

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4529068号
(P4529068)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.		F I
H O 1 B 13/00	(2006.01)	H O 1 B 13/00 Z
C 2 5 B 13/08	(2006.01)	C 2 5 B 13/08 3 O 1
H O 1 M 8/02	(2006.01)	H O 1 M 8/02 P
H O 1 M 8/10	(2006.01)	H O 1 M 8/10

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-40702 (P2004-40702)	(73) 特許権者	000003160
(22) 出願日	平成16年2月18日(2004.2.18)		東洋紡績株式会社
(65) 公開番号	特開2005-235466 (P2005-235466A)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(43) 公開日	平成17年9月2日(2005.9.2)	(72) 発明者	中村 宗敦
審査請求日	平成19年2月15日(2007.2.15)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	佐々井 孝介
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	坂口 佳充
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		審査官	渡部 朋也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スルホン酸基を含有し、イオン交換容量が、 $0.3 \sim 3.5 \text{ meq/g}$ の範囲にある酸性基含有ポリマーと溶剤とを含有する溶液を、

1. 支持体上に流延して温度 150°C 以下で乾燥させ、ゲル状膜の残溶剤量が、ポリマー重量に対して $10 \sim 40$ 重量%であるゲル状膜を得た後に、

2. 水洗工程を通過させその後、

3. 温度 300°C 以下の乾燥工程を通過することにより得られ、水洗および乾燥工程通過後の膜の残溶剤量が、ポリマー重量に対して 5 重量%以下であることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法。

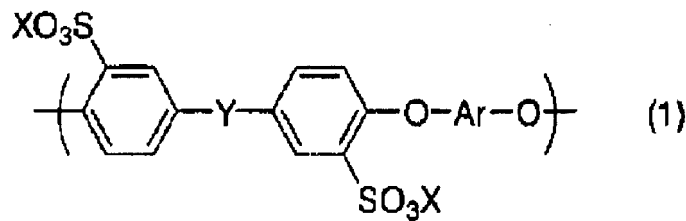
【請求項2】

酸性基含有ポリマーが、スルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質膜の製造方法。

【請求項3】

酸性基含有ポリマーは一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする請求項2に記載の高分子固体電解質膜の製造方法。

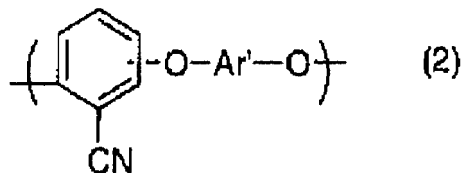
【化 1】



ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基またはケトン基、X は H または 1 価のカチオン種を示す。

10

【化 2】



ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子固体電解質膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、ナフィオン膜を 100℃ を越える条件で運転しようとする、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として 80℃ 付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるのが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

30

【0003】

このような欠点を克服するため、非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリーレンエーテルスルホンをスルホン化したもの（例えば、非特許文献 1 参照。）、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの（例えば、特許文献 1 参照。）、スルホン化ポリスチレン等が報告されている。しかしながら、これらのポリマーのスルホン化反応により芳香環上に導入されたスルホン酸基は一般に熱により脱離しやすい傾向にあり、これを改善する方法として電子吸引性芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン系化合物が報告されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

40

【特許文献 1】特開平 6-93114 号公報（第 15-17 頁）

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2002/0091225 号明細書（第 1-2 頁）

50

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス (Journal of Membrane Science)、(オランダ) 1993年、83巻、P. 211-220

【0004】

上記のような耐熱性に優れたイオン交換樹脂を膜状に成形加工する場合、樹脂の溶解が可能な溶剤に樹脂を溶解させた溶液を、膜状に成形加工した後に溶剤を除去することでイオン交換膜が得られる。溶剤の除去が不十分であり、膜内部に溶剤が残留している膜を使用した場合、溶剤が徐々に溶出することに伴い種々の不具合が生じ、発電性能や耐久性能等が低下してしまう問題が生じるため、極力溶剤を除去する必要がある。

【0005】

ポリマーと溶剤からなる溶液を支持体上に流延した後に溶剤を除去方法については、熱により溶剤を揮発させることで除去する方法、イオン交換樹脂と溶剤とを含有する溶液に、樹脂に対しては非相溶性であり溶剤とは混和できる溶媒を接触させることで溶剤を除去する方法がある。熱により溶剤を揮発させることで除去する方法においては、沸点が高い溶剤を用いる場合は高温で長時間の時間を費やす必要があり、工業生産においては生産時のエネルギー消費は多くなり製造コストが高くなるばかりか、問題が発生しない程度まで溶剤を除去することは実現できていないのが現状である。

樹脂に対しては非相溶性であり溶剤と混和できる溶媒を接触させることで溶剤を除去する方法においては、溶媒を接触させゲル化させる際の速度調整が非常に困難であり、溶媒に接触した後直ちに脱溶剤が行われると同時に膜は急激に収縮し、それに伴いシワが発生してしまうために良好な品位を確保することが困難である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、残留溶剤が極めて少なく、良好な品位を確保した、耐熱性に優れた高分子固体電解質膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記目的が達成されることを見いだすに至った。すなわち、本発明は、酸性基含有ポリマーと溶剤とを含有する溶液を、1. 支持体上に流延して温度150℃以下で乾燥させゲル状膜を得た後に、2. 水洗工程を通過させその後、3. 温度300℃以下の乾燥工程を通過することにより得られることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法である。

【0008】

また、上記ゲル状膜の残溶剤量が、ポリマー重量に対して15～40重量%であり、水洗および乾燥工程通過後のフィルムの残溶剤量が、ポリマー重量に対して10重量%以下であることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法である。

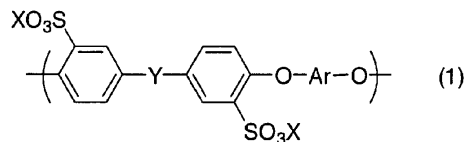
【0009】

また、上記酸性基含有ポリマーはスルホン酸基を含有し、イオン交換容量が、0.3～3.5 meq/gの範囲にあることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法である。

【0010】

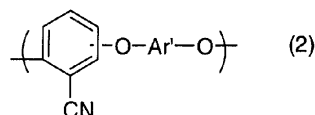
また、上記イオン伝導性ポリマーは一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法である。

【化 3】



ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基またはケトン基、X は H または 1 価のカチオン種を示す。

【化 4】



ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、残留溶剤が少なく、耐熱性に優れる高分子固体電解質膜を提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、まず、耐熱性、イオン伝導性にすぐれたイオン交換樹脂を、溶解が可能である溶剤に溶解させ、イオン交換樹脂と溶剤とを含有する溶液を調整する。本発明に使用される酸性基含有ポリマーの例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（トリフルオロスチレン）スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸成分の少なくとも 1 種を含むアイオノマーが挙げられる。さらに、芳香族系のポリマーとして、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリイミド等の構成成分の少なくとも 1 種を含むポリマーに、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、およびそれらの誘導体の少なくとも 1 種が導入されているポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含むとともに、特定のポリマー構造に限定するものではない。

【0013】

上記酸性基を含有するポリマーのうち、芳香環上にスルホン酸基を持つポリマーは、上記例のような骨格を持つポリマーに対して適当なスルホン化剤を反応させることにより得ることができる。このようなスルホン化剤としては、例えば、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入する例として報告されている、濃硫酸や発煙硫酸を使用するもの（例えば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998)）、クロル硫酸を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 295 (1984)）、無水硫酸錯体を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985)）等が有効である。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を得るためには、

これらの試薬を用い、それぞれのポリマーに応じた反応条件を選定することにより実施することができる。また、特許第2884189号に記載のスルホン化剤等を用いることも可能である。

【0014】

また、上記酸性基含有ポリマーは、重合に用いるモノマーの中の少なくとも1種に酸性基を含むモノマーを用いて合成することもできる。例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から合成されるポリイミドにおいては、芳香族ジアミンの少なくとも1種にスルホン酸基含有ジアミンを用いて酸性化含有ポリイミドとすることが出来る。芳香族ジアミンジオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズオキサゾール、芳香族ジアミンジチオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズチアゾールの場合は、芳香族ジカルボン酸の少なくとも1種にスルホン酸基含有ジカルボン酸やホスホン酸基含有ジカルボン酸を使用することにより酸性基含有ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールとすることが出来る。芳香族ジハライドと芳香族ジオールから合成されるポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどは、モノマーの少なくとも1種にスルホン酸基含有芳香族ジハライドやスルホン酸基含有芳香族ジオールを用いることで合成することが出来る。この際、スルホン酸基含有ジオールを用いるよりも、スルホン酸基含有ジハライドを用いる方が、重合度が高くなりやすいとともに、得られた酸性基含有ポリマーの熱安定性が高くなるので好ましいと言える。

10

【0015】

本発明における酸性基含有ポリマーは、スルホン酸基含有ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルケトン系ポリマーなどのポリアリーレンエーテル系化合物であることが好ましい。

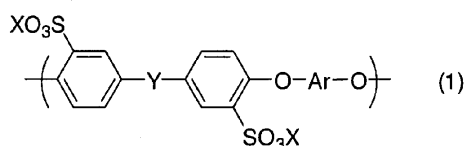
20

【0016】

さらに、これらのポリアリーレンエーテル系化合物のうち、下記一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。

【0017】

【化5】

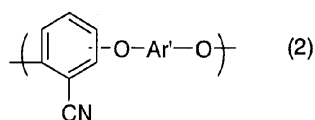


30

ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0018】

【化6】



40

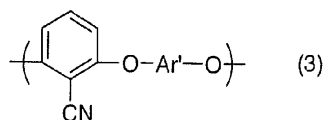
ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

【0019】

上記一般式(2)で示される構成成分は、下記一般式(3)で示される構成成分であることが好ましい。

【0020】

【化 7】



ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

【0021】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物においては上記一般式(1)および一般式(2)で示される以外の構造単位が含まれていてもかまわない。このとき、上記一般式(1)または一般式(2)で示される以外の構造単位は本発明のスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテルの50重量%以下であることが好ましい。50質量%以下とすることにより、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の特性を活かした組成物とすることができる。

10

【0022】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、イオン交換容量が0.3~3.5 meq/gの範囲にあることが好ましい。0.3 meq/gよりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性を示さない傾向があり、3.5 meq/gよりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。なお、スルホン酸基含有量はポリマー組成より計算することができる。より好ましくは1.0~3.0 meq/gである。

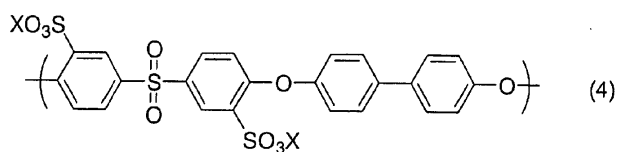
20

【0023】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(4)とともに一般式(5)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることにより高温高湿条件での寸法安定性に優れるとともに、フィルムの強靱性も高いものとなる。

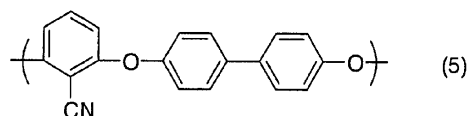
【0024】

【化 8】



30

【化 9】



40

ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0025】

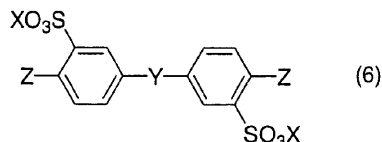
本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式(6)および一般式(7)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することができる。一般式(6)で表される化合物の具体例としては、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルケトン、3,3'

50

ージスルホー 4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、およびそれらのスルホン酸基が 1 価カチオン種との塩になったもの等が挙げられる。1 価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限される訳ではない。一般式 (7) で表される化合物としては、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリル、等を挙げることができる。

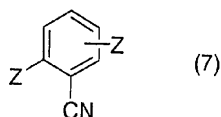
【0026】

【化10】



10

【化11】



20

ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。本発明において、上記2, 6-ジクロロベンゾニトリルおよび2, 4-ジクロロベンゾニトリルは、異性体の関係にあり、いずれを用いたとしても良好なイオン伝導性、耐熱性、加工性および寸法安定性を達成することができる。その理由としては両モノマーとも反応性に優れるとともに、小さな繰り返し単位を構成することで分子全体の構造をより硬いものとしていると考えられている。

【0027】

上述の芳香族求核置換反応において、上記一般式 (6)、(7) で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。

30

【0028】

また、上述の一般式 (1) で表される構成成分中の Ar および上述の一般式 (2) で表される構成成分中の Ar' は、一般には芳香族求核置換重合において上述の一般式 (6)、(7) で表される化合物とともに使用される芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオールモノマーの例としては、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、ハイドロキノン、レゾルシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物

40

50

の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使用するができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。

【0029】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、上記一般式(6)および一般式(7)で表せる化合物を含む活性化ジフルオロ芳香族化合物及び／またはジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、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、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されても良い。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしているものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。

【0030】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。対数粘度は0.3以上であることがさらに好ましい。一方、対数粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

【0031】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物は、適当な溶剤に溶解した溶液から成形する。溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、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ンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶剤は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。溶液中のポリマー濃度が0.1重量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50重量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。

【0032】

溶液から成形体を得る方法は、例えば、加熱により溶剤を揮発させることで除去する方

法、また、ポリマーを溶解する溶剤と混和することができるポリマー非溶剤への浸漬によって、溶剤を除去する方法がある。しかしながら、加熱により溶剤を揮発させることで除去する方法においては、沸点が高い溶剤を用いる場合は高温で長時間の時間を費やす必要があり、工業生産においては生産時のエネルギー消費は多くなり製造コストが高くなるばかりか、実用段階で問題が発生しない程度まで溶剤を除去することは実現できていないのが現状である。また、ポリマーを溶解する溶剤と混和することができるポリマー非溶剤への浸漬によって、溶剤を除去する方法においては、非溶剤を接触させゲル化させる際の速度調整が困難であり、非溶剤に接触した瞬間、直ちに脱溶剤が行われると同時に膜は急激に収縮してしまい、それに伴いシワが発生してしまうために良好な品位を確保することは困難である。シワの存在は、電極を接合させる際、良好に接合できなくなる要因となり膜と電極が剥離してしまうという問題を抱えていた。

10

【0033】

上記問題を解決するため鋭利検討を行ってきた結果、支持体上に流延して温度150℃以下で乾燥させゲル状膜を得た後に、水洗工程を通過させ、その後、温度300℃以下の乾燥工程を通過させることにより得られた膜は、内部に残留する溶剤量を極めて低減させることが実現できることを見出した。

【0034】

溶液を支持体上に流延する方法については、コンマコーター、リップコーター、ブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、ナイフコーター等の公知の手法を用いることができる。支持体としては、ステンレスなどの金属からなるエンドレスベルトやドラム、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂からなるフィルム、ガラスなどを用いることができるがこれらに限定されない。金属からなる支持体の表面に鏡面処理を施したり、樹脂フィルムの表面にコロナ処理等を施すことで、支持体表面が改質されていてもよい。

20

【0035】

支持体上に流延された溶液は温度150℃以下で乾燥させゲル状膜とすることが好ましい。乾燥方法については、支持体の加熱、熱風や赤外線ヒーター等の公知の手法で乾燥させることができる。150℃以上の高温で乾燥を行うと、発泡が起こり易く膜に欠点が生じ膜品位を低下させることが多く好ましくない。ゲル状膜の残溶剤量は、ポリマー重量に対して15～40重量%である必要がある、残溶剤量が40重量%以上では、完全には固化されておらずハンドリングできない。また、残溶剤量が15重量%以下になると、支持体との密着性が急激に向上し、支持体から剥離することが非常に困難となり、剥離の際、膜に傷を生じさせてしまうことで膜の品位が低下してしまう。膜に亀裂やピンホールが存在すると、実用段階での性能低下が顕著となるため好ましくなく、細心の注意が必要である。乾燥時間については、ゲル状膜が上記残溶剤量の範囲となるように設定すれば良く、特に限定はされない。

30

【0036】

上記残溶剤量の範囲にあるゲル状膜は水洗工程に導かれさらに脱溶剤が行われる。水洗液の温度は特に限定されないが、5～80℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～60℃の範囲である。水洗時間は10秒以上行うことが好ましく、さらに好ましくは30秒以上おこなうことが好ましい。あまりにも水洗時間が短い場合では、十分に脱溶剤が行われず、実用段階で不具合が発生するため好ましくない。水洗工程では、脱溶剤効率の向上を目的とし、膜に水洗液をスプレー状で吹きつけたり、水洗液を対流させたりすることで表面を積極的に更新させることが好ましく、生産性の向上に繋がる。ポリマー中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいても良いが、水洗工程の前後において必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。

40

【0037】

水洗工程工程を通過した膜は次に乾燥工程に導かれる。乾燥工程での温度は300℃以下である必要がある。300℃以上の温度で乾燥を行うと、分解が進行してしまうため好ましくない。乾燥時間は特に限定されないが、10秒以上行うことが好ましく、さらに好ましくは30秒以上おこなうことが好ましい。乾燥時ではピンやクリップ等でフィルムの

50

両端部を固定しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。

【0038】

乾燥工程を通過し巻き取られた膜の残溶剤量はポリマー重量に対して5重量%以下である必要がある。残溶剤量が5重量%以上の場合、実用段階で不具合が発生するため好ましくない。膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面やハンドリング性の面から、具体的には5～500 μm であることが好ましく、10～300 μm であることがさらに好ましく、20～250 μm であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが5 μm より薄いとイオン伝導膜の取扱が困難となり、例えば燃料電池を作製した場合では短絡等が起こる傾向にあり、500 μm よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。

10

【0039】

イオン伝導膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいても良いが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。また、イオン伝導膜のイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。イオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である場合には、そのイオン伝導膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

【0040】

本発明のイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明のイオン伝導膜またはフィルム等は、耐熱性、加工性、イオン伝導性および寸法安定性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。また、メタノールを直接燃料とする燃料電池として使用することも好ましい。

20

【0041】

本発明の高分子固体電解質膜は、実用段階での性能低下が顕著におこることがなく、イオン伝導体として用いる燃料電池や水電解槽といった電気化学的装置に利用することができる。

【実施例】

【0042】

以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各種測定は次のように行った。

30

【0043】

<対数粘度>

ポリマー粉末を0.5 g/dlの濃度でN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln[t_a/t_b]/c$ で評価した(t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度)。

【0044】

<残溶媒量の測定>

島津製作所製熱重量測定計(TGA-50)を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minで100℃まで昇温して30分間保持することで水分を除去した後に、昇温速度10℃/minで250℃まで昇温して120分間保持したときの重量減少により求めた。

40

【0045】

<イオン交換容量の測定>

ポリマー膜100mgを0.01NのNaOH水溶液50mlに浸漬し、25℃で一晩攪拌した。その後、0.05NのHCl水溶液で中和滴定した。イオン交換容量は下記式で求められる。

$$\text{イオン交換容量} [\text{meq/g}] = (10 - \text{滴定量} [\text{ml}]) / 2$$

【0046】

<膜の厚み測定>

50

膜の厚みは、マイクロメーター（M i t u t o y o 標準マイクロメーター 0-25 mm 0.01 mm）を用いて測定することにより求めた。測定は10箇所行い、その平均値を厚みとした。

【0047】

<イオン伝導性測定>

自作測定用プローブ（テフロン（R）製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2 mm）を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLAR TRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$

【0048】

<発電評価>

デュポン社製20%ナフィオン（商品名）溶液に、市販の54%Pt/Ru触媒担持カーボン（田中貴金属工業株式会社 燃料電池用触媒）と、少量の超純水およびイソプロパノールを加え、均一になるまで攪拌し、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパーTGPH-060（疎水化処理品）に白金の付着量が2 mg/cm²になるように均一に塗布・乾燥して、アノード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した。また、同様の手法で、Pt/Ru触媒担持カーボンに替えて市販の40%Pt触媒担持カーボン（田中貴金属工業株式会社 燃料電池用触媒）を用いて、疎水化していないカーボンペーパー上に電極触媒層を形成することで、カソード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した（1 mg-Pt/cm²）。上記2種類の電極触媒層付きガス拡散層の間に、イオン交換膜を、電極触媒層が膜に接するように挟み、ホットプレス法により130℃、3 MPaにて5分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体をElectrochem社製の評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度40℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ40℃のメタノール水溶液と空気を供給しながら、電流密度0.1 A/cm²で放電試験を行った際の電圧を調べた。メタノール水溶液としては5 mol/lの液を用いて評価した。

【0049】

<実施例1>

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩778 g、2, 6-ジクロロベンゾニトリル553 g、4, 4'-ビフェノール893 g、炭酸カリウム762 g、N-メチル-2-ピロリドン5621 g入れて、窒素雰囲気下にて150℃で1時間攪拌した後、反応温度を200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた（約6時間）。放冷の後、水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、水中で40時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は1.33を示した。得られたポリマーを、軽く攪拌させた60℃の95%硫酸中に浸漬しすることでスルホン化処理を施した後に、最終的に水溶液のpHが6.5になるまで徐々に硫酸濃度を下げながら洗浄を繰り返した。その後、得られたポリマーを乾燥させたところ、イオン交換容量が1.61 meq/gのポリマーが得られた。このポリマーを、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として用い、ポリマー濃度が25.0重量%となるように溶液を調整した。調整した溶液を、ポリエチレンテレフタレートからなる樹脂フィルムを支持体として、ブレードコーターにて厚み700 μmになるよう温度20℃で流延し、温度140℃で30分間乾燥した後、支持体より剥離させゲル状膜を得た。表面形態および剥離性は良好であった。次に、温度25℃の水中に5時間浸漬させた後、温度100℃で10分間乾燥させ、その後さらに温度280℃で5分間の乾燥することで膜を作製した。

【0050】

<実施例2>

実施例 1 に記載の方法より作製したポリマー溶液を、ポリエチレンテレフタレートからなる樹脂フィルムを支持体として、ブレードコーターにて厚み 1 2 0 0 μm になるよう温度 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で流延し、温度 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 4 0 分間乾燥した後、支持体より剥離させゲル状膜を得た。表面形態および剥離性は良好であった。次に、温度 2 5 $^{\circ}\text{C}$ の水中に 5 時間浸漬させた後、温度 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 0 分間乾燥することで膜を作製した。

【0051】

<比較例 1>

実施例 1 に記載の方法より作製したポリマー溶液を、ポリエチレンテレフタレートからなる樹脂フィルムを支持体として、ブレードコーターにて厚み 7 0 0 μm になるよう温度 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で流延し、温度 1 4 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間乾燥した後、支持体より剥離させゲル状膜を得ようとしたが、十分に固化されておらずハンドリングできなかった。

10

【0052】

<比較例 2>

実施例 1 に記載の方法より作製したポリマー溶液を、ポリエチレンテレフタレートからなる樹脂フィルムを支持体として、ブレードコーターにて厚み 7 0 0 μm になるよう温度 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で流延し、温度 1 4 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 0 0 分間乾燥した後、支持体より剥離させゲル状膜を得ようとしたが、支持体との密着性が極度に向上しており、剥離を良好に行うことができず、膜に傷が多数生じてしまった。

【0053】

<比較例 3>

20

実施例 1 に記載の方法より作製したポリマー溶液を、ポリエチレンテレフタレートからなる樹脂フィルムを支持体として、ブレードコーターにて厚み 7 0 0 μm になるよう温度 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で流延し、温度 1 6 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 0 分間乾燥した後、支持体より剥離させゲル状膜を得た。剥離性は良好であったが、膜には多数のクレーターが発生しており表面形態は不良であった。

【0054】

<比較例 4>

実施例 1 に記載の方法より作製したゲル状膜を水洗することなく、温度 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 0 分間乾燥させ、その後さらに温度 2 8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間の乾燥することで膜を作製した。

【0055】

30

<比較例 5>

実施例 1 に記載の方法より作製したゲル状膜を温度 2 5 $^{\circ}\text{C}$ の水中に 1 分間浸漬させた後、温度 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 0 分間乾燥させ、その後さらに温度 2 8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間の乾燥することで膜を作製した。

【0056】

実施例 1、2、比較例 1、2、3、4、5 の物性値を表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	ゲル状膜			水洗・乾燥後の膜		
	剥離性	クレーター	残溶剂量 重量%	残溶剂量 重量%	イオン伝導度 S/cm	電圧 V
実施例 1	良好	なし	18.6	1.2	0.12	0.28
実施例 2	良好	なし	38.1	4.2	0.10	0.25
比較例 1	不良	なし	41.8			
比較例 2	不良	なし	9.4			
比較例 3	良好	多数	16.3			
比較例 4	良好	なし	18.6	8.3	0.02	0.06
比較例 5	良好	なし	18.6	5.8	0.04	0.08

40

【0058】

実施例 1、2 および比較例 1、2 から、ゲル状フィルムの残溶剂量はポリマー重量に対し

50

て10重量%以上40重量%以下が好ましく、実施例1、2および比較例3よりゲル状膜を得る時の乾燥温度は150℃以下であることが好ましいことがわかる。また、実施例1、2および比較例4から、水洗工程を通過させることで残溶剤量を効率よく低下させることが可能となることがわかる。また、実施例1、2および比較例4および5から、最終的に得られた膜の残溶剤量はポリマー重量に対して5重量%以下であることが好ましいことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明により、残留溶剤が極めて少なく、また耐熱性に優れた優れた高分子固体電解質膜を提供することができ、本発明により得られる高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置、例えば燃料電池に利用した場合は、発電効率の高い高性能な燃料電池を供給することが可能となる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-134225 (JP, A)
特開2003-022708 (JP, A)
特開2003-327674 (JP, A)
特開2003-020415 (JP, A)
特開2003-082012 (JP, A)
特表平10-507574 (JP, A)
特表2005-525682 (JP, A)
特開2004-002794 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01B 13/00
C25B 13/08
H01M 8/02