

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105547 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/02 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
C08G 69/00 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/053713

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 畠開真之 (CHOKAI, Masayuki) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町2番1号帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 桑原広明 (KUWAHARA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町2番1号帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

(22) 国際出願日:

2008年2月25日 (25.02.2008)

(74) 代理人: 三原秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号株式会社帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(26) 国際公開の言語:

日本語

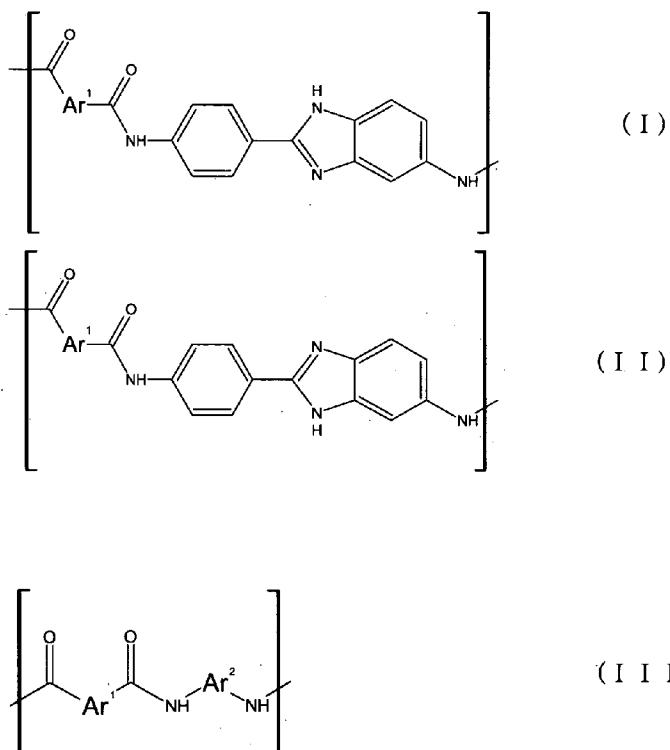
[続葉有]

(30) 優先権データ:

特願2007-046785 2007年2月27日 (27.02.2007) JP
 特願2007-189441 2007年7月20日 (20.07.2007) JP

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質



(57) Abstract: Disclosed are: a solid polymer electrolyte comprising 100 parts by mass of a rigid heterocyclic polymer and 0.1 to 100 parts by mass of at least one acid selected from the group consisting of phosphoric acid, polyphosphoric acid, sulfuric acid and methanesulfonic acid, wherein the rigid heterocyclic polymer mainly comprises at least one repeating unit selected from the group consisting of the repeating units represented by the formulae (I) and (II) and a repeating unit represented by the formula (III), and wherein the mole-based copolymerization ratio among the repeating units (I), (II) and (III) (i.e., a (III)/(I)+(II) ratio) ranges from 0 to 5 (inclusive) and the inherent viscosity is 0.05 to 100 dl/g as measured in a sulfuric acid solution at a concentration of 0.5 g/100 ml at 25°C; a solid polymer electrolyte composition comprising the solid polymer electrolyte and a polymer having an ionic conductivity; a solid polymer electrolyte membrane comprising the solid polymer electrolyte or the solid polymer electrolyte composition; a membrane/electrode assembly using the solid polymer electrolyte membrane; and a fuel cell using the membrane/electrolyte assembly.

(57) 要約: 下記式(I)および(II)で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位、および下記式(III)で表される繰り返し単位から主としてなり、上記式(I)、(II)及

[続葉有]

WO 2008/105547 A1



BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

び (III) の繰り返し単位の共重合モル比率 (III) / ((I) + (II)) が $0 \leq (III) / ((I) + (II)) \leq 5$ であって、 $0.5\text{ g} / 100\text{ mL}$ の濃度の硫酸酸溶液で 25°C にて測定した特有粘度が $0.05 \sim 100\text{ dL/g}$ である剛直系複素環高分子 100 質量部 と、リン酸、ポリリン酸、硫酸、およびメタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸 $0.1 \sim 100\text{ 質量部}$ とからなる固体高分子電解質、該固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とからなる固体高分子電解質組成物、これらのいずれかよりなる固体高分子電解質膜、該固体高分子電解質膜を用いた膜/電極接合体、および該膜/電極接合体を用いた燃料電池。

明細書

固体高分子電解質

5 技術分野

本発明は、イオン伝導性および耐酸化性に優れた固体高分子電解質、該固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とからなる固体高分子電解質組成物、これらのいずれかよりなる固体高分子電解質膜、該固体高分子電解質膜を用いた膜／電極接合体、および該膜／電極接合体を用いた燃料電池に関する。

10

背景技術

固体高分子電解質は高分子鎖中に電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合して、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、纖維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されている。

15

燃料電池はイオン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一対の電極を設け、水素ガスやメタノールなどを燃料として一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として他方の電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。

20

ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）の商品名で知られる高いイオン伝導性を有するパーカルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜は化学的安定性に優れていることから燃料電池や水電解等の固体高分子電解質膜として、広く使用されている。

また、食塩電解は固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウム、塩素と水素を製造するものである。この場合、固体高分子電解質膜は塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶

液にさらされるので、これらに対する耐性の乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に、塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐性があり、更に、発生するイオンの逆拡散を防ぐために表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーカルオロスルホン酸膜が用いられている。

ところで、パーカルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質は、C—F結合を有しているために化学的安定性が非常に大きく、上述した燃料電池用、水電解用、あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜の他、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられ、更にはイオン伝導性を利用して、湿度センサー、ガスセンサー、酸素濃縮器等にも広く応用されている。

しかしながら、フッ素系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、フッ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、限られた用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用を困難なものとしていた。

そこで、安価な固体高分子電解質膜として、エンジニアリングプラスチックに代表される芳香族炭化水素系高分子をスルホン酸化した電解質膜が提案された。（例えば、特許文献1、2、3、4、5参照）。これらエンジニアリングプラスチックをスルホン酸化した芳香族炭化水素系電解質膜をナフィオンに代表されるフッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低成本という利点がある。しかし、耐酸化性という面で非常に弱いという欠点も有している。

非特許文献1によると、例えばスルホン酸化ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホンはスルホン酸に隣接したエーテル部位から劣化すると報告している。このことから、スルホン酸の近傍に電子供与性基が存在すると、そこから酸化劣化が開始すると考えられる。そこで耐酸化性の向上を目的として、主鎖が電子吸引性基と芳香族環のみからなるスルホン酸化ポリフェニレンスルホンが提案され（特許文献6）、スルホン基の隣接部位にスルホン酸を導入したスルホン酸化ポリスルホンが提案された（非特許文献2）。

だが、特許文献7によると、芳香族炭化水素系電解質膜の劣化は酸化劣化以

外にも、芳香族環に直接結合しているイオン伝導性置換基であるスルホン酸基が、強酸、高温下において脱離してイオン伝導率が低下することも一因として考えられ、特許文献6や非特許文献2にあるようなスルホン酸化ポリフェニレンスルホンやスルホン酸化ポリスルホンではスルホン酸の脱離による劣化が避けられない。従って、イオン伝導性置換基がスルホン酸であることは望ましくなく、特許文献7ではスルホン酸の代わりにアルキルスルホン酸を用いることを提案している。こちらはスルホン酸の脱離によるイオン伝導率の低下の改善には有効だが、使用する芳香族高分子の主鎖に電子供与性基が含まれ、耐酸化性に劣っている。一方、アゾール系ポリマーは耐熱性、耐薬品性に優れた10 ポリマーとして燃料電池用固体電解質膜として期待される。

イオン伝導性を有するアゾール系ポリマーとして例えばスルホン化されたアゾール系ポリマーが報告されている（特許文献8）。しかしながら、上述のとおりポリマーを原料として芳香環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。また、特許文献9～11にはポリリン酸ドープを用いてポリベンゾイミダゾール系ポリマーを得ることによるポリベンゾイミダゾールの燃料電池用電解質膜の報告がある。

（特許文献1）特開平6-93114号公報

（特許文献2）特開平9-245818号公報

20 （特許文献3）特開平11-116679号公報

（特許文献4）WO97/05191号パンフレット

（特許文献5）WO97/11099号パンフレット

（特許文献6）特開2000-80166号公報

（特許文献7）特開2002-110174号公報

25 （特許文献8）特開2002-146018号公報

（特許文献9）WO2002/081547号パンフレット

（特許文献10）WO2002/088219号パンフレット

（特許文献11）WO2004/024796号パンフレット

(非特許文献1) 高分子論文集 Vol. 59、No. 8、460~473
頁

(非特許文献2) Journal of Polymer Science:
Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 2421-
5 2438 (1996)

発明の開示

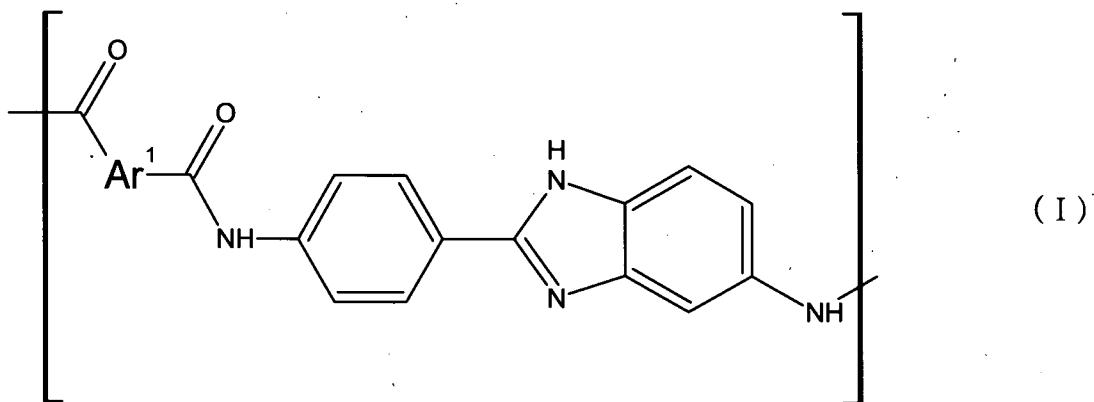
発明が解決しようとする課題

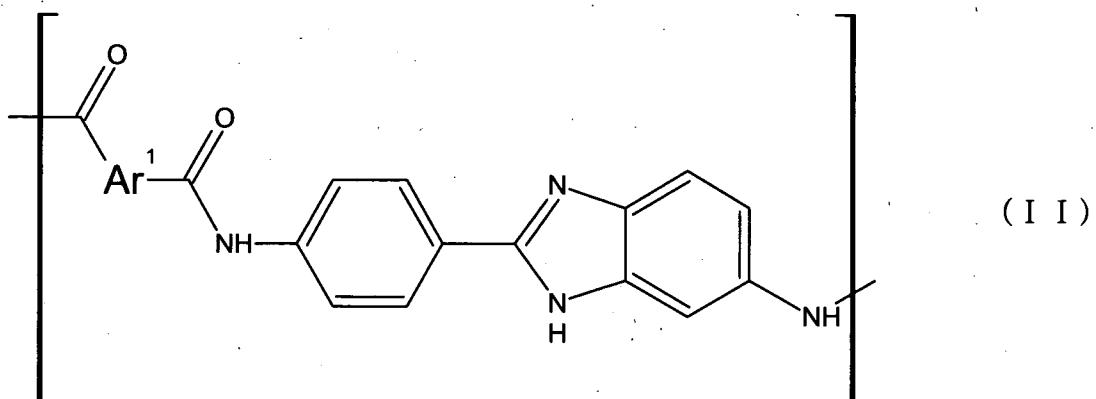
本発明の課題は、イオン伝導性および耐酸化性に優れた固体高分子電解質、
10 該固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とからなる固体高分子電解質組成物、これらのいずれかよりなる固体高分子電解質膜、該固体高分子電解質膜を用いた膜／電極接合体、および該膜／電極接合体を用いた燃料電池を提供することにある。

15 課題を解決するための手段

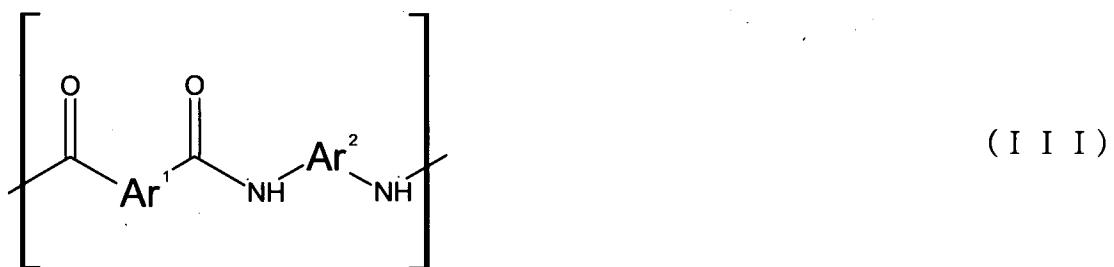
本発明者らは、前記課題を解決すべく銳意検討を重ねた結果、特定の構造を有する剛直系複素環高分子を成分とする固体高分子電解質、該固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とからなる固体高分子電解質組成物によって解決されることを見出して本発明を完成した。本発明の構成を以下に示す。

20 1. 下記式(I)および(II)





で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位、および下記式（III）



5 (ただし、上記式（I）乃至（III）においてAr¹は、p-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、4, 4'-ビフェニレン、4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基であり、上記式（III）においてAr²はp-フェニレン、m-フェニレン、3, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-ビフェニレン、4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基である。)

10 で表される繰り返し単位から主としてなり、上記式（I）、（II）及び（III）の繰り返し単位の共重合モル比率（III）／（（I）+（II））が
 $0 \leq (III) / ((I) + (II)) \leq 5$

15 であって、0. 5 g / 100 ml の濃度の硫酸酸溶液で25°Cにて測定した特有粘度が0. 05 ~ 100 dl/g である剛直系複素環高分子100質量部と、リン酸、ポリリン酸、硫酸、およびメタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸0. 1 ~ 100質量部とからなる固体高分子電解質。

2. 上記1に記載の固体高分子電解質を厚さ10 ~ 200 μmのフィルム状にした固体高分子電解質膜。

3. 上記 1 に記載の固体高分子電解質と、イオン伝導性を有する高分子とか
らなる固体高分子電解質組成物。
4. 固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とがそれぞれフィルム
状であり、それらの積層体となっていることを特徴とする上記 3 に記載の固体
5 高分子電解質組成物。
5. イオン伝導性を有する高分子がパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂で
ある上記 3 または 4 に記載の固体高分子電解質組成物。
6. 上記 2 記載の固体高分子電解質膜または上記 5 に記載の固体高分子電解
質組成物の両表面に触媒電極を設けていることを特徴とする膜／電極接合体。
- 10 7. 上記 6 の膜／電極接合体を有することを特徴とする燃料電池。

発明の効果

本発明により燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサー、ガスセンサー等に用いられる電解質膜等に好適な耐酸化性等に優れた低コスト高耐久性固体高分子電解質またはその組成物を得ることができ、そして該高分子電解質またはその組成物を用いた燃料電池を得ることができる。

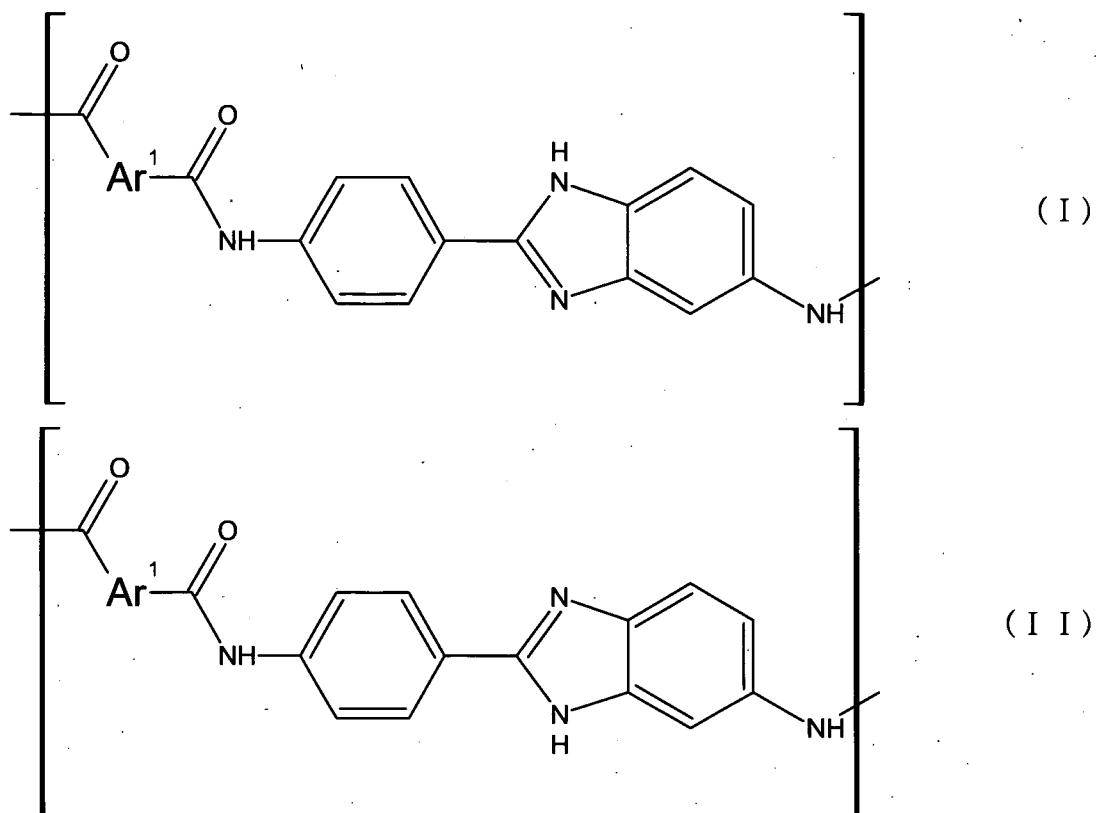
発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明を詳細に説明する。なお、特に記載が無い限り、ppmまたは%表記の数値は質量基準のものである。

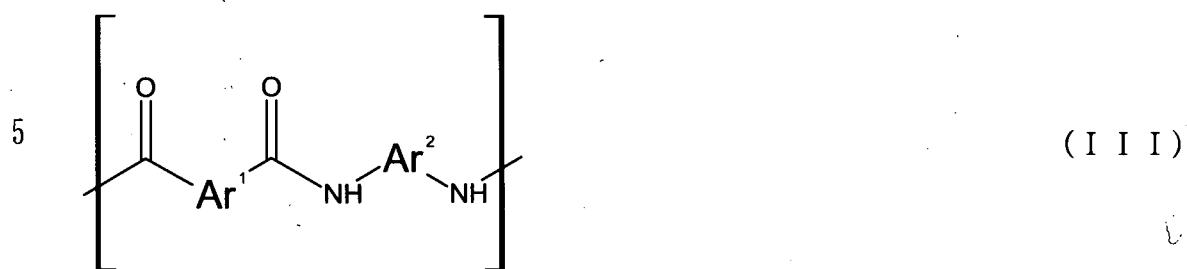
(剛直系複素環高分子)

本発明において用いられる剛直系複素環高分子は、

下記式 (I) および (II)



で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位
、および下記式（III）



(ただし、上記式（I）乃至（III）において Ar^1 は、p-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、4, 4'-ビフェニレン、4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基であり、上記式（III）において Ar^2 はp-フェニレン、m-フェニレン、3, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-ビフェニレン、4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基である。)

で表される繰り返し単位から主としてなり、上記式（I）、（II）及び（III）の繰り返し単位の共重合モル比率 $(\text{III}) / ((\text{I}) + (\text{II}))$ が

$$0 \leq (III) / ((I) + (II)) \leq 5$$

であって、0.5 g/100 ml の濃度の硫酸酸溶液で25°Cにて測定した特有粘度が0.05~100 dl/g、好ましくは0.1~50 dl/g、より好ましくは1~10 dl/g のものである。

5 なお、上記の共重合モル比率 (III) / ((I) + (II)) は、0以上1以下だとより好ましく、0以上0.5以下であると更に好ましい。

本発明の固体高分子電解質は、上記剛直系複素環高分子100質量部と、リン酸、ポリリン酸、硫酸、およびメタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸0.1~100質量部とからなるものである。

10 酸は成型体に導電性を向上する上で存在させるものであり、固体高分子電解質における酸の含有量は剛直系複素環高分子100質量部に対して、好ましくは0.5~50質量部、より好ましくは1.0~30質量部、更に好ましくは3.0~20質量部である。

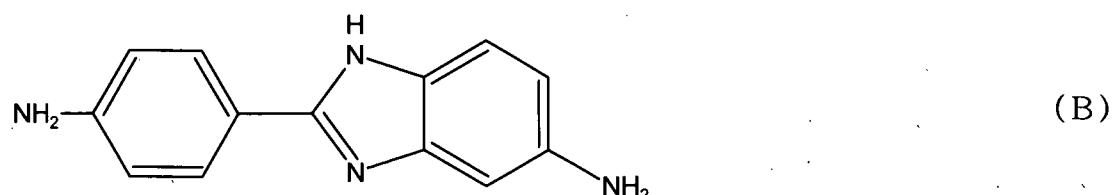
(製造方法)

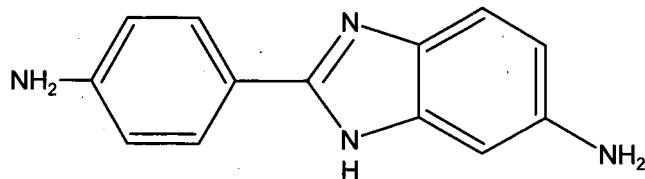
15 前記式 (I) および (II) で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位からなる剛直系複素環高分子は、下記式 (A)



(式 (A) 中のAr¹は、p-フェニレン、m-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、4,4'-ビフェニレン、4,4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基である。式 (A) 中のXはOH、ハロゲン原子、またはORで表される基であり、Rは炭素数6~20の1価の芳香族基を表す。)

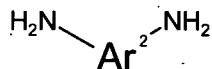
で表される芳香族ジカルボン酸化合物と、下記式 (B) または (C)





(C)

で表される複素環芳香族ジアミンおよびその塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種、および下記式(D)



(D)

5 (式(D)中のAr²は、p-フェニレン、m-フェニレン、3, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-ビフェニレン、4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基である。)

で表される芳香族ジアミンあるいはこれらの塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩により好ましく得ることができる。

10 前記式(A)で表される芳香族ジカルボン酸化合物は、その芳香環、つまり式(A)中のAr¹が、p-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフタレンジイル、4, 4'-ビフェニレン、および4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基であるものであり、このうち、p-フェニレン、m-フェニレン、および2, 6-ナフタレンジイルが好ましく、p-フェニレンが特に好ましい。また、得られるポリマーの性質を改良する目的で前記式(A)以外の各種のジカルボン酸類、例えばアジピン酸類などを共重合することもできる。

上記式(A)で表される芳香族ジカルボン酸化合物について、Xはハロゲン原子があることが好ましく、中でもX=C1の芳香族ジカルボン酸クロリドが好ましい。

20 前記式(D)で表される芳香族ジアミン化合物は、その芳香環、つまり式(D)中のAr²が、p-フェニレン、m-フェニレン、3, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-オキシジフェニレン、4, 4'-ビフェニレン、および4, 4'-スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基であるものであり、このうち、p-フェニレン、m-フェニレン、および3, 4'-オキシジフ

エニレンが好ましく、p-フェニレンが特に好ましい。また、得られるポリマーの性質を改良する目的で前記式（A）以外の各種のジアミン類、例えば1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテルなどを共重合することもできる。

また、得られるポリマーの性質を改良する目的で、分子内にアミノ基とカルボキシル基の両方を有する化合物、例えば、アミノ安息香酸類などを共重合することもできる。

重合を行うのに用いる溶媒については、特に限定はされないが上記の如き原料モノマー（A）、（B）、（C）、および（D）を溶解し、かつそれらと実質的に非反応性であり、好ましくは特有粘度が少なくとも1.0以上、より好ましくは1.2以上のポリマーを得ることが可能なものであれば如何なる溶媒も使用できる。例えば、N, N, N', N' -テトラメチル尿素（TMU）、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N, N-ジエチルアセトアミド（DEAC）、N, N-ジメチルプロピオニアミド（DMPR）、N, N-ジメチルブチルアミド（NMBA）、N, N-ジメチルイソブチルアミド（NMB）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン（NCP）、N-エチルピロリドン-2（NEP）、N-メチルカプロラクタム（NMC）、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-アセチルピロリジン（NARP）、N-アセチルピペリジン、N-メチルピペリドン-2（NMPD）、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、N, N, N', N' -テトラメチルマロンアミド、N-アセチルピロリドン等のアミド系溶媒、p-クロルフェノール、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 4-ジクロルフェノール等のフェノール系溶媒もしくはこれらの混合物をあげることができる。

これらの中でも好ましい溶媒はN, N-ジメチルアセトアミド（DMAC）

、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）である。

この場合、溶解性を挙げるために重合前、途中、あるいは終了時に公知の無機塩を適当量添加しても差し支えない。このような無機塩として例えば、塩化リチウム、塩化カルシウム等が挙げられる。

5 ポリマーの製造は、前記モノマー（A）、（B）、（C），および（D）を脱水した上記の溶媒中で通常のポリアミドの溶液重合法と同様に製造する。この際の反応温度は80°C以下、好ましくは60°C以下とする。また、この時の濃度はモノマー濃度として1～20wt%程度が好ましい。

10 また、本発明ではトリアルキルシリルクロライドをポリマー高重合度化の目的で使用することも可能である。

また、一般に用いられる芳香族ジカルボン酸化合物とジアミンの反応においては生成する塩化水素のごとき酸を捕捉するために脂肪族や芳香族のアミン、第4級アンモニウム塩を併用できる。

この発明における全芳香族ポリアミドを得るためにには前記の有機溶媒中にて
15 （B）、（C）および（D）で表されるジアミンの使用量合計が（A）で表される芳香族ジカルボン酸化合物のモル数に対する比として好ましくは0.90～1.10で、より好ましくは0.95～1.05で反応させ、全芳香族ポリアミドとすることが好ましい。

この全芳香族ポリアミドにおいてポリマーの末端を封止することが好ましく
20 利用できる。末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としてはベンゾイルクロリド、無水フタル酸及びその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びその置換体、無水コハク酸及びその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

本発明の固体高分子電解質は、剛直系複素環高分子と、リン酸、ポリリン酸
25 、硫酸、メタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸からなる。剛直系複素環高分子への上記酸類の添加方法としては、ドープにあらかじめ加えておく、凝固時に添加する、水洗後添加する、または水洗乾燥後添加するいずれの方法も利用できる。

(固体高分子電解質膜およびその製膜方法)

本発明の固体高分子電解質は厚さが10～200μmのフィルム形状であることが好ましい。製膜方法としては、(i) キャスト法もしくは(ii) プレス法で行うことが好ましい。電解質膜の厚みは、より好ましくは30～100μmである。実用に耐える膜の強度を得るには10μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能向上のためには200μmより薄い方が好ましい。フィルムの厚みは、溶液キャスト法の場合、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御でき、プレス法の場合、溶液濃度あるいはプレスの圧力で制御できる。

10

(キャスト法)

キャスト法とは、剛直系複素環高分子および溶媒を含有するポリマー溶液(ドープ)をガラス板などの基板上に流延し、溶媒を除去することにより製膜する方法である。

15

溶媒は、剛直系複素環高分子を溶解し、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなくN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホニアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸を用いることができる。

20

これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。ドープ中の剛直系複素環高分子の濃度は、好ましくは0.1～8質量%である。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。溶液キャスト法において、ドープ中の剛直系複素環高分子の濃度を所定の範囲にすることにより、面内方向の配向度の低い膜が得られる。

キャスト法として、ドクターブレード、バーコーター、アプリケーター等を用いドープを支持体にキャストし、溶媒を洗浄した後、フィルムを乾燥する方

法を採用することが好ましい。乾燥温度としては、0℃～200℃、好ましくは20℃～150℃、更には50℃～80℃が利用できる。

(プレス法)

剛直系複素環高分子は結晶性が高く、通常の押出製膜では、面内方向に等方性の膜が得られない。そのため、剛直系複素環高分子および溶媒を含有するドープを基板に挟み圧力をかけながら製膜することにより、面内方向に等方性の膜を得ることができる。溶媒はキャスト法と同じである。ドープ中の剛直系複素環高分子の濃度は、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～8質量%である。圧力は、好ましくは0.01～1000 MPa、より好ましくは1～10 MPaである。製膜時には加熱することが好ましい。加熱温度は好ましくは100～300℃、好ましくは130～250℃である。

(ペレット)

なお、本発明の固体高分子電解質は上述のフィルム形状の他、ペレット状にすることもできる。ペレットの場合の製造方法としては例えば圧縮ロール方式、ブリケッティング方式、打錠方式等が挙げられる。より具体的には錠剤成形機や圧縮成形機を用いて造粒するのが好ましい。

(イオン伝導性を有する高分子)

本発明で用いられるイオン伝導性を有する高分子は、例えば、 $-SO_3H$ のようなイオン交換基を有しているモノマーの単重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体、 $-SO_3H$ 基等イオン交換基に後処理を施し導入したもののような、イオン伝導性を有するパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸樹脂等が挙げられる。なかでもイオン伝導性を有する高分子がパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂であることが好ましい。

25

(固体高分子電解質と、イオン伝導性を有する高分子とからなる固体高分子電解質組成物)

本発明の固体高分子電解質組成物は、前記の剛直系複素環高分子を含む固体

高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子からなる。該固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子との混合物からなる固体高分子電解質であっても、該固体高分子電解質をフィルム状にしたものからなる層とイオン伝導性を有する高分子をフィルム状にしたものからなる層との積層体であってもよい。混合物の場合は剛直系複素環高分子100質量部に対しイオン伝導性を有する高分子1~800質量部、好ましくは3~300質量部、更には5~100質量部であることが好ましい。積層体の場合は剛直系複素環高分子からなる層の片側、あるいは両側にイオン伝導性を有する高分子からなる層を設ければ良い。積層方法としては例えば公知のプレス法、ホットプレス法、キャスト法、スピノコーティング法、ラミネート法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

(膜／電極接合体)

本発明の膜／電極接合体 (Membrane Electrode Assembly、以下、MEAと略することがある) は、本発明の電解質膜の両表面上に触媒電極を有する。触媒電極は、触媒金属の微粒子を導電材に担持したものである。触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよい。例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンクステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。特に白金が多くの場合、用いられる。触媒金属の粒径は、通常は10~300オングストローム (1~30 nm) である。

導電材は電子伝導性物質であれば良い。導電材として、各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用される。触媒金属の担持量は電極が成形された状態で0.01~10 mg/cm²が好ましい。

これら導電材に触媒金属を担持させる方法としては、触媒金属を還元法によ

り導電材の表面に析出させる方法や、溶剤に触媒金属を懸濁させ、これを導電材表面に塗布する方法などがある。

(燃料電池)

本発明の固体高分子電解質は燃料電池に好ましく用いられる。本発明の燃料電池は、膜／電極接合体の外側にセパレータと呼ばれる燃料流路もしくは酸化剤流路を形成する溝付きの集電体を配したものを単セルとし、この様な単セルを複数個、冷却板等を介して積層することにより構成される。

燃料電池は、膜／電極接合体の外側にセパレータと呼ばれる燃料流路もしくは酸化剤流路を形成する溝付きの集電体を配したものを単セルとし、この様な単セルを複数個、冷却板等を介して積層することにより構成される。燃料電池は高い温度で作動させる方が電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少するため望ましいが、電解質膜は水分がないと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。燃料電池の作動温度の好ましい範囲は室温～100℃である。

15

実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによっていささかも限定されるものではない。なお、以下の実施例における各測定値は次の方法により求めた値である。

20

[特有粘度]

濃硫酸を用いてポリマー濃度0.5 g/dlで30℃において測定した相対粘度 (η_{rel}) を基に下記式により求めた値である。

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / C$$

(η_{inh} は特有粘度、 η_{rel} は相対粘度、Cは濃度を表す)

25

[イオン伝導度測定]

本発明の電解質膜を、電気化学インピーダンス測定装置（ソーラトロン製、S I 1 2 8 7）を用いて周波数0.1 Hz～65 kHzの領域で膜の厚み方向のインピーダンス測定をし、イオン伝導度を測定した。なお、上記測定で電解

質膜は水蒸気雰囲気下、75°Cにて保存された。

[耐酸化性試験]

本発明の電解質膜を、30%過酸化水素水20mlに硫酸鉄7水和物1.9mgを加えることからなる60°Cに加熱したフェントン試薬（鉄40ppmを含む）に浸漬させ、電解質膜がフェントン試薬に溶解するに至る時間を求めた。

[リン原子の含有量の測定方法]

試料を還流冷却付き湿式分解容器に採り、濃硫酸を添加後加熱しながら、試料が飛散しないように徐々に硝酸を滴下して有機物を完全に分解した。放冷後、純水を加え白色透明ガラス容器に定容して、ICP発光分析法によりリン原子を定量した。

参考例1（ポリマーの重合）

塩化カルシウム14.24質量部を窒素気流下、プラスコ内で250°Cにて1時間乾燥させ、プラスコ内の温度を室温に戻した後、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）250質量部を加えた。5(6)-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンズイミダゾール（c a s. r e g. n o. 7621-86-5) 10質量部、p-フェニレンジアミン2.066質量部を加え溶解させた。この溶液を外部冷却により0°Cに保ち、テレフタル酸クロリド12.93 20 3質量部添加し、0°Cで1.5時間、50°Cで3時間反応せしめ水酸化カルシウム4.720質量部を加えポリマードープを得た。得られたポリマーの特有粘度は4.9であった。

実施例1（キャストフィルムの作成）

参考例1にて得られたポリマードープをドクターナイフによりガラス上に展開し、85%リン酸中にて24時間凝固し、1時間水洗した後120°Cにて乾燥することで、膜厚200μmの電解質膜を作成した。リン原子の含有量は5質量%であり、リン酸の含有量は15.8質量%であった。得られたキャストフィルムのイオン伝導度及び耐酸化性を測定した。結果を表1に示す。

実施例2（積層体の作成）

実施例1にて得られたフィルムを膜厚170μmのDuPont社製Na⁺ion（登録商標）フィルムにて両面を挟みイオン伝導度及び耐酸化性を測定した。結果を表1に示す。

参考例2（ポリマーの重合）

塩化カルシウム15.8質量部を窒素気流下、フラスコ内で250℃にて1時間乾燥させ、フラスコ内の温度を室温に戻した後、N-メチル-2-ピロリジノン300質量部を加えた。5(6)-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンズイミダゾール(cas. reg. no. 7621-86-5)10質量部を加え溶解させた。この溶液を外部冷却により0℃に保ち、テレフタル酸クロリド9.0528質量部添加し、0℃で3時間、50℃で3時間反応せしめ水酸化カルシウム3.303質量部を加えポリマードープを得た。得られたポリマーの特有粘度は4.3であった。

実施例3（キャストフィルムの作成）

参考例2にて得られたポリマードープをドクターナイフによりガラス上に展開し、85%りん酸中にて24時間凝固し、1時間水洗した後120℃にて乾燥することで、膜厚40μmの電解質膜を作成した。リン原子の含有量は6質量%であり、リン酸換算での含有量は約19質量%であった。得られたキャストフィルムの物性の測定結果を表1に示す。

実施例4（積層体の作成）

実施例3にて得られたフィルムを膜厚170μmのDuPont社製Na⁺ion（登録商標）フィルムにて両面を挟みイオン伝導度及び耐酸化性を測定した。結果を表1に示す。

実施例5（膜／電極接合体（MEA）の作成）

実施例3で得られたキャストフィルム（電解質膜）を用いて、触媒付き電極／電解質膜／触媒付き電極の構成からなる積層体をホットプレス法にて作成した。

触媒付き電極は厚さ $400\mu\text{m}$ のカーボンペーパーテフロン処理品からなる電極基材および担持触媒である白金を $1\text{mg}/\text{cm}^2$ の目付けで担持したカーボン担体からなる触媒層より構成されるものを用いた。

ホットプレス条件は圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ （ 9.8MPa ）、温度は 150°C 、保持時間は3分間であった。

これにより電解質と触媒付き電極との接合性に優れたMEAを作成することが出来た。

実施例6（発電特性評価）

実施例5にて作成したMEAを用いて下記の条件にて発電特性を観察した。

（1）評価用燃料電池用セル

ガスフロー部 5cm^2 、セパレータとしてグラファイトプレートを用い、集電体として金メッキ鋼板から構成されるエレクトロケム社製品のシングルセルを用いた。

（2）測定条件

- ・水素：供給速度 $50\text{ml}/\text{min}$
- ・混合エアー：酸素／窒素（ $20\% / 80\%$ ）供給速度 $220\text{ml}/\text{min}$
- ・水素、混合エアーともに加湿を行った。
- ・セル温度： 40 、 50 、 60 、 70°C にて測定を行った。

表2に各温度における出力特性の一覧を示す。

表 1

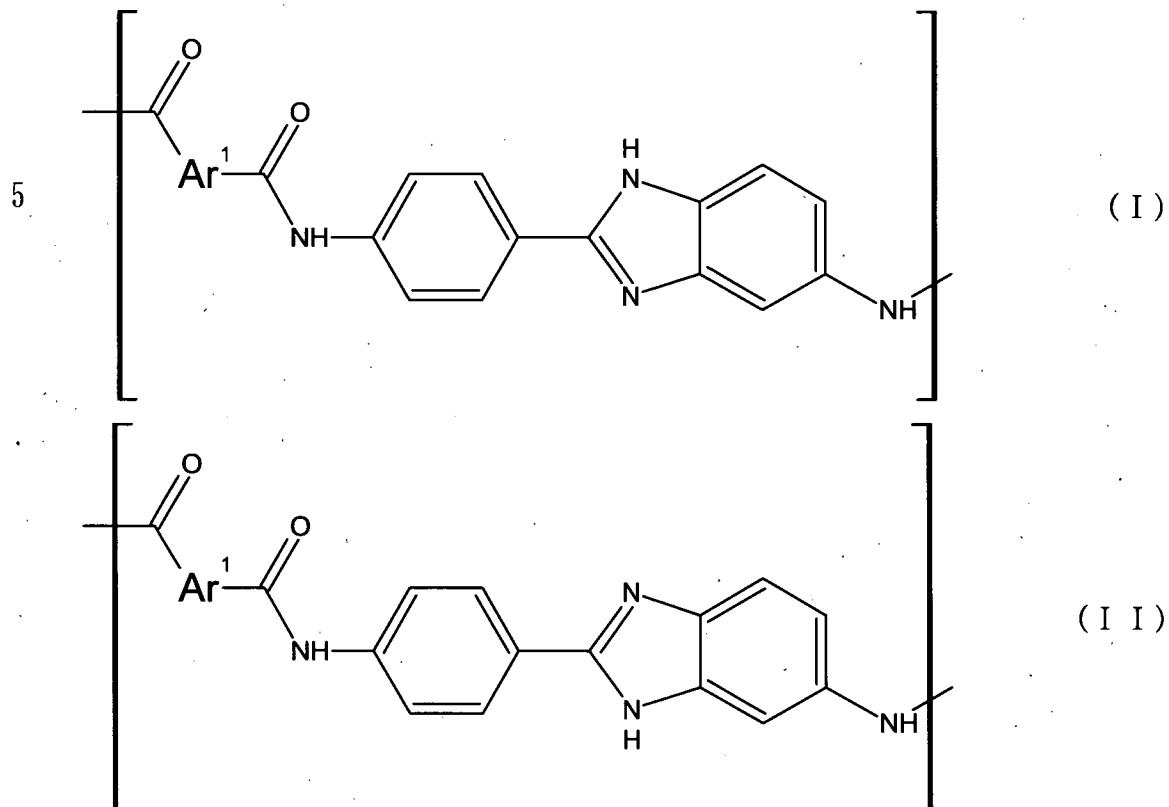
	イオン伝導度測定 (S / cm)	耐酸化性試験 (分)
実施例 1	0. 0008	溶解せず
実施例 2	0. 007	溶解せず
実施例 3	0. 001	溶解せず
実施例 4	0. 009	溶解せず

表 2

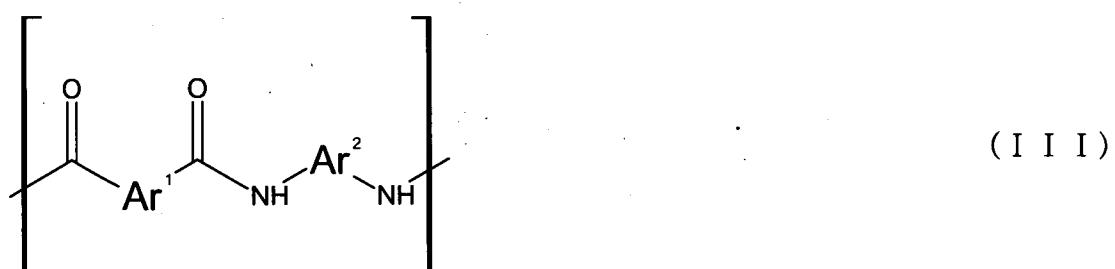
測定温度 (°C)	出力密度 (mW / cm ²)
40	5. 6
50	4. 1
60	12. 1
70	3. 3

請求の範囲

1. 下記式 (I) および (II)



で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位
、および下記式 (III)



10 (ただし、上記式 (I) 乃至 (III) において Ar¹ は、 p-フェニレン、 m-フェニレン、 2, 6-ナフタレンジイル、 4, 4' -ビフェニレン、 4, 4' -スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基であり、 上記式 (II) において Ar² は p-フェニレン、 m-フェニレン、 3, 4' -オキシジフ

エニレン、4, 4' -オキシジフェニレン、4, 4' -ビフェニレン、4, 4'
' -スルホニルジフェニレンから選ばれる1つ以上の基である。)

で表される繰り返し単位から主としてなり、上記式(I)、(II)及び(I
III)の繰り返し単位の共重合モル比率(I II) / ((I) + (II))が

5 0 ≤ (III) / ((I) + (II)) ≤ 5

であって、0.5 g / 100 ml の濃度の硫酸酸溶液で25°Cにて測定した特
有粘度が0.05~1.00 dl/g である剛直系複素環高分子1.00質量部と
、リン酸、ポリリン酸、硫酸、およびメタンスルホン酸よりなる群から選ばれ
る少なくとも1種の酸0.1~1.00質量部とからなる固体高分子電解質。

10 2. 請求項1に記載の固体高分子電解質を厚さ10~200 μmのフィルム
状にした固体高分子電解質膜。

3. 請求項1に記載の固体高分子電解質と、イオン伝導性を有する高分子と
からなる固体高分子電解質組成物。

15 4. 固体高分子電解質とイオン伝導性を有する高分子とがそれぞれフィルム
状であり、それらの積層体となっていることを特徴とする請求項3に記載の固
体高分子電解質組成物。

5. イオン伝導性を有する高分子がパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂で
ある請求項3または4に記載の固体高分子電解質組成物。

20 6. 請求項2記載の固体高分子電解質膜または請求項5に記載の固体高分子
電解質組成物の両表面に触媒電極を設けていることを特徴とする膜/電極接合
体。

7. 請求項6の膜/電極接合体を有することを特徴とする燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02 (2006.01) i, C08G69/00 (2006.01) i, C08G73/00 (2006.01) i, C08J5/22 (2006.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01M8/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, C08G69/00, C08G73/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<i>WO 2004/078827 A1 (Toray Industries, Inc.), 16 September, 2004 (16.09.04), & CA 2517957 A1 & EP 1602680 A1 & US 2006/0204812 A1</i>	1-7
A	<i>WO 2006/129694 A1 (Samsung Yokohama Research Institute, Toyobo Co., Ltd.), 07 December, 2006 (07.12.06), & JP 2006-339064 A & JP 2006-339065 A & EP 1901378 A1</i>	1-7
A	<i>WO 2006/098495 A1 (Teijin Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), & EP 1860135 A1</i>	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May, 2008 (27.05.08)

Date of mailing of the international search report

03 June, 2008 (03.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/054337 A1 (TEIJIN TWARON B.V.), 16 June, 2005 (16.06.05), & US 2007/0083032 A1 & JP 2007-511649 A	1-7
A	DE 2530875 A1 (Teijin Ltd.), 22 January, 1976 (22.01.76), & JP 51-8363 A & FR 2277869 A1 & US 4018735 A & GB 1504058 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, C08G69/00(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i,
H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M8/02, C08G69/00, C08G73/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2004/078827 A1 (東レ株式会社) 2004.09.16 & CA 2517957 A1 & EP 1602680 A1 & US 2006/0204812 A1	1-7
A	WO 2006/129694 A1 (株式会社サムスン横浜研究所；東洋紡績株 式会社) 2006.12.07 & JP 2006-339064 A & JP 2006-339065 A & EP 1901378 A1	1-7
A	WO 2006/098495 A1 (帝人株式会社) 2006.09.21 & EP 1860135 A1	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27.05.2008	国際調査報告の発送日 03.06.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4X 8414

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 2005/054337 A1 (TEIJIN TWARON B.V.) 2005.06.16 & US 2007/0083032 A1 & JP 2007-511649 A	1-7
A	DE 2530875 A1 (Teijin Ltd.) 1976.01.22 & JP 51-8363 A & FR 2277869 A1 & US 4018735 A & GB 1504058 A	1-7