

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-59552

(P2006-59552A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P	4 J 0 0 2
CO 8 L 101/02 (2006.01)	CO 8 L 101/02	5 G 3 0 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-237219 (P2004-237219)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成16年8月17日(2004.8.17)	(72) 発明者	石井 義行 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	本多 英司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 BC102 BC103 BD151 BD171 BE041 BJ002 BJ003 CM012 CM022 CM032 CN002 GQ00 5G301 CA08 CA30 CD01 5H026 AA06 CX05 EE19

(54) 【発明の名称】 高温耐久性高分子固体電解質膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温での耐久性に優れた高分子固体電解質の提供。

【解決手段】 イオン交換基を有する高分子固体電解質と、同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分とラジカル捕捉機能を有する部分とを兼ね備えた化合物と、からなることを特徴とする高分子固体電解質膜。すなわち、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーと、同一分子内に1級アミン、2級アミンのいずれかを少なくとも有する化合物及び/または同一分子内に3級アミンを有し、かつ、硫黄、リン、ヒドラジン、アミド、フェノール水酸基、1級アミン、2級アミン、3級炭素に結合した水素、炭素に結合したハロゲンから選択される少なくとも1種以上を有する化合物と、を含有することを特徴とする高分子固体電解質膜。

【選択図】 なし



温度域に近いことが良く知られ、この結果、室温程度での運転では十分な物理強度をもつが、90 以上の温度領域では物理強度が不十分である。実際に、よく研究に用いられるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜として、Nafion (デュポン社製 登録商標) や Flemion (旭硝子社製 登録商標) などがあるが、これらの膜は十分な加湿環境の下で90 を超えた範囲で運転しようとする安定な発電ができず、また、長期における耐久性を発揮することができなかった。

【0006】

パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの90 以上の温度領域での耐久性を向上させる方法として、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 多孔膜などで補強を施した膜 (例えば特許文献1, 2) も開発され、未補強の膜に比べると高い力学強度を発揮しているが、やはり90 以上の高温での連続運転には耐えることはできなかった。これは、機械的に補強されているものの、本質的にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー自身の化学的耐久性を向上させているものではないからである。

10

このように化学的安定性に優れ、高温下での使用の際にも高耐久性を有する実用性の高い高分子固体電解質膜は従来技術では得られていない。

【0007】

【特許文献1】特開平8-162132公報

【特許文献2】特公昭63-61337公報

【非特許文献1】O. Savadogo, Journal of New Materials for Electrochemical Systems I, 47-66 (1998)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、90 以上の高温でも安定に作動可能な燃料電池用高分子固体電解質膜を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、イオン交換基を有する高分子固体電解質と、同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分とラジカル捕捉機能を有する部分とを兼ね備えた化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質膜を用いれば、これまで安定に使用できなかった高温の領域でも安定に使用可能であることを見出し本発明に至った。

30

【0010】

すなわち本発明は、

(1) パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(a)と、同一分子内に1級アミン、2級アミンのうち何れかのアミンを少なくとも有する化合物(b)及び/または同一分子内に3級アミンを有し、かつ、硫黄、リン、ヒドラジン、アミド、フェノール水酸基、1級アミン、2級アミン、3級炭素に結合した水素、炭素に結合したハロゲンのうちから選択される少なくとも1種以上を有する化合物(c)と、を含有することを特徴とする高分子固体電解質膜。

40

(2) (1)に記載の高分子固体電解質膜を介してアノードとカソードが対向して配置されてなることを特徴とする膜/電極接合体。

(3) (2)に記載の膜/電極接合体を包含してなる事を特徴とする固体高分子型燃料電池に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の高分子固体電解質膜を用いることにより、これまで通常のフッ素系イオン交換膜では十分な耐性がなかった高温での耐久性が向上し、燃料電池の運転が可能となる効果を有する。

50

【発明を実施するための最良の形態】

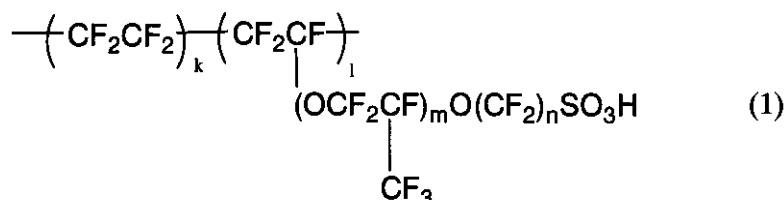
【0012】

以下に本発明の高分子固体電解質膜をより詳細に説明する。

本発明で用いられる高分子固体電解質膜は、イオン交換基を有する高分子固体電解質であればかまわないが、特にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーが好適である。ここでパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーは具体的には、下記一般式(1)で表される。

【0013】

【化2】



10

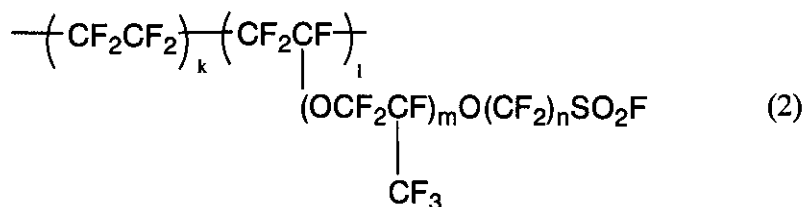
(式中、mは0~3、nは1~5、k、lは1以上の整数で、1.5 ≤ k/l ≤ 1.4)

このポリマーは、通常、パーフルオロビニルエーテルモノマーとテトラフルオロエチレン(TFE)を共重合して得られる熱可塑性の下記一般式(2)で表されるパーフルオロカーボンスルホンフルオライドポリマーを加水分解反応を施すことによって得られる。

20

【0014】

【化3】



(式中、mは0~3、nは1~5、k、lは1以上の整数で、1.5 ≤ k/l ≤ 1.4)

30

【0015】

次に本発明で用いられる化合物(b)及び(c)は、同一分子内にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(a)のイオン交換基と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分とを有する化合物であればかまわず、イオン交換基と相互作用を有する部分とラジカル捕捉機能を有する部分とが共通であってもそうでなくてもかまわない。

本発明の高分子固体電解質膜では、同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分とを兼ね備えた化合物を含有させることによって耐久性が飛躍的に向上する。この化合物は、高分子でも低分子でも良いが、機械的強度を向上させる観点から高分子の方がより好ましい。

【0016】

40

ここで、化合物(b)及び化合物(c)の有するパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー中のイオン交換基と相互作用を有する部分とは、ポリマー(a)中のイオン交換基とイオン結合を生じ得る機能を有する部分を言い、イオン交換基がスルホン酸の場合は、塩基性官能基を示し、具体的には1級アミン、2級アミン、3級アミン等の窒素含有官能基である。

また、ラジカル捕捉機能を有する部分とは、具体的には公知の酸化防止剤で提唱されているメカニズムを可能にする官能基を示す。

例えば、ラジカル連鎖禁止機能を有する官能基として、フェノール水酸基、1級アミン、2級アミン等をあげることができ、ラジカルを分解させる機能を有する官能基として硫黄、リン等を含有するメルカプト基、チオエーテル基、ジサリファイド基、フォスファイ

50

ト基等をあげることができ、連鎖開始を阻害する機能を有する官能基として、ヒドラジン、アミドなどをあげることができる（「酸化防止剤ハンドブック」（大成社刊 1978））。

**【0017】**

また、原子がラジカルにより引き抜かれやすい、例えば、3級炭素に結合した水素、あるいは、炭素ハロゲン結合などを構造中に有する化合物も本発明ではラジカル捕捉機能を有する化合物とする。

従って、1級アミン、2級アミンであれば、ポリマー(a)のイオン交換基と相互作用を有し、かつ、ラジカル捕捉機能をも有することとなる（化合物(b)に相当）。一方、ポリマー(a)のイオン交換基と相互作用を有する部分が3級アミンである場合には、ラジカル捕捉機能を有する部分として別に、フェノール水酸基、1、2級アミン等を同一分子内に有することが必要となる（化合物(c)に相当）。

10

**【0018】**

本発明に用いることができる化合物(b)及び化合物(c)をより具体的に例示すると以下ようになる。

同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分の両方を同時に兼ね備えた部分を有する化合物(b)の具体例としては、ポリアニリンのような上記の官能基で一部置換された芳香族化合物、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサジアゾール、フェニル化ポリキノキサリン、フェニル化ポリキノリン等の不飽和の複素環化合物をあげることができる。

20

**【0019】**

同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分の両方を別々の部分として備えた化合物(c)の具体例としては、側鎖にスルホン酸と酸塩基結合を有する3級窒素複素環を有し、主鎖にラジカルで引き抜かれやすいベンジル位の水素を有する化合物として、ポリビニルピリジン、ポリビニルカルバゾール、芳香族環に2級アミン、あるいは、3級アミンを含む基が導入されたポリスチレン等を挙げることができる。

尚、化合物(b)及び(c)が、高分子の場合であれば、イオン交換基を有する高分子物質と相互作用を有するユニットと、ラジカル捕捉機能を有するユニットとの共重合体等

30

**【0020】**

これら上述の化合物(b)及び(c)は、高分子固体電解質と相互作用を有する部分を保有する事により、高分子固体電解質への相溶性が向上し、また、ラジカル捕捉機能を有することにより、化学的耐久性を向上させる。

本発明の高分子固体電解質膜における同一分子内にイオン交換基を有する高分子固体電解質と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分とを兼ね備えた化合物(b)及び化合物(c)の含有率は、ポリマー(a)と化合物(b)及び化合物(c)の合計質量に対して0.001~50.000質量%であり、好ましくは0.005~20.000質量%、より好ましくは0.010~10.000質量%、さらに好ましくは0.100~5.000質量%、最も好ましくは0.100~2.000質量%である。

40

**【0021】**

本発明では化合物(b)及び(c)全体の含有率を上記の範囲(0.001~50.000質量%)に設定することにより、良好なプロトン伝導度を維持したまま、高耐久性を有する高分子固体電解質膜を得ることができる。

本発明の高分子固体電解質膜のイオン交換容量としては特に限定されないが、1g当たり0.50~4.00ミリ当量が好ましく、より好ましくは0.83~4.00ミリ当量、最も好ましくは1.00~1.50ミリ当量である。より大きいイオン交換容量の高分子固体電解質膜を用いる方が、高温低加湿条件下においてより高いプロトン伝導性を示し、燃料電池に用いた場合、運転時により高い出力を得ることができる。

50

## 【0022】

イオン交換容量は、以下の方法で測定することができる。まず、 $10\text{ cm}^2$ 程度に切り出した高分子固体電解質膜を $110^\circ\text{C}$ にて真空乾燥して、乾燥重量 $W(\text{g})$ を求める。この膜を $50\text{ ml}$ の $25^\circ\text{C}$ 飽和 $\text{NaCl}$ 水溶液に浸漬して $\text{H}^+$ を遊離させ、フェノールフタレインを指示薬として、 $0.01\text{ N}$ 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い、中和に要した $\text{NaOH}$ の等量 $M(\text{ミリ等量})$ を求める。このようにして求めた $M$ を $W$ で割って得られる値がイオン交換容量(ミリ等量/g)である。また、 $W$ を $M$ で割って $1000$ 倍した値が当量質量 $EW$ であり、イオン交換基1当量当りの乾燥質量グラム数である。

次に本発明の高分子固体電解質膜の製造方法について説明する。

## 【0023】

本発明の高分子固体電解質膜の製造法は特に制限されないが、ポリマー(a)と、化合物(b)及び化合物(c)の共通溶媒に各々を溶解、あるいは、分散させて、キャスト成膜する方法、押し出し成膜する方法等で製造することができる。ここに、共通溶媒とは具体的には水、アルコール類等のプロトン溶媒や、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキサイド)等の極性非プロトン溶媒或いはその混合溶媒を言う。

## 【0024】

本発明の高分子固体電解質膜は、公知の方法で補強が施されていてもよい。公知の補強方法の例としては、フィブリル状PTFEの添加による補強(特開昭53-149881号と特公昭63-61337号)、延伸処理したPTFE多孔膜による補強(特公平5-75835号と特表平11-501964号参照)、無機粒子( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ など)の添加による補強(特開平6-111827号、特開平9-219206号及び米国特許第5,523,181号参照)、架橋による補強(特開2000-188013号参照)、ゾルゲル反応を利用して膜内にシリカを含有させることによる補強(K.A. Mauritz, R. F. Storey and C. K. Jones, in *Multiphase Polymer Materials: Blends and Ionomers*, L. A. Utracki and R. A. Weiss, Editors, ACS Symposium Series No. 395, p. 401, American Chemical Society, Washington, DC (1989)参照)が挙げられる。さらには、充填材や、添加剤を配合してもよく、充填材は、繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球などを挙げる事ができる。

以上、本発明の高分子固体電解質膜について説明した。

## 【0025】

本発明の高分子固体電解質膜を固体高分子形燃料電池に用いる場合、本発明の高分子固体電解質膜がアノードとカソードの間に密着保持されてなる膜/電極接合体(membrane/electrodeassembly)(以下、しばしば「MEA」と称する)として使用される。ここでアノードはアノード触媒層からなり、プロトン伝導性を有し、カソードはカソード触媒層からなり、プロトン伝導性を有する。また、アノード触媒層とカソード触媒層のそれぞれの外側表面にガス拡散層(後述する)を接合したのもMEAと呼ぶ。

アノード触媒層は、燃料(例えば水素)を酸化して容易にプロトンを生ぜしめる触媒を包含し、カソード触媒層は、プロトン及び電子と酸化剤(例えば酸素や空気)を反応させて水を生成させる触媒を包含する。アノードとカソードのいずれについても、触媒としては白金もしくは白金とルテニウム等を合金化した触媒が好適に用いられ、 $10\sim 1000$ オングストローム以下の触媒粒子であることが好ましい。また、このような触媒粒子は、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック、活性炭、黒鉛といった $0.01\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの導電性粒子に担持されていることが好ましい。触媒層投影面積に対する触媒粒子の担持量は、 $0.001\text{ mg/cm}^2\sim 10\text{ mg/cm}^2$ 以下であることが好ましい。

## 【0026】

さらにアノード触媒層とカソード触媒層は、上記式(1)で表されるパーフルオロカー

10

20

30

40

50

ボンスルホン酸ポリマーを含有することが好ましい。触媒層投影面積に対する担持量として、 $0.001 \text{ mg/cm}^2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$  以下であることが好ましい。

MEAの作製方法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。まず、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーをアルコールと水の混合溶液に溶解したものに、触媒として市販の白金担持カーボン（例えば、田中貴金属（株）社製TEC10E40E）を分散させてペースト状にする。これを2枚のPTFEシートのそれぞれの片面に一定量塗布して乾燥させて触媒層を形成する。次に、各PTFEシートの塗布面を向かい合わせにして、その間に本発明の高分子固体電解質膜を挟み込み、 $100 \sim 200$  で熱プレスにより転写接合してから、PTFEシートを取り除くことにより、MEAを得ることができる。

#### 【0027】

当業者にはMEAの作製方法は周知である。MEAの作製方法は、例えば、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 22(1992) p. 1-7に詳しく記載されている。

ガス拡散層としては、市販のカーボクロスもしくはカーボンペーパーを用いることができる。前者の代表例としては、米国DENORA NORTH AMERICA社製カーボクロスE-tek, B-1が挙げられ、後者の代表例としては、CARBEL（登録商標、ジャパングアテックス（株））、東レ社製TGP-H、米国SPCTRACORP社製カーボンペーパー2050等が挙げられる。また、電極触媒層とガス拡散層が一体化した構造体は「ガス拡散電極」と呼ばれる。ガス拡散電極を本発明の高分子固体電解質膜に接合してもMEAが得られる。市販のガス拡散電極の代表例としては、米国DENORA NORTH AMERICA社製ガス拡散電極ELAT（登録商標）（ガス拡散層としてカーボクロスを使用）が挙げられる。

#### 【0028】

上記MEAのアノードとカソードを高分子固体電解質膜の外側に位置する電子伝導性材料を介して互いに結合させると、作動可能な固体高分子形燃料電池を得ることができる。当業者には固体高分子形燃料電池の作成方法は周知である。固体高分子形燃料電池の作成方法は、例えば、FUEL CELL HANDBOOK (VAN NOSTRAND REINHOLD, A. J. APPELBY et al, ISBN 0-442-31926-6)、化学One Point, 燃料電池（第二版）、谷口雅夫、妹尾学編、共立出版（1992）等に詳しく記載されている。

電子伝導性材料としては、その表面に燃料や酸化剤等のガスを流すための溝を形成させたグラファイトまたは樹脂との複合材料、金属製のプレート等の集電体を用いる。上記MEAがガス拡散層を有さない場合、MEAのアノードとカソードのそれぞれの外側表面にガス拡散層を位置させた状態で単セル用ケーシング（例えば、米国エレクトロケム社製PEFC単セル）に組み込むことにより固体高分子形燃料電池が得られる。

#### 【0029】

高電圧を取り出すためには、上記のような単セルを複数積み重ねたスタックセルとして燃料電池を作動させる。このようなスタックセルとしての燃料電池を作成するためには、複数のMEAを作成してスタックセル用ケーシング（例えば、米国エレクトロケム社製PEFCスタックセル）に組み込む。このようなスタックセルとしての燃料電池においては、隣り合うセルの燃料と酸化剤を分離する役割と隣り合うセル間の電気的コネクタの役割を果たすバイポーラプレートと呼ばれる集電体を用いられる。

燃料電池の運転は、一方の電極に水素を、他方の電極に酸素または空気を供給することによって行われる。燃料電池の作動温度は高温であるほど触媒活性が上がるために好ましい。通常は、水分管理が容易な $50 \sim 80$  で作動させることが多いが、 $80 \sim 150$  で作動させることもできる。

#### 【実施例】

#### 【0030】

以下、本発明を実施例に基いて詳細に説明する。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

## [実施例 1 ~ 5] フッ素系高分子固体電解質溶液の作成法

フッ素系高分子固体電解質溶液として、Aciplex-SS900 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー 旭化成(株)製、登録商標、固形分濃度5%、固形分Ew910)、及び、表1に示すような同一分子内にのイオン交換基と相互作用を有する部分と、ラジカル捕捉機能を有する部分とを兼ね備えた化合物とを表1に示すような両者の共通溶媒を用いて混合溶液を得た。この混合溶液をガラスシャーレ上にキャストし、160で2時間乾燥させることで高分子固体電解質膜を作成した。表1に得られた高分子固体電解質膜の膜厚を示す。このようにして作成した高分子固体電解質膜を以下の方法で評価したが、何れも良好な特性を示した。結果は表1に示す。

## 【0032】

10

(プロトン伝導度)

電解質膜を80の湯中で処理した後に、膨潤状態のまま幅1cm、長さ7cmに切出し、厚みTを測定した。このサンプルを膨潤状態のまま伝導度を測定する2端子式の伝導度測定セルに装着した。このセルを80のイオン交換水中に浸漬し、交流インピーダンス法により周波数10kHzにおける抵抗値Rを測定し、以下の式からプロトン伝導度を算出した。

$$\sigma = L / (R \times T \times W)$$

σ : プロトン伝導度 (S/cm)  
 T : 厚み (cm)  
 R : 抵抗値 (Ω)  
 L : 2端子間距離 (= 5 cm)  
 W : サンプル幅 (= 1 cm)

20

## 【0033】

(MEA)

Nafion溶液(Nafion固形分10%、溶媒 水/エタノール重量比=1/1に、触媒として市販の白金担持カーボン(田中貴金属(株)社製TEC10E40E)を分散させてペースト状にする。これを2枚のPTFEシートのそれぞれの片面に0.8mg/cm<sup>2</sup>して乾燥させて触媒層を形成した。次に、各PTFEシートの塗布面を向かい合わせにして、その間に本発明の高分子固体電解質膜を挟み込み、150、圧力5MPaで90秒間プレスしてMEAを作成した。

30

## 【0034】

(燃料電池)

前記MEAを燃料電池単セル評価装置に組み込み、水素ガスと空気を用いて0.15MPa加圧下95で燃料電池特性試験を行った。スタート直後の発電電圧は後述の比較例1と同じく、スタート直後から一定の値を示し、安定していた。燃料電池は1000時間以上にわたって良好に運転することができた。

## 【0035】

[比較例1]

表1に示すように化合物(b)又は化合物(c)を用いない以外は実施例5と同様の方法により高分子固体電解質膜を得て、実施例1~5と同様にMEAを作成し、燃料電池単セル評価装置に組み込み、燃料電池特性試験を行った。燃料スタート直後の発電電圧は、スタート直後から一定の値を示し、安定していた。燃料電池は400時間でH<sub>2</sub>がリークし、発電電圧が低下した。

40

## 【0036】

【表 1】

実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
組成 (質量%)	PFSA(a)	97	95	90	80	100
	化合物(b) 又は 化合物(c)	PBI 3	PBO 5	PVC 10	PVP 20	0
溶媒	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc/クロロホルム(1/1)	水/エタノール(1/1)	水/エタノール(1/1)
膜厚(μm)	50	50	50	50	50	50
プロトン伝導度(S/cm)	0.20	0.20	0.20	0.18	0.18	0.21
燃料電池耐久性	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	400時間

PBI：ポリベンゾイミダゾール、PBO：ポリベンゾオキサゾール、PVC：ポリビニルカルバゾール、PVP：ポリビニルピリジン  
DMAc：ジメチルアセトアミド、PFSA：パーフルオロスルホン酸ポリマー

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明は、高温耐久性の向上作用を示し、燃料電池用の高分子固体電解質膜として好適である。

50