

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5698289号
(P5698289)

(45) 発行日 平成27年4月8日 (2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日 (2015.2.20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 8/00 (2006.01)	HO 1 M 8/04 Z
	HO 1 M 8/02 M
請求項の数 18 (全 37 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-56011 (P2013-56011)	(73) 特許権者	507414328
(22) 出願日	平成25年3月19日 (2013.3.19)		ビーエーエスエフ、フューエル、セル、ゲ
(62) 分割の表示	特願2008-529551 (P2008-529551)		ゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル
原出願日	平成18年9月8日 (2006.9.8)		、ハフツング
(65) 公開番号	特開2013-175466 (P2013-175466A)		ドイツ、65926、フランクフルト、ア
(43) 公開日	平成25年9月5日 (2013.9.5)		ム、マイン、インダストリーパーク、ヘキ
審査請求日	平成25年4月9日 (2013.4.9)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	102005043127.5		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成17年9月10日 (2005.9.10)	(72) 発明者	ウエンザル、エマー
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ、55128、マインツ、ズュート
		(72) 発明者	リング、387
			キーファー、ヨーアヒム
			ドイツ、66679、ロスハイム、アム、
			ゼー、シャイデナー、シュトラーセ、2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の膜電極接合体のコンディショニング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜電極接合体をコンディショニングする方法であって、
A) 少なくとも一種のリン及び／又は硫黄のオキソ酸と、窒素、酸素及び／又は硫黄からなる群より選択される少なくとも一種のヘテロ原子を有する少なくとも一種のポリマーを含む少なくとも一種の膜状高分子電解質マトリックスと、
B) 少なくとも二個の電極と、
を含む膜電極接合体を、高分子電解質マトリックスと電極とを貼り合わせて膜電極接合体とした後、無電流条件で、100℃～300℃の温度範囲で加熱することによりコンディショニングすることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記加熱が、100℃～290℃の温度で実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記加熱の所要時間が、少なくとも30秒間である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記膜電極接合体のコンディショニングが、個々の燃料電池中で、あるいは燃料電池スタック中で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも前記コンディショニングの期間中に少なくとも一種のガス状媒体をどっと流す請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記のガス状媒体として、空気、酸素、窒素及び／又は希ガスが用いられる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ガス状媒体として用いられる媒体が水素ガスを含まないか、又は選択条件下で水素ガスを発生させない請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記高分子電解質マトリックスが、窒素、酸素及び／又は硫黄からなる群より選択される少なくとも一種のヘテロ原子を有する少なくとも一種のポリマーを含む塩基性ポリマーである請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記塩基性ポリマーが少なくとも一個の窒素原子を含むポリマーである請求項 8に記載の方法。

【請求項 10】

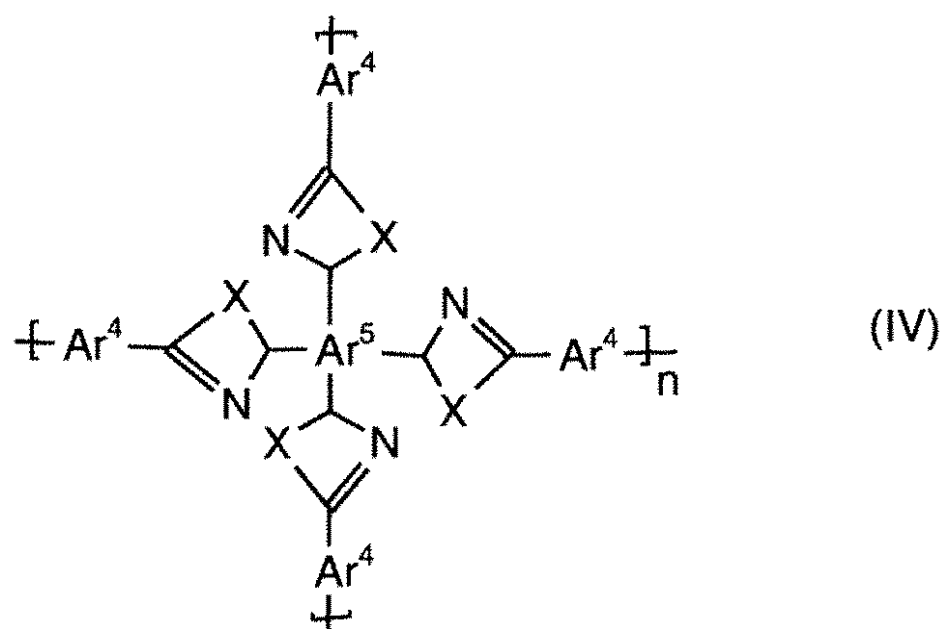
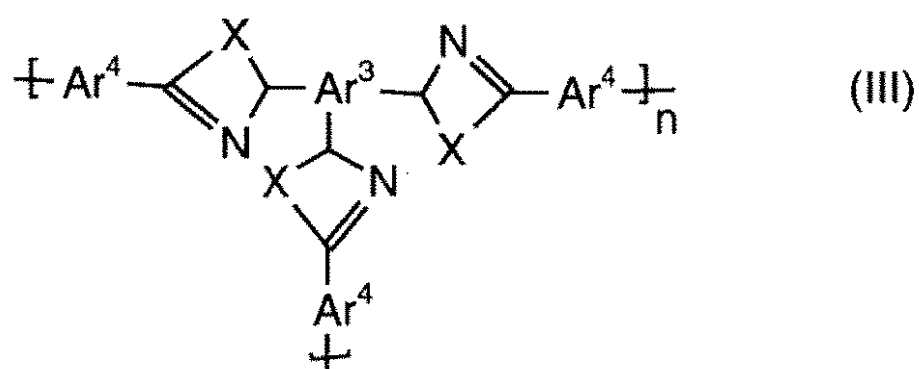
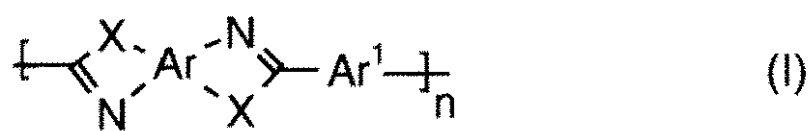
前記塩基性ポリマーが、ポリフォスファゼン、ポリイミン、ポリイソシアニド、ポリエーテルイミン、ポリアニリン、ポリアミド、ポリヒドラジド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアゾール及び／又はポリアジンである請求項 8に記載の方法。

【請求項 11】

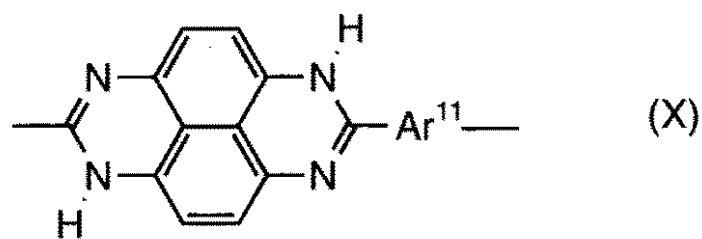
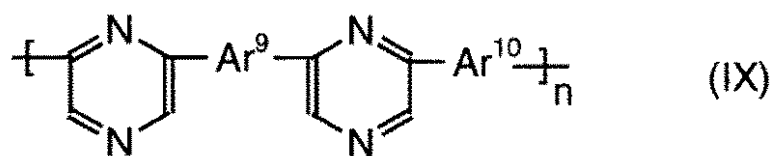
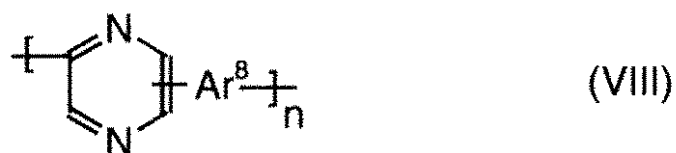
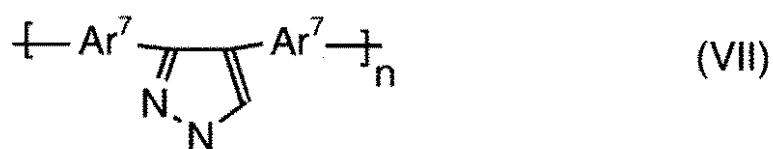
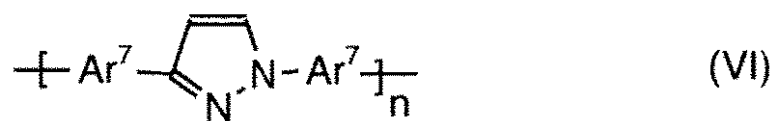
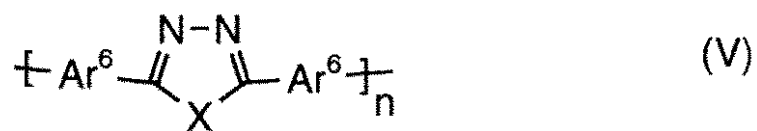
前記塩基性ポリマーが、ポリアゾール系のポリマーであって、一般式 (I) 及び／又は (II) 及び／又は (III) 及び／又は (IV) 及び／又は (V) 及び／又は (VI) 及び／又は (VII) 及び／又は (VIII) 及び／又は (IX) 及び／又は (X) 及び／又は (XI) 及び／又は (XII) 及び／又は (XIII) 及び／又は (XIV) 及び／又は (XV) 及び／又は (XVI) 及び／又は (XVII) 及び／又は (XVIII) 及び／又は (XIX) 及び／又は (XX) 及び／又は (XXI) 及び／又は (XXII) で表される繰返アゾール単位を有している

20

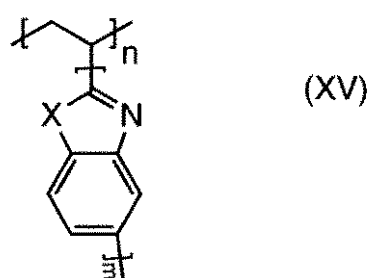
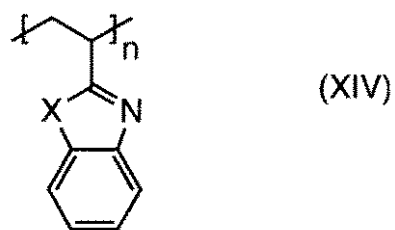
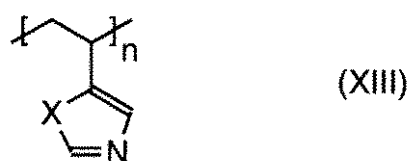
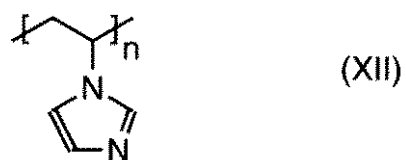
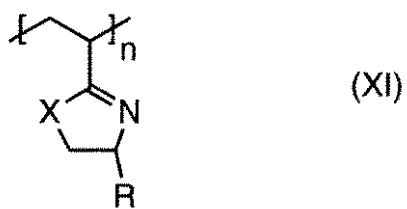
【化 1】



【化 2】



【化 3】



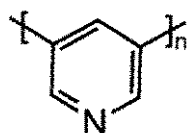
10

20

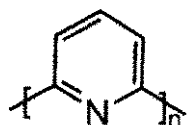
30

40

【化 4】

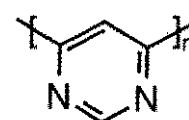


(XVI)



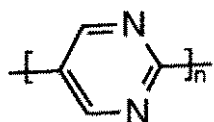
(XVII)

10

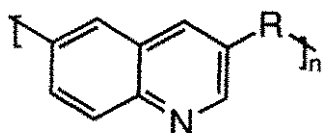


(XVIII)

20

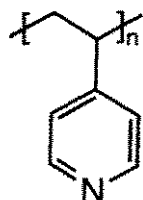


(XIX)



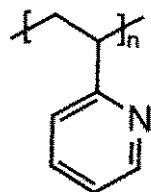
(XX)

30



(XXI)

40



(XXII)

(式中

A r は、同一であっても異なってもよく、それぞれ四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

A r¹は、同一であっても異なってもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳

50

香族基であり、単核でも多核でもよく、

AR^2 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価または三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^3 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^4 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^5 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^6 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^7 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^8 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^9 は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価または三価または四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよい、

Ar^{10} は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価または三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^{11} は、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Xは、同一であっても異なっているいてもよく、それぞれが酸素、硫黄又はアミノ基であり、このアミノ基は、別の基として水素、1～20個の炭素原子を有する基を有し、

Rは、同一であっても異なっているいてもよく、水素、アルキル基、又は芳香族基を表し、ただし式(XX)のRは水素ではなく、

nとmはそれぞれ、10以上の整数である)

請求項8に記載の方法。

【請求項12】

前記ポリマーが、式(I)～(XXII)で表される相互に異なる少なくとも2種の単位を含むコポリマーまたはブレンドである請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記ポリマーが、ブロックコポリマー(ジブロック、トリブロック)、ランダムコポリマー、周期コポリマー及び／又は交互ポリマーの形である請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記高分子電解質マトリックスが更に他のポリマーを含む請求項1に記載の方法。

【請求項15】

ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリアリールケトン類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルケトンケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトンケトン類及び／又はスルホン酸基を有する芳香族ポリマー類及びこれらの混合物が、前記の他のポリマーとして使用される請求項14に記載の方法。

【請求項16】

コンディショニングを行う膜電極接合体が、燃料電池システムまたは燃料電池スタックに含まれている請求項1に記載の方法。

【請求項17】

A) 少なくとも一種のリン及び／又は硫黄のオキソ酸と窒素、酸素及び／又は硫黄からなる群より選択される少なくとも一種のヘテロ原子を有する少なくとも一種のポリマーとを含む少なくとも一種の膜状高分子電解質マトリックスと

B) 少なくとも二個の電極とを含む膜電極接合体であって、

高分子電解質マトリックスと電極とを貼り合わせて膜電極接合体とした後、無電流条件下、100℃～300℃の温度範囲で加熱され、これにより高分子電解質マトリックスの

10

20

30

40

50

水分率が20重量%以下であることを特徴とする膜電極接合体。

【請求項18】

請求項17に記載の膜電極接合体を含むことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用の膜電極接合体のコンディショニング方法であって、膜電極接合体の出力を増加させ、結果として高分子電解膜燃料電池の効率を改善させる方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

燃料電池は、通常電解質と電解質で隔てられた二個の電極を有し、二個の電極のうちの一方に水素ガスやメタノールと水の混合物などの燃料が供給され、他の電極には酸素ガスや空気などの酸化剤が供給される。この方法では、燃料の酸化の結果発生する化学エネルギーが、直接電力に変換される。

【0003】

電解質には、水素イオン即ちプロトン透過させるが上記の燃料を透過させないという性質が求められる。

【0004】

通常、燃料電池は、多数の個別のセル、いわゆるMEA（膜電極接合体）を有し、これらのセルは、それぞれ電解質と電解質で隔てられた二個の電極を持っている。

20

【0005】

燃料電池電解質として高分子電解膜などの固体やリン酸などの液体が利用されている。近年、高分子電解膜が燃料電池用電解質として注目を集めている。

【0006】

塩基性ポリマーと強酸との錯体を含む高分子電解膜が、例えばWO96/13872に開示されている。これらの製造では、塩基性ポリマー、例えばポリベンズイミダゾールを、リン酸などの強酸で処理している。

【0007】

また、リン酸で飽和したガラス繊維製の布または薄布でできた無機支持材料を膜として含む燃料電池も知られている（US-A-4,017,664参照）。

30

【0008】

従来技術の塩基性高分子膜においては、必要なプロトン伝導性を達成するために、鉬酸（主に濃リン酸）が、ポリアゾールフィルムの形成後に通常添加されている。こうすることで、このポリマーは高濃度のリン酸からなる電解質の支持体となる。この方法では、この高分子膜は他にも重要な機能を果たす必要がある。特に、高い機械的安定性を示し、冒頭に述べた二種の燃料のセパレーターとして働く必要がある。

【0009】

リン酸でドーブした膜の最大の利点は、このような高分子電解膜を用いた燃料電池が、他法では必要な燃料の加湿をしなくても、100℃を超える温度で運転可能なことである。これは、水を追加することなく、いわゆるグロッタスメカニズム(K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641)によりプロトン伝導可能であるというリン酸の性質によるものである。

40

【0010】

燃料電池システムとしての他の利点は、100℃を超える温度で運転可能であるため得られるものである。Pt触媒のガス不純物、特にCOに対する感受性が大幅に低下する。天然ガスやメタノール、ベンゼンなどの炭素含有化合物を水素を多く含むガスにリホーミングする過程で、COが副生成物として発生し、またメタノールの直接酸化の過程で、COが中間物として発生する。燃料中のCO含量は、<100℃の温度では、通常100ppm未満である必要がある。しかしながら、150～200℃の温度範囲では、10,0

50

00 ppm以上のCOが許容される (N. J. Bjerrum et. al., Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773- 779)。この結果、上流のリホーミングプロセスが大幅に単純化され、したがって全体の燃料電池システムのコストが減少する。

【0011】

このような膜を用いて生産された膜電極接合体の出力が、WO 01 / 1 8 8 9 4 及び Electrochimica Acta, Volume 41, 1996, 193-197に記載されており、白金使用量が $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ (アノード) と $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ (カソード) で電圧が 0.6 V の場合、出力は $0.2 \text{ A} / \text{cm}^2$ 未満である。酸素に代えて空気を使用する場合、この値は、 $0.1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 未満に減少する。

【0012】

燃料電池の大きな利点は、その電気化学反応において燃焼エネルギーが直接に電力と熱に変換されることである。この方法では、カソードで水が反応生成物として生成する。この電気化学反応では、熱も副生成物として生成する。自動車用途などの電動モーター駆動のための電力のみが利用される用途や電池システムの交換品として使用される用途では、システムの加熱を避けるため、反応で生成する熱を放散させる必要がある。冷却のためにエネルギーを消費する装置が必要となり、燃料電池全体の電気効率が押し下げられる。例えば電気や熱の集中的又は分散的な生産を目的とする定置型の用途では、熱交換器などの従来技術によりこの熱を効率的に使用することができる。この場合、効率を上げるためには高温が望ましい。動作温度が 100°C を超え、周囲温度と動作温度との温度差が大きくなる場合、膜の加湿のために 100°C 未満での運転が必要な燃料電池に較べて、例えば、追加装置を使用することなく、より狭い冷却表面を用いて効率よく燃料電池システムを冷却することができると考えられる。

【0013】

上記のように膜電極接合体は一連の好ましい特徴を有しているが、既存の膜電極接合体の能力、例えば高電圧下での電流密度は、更に改善する必要がある。

【0014】

したがって他の目的は、巾広い温度範囲で、高い性能、特に高電流密度または高電圧下での高電流密度を示す膜電極接合を提供することである。

【0015】

また、本発明の膜電極接合体は、耐久性が高い、特に望ましい高出力密度でのサービス寿命が長いことが必要である。

【0016】

あらゆる膜電極接合体において、現在もなお求められているのは、性能の大幅低下をもたらすことなく、触媒量を削減して製造コストを最低限に抑えることである。高出力密度を達成するためには、膜電極接合体を低ガス流及び／又は低超過圧力で運転できることが好ましくまた必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

このため、本発明の目的は、上に記載の範疇に合致し、出力が改善された膜電極接合体を提供することである。

【0018】

したがって、本発明の目的とするものは、膜電極接合体をコンディショニングする方法であって、

A) 少なくとも一種のリン及び／又は硫黄のオキソ酸と窒素、酸素及び／又は硫黄からなる群より選択される少なくとも一種のヘテロ原子を有する少なくとも一種のポリマーとを含む少なくとも一種の膜状高分子電解質マトリックスと

B) 少なくとも二個の電極と

を含む膜電極接合体を、高分子電解質マトリックスと電極とを膜電極接合体に貼り合わせた後、 $60^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲でコンディショニングすることを特徴とする方法であ

る。

【0019】

本発明の方法で得られる膜電極接合体は、本発明の方法によりコンディショニングされていない膜電極接合体に較べて大きな出力を示す。

【0020】

本発明のコンディショニングは、60℃～300℃の温度で、好ましくは80℃～300℃、特に好ましくは100℃～290℃、更に好ましくは110℃～280℃、更に特に好ましくは140℃～275℃の温度で実施する。

【0021】

本発明のコンディショニング処理時間は、少なくとも30秒間であり、好ましくは少なくとも1分間、特に好ましくは少なくとも2分間である。

10

【0022】

コンディショニング処理時間は、長くても24時間である。コンディショニングを24時間以上行ってもよが、性能向上が得られるわけではない。

【0023】

30秒間～24時間の処理時間、好ましくは1分～20時間、特に好ましくは2分間～20時間の処理時間が、経済的であり効果があると考えられる。

【0024】

上述のコンディショニングにより、膜電極接合体中の高分子電解質マトリックスの水分率の約26重量%が大幅に低下する。水分率が20重量%以下になって初めて性能の向上が認められることが明らかとなった。したがって、コンディショニング後の膜電極接合体中の高分子電解質マトリックスの水分率は20重量%未満である。

20

【0025】

膜電極接合体の本発明のコンディショニングは、セル中に挿入したまま実施されるため、このセルを、また膜電極接合体も、少なくとも一種のガス状媒体でフラッシュすることが有利である。このようにして、含有されている可能性のある水が除かれ、上述の残存水分率が得られる。

【0026】

セル中でのコンディショニングは実質的に無電流条件で実施される。つまり、コンディショニングの間は、多くても800mVで10mA/cm²に相当する電流が流れるのみである。したがって、このコンディショニングは、セルをゆっくりと始動するような範囲で行うことができる。

30

【0027】

ガス状媒体としては、あらゆるガス状媒体、好ましくは空気、酸素、窒素及び／又はアルゴンやヘリウム等の希ガスが好適である。好ましくは、水素ガスを含んでいないか、選択条件下では水素ガスを発生させないガス状媒体で電気化学反応を起こさないものが使用される。

【0028】

膜電極接合体の本発明のコンディショニングは、未設置状態で実施されるためガス状媒体のフラッシュ工程は省いてもよい。

40

【0029】

本発明により調湿された膜電極接合体は、少なくとも一種の高分子電解質マトリックスを含み、またこの高分子電解質マトリックスは、窒素、酸素及び／又は硫黄からなる群より選択される少なくとも一種のヘテロ原子を有する少なくとも一種のポリマーを含んでいる。これらのポリマーは塩基性ポリマーである。

【0030】

これらの塩基性ポリマーは好ましくは少なくとも一個の窒素原子を含むポリマーである。

【0031】

ポリマーの塩基性を、窒素原子の炭素原子に対するモル比で定義してもよい。本発明の

50

範囲には、特に窒素原子の炭素原子に対するモル比が1：1～1：100の範囲である、好ましくは1：2～1：20の範囲であるポリマーが含まれる。このモル比は元素分析で求められる。

【0032】

塩基性ポリマー、特に少なくとも一個の窒素原子を有するポリマーは、熟練者には公知である。一般に、主鎖に及び／又は側鎖に一個の窒素原子を持つポリマーを用いてもよい。

【0033】

一個の窒素原子を有するポリマーとしては、例えば、ポリフォスファゼン類、ポリイミン類、ポリイソシアニド類、ポリエーテルイミン、ポリアニリン、ポリアミド類、ポリヒドラジド類、ポリウレタン類、ポリイミド類、ポリアゾール類及び／又はポリアジン類があげられる。

10

【0034】

好ましくは、この高分子膜は、繰返単位に少なくとも一個の窒素原子を有するポリマーを含んでいる。なお、一個の窒素原子を有する繰返単位に加えて、窒素原子を含まない繰返単位を持つコポリマーを使用することも可能である。

【0035】

本発明のある特定の側面においては、少なくとも一個の窒素原子を有する塩基性ポリマーが用いられる。上記の「塩基性」は、熟練者には公知であり、特にルイス塩基性及びブレンステッド塩基性として理解されているものである。

20

【0036】

塩基性ポリマーの繰返単位は、好ましくは、少なくとも一個の窒素原子を有する芳香族環を含んでいる。この芳香族環は、好ましくは一個から三個の窒素原子を持つ五員環または六員環であり、他の環、特に他の芳香族環と縮合していてもよい。

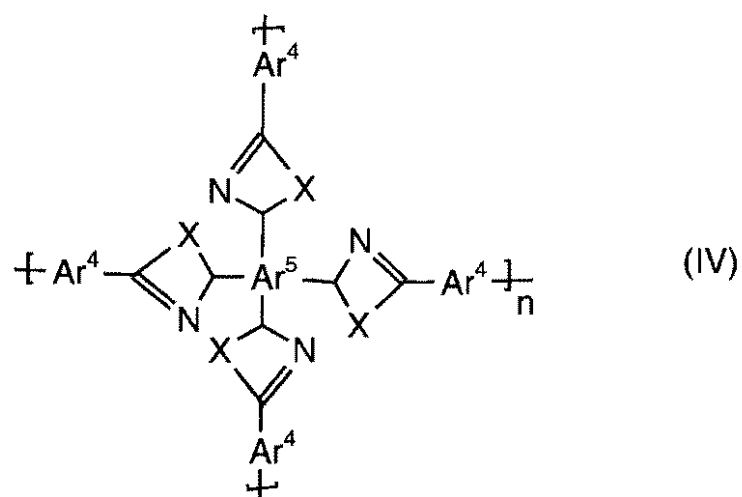
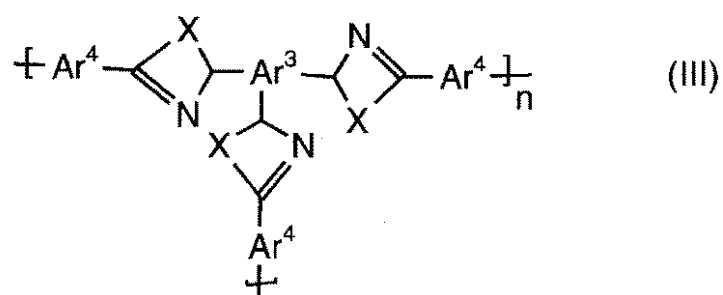
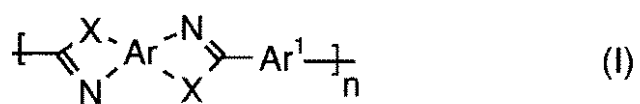
【0037】

ポリアゾール系のポリマーは、一般に、一般式（I）及び／又は（II）及び／又は（III）及び／又は（IV）及び／又は（V）及び／又は（VI）及び／又は（VII）及び／又は（VIII）及び／又は（IX）及び／又は（X）及び／又は（XI）及び／又は（XII）及び／又は（XIII）及び／又は（XIV）及び／又は（XV）及び／又は（XVI）及び／又は（XVII）及び／又は（XVIII）及び／又は（XX）及び／又は（XXI）及び／又は（XXII）で示される繰返アゾール単位を含んでいる。

30

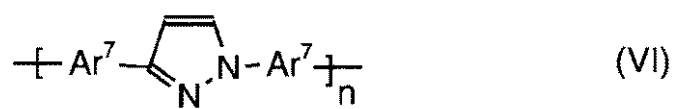
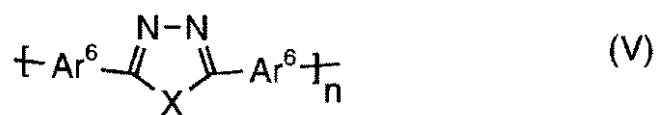
【0038】

【化 1】

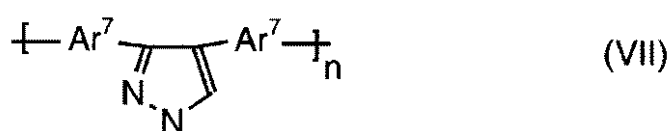


【 0 0 3 9 】

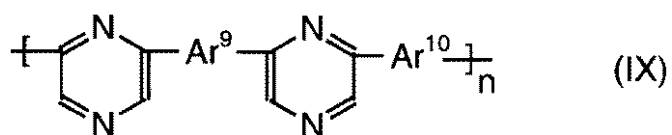
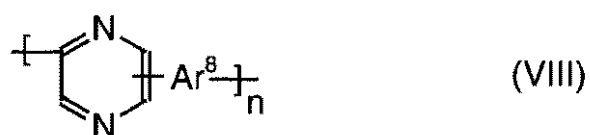
【化 2】



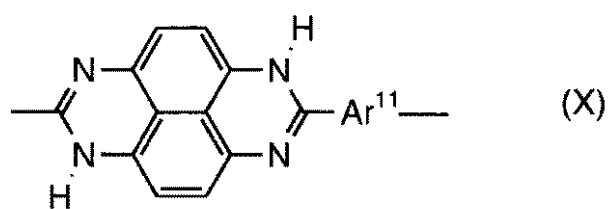
10



20



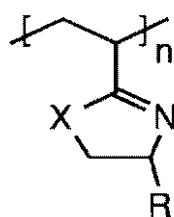
30



40

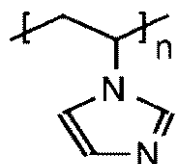
【 0 0 4 0 】

【化 3】

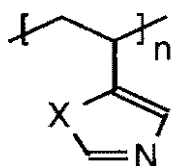


(XI)

10

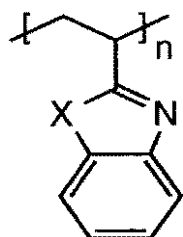


(XII)



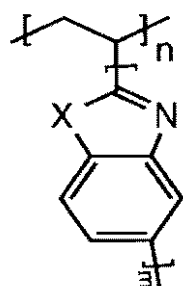
(XIII)

20



(XIV)

30

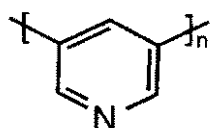


(XV)

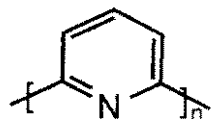
40

【 0 0 4 1 】

【化 4】

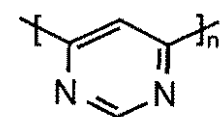


(XVI)



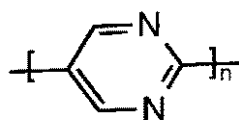
(XVII)

10

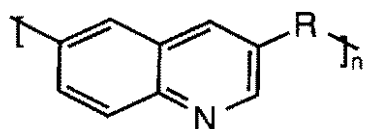


(XVIII)

20

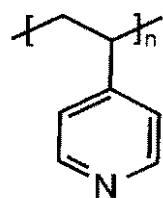


(XIX)

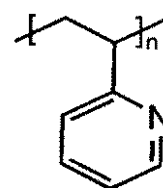


(XX)

30



(XXI)



(XXII)

40

【0042】

式中、

A r は、同一であっても異なってもよく、それぞれ四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

A r¹ は、同一であっても異なってもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香

50

族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^2 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価または三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよい、

Ar^3 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^4 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^5 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^6 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^7 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^8 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Ar^9 は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価または三価または四価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよい、

Ar^{10} は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価または三価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよい、

Ar^{11} は、同一であっても異なっているもよく、それぞれ二価の芳香族基または複素芳香族基であり、単核でも多核でもよく、

Xは、同一であっても異なっているもよく、それぞれが酸素、硫黄又はアミノ基であり、このアミノ基は、別の基として水素、1～20個の炭素原子を有する基、好ましくは分岐又は非分岐のアルキル又はアルコキシ基を有し、

Rは、同一であっても異なっているもよく、水素、アルキル基、又は芳香族基を表し、ただし式(X X)のRは水素ではなく、

nとmはそれぞれ10以上の整数であり、好ましくは100以上の整数である。

【0043】

好ましい本発明の芳香族基または複素芳香族基は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、チオフエン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾール、1, 2, 5-トリフェニル-1, 3, 4-トリアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、ベンゾ[b]チオフエン、ベンゾ[b]フラン、インドール、ベンゾ[c]チオフエン、ベンゾ[c]フラン、イソインドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ピリジン、ピピリジン、ピラジン、ピラゾール、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 4, 5-トリアジン、テトラジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、1, 8-ナフチリジン、1, 5-ナフチリジン、1, 6-ナフチリジン、1, 7-ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、プテリジンまたはキノリジン、4H-キノリジン、ジフェニルエーテル、アントラセン、ベンズピロール、ベンゾオキサチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾトリアジン、インドリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジジン、ベンゾプテリジ

10

20

30

40

50

ン、フェナントロリンおよびフェナントレンから由来する基であり、それぞれさらに置換されていてもよい。

【0044】

この場合、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、及び Ar^{11} はいずれも、いかなる置換パターンを有していてもよく、フェニレンの場合、例えば、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} は、オルトフェニレン、メタフェニレン、パラフェニレンのいずれでもよい。特に好ましい基は、ベンゼン及びビフェニレン由来のもので、置換されていてもよい。

【0045】

好ましいアルキル基は、炭素原子が1～4個の短分子鎖アルキル基であり、例えば、メチル、エチル、*n*-または*i*-プロピル、*t*-ブチル基があげられる。

10

【0046】

好ましい芳香族基はフェニル基またはナフチル基である。これらのアルキル基や芳香族基は置換されていてもよい。

【0047】

好ましい置換基としては、フッ素などのハロゲン原子、アミノ基、水酸基、またはメチル基やエチル基等の短分子鎖アルキル基である。

【0048】

式(I)の繰り返し単位を持つポリアゾールが好ましく、X基は一つの繰り返し単位内では同一であることが好ましい。

20

【0049】

このポリアゾールは、原理的には、異なるX基を有する異なる繰り返し単位を有していてもよい。しかしながら、一個の繰り返し単位は一個のX基を持つことが好ましい。

更に好ましいポリアゾールポリマーとしては、ポリイミダゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類、ポリチアジアゾール類、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、およびポリ(テトラアザピレン)があげられる。

【0050】

本発明の他の実施形態においては、この繰返アゾール単位を有するポリマーが、相互に異なる式(I)～(XXII)のうち少なくとも2種の単位を有するコポリマーまたはブレンドである。これらのポリマーは、ブロックコポリマー状(ジブロック、トリブロック)、ランダムコポリマー状、周期コポリマー状及び／又は交互ポリマー状のいずれであってもよい。

30

【0051】

本発明の特に好ましい実施形態においては、この繰返アゾール単位を持つポリマーが、式(I)及び／又は式(II)の単位を持つポリアゾールである。

【0052】

ポリマーの繰返アゾール単位の数、好ましくは10以上の整数であり、特に好ましいポリマーは、100以上の繰返しアゾール単位を持っている。

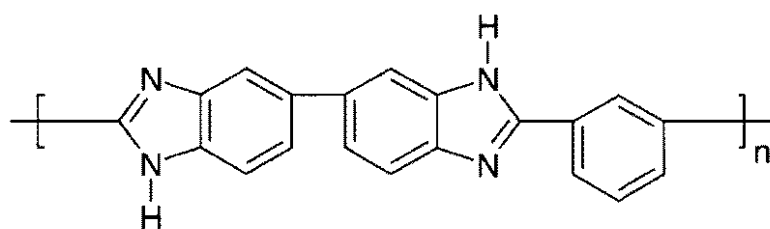
【0053】

本発明の範囲においては、繰返しベンズイミダゾール単位を持つポリマーが好ましい。最も有用な繰返しベンズイミダゾール単位を持つポリマーの例のいくつかを以下に示す。

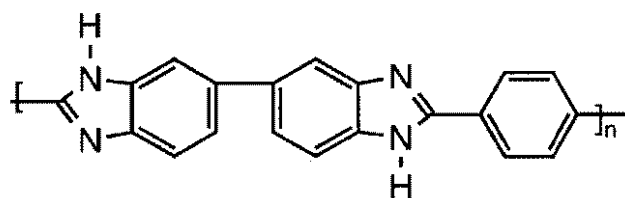
40

【0054】

【化 5】



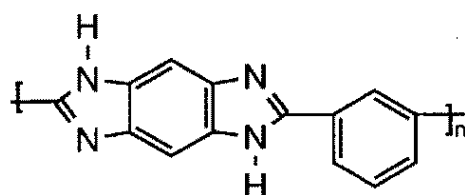
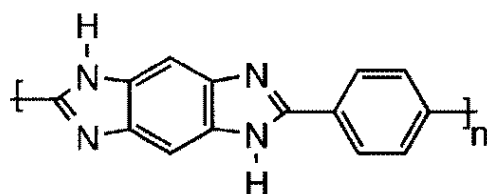
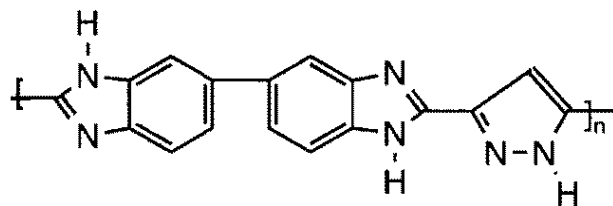
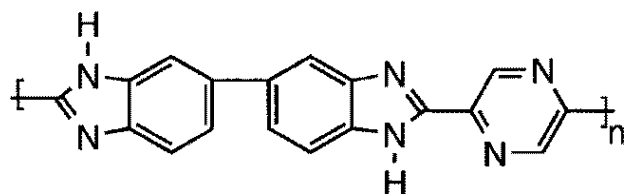
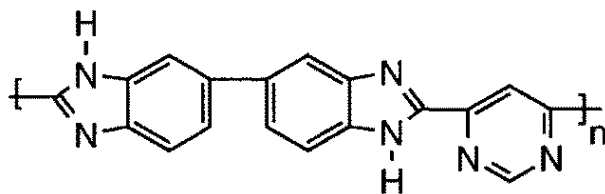
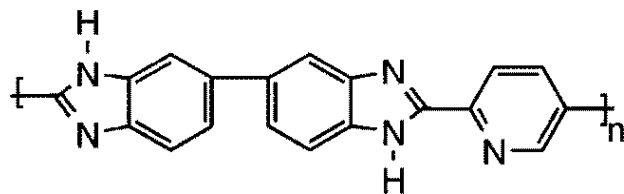
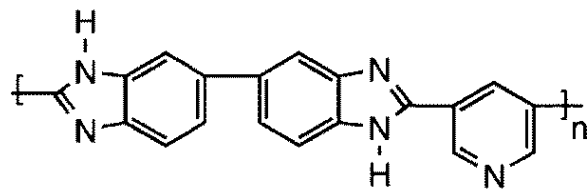
10



20

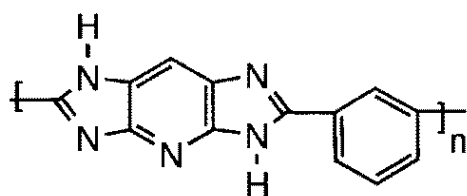
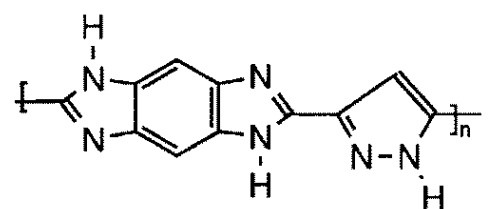
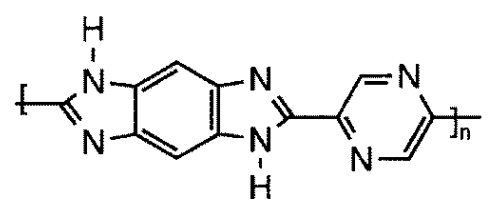
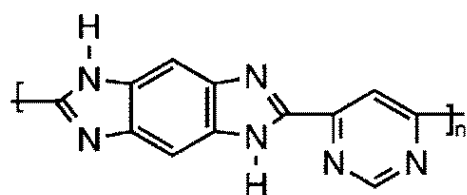
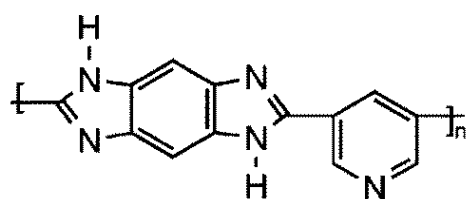
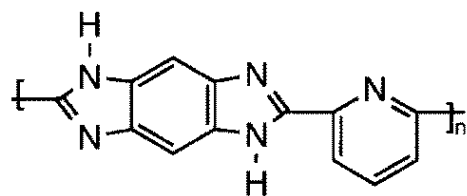
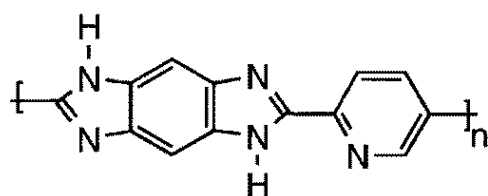
【 0 0 5 5 】

【化 6】



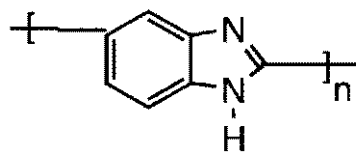
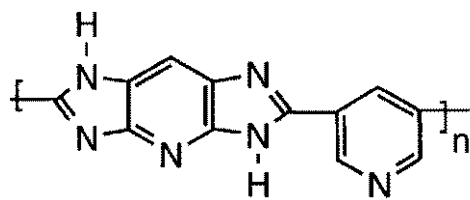
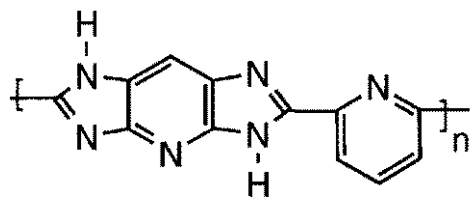
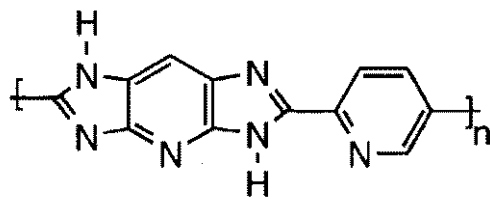
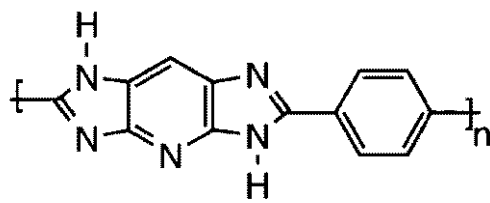
【 0 0 5 6】

【化 7】



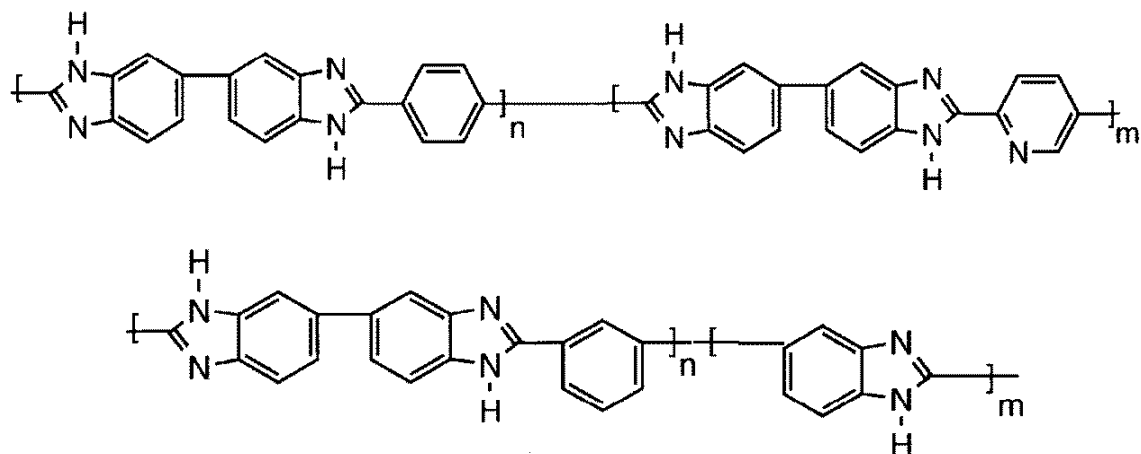
【 0 0 5 7 】

【化 8】



【0058】

【化 9】



10

【0059】

式中、 n と m はそれぞれ10以上の整数であり、好ましくは100以上の整数である。

【0060】

さらに好ましいポリアゾールポリマーとしては、ポリイミダゾール類、ポリベンズイミダゾールエテルケトン、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリトリアゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリチアジアゾール類、ポリピラゾール類、ポリキノキサリン類、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）及びポリ（テトラアザピレン）があげられる。

20

【0061】

高分子量のポリアゾールが好ましい。これは、特にポリベンズイミダゾール類に当てはまる。固有粘度で示すと、これは0.3～10 dl/gの範囲、好ましくは1～5 dl/gの範囲である。

【0062】

セラニーズ社のセラゾールは特に好ましい。高分子フィルムや高分子膜の性質は、ドイツ特許出願No. 10129458A1に記載のように、出発ポリマーをうまく選択することで改善できる。

30

【0063】

高分子電解膜の製造においてパラポリベンズイミダゾール類を使用することが極めて好ましい。なお、このポリベンズイミダゾールは、特に1, 4位置で連結する六員環の芳香族基を含んでいる。ポリ〔2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビスベンズイミダゾール〕の使用が特に好ましい。

【0064】

塩基性ポリマーからなるドーピング用の高分子膜は、充填剤及び／又は助剤の形で他の添加物を含んでいてもよい。また、ドイツ特許出願DE10110752A1またはWO00/44816に記載のように、この高分子膜を、例えば架橋により修飾してもよい。ある好ましい実施形態においては、ドイツ特許出願DE10140147A1に記載のように、塩基性ポリマーと少なくとも一種のブレンド成分とからなるドーピング用高分子膜は、さらに架橋剤を含んでいてもよい。このような系の最大の利点は、膜の十分な機械的安定性を維持した上で高ドーピングレベルが可能なことであり、またこのため高伝導性が可能となることである。

40

【0065】

上記の塩基性ポリマーに加えて、一種以上の塩基性ポリマーと他のポリマーとのブレンドの使用が可能である。この場合、追加のブレンド成分の主たる機能は、材料の機械的性質を改善しコストを削減することである。

【0066】

50

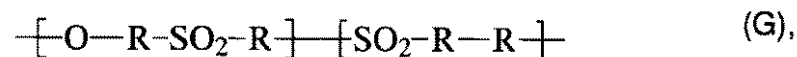
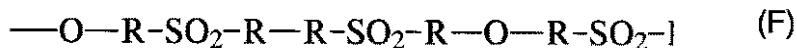
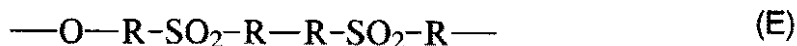
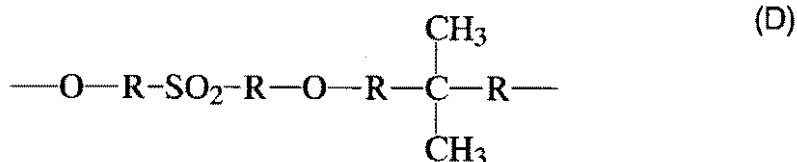
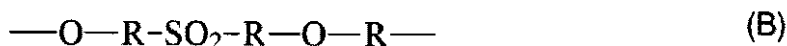
好ましいブレンド成分としては、ポリスルホン類、特に芳香族基及び／又は複素芳香族基を主鎖中に持つポリスルホン類があげられる。本発明のある特定の側面によれば、好ましいポリスルホンやポリエーテルスルホンの、ISO 1133の方法で測定したメルトボリューム比MVR 300/21.6が、 $40\text{ cm}^3/10\text{分}$ 以下であり、特に $30\text{ cm}^3/10\text{分}$ 以下、特に好ましくは $20\text{ cm}^3/10\text{分}$ 以下である。このため、ビカー軟化温度VST/A/50が $180^\circ\text{C}\sim 230^\circ\text{C}$ であるポリスルホン類が好ましい。本発明の更に他の好ましい実施形態において、これらのポリスルホンの数平均分子量が30,000 g/molを超えている。

【0067】

これらポリスルホン系のポリマーには、特に、一般式A、B、C、D、E、F及び／またはGで表わされる連結性スルホン基を含む繰り返し単位をもつポリマーがあげられる。

【0068】

【化10】



【0069】

式中、R基は、互いに独立して同一であっても異なってもよく、芳香族基または複素芳香族基を表し、これらの基は上に詳細に説明した。これらの芳香族基には、特に1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニル、ピリジン、キノリン、ナフタレン、及びフェナントレンが含まれる。

【0070】

本発明の範囲において好ましいこれらのポリスルホンには、ホモポリマーや、コポリマー、例えばランダムコポリマーが含まれる。特に好ましいポリスルホンは、式H～Nの繰り返し単位を持つものである。

【0071】

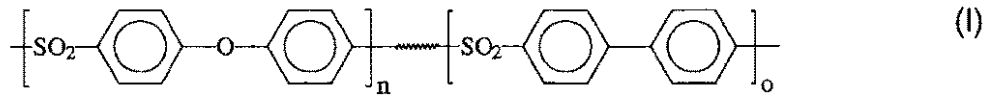
10

20

30

40

【化 1 1】

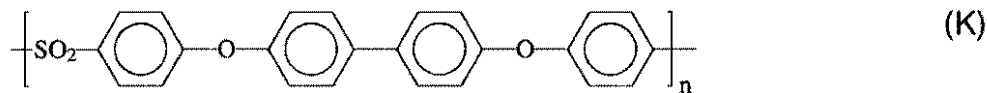
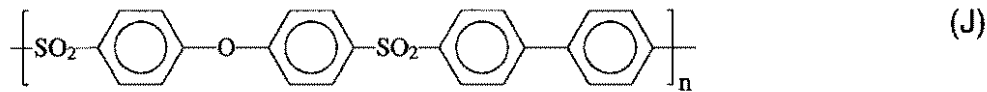


10

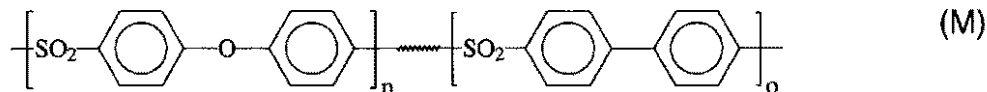
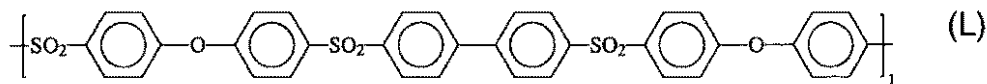
式中、 $n > 0$

【0 0 7 2】

【化 1 2】



20

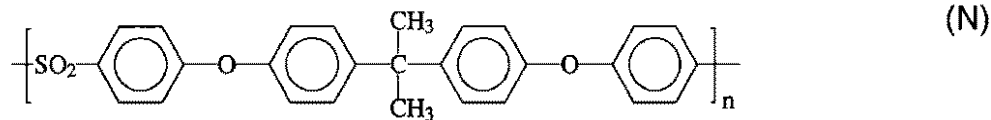


30

式中、 $n < 0$

【0 0 7 3】

【化 1 3】



40

【0 0 7 4】

上記のポリスルホンは、ビクトレックス (R) 200P、ビクトレックス (R) 720P、ウルトラソン (R) E、ウルトラソン類 (R)、ミンデル (R)、ラーデル (R) A、ラーデル (R) R、ビクトレックス (R) HTA、アストレル (R) やユーデル (R) などの商品名で市販され、購入可能である。

【0 0 7 5】

更に、ポリエーテルケトン類や、ポリエーテルケトンケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトンケトン類、ポリアリールケトン類が特に好ましい。これらの高性能ポリマーは公知であり、ビクトレックス (R)、PEEKTM、ホスタテック (R)、カーデル (R) などの商品名で市販され、購入可能である。

50

【0076】

また、酸基を有するポリマーブレンド成分を使用してもよい。これらの酸基には、特にスルホン酸基が含まれる。なお、芳香族スルホン酸基を有するポリマーが好ましく使用される。

【0077】

芳香族スルホン酸基とは、スルホン酸基 ($-SO_3H$) が芳香族基または複素芳香族基に共有結合している基である。この芳香族基は、ポリマーの主鎖の一部でもよいし側基の一部であってもよいが、主鎖に芳香族基を持つポリマーが好ましい。多くの場合、これらのスルホン酸基は塩の形で使用可能である。また、スルホン酸のエステル、特にメチルまたはエチルエステル、またはスルホン酸のハロゲン化物などの誘導体を用い、膜の操作時にスルホン酸に変換してもよい。

10

【0078】

これらのスルホン酸基で修飾されたポリマーのスルホン酸基の含量は $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ の範囲である。この値はいわゆるイオン交換容量 (IEC) として求められる。

【0079】

IECを測定するには、スルホン酸基を遊離酸に変換する。このために、ポリマーを公知の方法で酸処理し、過剰の酸を水洗で除去する。したがって、スルホン化ポリマーはまず沸騰水中で2時間処理される。ついで、過剰の水で洗浄し、真空乾燥機中で 160°C で $<1 \text{ mbar}$ の気圧で15時間乾燥する。次に、膜の乾燥重量を決定する。この乾燥ポリマーを、次いで 80°C の DMSO に1時間かけて溶解する。次いでこの溶液を 0.1 M の NaOH で滴定する。イオン交換容量 (IEC) は、この当量点までに必要な酸の量と乾燥重量とから求められる。

20

【0080】

これらのポリマーは当業界の人には公知である。スルホン酸基を含むポリマーは、例えばポリマーのスルホン化により製造される。これらのポリマーのスルホン化方法は、F. Kucera et al., Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No. 5, 783-792に記載されている。なお、スルホン化の程度が低くなるように、スルホン化条件を選択してもよい (DE-A-19959289)。

【0081】

高温安定性熱可塑性樹脂のスルホン化により異なる種類の非フッ素系高分子が開発された。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン類 (DE-A-4219077、WO96/01177)、スルホン化ポリスルホン類 (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211)、またはスルホン化ポリフェニレンスルフィド (DE-A-19527435) が知られている。

30

【0082】

US-A-6110616には、燃料電池用のブタジエンとスチレンとからなるコポリマーとこのコポリマーのスルホン化方法が記載されている。

【0083】

また、このようなポリマーを、酸基含有モノマーの重合によって得ることもできる。したがって、US-A5422411に記載のように、パーフルオロポリマーを、トリフルオロスチレンとスルホン変性トリフルオロスチレンの共重合で製造することが可能である。

40

【0084】

これらのパーフルオロスルホン酸ポリマーには、特にナフィオン (R) (US-A-3692569) が含まれる。US-A-4453991に記載のように、このポリマーは溶液に添加されてイオノマーとして使用される。

【0085】

好ましい酸基含有ポリマーとしては、US-A-3692569やUS-A-5422411、US-A-6110616に記載のように、特にスルホン化ポリエーテルケトン類、スルホン化ポリスルホン類、スルホン化ポリフェニレンスルフィド類、パーフルオロスルホン酸基含有ポリマー類が上げられる。

50

【0086】

上記のブレンドに加えて、ポリ（クロロブレン）、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリ（p-キシリレン）、ポリアリールメチレン、ポリアルメチレン、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルアミン、ポリ（N-ビニルアセトアミド）、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、PTFEと、ヘキサフルオロプロピレンとの、パーフルオロプロピルビニルエーテルとの、トリフルオロニトロソメタンとの、スルホンフルオリドビニルエーテルとの、カルボアルコキシパーフルオロアルコキシビニルエーテルとのコポリマー類、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニルフルオリド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクロレイン、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリシアノアクリレート類、ポリメタクリルイミド、シクロオレフィンコポリマー類、特にノルボルネン系のコポリマー類などのポリオレフィン類；

10

ポリアセタール、ポリオキシメチレン、ポリエーテル、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリテトラヒドロフラン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエステル、特にポリヒドロキシ酢酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリピバロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリマロン酸、ポリカーボネートなどのC-O結合を主鎖に持つポリマー類；

20

ポリスルフィドエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホンなどの主鎖中にC-S結合をもつポリマー；

ポリイミン類、ポリイソシアニド類、ポリエーテルイミン、ポリアニリン、ポリアミド類、ポリヒドラジド類、ポリウレタン類、ポリイミド類、ポリアゾール類、ポリアジン類などの主鎖中にC-N結合を持つポリマー；

特にベクトラなどの液晶性ポリマー類、また

ポリシラン類、ポリカルボシラン類、ポリシロキサン類、ポリケイ酸、ポリケイ酸塩類、ケイ素、ポリフォスファゼン類やポリチアジルなどの無機ポリマー類があげられる。

【0087】

ブレンドを用いることで、機械的性質を改善し、材料コストの低減することができる。

30

【0088】

また、上述のように、またドイツ特許出願DE10110752A1またはWO00/44816に記載のように、架橋反応を行うことでブレンド高分子膜を更に改善することができる。ある好ましい実施形態においては、ドイツ特許出願DE10140147A1に記載のように、この塩基性ポリマーと少なくとも一種のブレンド成分からなる、膨潤に使用する高分子膜が、更に架橋剤を含有している。

【0089】

高分子膜を製造には、上記ポリマーの特に押出成形が利用できる。キャスト法によっても高分子膜が得られる。例えば、ポリアゾールをジメチルアセトアミド（DMAc）などの非プロトン性極性溶剤に溶解して、従来法によりフィルムを生産することができる。

40

【0090】

DMAcなどの残留溶剤を除去するため、得られたフィルムは洗浄工程で洗浄する。

【0091】

DE10117686A1やDE10117687A1、DE10144815A1、DE10228657A1、DE10246373A1、及びDE10246459A1に記載のように、塩基性ポリマー系の高分子電解質マトリックスが特に好適であることが示された。

【0092】

上記の塩基性ポリマーからなる高分子電解質マトリックスと塩基性ポリマーと他のポリ

50

マーとのブレンドからなる高分子電解質マトリックス以外に、他の材料を使用することもできる。

【0093】

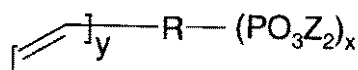
DE10213540A1、DE10209419A1、DE10210500A1、DE10210499A1、DE10235358A1、DE10235357A1及びDE10235356A1に記載のように、特に塩基性ポリマーとビニルスルホン／ビニルホスホン系のポリマーとからなる高分子電解質マトリックスが知られている。

【0094】

塩基性ポリマーとビニルスルホン／ビニルホスホン系のポリマーからなる上記高分子電解質マトリックスは、ビニルスルホン／ビニルホスホン系のポリマーを塩基性ポリマーに結合させて製造される。ビニルスルホン／ビニルホスホン系のポリマーは、次式で表されるホスホン酸基含有モノマーを用いて得られるポリマーをいい：

【0095】

【化14】



【0096】

式中

Rは、単結合、二価の共有結合性C1-C15アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C1-C15アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C5-C20アリール基またはヘテロアリール基を表し、ただし式中、上記の基はハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ₂で置換されていてもよく、

Zは、相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC5-C20アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、それ自体ハロゲン、-OH、又は-CNで置換されていてもよく、

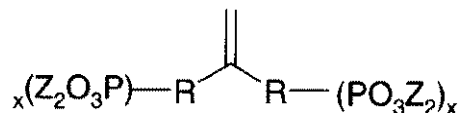
xは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の整数を表し、

yは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の整数を表し、

及び／又は

【0097】

【化15】



【0098】

式中

Rは、単結合、二価の共有結合性C1-C15アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C1-C15アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C5-C20アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、-OH、COOZ、-CN、又はNZ₂で置換されていてもよく、

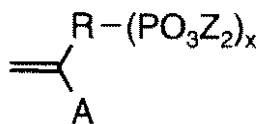
Zは、相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC5-C20アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、それ自体ハロゲン、-OH、又は-CNで置換されていてもよく、

xは1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の整数を表し、

及び／又は

【0099】

【化 1 6】



【0 1 0 0】

式中

Aは、式 COOR^2 、 CN 、 CONR^2_2 、 OR^2 及び／又は R^2 の基を表し、式中、 R^2 は水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基はさらにハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、又は NZ_2 で置換されていてもよく、

Rは、単結合、二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、又は NZ_2 で置換されていてもよく、

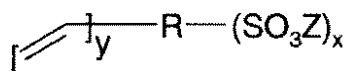
Zは、相互に独立して、水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、 $-\text{OH}$ 、又は $-\text{CN}$ で置換されていてもよく、

Xは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は1 0の整数を表し、

及び／又は次式のスルホン酸基を含むモノマー類を使用して得られるポリマーをいう。

【0 1 0 1】

【化 1 7】



【0 1 0 2】

式中

Rは、単結合、二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、又は NZ_2 で置換されていてもよく、

Zは、相互に独立して、水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、 $-\text{OH}$ 、又は $-\text{CN}$ で置換されていてもよく、

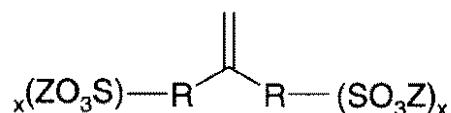
xは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は1 0の整数を表し、

yは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は1 0の整数を表し、

及び／又は

【0 1 0 3】

【化 1 8】



【0 1 0 4】

式中

10

20

30

40

50

Rは、単結合、二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、－OH、COOZ、－CN、又はNZ₂で置換されていてもよく、

Zは、相互に独立して、水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、－OH、又は－CNで置換されていてもよく、

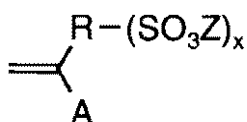
xは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の整数を表し、

及び／又は

【0105】

【化19】

10



【0106】

式中 Aは、式COOR²、CN、CONR²₂、OR²及び／又はR²の基を表し、式中、R²は、水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、－OH、COOZ、－CN、又はNZ₂で置換されていてもよく、

20

Rは、単結合、二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレン基、エチレンオキシ基などの二価の共有結合性C 1－C 1 5アルキレンオキシ基、または二価の共有結合性C 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、－OH、COOZ、－CN、又はNZ₂で置換されていてもよく、

Zは、相互に独立して、水素、C 1－C 1 5アルキル基、C 1－C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5－C 2 0アリール基またはヘテロアリール基を表し、式中上記の基は、さらにハロゲン、－OH、又は－CNで置換されていてもよく、

xは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10の整数を表す。

30

【0107】

なお、これらのポリマーは、例えば、DE10213540A1、DE10209419A1、DE10210500A1、DE10210499A1、DE10235358A1、DE10235357A1、及びDE10235356A1に記載されている。

【0108】

なかでも好ましいホスホン酸基含有モノマーとしては、エテンホスホン酸やプロペンホスホン酸、ブテンホスホン酸などのホスホン酸基含有アルケン類や、2－ホスホノメチルアクリル酸や2－ホスホノメチルメタクリル酸、2－ホスホノメチルアクリルアミド、2－ホスホノメチルメタクリルアミドなどのホスホン酸基含有アクリル酸及び／又はメタクリル酸化合物類があげられる。

40

【0109】

市販されているビニルホスホン酸（エテンホスホン酸）、例えばアルドリッチやクラリアントから入手可能なもの使用が特に好ましい。好ましいビニルホスホン酸の純度は70%を超え、特に90%を超え、特に好ましくは、純度が97%を超える。

【0110】

これらのホスホン酸基含有モノマーは、後ほど酸に変換可能な誘導体の形で用いてもよく、この際、酸への変換が重合した状態で行われてもよい。これらの誘導体としては、特にホスホン酸基含有モノマーの塩類やエステル類、アミド類、ハロゲン化物があげられる。

。

【0111】

50

好ましいスルホン酸基含有モノマーとしては、特に、エテンスルホン酸やプロペンスルホン酸、ブテンスルホン酸などのスルホン酸基含有アルケン類；２－スルホノメチルアクリル酸や、２－スルホノメチルメタクリル酸、２－スルホノメチルアクリルアミド、２－スルホノメチルメタクリルアミドなどのスルホン酸基含有アクリル酸化合物類及び／又はメタクリル酸化合物類があげられる。

【０１１２】

市販のビニルスルホン酸（エテンスルホン酸）、例えばアルドリッチやクラリアントなどなら入手可能なものの使用が特に好ましい。好ましいビニルスルホン酸の純度は７０％を超え、特に９０％を超え、特に好ましくは、純度が９７％を超える。

【０１１３】

これらのスルホン酸基含有モノマーは、後ほど酸に変換可能な誘導体の形で使用することもでき、その際、酸への変換が重合した状態で行われてもよい。これらの誘導体類としては、特にスルホン酸基含有モノマーの塩類やエステル類、アミド類、ハロゲン化合物があげられる。

【０１１４】

本発明のある特定の側面によれば、スルホン酸基含有モノマーとホスホン酸基含有モノマーの重量比は、１００：１～１：１００の範囲であり、好ましくは１０：１～１：１０、特に好ましくは２：１～１：２の範囲である。

【０１１５】

本発明の他の実施様態においては、高分子膜の製造に、架橋反応性のモノマーを使用することができる。

【０１１６】

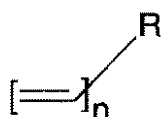
この架橋反応性のモノマーは、少なくとも２個の炭素－炭素二重結合を持つ特定の化合物である。好適なのは、ジエン類、トリエン類、テトラエン類、ジメチルアクリレート類、トリメチルアクリレート類、テトラメチルアクリレート類、ジアクリレート類、トリアクリレート類、及びテトラアクリレート類である。

【０１１７】

特に好適なのは、ジエン類、トリエン類、次式のテトラエン類：

【０１１８】

【化２０】

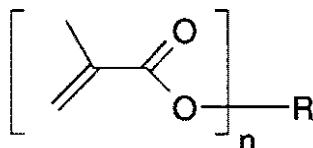


【０１１９】

ジメチルアクリレート類、トリメチルアクリレート類、次式のテトラメチルアクリレート類：

【０１２０】

【化２１】

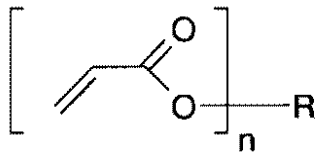


【０１２１】

ジアクリレート類、トリアクリレート類、次式のテトラアクリレート類である。

【０１２２】

【化 2 2】



【0123】

式中、

Rは、C1-C15アルキル基、C5-C20芳香族基または複素芳香族基、NR'、-SO₂、PR'、Si(R')₂を表し、ただし上記の基は置換されていてもよく、R'は、互いに独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、C5-C20芳香族基又は複素芳香族基を表し、nは少なくとも2である。

【0124】

上記R基の置換基は、好ましくはハロゲン原子又はヒドロキシ、カルボニル、カルボキシ、カルボニルエステル、ニトリル、アミン、シリル、又はシロキサン基である。

【0125】

特に好ましい架橋剤としては、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート and ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、グリコールジメタクリレート、ジウレタンジメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレート、エバクリルなどのエポキシアクリレート類、N', N'-メチレンビスアクリルアミド、カルピノール、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ジビニルベンゼン及び／又はビスフェノールAジメチルアクリレートがあげられる。これらの化合物は、例えば商品名CN-120やCN104、CN-980で、サートマー社米国)より市販され、入手可能である。

【0126】

架橋剤の使用は任意であり、使用の場合は、その使用量は、通常、ホスホン酸含有モノマーの重量当たり、0.05～30重量%の範囲、好ましくは0.1～20重量%、特に好ましくは1～10重量%の範囲である。

【0127】

本発明の膜電極接合体の基本的な特徴であり技術的な利点は、従来になく低濃度の触媒活性物質、例えば白金やルテニウム、パラジウムの使用で優れた性能が得られることである。

【0128】

応用技術の点でさらに改質するため、この平面材料に、充填剤、特にプロトン伝導性充填剤を用いることができる。

【0129】

プロトン伝導性充填剤の例としては、

CsHSO₄、Fe(SO₄)₂、(NH₄)₃H(SO₄)₂、LiHSO₄、NaHSO₄、KHSO₄、RbSO₄、LiN₂H₅SO₄、NH₄HSO₄などの硫酸塩類；
Zr₃(PO₄)₄、Zr(HPO₄)₂、HZr₂(PO₄)₃、UO₂PO₄・3H₂O、H₈UO₂PO₄、Ce(HPO₄)₂、Ti(HPO₄)₂、KH₂PO₄、NaH₂PO₄、LiH₂PO₄、NH₄H₂PO₄、CsH₂PO₄、CaHPO₄、MgHPO₄、HSbP₂O₈、HSb₃P₂O₁₄、H₅Sb₅P₂O₂₀などのリン酸塩；
H₃PW₁₂O₄₀・nH₂O (n=21～29)、H₃SiW₁₂O₄₀・nH₂O (n=21～29)、H_xWO₃、HSbWO₆、H₃PMo₁₂O₄₀、H₂Sb₄O₁₁、HTaWO₆、HNbO₃、HTiNbO₅、HTiTaO₅、HSbTeO₆、H₅Ti₄O₉、HSbO₃、H

10

20

30

40

50

MoO_4 などの多価酸；

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 UO_2AsO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 KH_2AsO_4 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ などのセレン化物やヒ化物；

ZrP 、 TiP 、 HfP などのリン化物；

A_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3 などの酸化物；

ゼオライト類、ゼオライト類(NH_4^+)、フィロケイ酸塩類、テクトケイ酸塩類、H-ソーダフッ石、H-モルデナイト、 NH_4 -方沸石、 NH_4 -方ソーダ石、 NH_4 -ガラート、H-モンモリロナイトなどのケイ酸塩シリケート；

HClO_4 や SbF_5 などの酸類；

SiC や Si_3N_4 などの炭化物、繊維、特にガラス繊維、ガラス粉末及び／又は高分子繊維、好ましくはポリアゾール系の繊維などの充填剤

があげられるが、これらに限定されるわけではない。

【0130】

これらの添加物をプロトン伝導性高分子膜中に適量含まれていてもよいが、膜の好ましい特性、例えば高伝導性や長寿命、高機械的安定性が、添加物の大量添加で大きく損なわれてはならない。一般的には、この膜中の添加物の量は、80重量%以下であり、好ましくは50重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。

【0131】

本発明のコンディション後の膜電極接合体は、高分子電解質マトリックス中に、リン及び／又は硫黄のオキソ酸の少なくとも一種を含んでいる。この酸は、強酸であり、特に鉍酸、さらに好ましくはリン酸及び／又は硫酸、あるいはこれらの誘導体である。

【0132】

本明細書の範囲において、「リン酸」とは、ポリリン酸($\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n > 1$)、(含量：通常 P_2O_5 (酸滴定による)として少なくとも83%)、ホスホン酸(H_3PO_3)、正リン酸(H_3PO_4)、ピロリン酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、トリリン酸($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)及びメタリン酸をさす。このリン酸、特に正リン酸の濃度は少なくとも80質量パーセントであることが好ましい。また、このリン酸は、燃料電池の使用中にリン酸を放出する化合物や、蓄積又は劣化によりこれらを生成する化合物も含んでいる。したがって、特に有機リン酸及びそれらの誘導体がそれぞれ含まれる。

【0133】

本発明の高分子電解質マトリックスはプロトン伝導性である。また、この高分子電解質マトリックスは、ポリマー繰返単位当たり、少なくとも6モルの酸、好ましくは少なくとも8モル、特に好ましくは少なくとも14モルの酸を有している。

膜電極接合体中の高分子電解質マトリックスの厚みは、好ましくは5～4000 μm であり、好ましくは10～3500 μm 、特に20～3000 μm 、特に好ましくは30～1500 μm 、非常に特に好ましくは50～1200 μm である。

【0134】

この高分子電解質マトリックスは高いプロトン伝導率を示す。この伝導率は、120℃の温度において、少なくとも0.1 S/cmであり、好ましくは少なくとも0.11 S/cm、特に少なくとも0.12 S/cmである。

【0135】

この比伝導率は、DE10117687A1に記載のように、白金電極(線径：0.25 mm)を用いた、定電圧モードによる四極配列のインピーダンス分光法により求められる。

【0136】

本発明の膜電極接合体は、高分子膜に加えて、それぞれこの膜に接触する少なくとも2個の電極を有している。

【0137】

一般的に、この電極はガス拡散層を有している。このガス拡散層は一般に導電性を示す。平坦な導電性耐酸性構造物が、このために通常用いられる。これらの具体例としては、

10

20

30

40

50

炭素繊維紙、黒鉛化炭素繊維紙、炭素繊維布、黒鉛化炭素繊維布及び／又はカーボンブラック添加で伝導性を持たせた平坦構造物があげられる。

【0138】

この電極は、さらに少なくとも一枚の触媒層を有している。この層は、少なくとも一種の白金族貴金属、特にPt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、を有し、及び／又は少なくとも一種の貴金属、金及び／又は銀を有している。あるいは、この触媒層は、

(i) 少なくとも一種の白金族貴金属、特にPt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、及び／又は少なくとも一種の貴金属、金及び／又は銀と

(ii) (i)に記載の金属の中で電気化学系列的に貴金属性の低い、特にFe、Co、Ni、Cr、Mn、Zr、Ti、Ga及びVからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属から、形成されている。

10

【0139】

好ましくは、この触媒が、金属(i)と金属(ii)の合金の形で形成されることが好ましい。合金に加えて、他の触媒活性物質、特に白金族貴金属、即ちPtやPd、Ir、Rh、Os、Ru、又は貴金属の金や銀を用いてもよい。また、上記の貴金属及び／又は非貴金属のリン化合物を用いてもよい。

【0140】

上記物質を含むこの触媒活性粒子は、金属粉として、いわゆる黒色貴金属、特に白金及び／又は白金の合金として使用してもよい。このような粒子の大きさは、一般に、5nm～200nmの範囲にあり、好ましくは7nm～100nmの範囲にある。

20

【0141】

また、これらの金属を支持材料上に載せて使用してもよい。この支持体が炭素を含むことが好ましいが、この炭素はカーボンブラック、黒鉛、黒鉛化カーボンブラックのいずれの形でよい。また、 SnO_x や TiO_x 等の導電性金属酸化物や、 FePO_x 、 NbPO_x 、 $\text{Zr}_y(\text{PO}_x)_z$ などのリン酸塩を支持材料に用いることもできる。なお、添字のx、y、zは、これらの遷移金属が異なる酸化段階に存在可能となる特定範囲に個々の化合物類が存在するような酸素含量または金属含量を示している。

【0142】

これらの金属粒子の支持体上の存在量は、金属と支持体の合計重量に対して、一般に1～80重量%である。支持体の粒度、特に炭素粒子の大きさは、好ましくは20～100nmの範囲である。支持体上の金属粒子の大きさは、好ましくは1～20nmの範囲である。

30

【0143】

この触媒層の厚みは0.1～50μmの範囲である。

【0144】

本発明の膜電極接合体上の触媒の塗布量は、高分子電解質マトリックスの表面当たり、0.1～10g/m²である。

【0145】

白金族貴金属または金及び／又は銀の電気化学系列的に貴金属性の低い金属に対する重量比は、1：100～100：1である。

40

【0146】

中でも、この触媒はガス拡散層に塗布可能である。その後、触媒層を有するガス拡散層を高分子膜に貼り合わせて、本発明の膜電極接合体を得る。

なお、触媒層を形成するのは、この膜の片面であっても両側であってもよい。もしこの膜が片面のみに触媒層を持つ場合は、膜の反対面は触媒層を有する電極に圧着されていなければならない。もし膜の両側に触媒層が形成される場合は、最高の結果を得るために以下の方法を併用してもよい。

【0147】

本発明の膜電極接合体において、カソードとアノードの側面の電極中の触媒またはガス拡散層に隣り合う触媒層中の触媒は相互に異なる。

50

【0148】

従来法により、具体的にはスプレー法やスクリーン印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット印刷などの印刷法、ローラー、特にアニロックスローラーでの塗布、スリットノズルによる塗布、ドクターブレードでの塗布などにより、この触媒が膜に塗布される。

【0149】

本発明の膜電極接合体は驚くほど高い出力密度を示す。ある特定の実施形態においては、好ましい膜電極接合体の電流密度が、少なくとも 0.3 A/cm^2 であり、好ましくは 0.4 A/cm^2 、特に好ましくは 0.5 A/cm^2 である。この電流密度は、アノードで純水素を用い、カソードでは空気（約20体積%の酸素、約80体積%の窒素）を用いて、標準的な圧力（絶対圧力で1013 mbar、セル出力：開放）で、セル電圧を0.6 Vとして運転しながら測定したものである。なお、特に150～200℃の範囲の高温、好ましくは160～180℃の、特に170℃の高温をかけることができる。

10

【0150】

上記の出力密度は、両側の燃料ガスの化学量が低くても達成可能である。本発明のある特定の側面によれば、この化学量は2以下であり、好ましくは1.5以下、非常に特に好ましくは1.2以下である。

【0151】

本発明のある特定の実施形態においては、この触媒層の貴金属含有量が小さい。本発明の膜からなる好ましい触媒層の貴金属含有量は、好ましくは 2 mg/cm^2 以下、特に 1 mg/cm^2 以下、更に特に好ましくは 0.5 mg/cm^2 以下である。本発明のある特定の側面においては、膜の片面の金属含量が、膜の反対面の金属含量よりも高くなっている。片面の金属含量が反対面の金属含量より少なくとも二倍大きいことが好ましい。

20

【0152】

膜電極接合体についての詳細については、上記技術文献を参照されたく、特に特許US-A-4,191,618、US-A-4,212,714 及びUS-A-4,333,805を参照されたい。上記引用文献[US-A-4,191,618、US-A-4,212,714 及びUS-A-4,333,805]中の膜電極接合体と構造とその生産、また好ましい電極やガス拡散層及び触媒に関する開示も、本明細書の一部となる。

【0153】

実施例

30

実施例1

DE10117687A1の方法により、PBI膜を形成した。この膜から 10 cm^2 の大きさの膜を四枚切り出した。なお、Pt塗布量が 1 mg/cm^2 であるETEK製標準電極を、アノード及びカソードに用いた。これらの膜電極接合体を、 1 N/mm^2 の圧力下で140℃で30秒間、プレスした。

【0154】

未処理状態のセルに比較試料を取り付けた。

試料2は、オープン中で250℃で空気雰囲気下で0.5時間コンディショニングした。

試料3は、オープン中で250℃で空気雰囲気下で1時間コンディショニングした。

試料4は、オープン中で250℃で空気雰囲気下で2時間コンディショニングした。

40

【0155】

膜電極接合体は、 0.3 A/cm^2 で作動させた。一日後、E-I曲線を0気圧と2気圧で記録した。表1は、開放電圧(OCV)と0.3と0.6 A/cm^2 の状態での電圧とを比較したものである。

【0156】

【表 1】

表 1:

	OCV @ 0 bar	mV @ 0.3 A/cm ²	OCV @ 2 bar	mV @ 0.6 A/cm ²
比較試料	871	520	927	624
試料 1	935	592	961	669
試料 2	907	575	956	652
試料 3	989	591	1014	669

10

【0157】

実施例 2

実施例 1 と同様に、DE10117687A1 に記載のようにして PBI 膜を生産し、膜電極接合体 (MEA) を製作した。

【0158】

これらの MEA を、オープン中で 160℃ の温度で処理し、時間を変えてオープンから取り出した。その後、滴定により各 MEA 上の酸濃度を測定した。測定に当たり、MEA から打ち抜きアイロンにより直径が 2.5 cm の試料を調整し、次いでこの膜より電極を剥がしとった。剥がしとった高分子マトリックスを、50 ml の蒸留水と 30 ml のアセトン中で、80℃ で 30 分間抽出した。室温まで冷却後、この溶液と試料をいずれも 0.1 M の NaOH で滴定した。

20

【0159】

実験結果を表 2 に示す。この実験では、二枚の MEA それぞれより二枚の試料をつくり、そのリン酸濃度を測定した。その結果、リン酸濃度をコンディショニング時間と温度で設定できることができたことが明らかとなった。

【0160】

【表 2】

	温度	時間	MEA 中の リン酸濃度		MEA 中の 水濃度
	[°C]	[分]	[%] 質量		[%] 質量
処理前	---	0	74	±2	26
処理後	160°C	2	83	±5	17
処理後	160°C	10	89	±2	11
処理後	160°C	30	89	±1	11
処理後	160°C	900	89	±2	11
処理後	140°C	10	84	±3	16

30

40

【0161】

実施例 3

本実験では、コンディショニング後の MEA の電気化学的出力を検討した。測定は、それぞれ 50 cm² のセルで行った。1. 2 化学量の水素をアノード側で用い、2 化学量の空気をカソード陰極側で用いた。測定は常圧で行った。個々のセルの電流電圧特性を、作動開始後 100 時間記録した。未処理の MEA、120℃ で 30 分間コンディショニングした MEA、及び 160℃ で 30 分間コンディショニングした MEA をそれぞれ備えた 3 個のセルを試験した。

50

【0162】

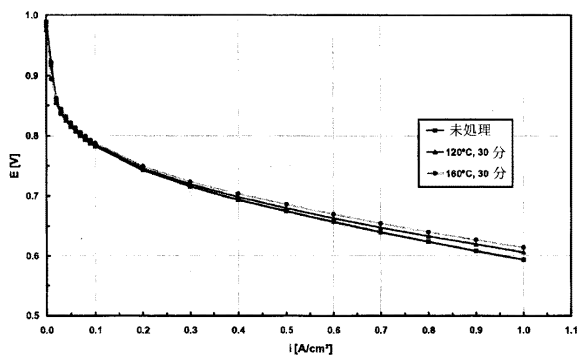
図1に、その電流電圧特性を示す。コンディショニング条件が変わると明確にMEA出力に影響が出ることが明らかとなった。160℃で30分間コンディショニングした後のセル電圧測定値である 0.5 A/cm^2 は、未処理MEAのそれより、12 mV大きかった。20℃で20分間のコンディショニング後のセル電圧(0.5 A/cm^2)は、未処理のMEAと較べて5 mV高かった。

【図面の簡単な説明】

【0163】

【図1】 図1に、電流電圧特性を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	H 0 1 M	8/02	Z
	H 0 1 M	8/00	Z

- (72)発明者 クンドラー, イザベル
ドイツ、6 1 4 6 2、ケーニッヒシュタイン、ホイホールヴェーク、1 7
- (72)発明者 ヴェーバー, マティアス
ドイツ、6 5 4 2 8、リュセルスハイム、コンラートーアーデナウアーリング、5 4
- (72)発明者 パドベルク, クリストフ
ドイツ、6 5 1 9 5、ヴィースバーデン、ラーンシュトラーセ、2
- (72)発明者 シュミット, トーマス
ドイツ、6 0 5 9 4、フランクフルト、ブリュッケンシュトラーセ、4 1
- (72)発明者 バウルマイスター, ヨッヘン
ドイツ、6 5 8 1 7、エプシュタイン、ハウプトシュトラーセ、6 7
- (72)発明者 カルンダン, ゴードン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0 7 0 6 0、ノース プレインフィールド、ロック アヴェニュー、1 2 7 5
- (72)発明者 ホープス, グレン
ドイツ、6 0 4 8 9、フランクフルト、フクスタンツシュトラーセ、2 0

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 2 3 9 1 4 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 8 / 0 2