の評価結果

	G (%)	I _{ex} (meq/g)	S (%)	κ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	T (℃)	P (%)	接着性*
実施例1	20	1.3	27	0.09	190	15	A
実施例2	27	1.6	34	0.11	185	17	A
実施例3	33	1.9	42	0.14	182	18	B
比較例1	—	0.9	51	0.07	219	11	1
比較例2	23	1.4	25	0.09	276	6	1
比較例3	40	2.1	47	0.16	180	20	7

30

※接着性： A…ほぼ剥離なし B…端部で剥離しているが、接着した状態

数値…完全に剥離したサイクル数

40

【0052】

上記の如く、実施例1～3では接着性試験後も接着状態をほぼ維持していたのに対し、比較例ではいずれも試験中に完全に電極と電解質膜が剥離してしまう結果となり、本発明の有効性が確認された。

フロントページの続き

- (72)発明者 橘 俊光
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 長井 陽三
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
- Fターム(参考) 5H026 AA06 BB03 CX05 EE18 EE19 HH00 HH08