

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5114047号
(P5114047)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 B 13/00 (2006.01)
 HO 1 M 8/02 (2006.01)
 HO 1 M 8/10 (2006.01)
 HO 1 B 1/06 (2006.01)

HO 1 B 13/00 Z
 HO 1 M 8/02 P
 HO 1 M 8/10
 HO 1 B 1/06 A

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2006-329943 (P2006-329943)
 (22) 出願日 平成18年12月6日 (2006.12.6)
 (65) 公開番号 特開2008-21628 (P2008-21628A)
 (43) 公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
 審査請求日 平成21年10月26日 (2009.10.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-166606 (P2006-166606)
 (32) 優先日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 松野 宗一
 京都府京都市右京区嵯峨釈迦堂門前南中院町24
 (72) 発明者 黒松 秀寿
 大阪府摂津市鳥飼西5-5-35

審査官 大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 芳香族単位を有する高分子化合物、および (B) 芳香族単位がない高分子化合物を含む高分子フィルムに、プロトン伝導性基が導入されることによって得られた高分子電解質膜を、下記 (X) または (Y) で示される化合物の少なくとも1種類以上を含む溶液に浸漬させる浸漬工程を含むことを特徴とする、高分子電解質膜の製造方法：

(X) 前記芳香族単位を有する高分子化合物、前記芳香族単位がない高分子化合物、および前記プロトン伝導性基のいずれか1種類以上と結合し得る官能基を2つ以上有する化合物；

(Y) 超強酸を含む化合物。

【請求項2】

上記 (X) で示される化合物が有する官能基は、ヒドロキシアルキレン基、メトキシアルキレン基、アセトキシアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリル基、ビニル基から選択される少なくとも1種類以上であることを特徴とする、請求項1に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項3】

上記 (X) で示される化合物が、芳香族化合物誘導体を含む化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項4】

上記 (X) で示される化合物が、ジビニルベンゼンを含む化合物であることを特徴とす

る、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 5】

上記 (Y) で示される化合物が、

トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、カルボラン酸、トリフルオロメタンスルホン酸および / またはフルオロスルホン酸と五フッ化アンチモンとの混合物、メタンスルホン酸と酸化リン (V) との混合物から選択される少なくとも 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 6】

上記 (A) 芳香族単位を有する高分子化合物が、下記の (i) ~ (i i i) から選択される 1 種のポリマー、またはこれらポリマーの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法：

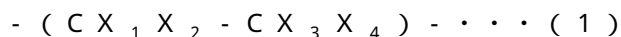
(i) ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリフェニレンサルファイドからなるポリマーの群より選択される、少なくとも 1 種のポリマー；

(i i) 上記 (i) に記載のポリマーを含む共重合体；

(i i i) 上記 (i) および (i i) に記載のポリマーの誘導体。

【請求項 7】

上記 (B) 芳香族単位を有しない高分子化合物は、下記一般式 (1) の繰り返し単位を有する高分子化合物から選択される 1 種のポリマー、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法：



(式中、 $X_1 \sim X_4$ は、 H 、 CH_3 、 Cl 、 F 、 $OCOCH_3$ 、 CN 、 $COOH$ 、 $COOCH_3$ 、および OC_4H_9 からなる群から選択されるいずれかであって、 $X_1 \sim X_4$ は互いに独立で、同一であっても異なってもよい。) 。

【請求項 8】

上記 (B) 芳香族単位を有しない高分子化合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、およびそれらの誘導体からなる群より選択される 1 種のポリマー、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 9】

上記プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 10】

上記浸漬工程時および / または浸漬工程後に、上記 (X) または (Y) で示される化合物と高分子電解質膜との反応を促進する触媒を、当該化合物と共存させることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 11】

上記浸漬工程時および / または浸漬工程後の高分子電解質膜を加熱する工程を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の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、高分子電解質膜の製造方法、並びに当該製造方法によって製造された高分子電解質膜およびその利用に関するものである。特に、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池等に用いる高分子電解質膜の製造方法、当該製造方法によって製造された高分子電解質膜、並びに当該高分子電解質膜を使用した膜 - 電極接合体および燃料電池等の利用に関するものである。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

近年、地球温暖化等の環境問題等の観点から、高効率でクリーンなエネルギー源の開発が求められている。それに対する一つの候補として燃料電池が注目されている。燃料電池は、水素ガスやメタノール等の燃料と酸素等の酸化剤をそれぞれ電解質で隔てられた電極に供給し、一方で燃料の酸化を、他方で酸化剤の還元を行い、直接発電するものである。

【 0 0 0 3 】

上述した燃料電池の材料のなかで、最も重要な部材の一つが電解質である。このような燃料と酸化剤とを隔てる電解質としては、これまで様々なものが開発されているが、近年、特にスルホン酸基などのプロトン伝導性官能基を含有する高分子化合物から構成される高分子電解質の開発が盛んである。こうした高分子電解質は、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池の他にも、例えば、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の原料としても使用される。

10

【 0 0 0 4 】

これら高分子電解質の利用法の中でも、特に、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池は、新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。例えば、プロトン伝導性官能基を有する高分子化合物からなる電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴を有し、自動車などの移動体、家庭用コージェネレーションシステム、および民生用小型携帯機器などへの適用が検討されている。また、直接液体形燃料電池、特に、メタノールを直接燃料に使用する直接メタノール液体形燃料電池は、単純な構造と燃料供給やメンテナンスの容易さ、さらには高エネルギー密度化が可能などの特徴を有し、リチウムイオン二次電池代替として、携帯電話やノート型パソコンなどの民生用小型携帯機器への応用が期待されている。

20

【 0 0 0 5 】

ここで、固体高分子形燃料電池に使用される電解質膜としては、1950年代に開発されたスチレン系の陽イオン交換膜があるが、燃料電池動作環境下における安定性に乏しく、十分な寿命を有する燃料電池を製造するには至っていない。

【 0 0 0 6 】

一方、実用的な安定性を有する電解質膜としては、ナフィオン（N a f i o n）（登録商標）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が広く検討されている。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、高いプロトン伝導性を有し、耐酸性、耐酸化性などの化学的安定性に優れているとされている。

30

【 0 0 0 7 】

しかしながらナフィオン（登録商標）は、フッ素系電解質膜であるため、使用原料が高く、また複雑な製造工程を経るため、非常に高価である。また電極反応で生じる過酸化水素やその副生物であるヒドロキシラジカルで劣化すると指摘されている。さらに直接液体形燃料電池の原料になるメタノールをはじめとする水素含有液体などの透過（クロスオーバーともいう）が大きく、いわゆる化学ショート反応が起こる。これにより、カソード電位、燃料効率、セル特性などの低下が生じ、直接メタノール液体形燃料電池などの直接液体形燃料電池の電解質膜として用いるのが困難である。またナフィオン（登録商標）は、膜自身の形態変化、つまり膨潤が大きいと、膜自身に機械的適応力がかかり、膜が破損する恐れがある。さらに、ナフィオン（登録商標）は、その水素含有液体などの透過率が高いため、未発電時にもクロスオーバーによる燃料の消失が懸念される。

40

【 0 0 0 8 】

上記の問題点を解決すべく、高分子電解質膜として、種々のものが提案されている。例えば、特許文献1には、非プロトン性極性溶媒に可溶なスルホン酸基含有ポリフェニレンサルファイドが提案されている。これはポリフェニレンサルファイドのクロロスルホン酸均一溶液下でスルホン酸基を導入することにより、非プロトン性極性溶媒への溶解性が付与でき、容易にフィルムに加工できることが開示されている。しかし、ここに開示されて

50

いる方法では、燃料電池の燃料として検討されているメタノールへの溶解性も同時に高分子電解質膜へ付与される恐れがあり、当該高分子電解質膜の使用範囲が著しく制約されるという問題点がある。また、特許文献1に記載されている高分子電解質膜の水素含有液体（メタノールなど）の透過（クロスオーバーともいう）抑制効果について、当特許文献には一切言及されておらず、また当該特許文献に記載された高分子電解質膜は、実際、直接液体形燃料電池の原料になるメタノールなどの水素含有液体に対する膨潤性が大きく、ナフィオン（登録商標）と同様の問題を有している。

【0009】

また、特許文献2には、高分子の多孔質支持体に電解質モノマーを充填し、当該モノマーを高分子量化する方法、および当該方法によって得られる高分子電解質膜について開示されている。また、特許文献3には、高分子の多孔質支持体に、電解質モノマーを充填して高分子量化したものにスルホン酸基を導入する方法、および当該方法によって得られる高分子電解質膜について開示されている。これらの高分子電解質膜は、燃料として使用するメタノールや水に対する膨潤を多孔質支持体によって抑制するため、それらの透過（クロスオーバー）が抑制されるとされている。しかしながら、その製造工程が複雑であるため、製造コストや生産性の面で問題点を、特許文献2および3に開示された技術は有している。また、高分子電解質膜に十分なプロトン伝導性を発現させるためには、電解質部分のプロトン伝導性基の含有量を高くする必要があり、この部分の耐久性や、電解質と支持体との界面の耐久性に懸念がある。

【特許文献1】特表平11-510198号公報（公表日：平成11（1999）年9月7日）

【特許文献2】国際公開第00/54351号パンフレット（国際公開日：平成12（2000）年9月14日）

【特許文献3】特開2005-5171号公報（公開日：平成17（2005）年1月6日）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の通り、プロトン伝導性を十分に確保しつつ、水素含有液体などの燃料成分の透過を抑制した高分子電解質の開発が、現在強く望まれている。

【0011】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はプロトン伝導性を十分に確保しつつ、水素含有液体などの燃料成分の透過が抑制され、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜の製造方法、並びに当該製造方法によって製造された高分子電解質膜およびその代表的な利用例を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、（A）芳香族単位を有する高分子化合物、および（B）芳香族単位がない高分子化合物を含む高分子フィルムに、プロトン伝導性基が導入されることによって得られた高分子電解質膜（以下、適宜「複合型高分子電解質膜」という）を、下記（X）または（Y）で示される化合物の少なくとも1種類以上を含む溶液に浸漬させることによって、プロトン伝導性を十分に確保しつつも、水素含有液体などの燃料成分の透過を抑制できること、およびメタノールなどの水素含有液体に対する膨潤を抑制でき、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持たせることができることを見出し、本願発明を完成させるに至った。

（X）前記芳香族単位を有する高分子化合物、前記芳香族単位がない高分子化合物、および前記プロトン伝導性基のいずれか1種類以上と結合し得る官能基を2つ以上有する化合物。

（Y）超強酸を含む化合物。

【 0 0 1 3 】

すなわち本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、(A) 芳香族単位を有する高分子化合物、および(B) 芳香族単位がない高分子化合物を含む高分子フィルムに、プロトン伝導性基が導入されることによって得られた高分子電解質膜を、下記(X) または(Y) で示される化合物の少なくとも1種類以上を含む溶液に浸漬させる浸漬工程を含むことを特徴としている：

(X) 前記芳香族単位を有する高分子化合物、前記芳香族単位がない高分子化合物、および前記プロトン伝導性基のいずれか1種類以上と結合し得る官能基を2つ以上有する化合物；

(Y) 超強酸を含む化合物。

10

【 0 0 1 4 】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(X) で示される化合物が有する官能基は、ヒドロキシアルキレン基、メトキシアルキレン基、アセトキシアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリル基、ビニル基から選択される少なくとも1種類以上であってもよい。

【 0 0 1 5 】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(X) で示される化合物が、芳香族化合物誘導体を含む化合物であってもよい。

【 0 0 1 6 】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(X) で示される化合物が、ジビニルベンゼンを含む化合物であってもよい。

20

【 0 0 1 7 】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(Y) で示される化合物が、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、カルボラン酸、トリフルオロメタンスルホン酸および/またはフルオロスルホン酸と五フッ化アンチモンとの混合物、メタンスルホン酸と酸化リン(V) との混合物から選択される少なくとも1種類以上であってもよい。

【 0 0 1 8 】

上記本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法を用いることによって、後述のごとく、十分なプロトン伝導性を有しながら、低メタノール透過性を備え、かつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜を製造することが可能となる。また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法で用いる上記高分子フィルムは、芳香族単位を有する高分子化合物を含む高分子フィルムであるため、耐熱性および化学的安定性に優れた高分子電解質膜を製造できるとともに、プロトン伝導性基の導入が容易であるという効果を享受できる。

30

【 0 0 1 9 】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(A) 芳香族単位を有する高分子化合物が、下記の(i) ~ (i i i) から選択される1種のポリマー、またはこれらポリマーの混合物であってもよい：

40

(i) ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリフェニレンサルファイドからなるポリマーの群より選択される、少なくとも1種のポリマー；

(i i) 上記(i) に記載のポリマーを含む共重合体；

(i i i) 上記(i) および(i i) に記載のポリマーの誘導体。

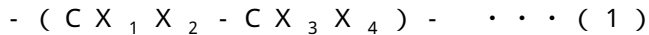
【 0 0 2 0 】

上記態様によれば、得られる高分子フィルムおよび高分子電解質膜の加工性や機械的特性が優れるとともに、プロトン伝導性基の導入が容易であるという効果を享受できる。

【 0 0 2 1 】

50

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記(B)芳香族単位を有しない高分子化合物が、下記一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物から選択される1種のポリマー、またはこれらの混合物であってもよい：



(式中、 $X_1 \sim 4$ は、H、 CH_3 、Cl、F、 $OCOCH_3$ 、CN、 $COOH$ 、 $COOCH_3$ 、および OC_4H_9 からなる群から選択されるいずれかであって、 $X_1 \sim 4$ は互いに独立で、同一であっても異なってもよい。)。上記態様によれば、化学的安定性が高くかつメタノール遮断性に優れた高分子電解質膜が得られる。

【0022】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記(B)芳香族単位を有しない高分子化合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、およびそれらの誘導体からなる群より選択される1種のポリマー、またはこれらの混合物であってもよい。上記態様によれば、化学的安定性が高くかつメタノール遮断性に優れた高分子電解質膜が得られるとともに、安価に当該高分子電解質膜を製造することができるという効果を享受できる。

【0023】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含むものであってもよい。高分子電解質膜がプロトン伝導性基としてスルホン酸基を含むことによって、プロトン伝導性のさらに優れた高分子電解質膜が得られる。

【0024】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記浸漬工程時および/または浸漬工程後に、上記(X)または(Y)で示される化合物と高分子電解質膜との反応を促進する触媒を、当該化合物と共存させる方法であってもよい。上記態様によれば、上記(X)または(Y)で示される化合物と高分子電解質膜との反応が促進されるために、メタノール透過性を小さくし、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤を抑制し、メタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜をさらに効率的に製造することができる。

【0025】

また本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法は、上記課題を解決するために、上記浸漬工程時および/または浸漬工程後の高分子電解質膜を加熱する工程を含む方法であってもよい。上記態様によれば、上記(X)または(Y)で示される化合物と高分子電解質膜との反応が促進されるために、メタノール透過性を小さくし、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤を抑制し、メタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜をさらに効率的に製造することができる。

【0026】

一方、本発明にかかる高分子電解質膜は、上記本発明にかかる製造方法によって製造されたものである。本発明にかかる高分子電解質膜は、メタノール透過性が小さく、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜であるため、燃料電池の材料として優れている。

【0027】

また本発明にかかる膜-電極接合体は、上記本発明にかかる高分子電解質膜を用いてなるものである。本発明にかかる膜-電極接合体は、高いメタノール遮断性を有し、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜を備えているため、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池用の膜-電極接合体として特に優れている。

【0028】

また本発明にかかる燃料電池は、上記本発明にかかる高分子電解質膜を用いてなるもの

10

20

30

40

50

である。本発明にかかる燃料電池は、本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法により得られた高分子電解質膜を使用した燃料電池（固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池等）である。よって、本発明にかかる燃料電池は、高いメタノール遮断性を有し、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜を備えているため、優れた性能を有する。特に本発明は、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池への利用が特に好ましい。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、上記（X）または（Y）で示される特定の化合物の少なくとも1種類以上を含む溶液に、上記複合型高分子電解質膜を浸漬させることによって、メタノール透過性をできるだけ小さくし、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤が抑制され、さらにメタノールなどの水素含有液体に対する耐久性を持った高分子電解質膜を製造することが可能である。

【0030】

それゆえ、本発明は燃料電池の分野において利用可能であり、特に固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池等に好ましく利用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明の一実施形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明は以下の説明に限定されるものではない。

【0032】

< 1. 本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法 >

すなわち本発明にかかる高分子電解質膜の製造方法（以下「本発明の製造方法」という）は、上記課題を解決するために、（A）芳香族単位を有する高分子化合物、および（B）芳香族単位がない高分子化合物を含む高分子フィルムに、プロトン伝導性基が導入されることによって得られた高分子電解質膜を、下記（X）または（Y）で示される化合物の少なくとも1種類以上を含む溶液に浸漬させる浸漬工程を含むことを特徴としている：

（X）前記芳香族単位を有する高分子化合物、前記芳香族単位がない高分子化合物、および前記プロトン伝導性基のいずれか1種類以上と結合し得る官能基を2つ以上有する化合物；

（Y）超強酸を含む化合物。

【0033】

すなわち本発明の製造方法は、「浸漬工程」を少なくとも含む方法である。なお本発明の製造方法には、（A）芳香族単位を有する高分子化合物、および（B）芳香族単位がない高分子化合物を含む高分子フィルムに、プロトン伝導性基を導入する「導入工程」、さらには前記高分子フィルムを製造する「製膜工程」が含まれていてもよい。以下、工程毎に説示する。

【0034】

（1-1）浸漬工程

本発明の製造方法における浸漬工程で用いられる上記（X）で示される化合物（以下、適宜「化合物（X）」という）は、既述の通り、芳香族単位を有する高分子化合物、芳香族単位がない高分子化合物、およびプロトン伝導性基のいずれか1種類以上と結合し得る官能基を2つ以上有する化合物であることが必要である。かかる化合物（X）を浸漬工程に用いることにより、当該化合物（X）が複数の結合を持つことができ、

(a) 当該化合物（X）が高分子電解質膜と結合する、および

(b) 当該化合物（X）同士が結合する

ことによって、当該化合物（X）が架橋剤として機能し、本発明の効果の一つである高いメタノール遮断性を持った高分子電解質膜の製造方法が可能となる。本発明の効果の一つである高いメタノール遮断性を持った高分子電解質膜の製造方法が可能となる。なお化合

10

20

30

40

50

物(X)と、高分子電解質膜または化合物Xとの「結合」は、最終的に製造される高分子電解質膜が本発明の目的とする物性を有するものである限りにおいては特に限定されるものではなく、例えば化学結合であっても、物理的な結合であってもよい。

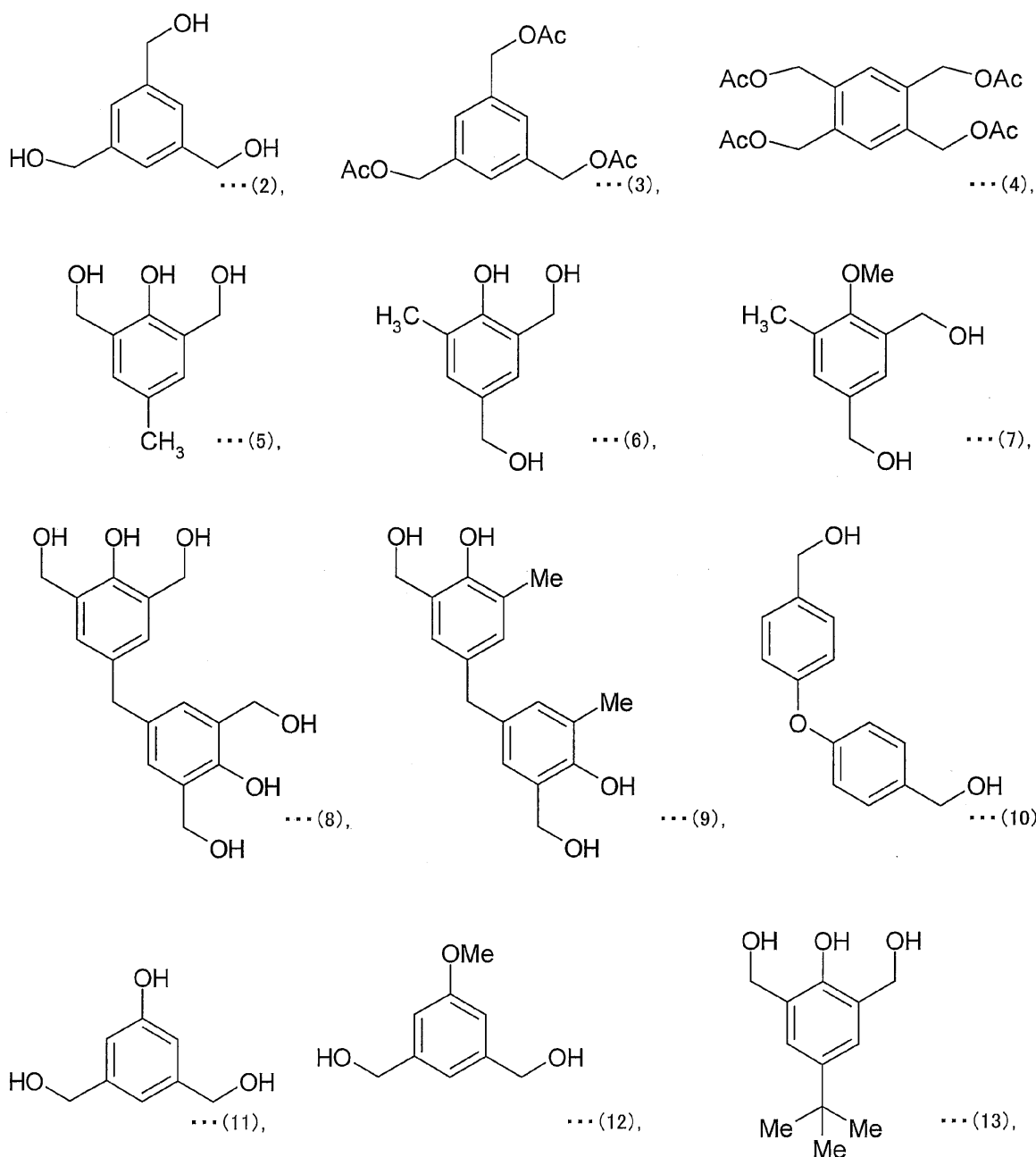
【0035】

なお上記化合物(X)同士の結合時、および上記化合物(X)と高分子電解質膜との結合時の反応性、並びに、結合した状態での耐熱性を考慮すると、化合物(X)は芳香族系化合物誘導体であることが望ましい。このような化合物としては、下記一般式または構造式(2)～(27)で示されるそれぞれの化合物等が挙げられる。また高分子電解質膜との反応性や、材料の入手のしやすさなどを考慮すると、前記(X)はジビニルベンゼンであることが望ましい。なお化合物(X)として用いられる化合物は1種類に限られるもの

10

【0036】

【化1】



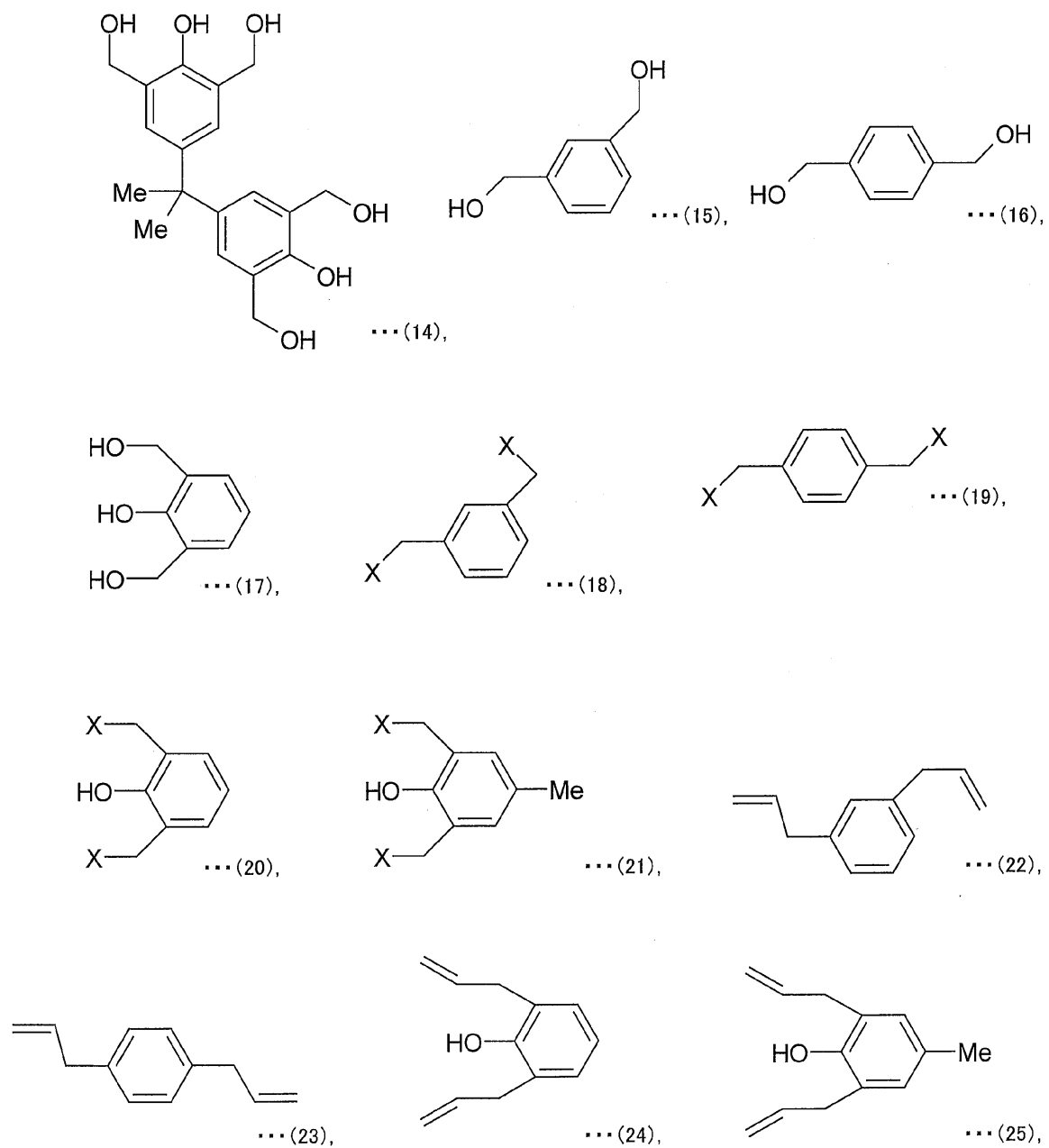
20

30

40

【0037】

【化 2】



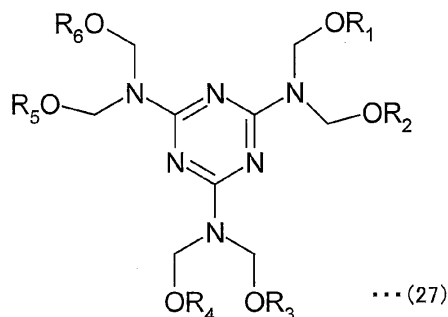
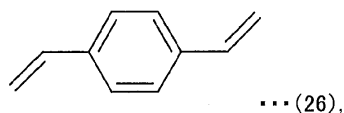
10

20

30

【 0 0 3 8 】

【化 3】



10

【 0 0 3 9 】

(式(18)～(21)中、XはCl、Br、I等のハロゲン元素を示し、同一化合物中のXは互いに独立であり、同一であっても異なってもよい。)

20

(式(27)中、R₁～R₆は水素またはメチル基であり、R₁～R₆は互いに独立で、同一であっても、異なってもよい。)

また、本発明の製造方法における浸漬工程で用いられる上記(Y)で示される化合物(以下、適宜「化合物(Y)」という)は、高分子フィルムにプロトン伝導性基を導入する際に用いられる酸、好ましくはスルホン酸よりも酸性度の強い酸であればよい。このような強い酸であれば、本発明の効果の一つである高いメタノール遮断性、メタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤を抑制した高分子電解質膜を得ることが可能となる。このような酸は「超強酸」と呼ばれる範疇に属する。なお「超強酸」とは、一般に100%硫酸よりも強いブレステッド酸のことを意味する。かかる超強酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、カルボラン酸などが挙げられる。さらに上記長強酸に、五フッ化アンチモン、五フッ化砒素のようなルイス酸を添加しても良い。なお高分子電解質膜に対する反応の制御のしやすさ、取り扱いやすさなどを考慮すると、メタンスルホン酸と酸化リン(V)との混合物が好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

本浸漬工程において、化合物(X)および/または(Y)を、既にフィルム状に成形された高分子電解質膜に含浸させる。この形態で化合物(X)および/または(Y)を含浸させることによって、最終的に製造される高分子電解質膜の設計が容易になる。化合物(X)および/または(Y)を浸漬させる際には、当該化合物が液体の状態であればそのままでもよく、あるいは適当な溶媒で希釈しても良い。また上記化合物が固体の場合は、適当な溶媒に溶解させて用いるのが好ましい。いずれの場合も、適当な溶媒で希釈して溶液中の化合物(X)および/または(Y)の濃度を制御することによって、当該化合物の高分子電解質膜への反応を制御することができる。溶媒としては、化合物(X)および/または(Y)の高分子電解質膜への反応を阻害するものではなく、高分子電解質膜を劣化させないものが好ましい。また上記溶媒は、化合物(X)および/または(Y)を高分子電解質膜に含浸させるため、高分子電解質膜を膨潤させやすいものが好ましい。このような溶媒の例としては、例えば、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、およびアセトンなどの極性溶媒、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また溶媒は2種類以上の溶媒を適宜混合して用いても良い。

40

【 0 0 4 1 】

50

上記化合物（X）および／または（Y）を高分子電解質膜中に効率よく含浸および反応させるため、本浸漬工程時および／または浸漬工程後に、上記化合物（X）または（Y）と高分子電解質膜との反応を促進する触媒を、当該化合物と共存させることが望ましい。また本発明の製造方法は、上記浸漬工程時および／または浸漬工程後の高分子電解質膜を加熱する工程を含むことが好ましい。上記態様によれば、化合物（X）および／または化合物（Y）と高分子電解質膜との反応、特に化合物（X）と高分子電解質膜との反応が促進されるために、メタノール透過性を小さくし、なおかつメタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤を抑制した高分子電解質膜をさらに効率的に製造することができる。なお、上記「反応」とは、化合物（X）および／または（Y）の作用によって、高分子電解質膜のメタノール透過性が減少したり、メタノールなどの水素含有液体などに対する膨潤性が抑制したりする現象を意味する。例えば、化合物（X）と高分子電解質膜とが反応する場合における「反応」とは、「結合」を意味する場合がある（「結合」については既述の通りである）。

10

【0042】

ここで上記触媒は、特に化合物（X）と高分子電解質膜との反応を促進する物質であれば限定されるものではないが、酸が特に好ましい。上記酸の種類としては、たとえばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類；酢酸や安息香酸などのカルボン酸のごとき有機酸類；または一般的な無機酸を利用することができる。また、導入工程時に酸を用いる場合においては、導入工程に用いられる酸を上記触媒として利用することができる。よって、導入工程後に含浸工程を行なうことが好ましいといえる。

20

【0043】

また化合物（X）および／または（Y）と高分子電解質膜との反応を促進するために行なう加熱条件は、当該反応を適切に進めるための条件を適宜設定すればよい。特に高分子電解質膜の熱的安定性や、化合物（X）および／または（Y）と高分子電解質膜との反応の速度等を考慮して、上記加熱条件は設定され得る。

【0044】

本発明の製造方法において、高分子電解質膜に含浸させる化合物（X）および／または（Y）の量は、当該化合物および高分子電解質膜の種類によって異なるために限定されるものではなく、適宜好適な条件を設定すればよい。

【0045】

本発明で用いられる高分子電解質膜は、化合物（X）および／または（Y）が含浸するものであれば特に限定されるものではない。ただし、上記高分子電解質膜は、燃料電池用高分子電解質膜の材料として好ましい特性を有するものであることが好ましい。上記好ましい特性としては、例えば、燃料電池として用いられる際の温度に対して安定であること、燃料である水素やメタノールなどに対して化学的に安定であること、等が挙げられる。

30

【0046】

ここで高分子電解質膜は、高分子フィルムに、スルホン酸基などのプロトン伝導性基が導入されたものである。上記高分子電解質膜を製造するために用いられる高分子フィルムとしては、例えばポリオレフィン系フィルム、フッ素系フィルム、芳香族系フィルムなどが挙げられる。本発明の製造方法においては、優れたプロトン伝導性および高いメタノール遮断性を実現するために、異なる材料を組み合わせることで製造される高分子フィルムを特に用いる。より具体的には、高分子フィルムは、芳香族単位を有する高分子化合物と、芳香族単位がない高分子化合物とを含むものである。芳香族単位が含まれていることで、スルホン酸基などのプロトン伝導性基が導入でき、高分子電解質膜のプロトン伝導性が発現可能となる。また芳香族単位がない高分子化合物が含まれていることで、スルホン酸基などのプロトン伝導性基が芳香族単位に導入されることがない。従って、かような高分子フィルムから得られる高分子電解質膜は、スルホン酸基などの親水性のプロトン伝導性基が他の高分子化合物の芳香族単位に導入されていても、水やメタノール水溶液に対して膨潤しにくい構成となり、高いメタノール遮断性を有する高分子電解質膜を得ることができる。

40

【0047】

50

ここで本発明の製造方法で使用する芳香族単位を有する高分子化合物としては、例えば、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエーテルスルホン、スチレン - (エチレン - ブチレン) スチレン共重合体、スチレン - (ポリイソブチレン) - スチレン共重合体、ポリ 1, 4 - ビフェニレンエーテルエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン - ポリスチレングラフト共重合体、ポリエチレン - ポリスチレンブロック共重合体、ポリプロピレン - ポリスチレングラフト共重合体、(エチレン - グリシジルメタクリレート) - ポリスチレングラフト共重合体、(エチレン - エチルアクリレート) - ポリスチレングラフト共重合体、ポリプロピレン - (アクリロニトリル - スチレン) グラフト共重合体、ポリカーボネート - ポリスチレングラフト共重合体、ポリカーボネート - (アクリロニトリル - スチレン) グラフト共重合体、酢酸ビニル樹脂 - ポリスチレンブロック共重合体、アクリル樹脂 - ポリスチレンブロック共重合体、モディパーシリーズ(日本油脂株式会社製、登録商標)、エポフレンジシリーズ(ダイセル化学株式会社製)などが例示できる。特に、化学的安定性および熱的安定性や、プロトン伝導性置換基の導入のし易さ、得られるプロトン伝導性高分子電解質のプロトン伝導性、さらに得られプロトン伝導性高分子電解質膜のメタノール遮断性、などを考慮すると、上記(A)芳香族単位を有する高分子化合物は、下記の(i) ~ (iii) から選択される1種のポリマー、またはこれらポリマーの混合物であることが好ましい。

(i) ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリフェニレンサルファイドからなるポリマーの群より選択される、少なくとも1種のポリマー；

(ii) 上記(i)に記載のポリマーを含む共重合体；

(iii) 上記(i), (ii)に記載のポリマーの誘導体。

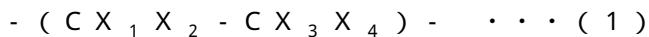
【0048】

一方、本発明の製造方法に使用可能な芳香族単位がない高分子化合物(芳香族単位を有しない高分子化合物)とは、文字通り構造中に芳香族単位を一切有しない化合物のことを意味する。高分子化合物中に芳香族単位が含まれているか否かは、NMR等の公知の方法により容易に確認することができるために、「芳香族単位がない高分子化合物」および「芳香族単位を有する高分子化合物」を当業者は容易に理解し得る。かかる芳香族単位がない高分子化合物としては、例えば、エチレン；プロピレン；1 - ブテン；1 - ペンテン；1 - ヘキセン；3 - メチル - 1 - ブテン；4 - メチル - 1 - ペンテン；5 - メチル - 1 - ヘプテンなどの α - オレフィンの単独重合体またはこれらの共重合体などを含むポリオレフィン樹脂、ノルボルネン系樹脂などの環状ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル；塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体；塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体；塩化ビニル - オレフィン共重合体などを含む塩化ビニル系樹脂、ナイロン6；ナイロン66などを含むポリアミド樹脂、および、ポリテトラフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体；テトラフルオロエチレン - エキサフルオロプロピレン共重合体；テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体；ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリビニリデンフルオライド；ポリビニルフルオライドなどのフッ素系樹脂などが例示される。

【0049】

上記芳香族単位がない高分子化合物は、他の高分子化合物成分に対する相溶性や分散性、高分子フィルムを製造する際の加工性や得られる高分子フィルムのハンドリング性、さらにはそれから得られる高分子電解質膜のメタノール遮断性、化学的安定性、および熱的

安定性などを考慮すると、下記一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物から選択される1種のポリマー、またはこれらの混合物であることが好ましい:



(式中、 $X_1 \sim 4$ は、 H 、 CH_3 、 Cl 、 F 、 $OCOCH_3$ 、 CN 、 $COOH$ 、 $COOCH_3$ 、および OC_4H_9 からなる群から選択されるいずれかであって、 $X_1 \sim 4$ は互いに独立で、同一であっても異なってもよい。)

【0050】

さらに、工業的入手の容易さや、得られる高分子フィルムの機械的特性やハンドリング性、得られる高分子電解質膜のプロトン伝導性やメタノール遮断性、化学的安定性などを考慮すると、上記芳香族単位がない高分子化合物は、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンを含むことが好ましい。また高分子フィルムの製造に通常用いられる、各種添加剤、例えば相溶性向上のための相溶化剤、樹脂劣化防止のための酸化防止剤、フィルムとしての成型加工における取り扱いを向上するための帯電防止剤や滑剤などは、高分子電解質膜への加工性や性能に影響を及ぼさない限りにおいて、適宜用いられ得る。特に異なる材料を組み合わせる高分子フィルムを製造する場合には、互いの相溶性を上げるために相溶化剤を用いることが好ましい。

【0051】

(1-2) 製膜工程

本発明の製造方法に含まれ得る製膜工程は、高分子フィルムを製造する工程である。かかる製膜工程は、高分子フィルムの製造方法として公知の方法が適宜使用され得る。上記放置の方法としては、例えば、インフレーション法、Tダイ法などの熔融押出成形、カレンダー法、キャスト法、切削法、エマルジョン法、ホットプレス法、などが例示され得る。さらに、本発明の製造方法においては、高分子フィルムの分子配向などを制御するために、得られた高分子フィルムに対して二軸延伸などの処理を施したり、結晶化度を制御するための熱処理を施したりしてもよい。また、高分子フィルムの機械的強度を向上させるために各種フィラーを添加したり、ガラス不織布などの補強剤と高分子フィルムとをプレスにより複合化させたりすることも、本発明の範疇である。

【0052】

また、本工程においては、高分子フィルムの製造に通常用いられる各種添加剤を用いることもできる。

【0053】

上記方法の中でも生産性や得られる高分子フィルムの機械的特性、フィルムの厚み制御のし易さ、種々の樹脂への適用性、環境への負荷などを考慮すると、熔融押出成形で高分子フィルムを製造することが好ましい。具体的には、高分子フィルムの材料を、Tダイがセットされた押出機に投入し、熔融混練しながらフィルム化を行なう方法が適用され得る。さらに、芳香族単位を有しない高分子化合物のペレットやパウダーを所定の配合比で予め混合し、同様に熔融混練しながらフィルム化を行う方法が適用できる。このとき、使用する押出機が二軸押出機であれば、これらの成分を熔融して均一に分散させた高分子フィルムを得ることができる。また、予め所定の配合比になるように二軸押出機で熔融混練したペレットを使用してフィルム化を実施しても構わないし、マスターバッチ化したペレットを使用して、所定の配合比になるように熔融混練しながらフィルム化しても構わない。また、組み合わせる成分の分散性に問題がない場合には、Tダイをセットした単軸押出機でフィルム化を実施しても構わない。

【0054】

製造される高分子フィルムの厚さは、用途に応じて任意の厚さを選択することができる。例えば、高分子フィルムから得られる高分子電解質膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、高分子フィルムの厚みは薄い程よい。一方、得られた高分子電解質膜のメタノール遮断性やハンドリング性を考慮すると、高分子フィルムの厚みは薄すぎると好ましくない場合がある。これらを考慮すると、高分子フィルムの厚みは、 $1.2 \mu m$ 以上 $350 \mu m$ 以下であることが好ましい。上記高分子フィルムの厚さが上記数値の範囲内であれば

、フィルム化が容易であり、かつプロトン伝導性基を導入する際の加工時や乾燥時にもシワが発生しにくい。また、破損が生じ難いなどハンドリング性が向上する。また、得られた高分子電解質膜のプロトン伝導性も所望の範囲で発現させることができる。

【 0 0 5 5 】

(1 - 3) 導入工程

本発明の製造方法に含まれ得る導入工程は、高分子フィルムにプロトン伝導性基を導入する工程である。換言すれば、導入工程は、高分子フィルムとプロトン伝導性基導入剤とを接触させる工程である。または、本工程は高分子フィルムに対して、いわゆる高分子電解質膜としての機能を発現させる工程であるともいえる。かかる導入工程は、浸漬工程の前に行われても、後に行われてもかまわない。また浸漬工程と同時に導入工程が行なわれてもよい。ただし、化合物 (X) と (Y) との含浸し易さを考慮すると、あらかじめプロトン伝導性基を高分子フィルムへ導入しておくのが好ましい。よって、かかる導入工程は、浸漬工程の前に行なわれることが好ましいといえる。

10

【 0 0 5 6 】

上記導入工程としては、公知のプロトン伝導性基の導入方法を使用できる。特に、高分子フィルムを有機溶媒存在下でプロトン伝導性基導入剤と接触させる方法は、優れたプロトン伝導性及び高いメタノール遮断性を両立する高分子電解質膜が簡便かつ高い生産性で得られるため好ましい。

【 0 0 5 7 】

ここで上記プロトン伝導性基としては、含水状態でプロトンを解離するものであれば使用可能である。例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などが例示できるが、これらのみに限定されるものではない。特にプロトン伝導性基の導入のし易さや得られる高分子電解質のプロトン伝導性などを考慮すると、スルホン酸基であることが好ましい。上記プロトン伝導性基の含有量に由来する高分子電解質のイオン交換容量は、好ましくは 0 . 3 ミリ当量 / g 以上であり、より好ましくは 0 . 5 ミリ当量 / g 以上である。上記イオン交換容量が 0 . 3 ミリ当量 / g 以上であれば、高分子電解質膜が好ましいプロトン伝導性を発現し易くなる。

20

【 0 0 5 8 】

プロトン伝導性基の導入に用いられるプロトン伝導性基導入剤としては、スルホン化剤が好ましく利用され得る。有機溶媒存在下で高分子フィルムとプロトン伝導性基導入剤 (好ましくはスルホン化剤) とを接触させることで、プロトン伝導性基導入剤 (好ましくはスルホン化剤) が高分子フィルムと直接接触し劣化するのを抑制しつつ、所望量のスルホン酸基を導入することが可能となる。

30

【 0 0 5 9 】

本発明で使用可能なスルホン化剤としては、例えば、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄 - トリエチルフォスフェート、濃硫酸、トリメチルシリルクロロサルフェート等の公知のスルホン化剤を用いることが好ましい。工業的入手の容易さやスルホン酸基の導入の容易さや得られる高分子電解質膜の特性を考慮すると、クロロスルホン酸単体またはクロロスルホン酸を含む混合物を用いることが好ましい。つまり、本発明では、上記スルホン化剤は、クロロスルホン酸であることが好ましい。スルホン化剤がクロロスルホン酸であると、プロトン伝導性基であるスルホン酸基が導入しやすく、高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜を得やすくなるためである。

40

【 0 0 6 0 】

上記工程に利用可能な有機溶媒は、スルホン化剤を分解することなく、芳香族単位へのスルホン酸基導入を阻害せずに、フィルム中の熱可塑性高分子や酸化防止剤の分解などの劣化を引き起こさないようなものであれば使用可能であり、特に限定されるものではない。このように有機溶媒を使用することによって、高分子フィルムが膨潤しやすくなり、フィルム内部までスルホン化剤を拡散させることができる。また、スルホン化剤と高分子フィルムとが直接接触し、過度の反応が生じてフィルムが劣化するのを抑制することができる。

50

【0061】

本発明においては、スルホン酸基の導入のしやすさや得られる高分子電解質膜の特性を考慮すると、特に、上記有機溶媒はハロゲン化炭化水素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、クロロフォルム、1 - クロロプロパン、1 - クロロブタン、2 - クロロブタン、1, 4 - ジクロロブタン、1 - クロロ - 2 - メチルプロパン、1 - クロロペンタン、1 - クロロヘキサン、クロロシクロヘキサンなどを挙げることができる。特に、工業的入手の容易さやスルホン酸基の導入のしやすさ、得られる電解質膜の特性を考慮すると、ハロゲン化炭化水素は、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン及び1 - クロロブタンからなる群から選択される少なくとも1種を含む有機溶媒であることが好ましい。すなわち、本発明では、上記有機溶媒が、ジクロロメタンまたは1 - クロロブタンを含むものであることが好ましい。有機溶媒が、ジクロロメタンまたは1 - クロロブタンであると、これらは工業的入手が容易であるとともに、プロトン伝導性基が導入しやすく、得られる高分子電解質膜のプロトン伝導性及びメタノール遮断性が両立できる。

10

【0062】

スルホン化剤の使用量としては、高分子フィルムに対して、0.1倍量以上100倍量以下（重量比）、さらには0.5重量以上50倍量以下（重量比）であることが好ましい。スルホン化剤の使用量が、上記の好ましい数値範囲内であれば、スルホン酸基の導入量が好適な範囲となり、得られる高分子電解質膜のプロトン伝導性などの特性が充分担保できる。また、高分子フィルムが化学的に劣化することを防止でき、得られる高分子電解質膜の機械的強度の低下も防げる。このため、ハンドリングが容易である。加えて、スルホン酸基を好適な範囲での導入でき、メタノール遮断性を維持しつつ、水溶性やメタノール水溶液に可溶になるなど、高分子電解質膜の実用的な特性の低下を防止できる。

20

【0063】

また、有機溶媒中のスルホン化剤の濃度は、スルホン酸基の目標とする導入量や反応条件（温度や時間等）を勘案して適宜設定すればよい。具体的には、0.05重量%以上20重量%以下であることが好ましく、より好ましい範囲は、0.2重量%以上10重量%以下である。0.05重量%以上20重量%以下の範囲内であれば、スルホン化剤と高分子フィルム中の芳香族単位とが接触しやすく、所望のスルホン酸基量を導入でき、また導入する時間も短時間でよい。また、スルホン酸基の導入も均一となり、得られた高分子電解質膜の機械的特性も十分担保できる。

30

【0064】

また、高分子フィルムとスルホン化剤とを接触させる際の反応温度については特に限定されるものではないが、0℃以上100℃以下が好ましく、10℃以上30℃以下がさらに好ましい。反応温度が、0℃以上であれば、設備上冷却等の措置が必要でなく、反応に必要な以上の時間がかかることを防止できる。また100℃以下であれば、反応を適切に調節することができ、副反応の発生を防止でき、膜の特性を低下させる問題を回避できる。さらに、高分子フィルムとスルホン化剤とを接触させる際の反応温度は、使用する有機溶媒の沸点以下であることが、耐圧容器を用いる必要がないために好ましいといえる。

【0065】

また、高分子フィルムとスルホン化剤とを接触させる際の反応時間については特に限定されるものではないが、その下限としては0.5時間以上が好ましく、2時間以上がさらに好ましい。一方、反応時間の上限としては100時間以下であることが好ましい。反応時間が、0.5時間以上である場合は、スルホン化剤と高分子フィルム中の芳香族単位との接触が充分であり、所望量のスルホン酸基を導入することができる。また、反応時間が100時間以下であれば、生産性を損なうことなく、高分子電解質膜の特性向上を図ることができる。なお実際には、使用するスルホン化剤や有機溶媒などの反応雰囲気、目標とする生産量などを考慮して、所望の特性を有する高分子電解質膜を効率的に製造することができ反応条件を適宜設定すればよい。

40

【0066】

50

なお本発明の製造方法で製造された高分子電解質膜の特性をさらに向上させるために、電子線、 γ 線、イオンビーム等の放射線を照射させることも可能である。これらにより、高分子電解質膜中に架橋構造などが導入でき、さらにメタノール遮断性が向上する場合がある。

【0067】

< 2 . 本発明にかかる高分子電解質膜の利用 >

本発明にかかる高分子電解質膜は、様々な産業上の利用が考えられ、その利用（用途）については、特に制限されるものではないが、例えば、上記高分子電解質膜を用いてなる膜 - 電極接合体を挙げることができる。かかる膜 - 電極接合体は、例えば、燃料電池、特に、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池等の燃料電池に用いることができる。

10

【0068】

すなわち、本発明には、上記高分子電解質膜を用いてなる燃料電池が含まれていてもよい。

【0069】

上記膜 - 電極接合体や燃料電池によれば、上述したような優れたプロトン伝導性および高いメタノール遮断性を両立する高分子電解質膜を備えているため、高い発電特性と長期耐久性を有する。

【0070】

次に、本発明の高分子電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池の一実施形態について、図面を用いて説明する。なお、本実施の形態では、固体高分子形燃料電池を例に挙げて説明するが、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池についても、固体高分子形燃料電池と同様に実施可能である。

20

【0071】

図1は、本実施の形態にかかる高分子電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池の要部断面の構造を模式的に示す図である。同図に示すように、本実施の形態にかかる固体高分子形燃料電池10は、高分子電解質膜1、触媒層2・2、拡散層3・3、セパレーター4・4を備えている。

【0072】

高分子電解質膜1は、固体高分子形燃料電池10のセルの略中心部に位置している。触媒層2は、高分子電解質膜1に接触するように設けられている。拡散層3は、触媒層2に隣接して設けられており、さらにその外側にセパレーター4が配置されている。セパレーター4には、燃料ガスまたは液体（メタノール水溶液など）、並びに、酸化剤を送り込むための流路5が形成されている。これらの部材は、固体高分子形燃料電池10のセルとして構成されていると換言できる。

30

【0073】

一般的に、高分子電解質膜1に触媒層2を接合したものや、高分子電解質膜1に触媒層2と拡散層3を接合したものは、膜 - 電極接合体（以下、「MEA」と表記する）といわれ、固体高分子形燃料電池（直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池）の基本部材として使用される。

40

【0074】

MEAを作製する方法は、従来検討されている、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜やその他の炭化水素系高分子電解質膜（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなど）で行われる公知の方法が適用可能である。

【0075】

MEAの具体的作製方法の一例を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0076】

50

触媒層 2 の形成は、高分子電解質の溶液あるいは分散液に、金属担持触媒を分散させて、触媒層形成用の分散溶液を調合する。この分散溶液をポリテトラフルオロエチレンなどの離型フィルム上にスプレーで塗布して分散溶液中の溶媒を乾燥・除去し、離型フィルム上に所定の触媒層 2 を形成させる。この離型フィルム上に形成した触媒層 2 を高分子電解質膜 1 の両面に配置し、所定の加熱・加圧条件下でホットプレスし、高分子電解質膜 1 と触媒層 2 を接合し、離型フィルムをはがすことによって、高分子電解質膜 1 の両面に触媒層 2 が形成された M E A が作製できる。

【 0 0 7 7 】

また、上記分散溶液を、コーターなどを用いて拡散層 3 上に塗工して、分散溶液中の溶媒を乾燥・除去し、拡散層 3 上に触媒層 2 が形成された触媒担持ガス拡散電極を作製し、高分子電解質膜 1 の両側にその触媒担持ガス拡散電極の触媒層 2 側を配置し、所定の加熱・加圧条件下でホットプレスすることによって、高分子電解質膜 1 の両面に触媒層 2 と拡散層 3 とが形成された M E A が製造できる。なお、上記触媒担持ガス拡散電極には、市販のガス拡散電極（米国 E - T E K 社製、など）を使用しても構わない。

【 0 0 7 8 】

上記高分子電解質の溶液としては、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子化合物のアルコール溶液（アルドリッチ社製ナフィオン（登録商標）溶液など）やスルホン化された芳香族高分子化合物（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなど）の有機溶媒溶液などが使用できる。上記金属担持触媒としては、高比表面積の導電性粒子が担体として使用可能であり、例えば、活性炭、カーボンブラック、ケッチェンブラック、バルカン、カーボンナノホーン、フラーレン、カーボンナノチューブなどの炭素材料が例示できる。

【 0 0 7 9 】

金属触媒としては、燃料の酸化反応および酸素の還元反応を促進するものであれば使用可能であり、燃料極と酸化剤極で同じであっても異なっても構わない。例えば、白金、ルテニウムなどの貴金属あるいはそれらの合金などが例示でき、それらの触媒活性の促進や、反応副生物による被毒を抑制するための助触媒を添加しても構わない。

【 0 0 8 0 】

上記触媒層形成用の分散溶液は、スプレーで塗布したり、コーターで塗工したりしやすい粘度に調整されるべく、水や有機溶媒で適宜希釈されても構わない。また、必要に応じて触媒層 2 に撥水性を付与するため、テトラフルオロエチレンなどのフッ素系化合物を混合してもよい。

【 0 0 8 1 】

上記拡散層 3 としては、カーボクロスやカーボンペーパーなどの多孔質の導電性材料が使用可能である。これらは燃料や酸化剤の拡散性や反応副生物や未反応物質の排出性を促進するため、テトラフルオロエチレンなどで被覆して撥水性を付与したものを使用するのが好ましい。また、高分子電解質膜 1 と触媒層 2 との間に必要に応じて前述したような高分子電解質からなる接着層を設けてもよい。

【 0 0 8 2 】

高分子電解質膜 1 と触媒層 2 とを加熱・加圧条件下でホットプレスする条件は、使用する高分子電解質膜 1 や触媒層 2 に含まれる高分子電解質の種類に応じて適宜設定する必要がある。上記条件としては、上記条件としては、一般的に高分子電解質膜 1 や触媒層 2 に含まれる高分子電解質の熱劣化や熱分解温度以下であって、高分子電解質膜 1 あるいは触媒層 2 に含まれる高分子電解質のガラス転移点や軟化点以上の温度、さらには高分子電解質膜 1 および触媒層 2 に含まれる高分子電解質のガラス転移点や軟化点以上の温度条件下であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

加圧条件としては、概ね 0 . 1 M P a 以上 2 0 M P a 以下の範囲であることが、高分子電解質膜 1 と触媒層 2 が十分に接触するとともに、使用材料の著しい変形にともなう特性

10

20

30

40

50

低下がなく好ましい。特にMEAが高分子電解質膜1と触媒層2とからのみ形成される場合は、拡散層3を触媒層2の外側に配置して特に接合することなく接触させるのみで使用しても構わない。

【0084】

上記のような方法で得られたMEAを、燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路5が形成された一对のセパレーター4などの間に挿入することにより、本実施の形態にかかる固体高分子形燃料電池10が得られる。

【0085】

上記セパレーター4としてはカーボングラファイトやステンレス鋼の導電性材料のものが使用できる。特にステンレス鋼などの金属製材料を使用する場合は、耐腐食性の処理を施していることが好ましい。

10

【0086】

上記の固体高分子形燃料電池10に対して、燃料ガスまたは液体として、水素を主たる成分とするガスや、メタノールを主たる成分とするガスまたは液体を、酸化剤として、酸素を含むガス（酸素あるいは空気）を、それぞれ別個の流路5より、拡散層3を経由して触媒層2に供給することにより、固体高分子形燃料電池は発電する。このとき燃料として、例えば、含水素液体を使用する場合には直接液体形燃料電池となるし、メタノールを使用する場合には直接メタノール液体形燃料電池となる。つまり、固体高分子形燃料電池10について例示した上記実施形態は、そのまま直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池についても適用可能といえる。

20

【0087】

なお、本実施の形態にかかる固体高分子形燃料電池10を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成して使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

【0088】

次いで、本発明の高分子電解質膜を使用した直接メタノール液体形燃料電池の一実施形態について、図面を用いて説明する。

【0089】

図2は、本実施の形態にかかる高分子電解質膜からなる直接メタノール液体形燃料電池の要部断面の構造を模式的に示す図である。同図に示すように、本実施の形態にかかる直接メタノール液体形燃料電池20は、MEA16、燃料タンク17、支持体19を備えている。燃料タンク17は、燃料（メタノールあるいはメタノール水溶液）充填部（供給部）18を備えており、支持体19には酸化剤流路15が形成されている。

30

【0090】

上述した方法で得られたMEA16が、燃料充填部18を有する燃料タンク17の両側に必要数が平面状に配置されている。さらにその外側には、酸化剤流路15が形成された支持体19が配置されている。つまり、2つの支持体19・19に挟持されることによって、直接メタノール液体形燃料電池20のセル、スタックが構成される。

【0091】

なお、上述した例以外にも、本発明にかかる高分子電解質膜は、特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報等で公知になっている固体高分子形燃料電池や直接メタノール液体形燃料電池の電解質膜として、使用可能である。これらの公知文献に基づけば、当業者であれば、本発明の高分子電解質膜を用いて容易に固体高分子形燃料電池や直接メタノール液体形燃料電池を構成することができる。

40

【0092】

以下実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本

50

発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0093】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0094】

10

(実施例1)

<高分子電解質膜の調製>

芳香族単位を有する高分子化合物としてポリフェニレンサルファイド(大日本インキ化学工業株式会社製、LD10p11)、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン(三井化学株式会社製、HI-ZEX 3300F)を使用した。

【0095】

ポリフェニレンサルファイドのペレット40重量部、高密度ポリエチレンのペレット60重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリー温度290、Tダイ温度290の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た(高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを60重量%含有する)。

20

【0096】

ガラス容器に、ジクロロメタン905g、クロロスルホン酸9.0gを秤量し、1重量%のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを2.1g秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、25で20時間、放置した(クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して4.3倍量)。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0097】

洗浄後の高分子フィルムを23に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性基としてスルホン酸基が導入された高分子電解質膜を得た。

30

【0098】

ジビニルベンゼンに、先に得られた高分子電解質膜を室温にて浸漬した。24時間後、浸漬より取り出し、表面の溶液をふき取った。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で60、3時間処理した。

【0099】

<イオン交換容量の測定方法>

高分子電解質膜(約10mm×40mm)を25での塩化ナトリウム飽和水溶液20mLに浸漬し、ウォーターバス中で60、3時間イオン交換反応させた。その後25まで冷却し、次いで高分子電解質膜をイオン交換水で十分に洗浄し、塩化ナトリウム飽和水溶液および洗浄水をすべて回収した。この回収した溶液に、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加え、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、イオン交換容量を算出した。その結果を表1に示す。

40

【0100】

<プロトン伝導度の測定方法>

イオン交換水中に保管した高分子電解質膜(約10mm×40mm)を取り出し、高分子電解質膜表面の水をろ紙で拭き取った。2極非密閉系のポリテトラフルオロエチレン製のセルに高分子電解質膜を設置し、さらに白金電極を電極間距離30mmとなるように、膜表面(同一側)に設置した。23での膜抵抗を、交流インピーダンス法(周波数: 42Hz~5MHz、印可電圧: 0.2V、日置電機製LCRメーター 3531Z HI

50

TESTER)により測定し、プロトン伝導度を算出した。その結果を表1に示す。

【0101】

<メタノール遮断性の測定方法>

25 の環境下で、ビードレックス社製膜透過実験装置(KH-5PS)を使用して、高分子電解質膜でイオン交換水と64重量%のメタノール水溶液とを隔離した。所定時間(2時間)経過後にイオン交換水側に透過したメタノールを含む溶液を採取し、ガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-201)で透過したメタノール量を定量した。この定量結果から、メタノール透過速度を求め、メタノール透過係数を算出した。メタノール透過係数は、以下の数式1にしたがって算出した。その結果を表1に示す。

10

〔数式1〕

メタノール透過係数($\mu\text{mol}/(\text{cm}\cdot\text{日})$)

=メタノール透過量(μmol) $\times$ 膜厚(cm)/($\text{膜面積}(\text{cm}^2)\times$ 透過時間(日))

<膨潤性の評価方法>

上記方法で得られた電解質膜を64重量%メタノール水溶液に浸漬し、60 のオープン中に静置した。1000時間経過後、電解質膜を回収し、目視にて浸漬前との状態を比較した。膨潤のある場合は面積を測定し、その比を算出した。その結果を表1に示す。

【0102】

<メタノール耐久性の評価方法>

100ccの耐圧容器に、上記方法で得られた電解質膜を約1平方cm四方の大きさに切り取り、64重量%メタノール水溶液約100ccと一緒に投入した。そして耐圧容器のふたをしっかりと取り付け、100 の通風オープンにて120時間保管した。その後耐圧容器をオープンより取り出し、室温まで冷却した後、内容物のうち電解質膜を取り出し、目視とピンセットによるハンドリングで以下のようにランク付けした。結果を表1に示す。

20

【0103】

A:大きな膨潤がなく、ピンセットでつまんで持ち上げても形状をしっかりと維持している。

【0104】

B:大きな膨潤はないが、自己支持性が低下しておりピンセットでつまむと破れたり、破壊したりする。

30

【0105】

C:試験前と比較し、面積が2倍以上と大きく膨潤している。

【0106】

(実施例2)

<高分子電解質膜の調製>

芳香族単位を有する高分子共重合体としてポリエチレン-ポリスチレングラフト共重合体(日本油脂株式会社製、モディパー(登録商標)A1100)、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン(三井化学株式会社製、HI-ZEX 3300F)を使用した。

40

【0107】

ポリエチレン-ポリスチレングラフト共重合体のペレット35重量部と、高密度ポリエチレンのペレット65重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリー温度265、Tダイ温度265 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た(高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを35重量%含有する)。

【0108】

ガラス容器に、1-クロロブタン149g、クロロスルホン酸0.75gを秤量し、0.5重量%のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを0.35g秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、25 で20時間、放置した(クロロスルホン酸

50

添加量は、高分子フィルムの重量に対して 2 . 1 倍量)。室温で 2 0 時間放置後に、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【 0 1 0 9 】

洗浄後の高分子フィルムを 2 3 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 9 8 %、8 0 %、6 0 %および 5 0 %の湿度調節下で、それぞれ 3 0 分間放置してフィルムを乾燥し、高分子電解質膜を得た。

【 0 1 1 0 】

メタンスルホン酸と酸化リンとの混合物(重量比 1 0 : 1)に、先に得られた高分子電解質膜を 8 0 にて浸漬した。

【 0 1 1 1 】

2 4 時間後、浸漬より取り出し、表面の溶液をふき取り純水にてリンスした。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で 1 2 0 3 時間処理した。

【 0 1 1 2 】

高分子電解質膜の評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 3 】

(実施例 3)

< 高分子電解質膜の調製 >

芳香族単位を有する高分子化合物としてポリフェニレンサルファイド(大日本インキ化学工業株式会社製、L D 1 0 p 1 1)、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン(三井化学株式会社製、H I - Z E X 3 3 0 0 F)を使用した。

【 0 1 1 4 】

ポリフェニレンサルファイドのペレット 3 0 重量部、高密度ポリエチレンのペレット 7 0 重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリュウ温度 2 9 0、Tダイ温度 2 9 0 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た(高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを 7 0 重量%含有する)。

【 0 1 1 5 】

ガラス容器に、ジクロロメタン 9 0 5 g、クロロスルホン酸 9 . 0 g を秤量し、1 重量%のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを 2 . 1 g 秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、2 5 で 2 0 時間、放置した(クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して 4 . 3 倍量)。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【 0 1 1 6 】

洗浄後の高分子フィルムを 2 3 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 9 8 %、8 0 %、6 0 %および 5 0 %の湿度調節下で、それぞれ 3 0 分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性基としてスルホン酸基が導入された高分子電解質膜を得た。

【 0 1 1 7 】

2 , 6 - ビス(ヒドロキシメチル) - パラ - クレゾールをメタノールに 1 0 重量%溶解した。この溶液に、先に得た高分子電解質膜を 6 0 にて浸漬した。2 4 時間後、浸漬より取り出し、高分子電解質膜の表面の溶液をふき取った。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で 8 0、3 時間処理した。

【 0 1 1 8 】

高分子電解質膜の評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

(実施例 4)

< 高分子電解質膜の調製 >

芳香族単位を有する高分子化合物としてポリフェニレンサルファイド(大日本インキ化学工業株式会社製、L D 1 0 p 1 1)、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン(三井化学株式会社製、H I - Z E X 3 3 0 0 F)を使用した。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

ポリフェニレンサルファイドのペレット 50 重量部、高密度ポリエチレンのペレット 50 重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリー温度 290、Tダイ温度 290 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た（高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを 50 重量 % 含有する）。

【0121】

ガラス容器に、ジクロロメタン 1295.0 g、クロロスルホン酸 9.7 g を秤量し、0.7 重量 % のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを 3.0 g 秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、25 で 20 時間、放置した（クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して 3.2 倍量）。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

10

【0122】

洗浄後の高分子フィルムを 23 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 98 %、80 %、60 % および 50 % の湿度調節下で、それぞれ 30 分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性基としてスルホン酸基が導入された高分子電解質膜を得た。

【0123】

2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-パラ-クレゾールをメタノールに 50 重量 % 溶解した。この溶液に、先に得た高分子電解質膜を 60 にて浸漬した。24 時間後、浸漬より取り出し、高分子電解質膜の表面の溶液をふき取った。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で 100、3 時間処理した。

20

【0124】

(実施例 5)

<高分子電解質膜の調製>

芳香族単位を有する高分子共重合体としてポリエチレン-ポリスチレングラフト共重合体（日本油脂株式会社製、モディパー（登録商標）A1100）、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン（三井化学株式会社製、HI-ZEX 3300F）を使用した。

【0125】

ポリエチレン-ポリスチレングラフト共重合体のペレット 35 重量部、高密度ポリエチレンのペレット 65 重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリー温度 265、Tダイ温度 265 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た（高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを 65 重量 % 含有する）。

30

【0126】

ガラス容器に、1-クロロブタン 149 g、クロロスルホン酸 0.75 g を秤量し、0.5 重量 % のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを 0.35 g 秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、25 で 20 時間、放置した（クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して 2.1 倍量）。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0127】

洗浄後の高分子フィルムを 23 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 98 %、80 %、60 % および 50 % の湿度調節下で、それぞれ 30 分間放置してフィルムを乾燥し、高分子電解質膜を得た。

40

【0128】

次に実施例 3 と同様の方法で、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-パラ-クレゾールを用いてサンプルを作製した。

【0129】

高分子電解質膜の評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【0130】

(実施例 6)

50

< 高分子電解質膜の調製 >

芳香族単位を有する高分子共重合体としてポリスチレン（P S ジャパン株式会社製、G 8 1 0 2）、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン（三井化学株式会社製、H I - Z E X 3 3 0 0 F）、相溶化剤としてスチレン系熱可塑性エラストマー（クラレ株式会社製、セプトン（登録商標）2 1 0 4）を使用した。

【 0 1 3 1 】

ポリスチレンのペレット 2 8 . 5 重量部、高密度ポリエチレンのペレット 6 7 重量部、熱可塑性エラストマーのペレット 4 . 5 重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリュウ温度 2 6 0、Tダイ温度 2 6 0 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た（高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを 6 7 重量%含有する）。 10

【 0 1 3 2 】

ガラス容器に、1 - クロロブタン 6 6 8 g、クロロスルホン酸 3 . 3 g を秤量し、0 . 5 重量%のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを 1 . 5 g 秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、2 5 で 2 0 時間、放置した（クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して 2 . 2 倍量）。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【 0 1 3 3 】

洗浄後の高分子フィルムを 2 3 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 9 8 %、8 0 %、6 0 % および 5 0 % の湿度調節下で、それぞれ 3 0 分間放置してフィルムを乾燥し、高分子電解質膜を得た。 20

【 0 1 3 4 】

ジビニルベンゼンのメタノール溶液（5 0 重量%）に、先に得られた高分子電解質膜を室温にて浸漬した。2 4 時間後、浸漬より取り出し、表面の溶液をふき取った。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で 8 0、3 時間処理した。

【 0 1 3 5 】

高分子電解質膜の評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 6 】

（実施例 7）

< 高分子電解質膜の調製 >

芳香族単位を有する高分子化合物としてポリフェニレンサルファイド（大日本インキ化学工業株式会社製、L D 1 0 p 1 1）、芳香族単位がない高分子化合物として高密度ポリエチレン（三井化学株式会社製、H I - Z E X 3 3 0 0 F）を使用した。

【 0 1 3 7 】

ポリフェニレンサルファイドのペレット 6 5 重量部、高密度ポリエチレンのペレット 3 5 重量部とをドライブレンドした。ドライブレンドしたペレット混合物を、スクリュウ温度 2 9 0、Tダイ温度 2 9 0 の条件で、Tダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た（高分子フィルム中に高密度ポリエチレンを 3 5 重量%含有する）。 40

【 0 1 3 8 】

ガラス容器に、ジクロロメタン 9 1 1 g、クロロスルホン酸 6 . 8 g を秤量し、0 . 7 4 重量%のクロロスルホン酸溶液を調製した。前記高分子フィルムを 2 . 1 g 秤量し、前記クロロスルホン酸溶液に浸漬し、2 5 で 2 0 時間、放置した（クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムの重量に対して 3 . 2 倍量）。その後、高分子フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【 0 1 3 9 】

洗浄後の高分子フィルムを 2 3 に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 9 8 %、8 0 %、6 0 % および 5 0 % の湿度調節下で、それぞれ 3 0 分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性基としてスルホン酸基が導入された高分子電解質膜を得た。

【 0 1 4 0 】

DML-PC（本州化学工業株式会社製）をメタノールに30重量％溶解した。この溶液に、先に得た高分子電解質膜を60℃にて浸漬した。24時間後、浸漬より取り出し、高分子電解質膜の表面の溶液をふき取った。この高分子電解質膜を真空乾燥機内で120℃、3時間処理した。

【0141】

高分子電解質膜の評価方法は実施例1と同様の方法で行った。その結果を表1に示す。

【0142】

（比較例1）

<高分子フィルムの調製>

芳香族単位を有する高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイド（大日本インキ工業株式会社製、DIC-PPS LD10p11）を使用した。

10

【0143】

前記ポリフェニレンサルファイドのペレットを、スクリュウ温度290℃、Tダイ温度290℃の条件で、2軸混練押出し機にTダイをセットした二軸押出機により、熔融押出成形し、高分子フィルムを得た。

【0144】

<高分子電解質膜の調製>

上記方法で得られた高分子フィルムを使用した。1-クロロブタン70.9g、クロロスルホン酸1.1gを秤量し、1.5重量％のクロロスルホン酸溶液を調製し、高分子フィルムを0.16gとした以外は、実施例1と同様にして高分子電解質膜を得た（クロロスルホン酸添加量は、高分子フィルムに対して6.9倍量）。

20

【0145】

高分子電解質膜の評価方法は実施例1と同様の方法で行った。その結果を表1に示す。

【0146】

（比較例2）

デュボン社製ナフィオン（登録商標）115を高分子電解質膜とした。

【0147】

高分子電解質膜の評価方法は実施例1と同様の方法で行った。その結果を表1に示す。

【0148】

（比較例3）

実施例1で得た高分子電解質膜を、ジビニルベンゼンによる処理を行わずにそのまま用いた。その結果を表1に示す。

30

【0149】

【表 1】

	イオン 交換容量 (meq/g)	プロトン 伝導度 (S/cm)	メタノール 透過係数 ($\mu\text{mol}/$ (cm/day))	膨潤性	耐久性
実施例 1	1.4	2.1×10^{-2}	677	外観上変化無し	A
実施例 2	1.2	3.7×10^{-2}	702	外観上変化無し	A
実施例 3	1.1	4.6×10^{-2}	1204	外観上変化無し	A
実施例 4	1.0	2.2×10^{-2}	1081	外観上変化無し	A
実施例 5	1.3	4.3×10^{-2}	431	外観上変化無し	A
実施例 6	1.8	1.4×10^{-1}	1826	面積比1.3倍に膨潤	A
実施例 7	1.7	8.0×10^{-2}	1993	面積比1.2倍に膨潤	A
比較例 1	1.5	5.9×10^{-2}	2004	面積比1.4倍に膨潤	B
比較例 2	0.9	5.8×10^{-2}	4115	面積比2.6倍に膨潤	C
比較例 3	1.4	4.3×10^{-2}	1042	外観上変化無し	B

【0150】

表1の実施例1～5と比較例2との比較から、本発明の製造方法によって得られた高分子電解質膜は、固体高分子形燃料電池用の高分子電解質膜である比較例2と同オーダーのプロトン伝導度を有し、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池の高分子電解質膜として有用であることが示された。

【0151】

表1の実施例1～5と比較例1～3との比較から、本発明の製造方法によって得られた高分子電解質膜は、小さいメタノール透過係数を持ち、なおかつメタノール水溶液に対する膨潤が少なく、さらにメタノールに対する耐久性をあわせ持つことが明らかとなり、直接メタノール液体形燃料電池などの直接液体形燃料電池用の高分子電解質膜として有用であることが示された。

【0152】

表1の実施例6および7と比較例1～3との比較から、本発明の製造方法によって得られた高分子電解質膜は、比較例のプロトン伝導度を大きく上回るプロトン伝導度を持ちながらも、比較的低いメタノール透過係数を持ち、なおかつメタノール水溶液に対する膨潤が少なく、さらにメタノールに対する耐久性をあわせ持つことが明らかとなり、直接メタノール液体形燃料電池などの直接液体形燃料電池用の高分子電解質膜として有用であることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明にかかる高分子電解質膜は、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール液体形燃料電池等の燃料電池をはじめとして、様々な産業上の利用可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0154】

10

20

30

40

50

【図 1】図 1 は、本実施の形態にかかる高分子電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池の要部断面の構造を模式的に示す図である。

【図 2】図 2 は、本実施の形態にかかる高分子電解質膜からなる直接メタノール液体形燃料電池の要部断面の構造を模式的に示す図である。

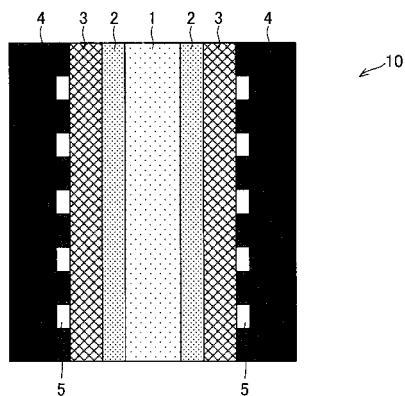
【符号の説明】

【 0 1 5 5 】

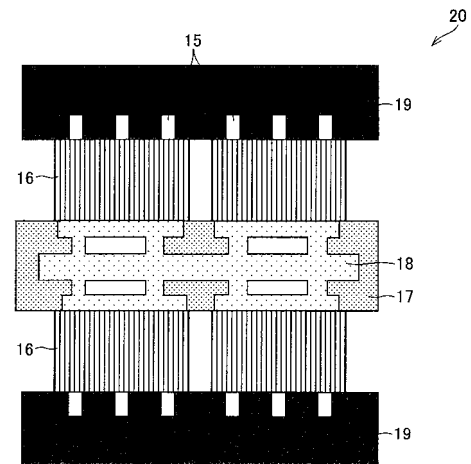
- 1 高分子電解質膜
- 2 触媒層
- 3 拡散層
- 4 セパレーター
- 5 流路
- 10 固体高分子形燃料電池
- 15 酸化剤流路
- 16 膜 - 電極接合体 (M E A)
- 17 燃料タンク
- 18 燃料充填部
- 19 支持体
- 20 直接メタノール液体形燃料電池

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-128066(JP,A)
特開2005-183053(JP,A)
特開2004-217921(JP,A)
特開2004-311212(JP,A)
特表2008-522365(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B	13/00
H01B	1/06
H01M	8/02
H01M	8/10