

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5657245号
(P5657245)

(45) 発行日 平成27年1月21日 (2015. 1. 21)

(24) 登録日 平成26年12月5日 (2014. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/40 (2006. 01)

C O 8 G 65/40

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/10

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86

B

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02

P

H O 1 B 1/06 (2006. 01)

H O 1 B 1/06

A

請求項の数 33 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-285711 (P2009-285711)
 (22) 出願日 平成21年12月16日 (2009. 12. 16)
 (65) 公開番号 特開2010-144171 (P2010-144171A)
 (43) 公開日 平成22年7月1日 (2010. 7. 1)
 審査請求日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0128180
 (32) 優先日 平成20年12月16日 (2008. 12. 16)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 g t o n g - g u, S u w o n - s i, G
 y e o n g g i - d o, R e p u b l i c
 o f K o r e a

(73) 特許権者 508298075
 ソウル大学校産学協力団
 大韓民国ソウル特別市冠岳区新林洞山56
 - 1

(74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイパーブランチポリマー、これを含む燃料電池用電極と電解質膜及びそれを採用した燃料電池

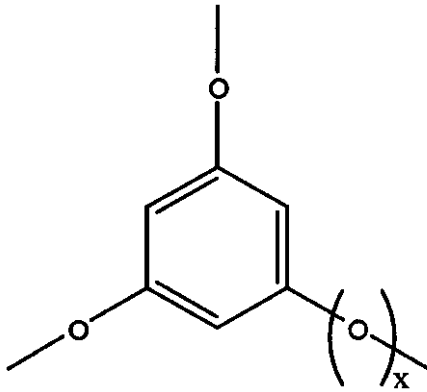
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分枝化度が 0 . 0 5 以上 1 以下のハイパーブランチポリマーであって、
 前記ハイパーブランチポリマーが下記化学式 1 の樹状ユニット、下記化学式 2 の線形ユ
 ニット及び下記化学式 3 のターミナルユニットを含むハイパーブランチポリマー：

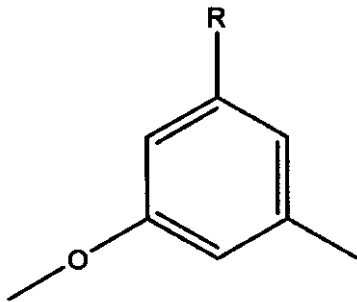
【化 1】

[化 1]



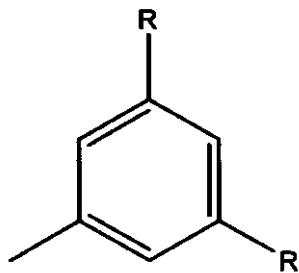
10

[化 2]



20

[化 3]



30

前記式中、 x は 0 または 1 であり、 R はフッ素、 $C1 - C20$ フッ素化されたアルキル基、 $C6 - C20$ フッ素化されたアリール基、 $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロアリール基、 $C6 - C20$ フッ素化されたシクロアルキル基、または $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロ環基である。

【請求項 2】

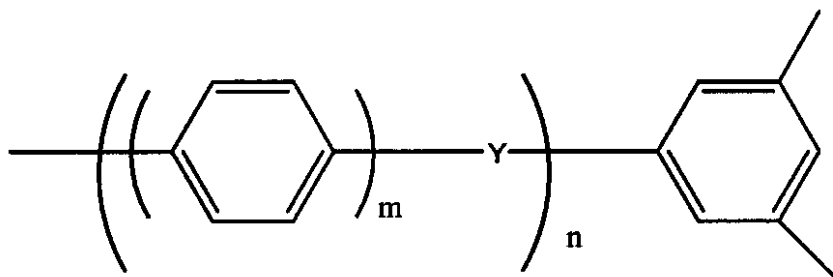
前記樹状ユニット、線形ユニット及びターミナルユニットと結合され、下記化学式 4 で表示されるコユニットをさらに備えることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブラン

40

チポリマー；

【化 2】

【化 4】



10

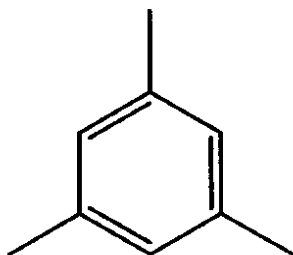
前記式中、Yは $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-N=N-$ または $-O-$ であり、

mは0ないし3の数であり、nは0ないし1の数である。

【請求項 3】

前記化学式 4 のコアユニットは、下記化学式で表示されるグループであることを特徴とする請求項 2 に記載のハイパーブランチポリマー。

【化 3】



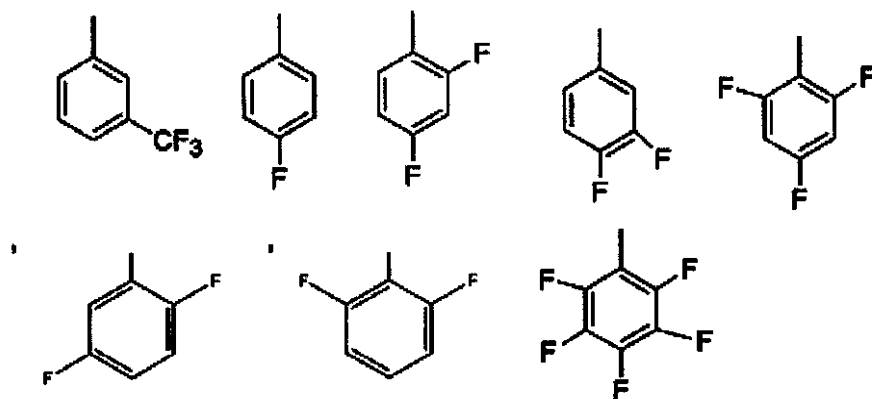
20

【請求項 4】

前記 R はフッ素、トリフルオロメチル基、3,5-ジフルオロフェニル基または下記構造式で表示されるグループのうち一つであることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブランチポリマー。

30

【化 4】



40

【請求項 5】

前記ハイパーブランチポリマーの分枝化度は、0.63ないし0.9であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブランチポリマー。

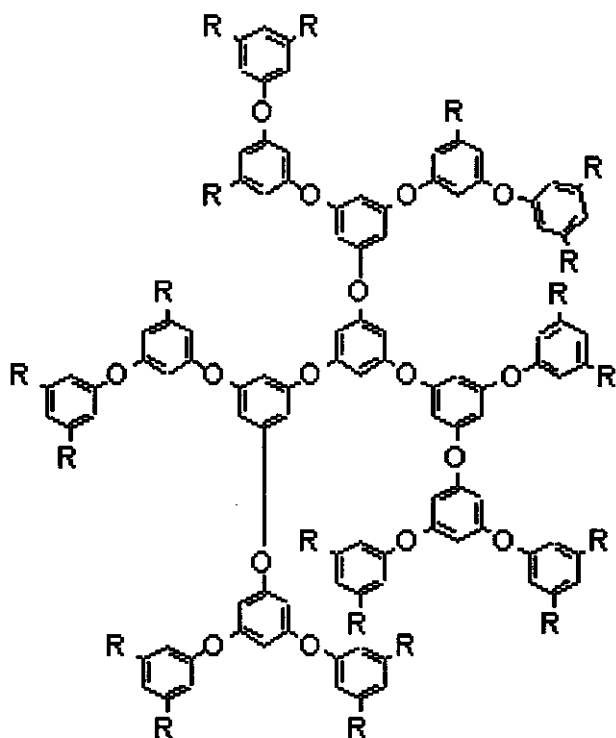
【請求項 6】

前記ハイパーブランチポリマーは、下記化学式 5 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブランチポリマー：

50

【化 5】

[化5]

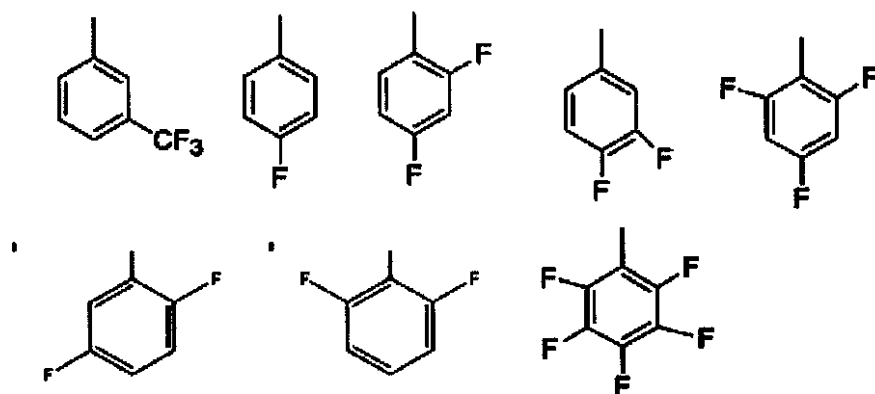


10

20

前記式中、Rはフッ素、トリフルオロメチル基、3,5-ジフルオロフェニル基または下記構造式で表示されるグループのうち選択された一つである。

【化 6】



30

【請求項 7】

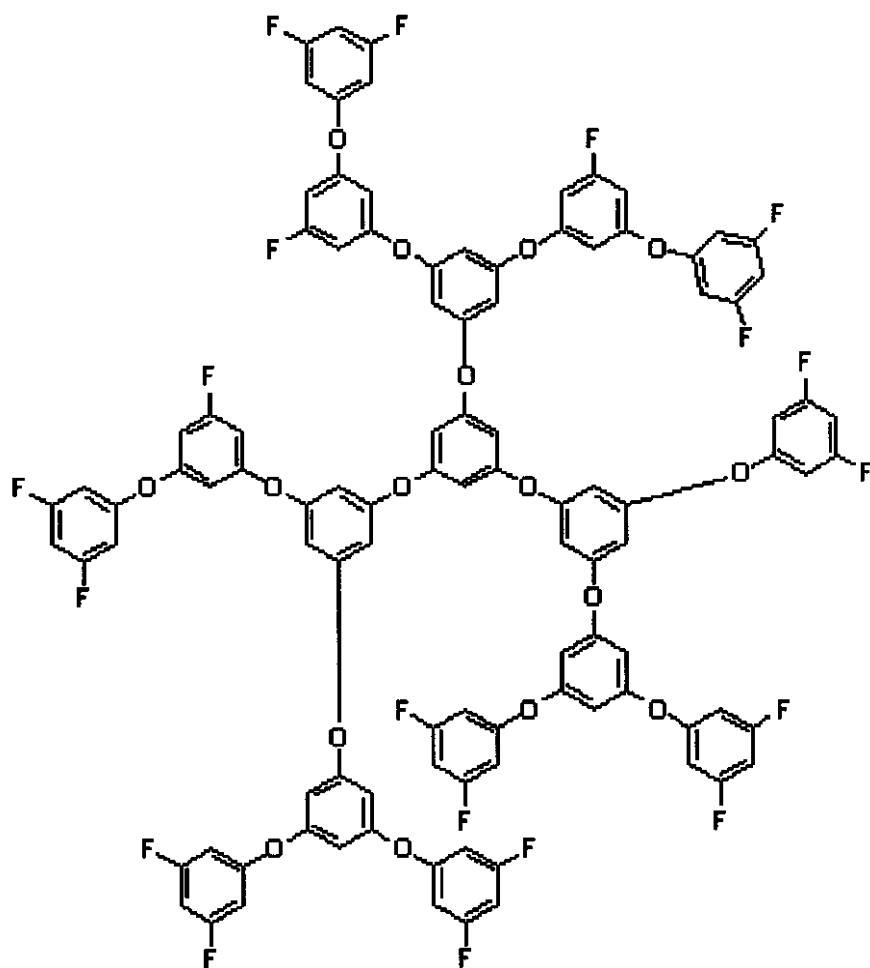
前記ハイパーブランチポリマーは、

下記化学式 6 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブランチポリマー。

40

【化 7】

[化6]

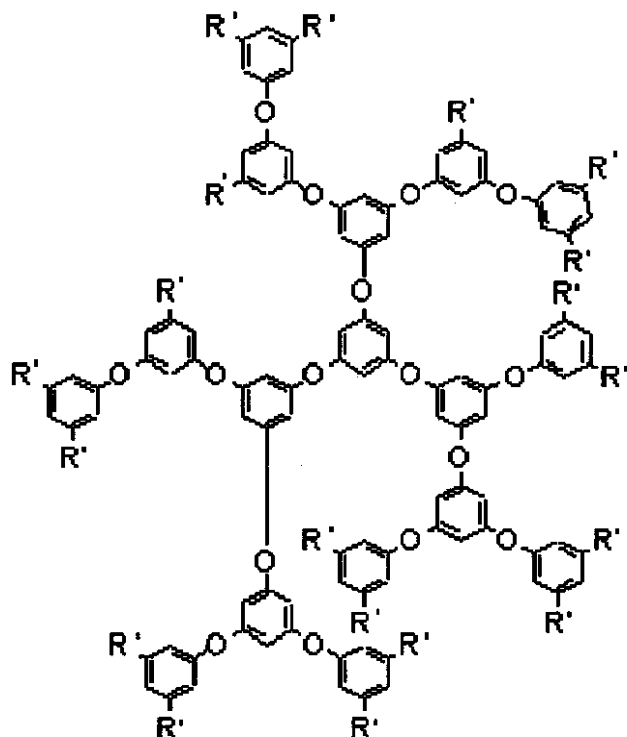


【請求項 8】

前記ハイパーブランチポリマーは、
下記化学式 7 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイパーブランチポリマー：

【化 8】

【化 7】



10

20

前記式中、 R' はペンタフルオロフェニル基である。

【請求項 9】

請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーの架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーの架橋体。

【請求項 10】

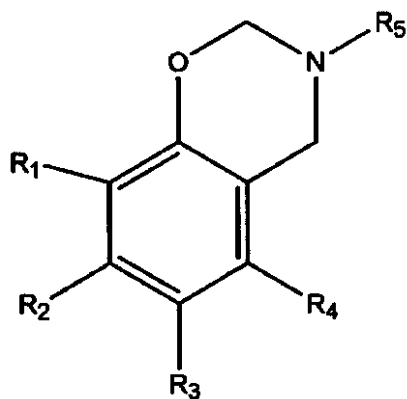
前記ベンゾオキサジン系モノマーは、

下記化学式 8 ないし 13 で表示される化合物のうち選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体：

30

【化 9】

【化 8】



40

前記化学式 8 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、互いに独立して水素、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$ アルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{20}$ アルケニル基、置換または非置換の $C_2 - C_{20}$ アルキニル基、置換または非置換の $C_6 - C_{20}$ アリール基、置換または非置換の $C_6 - C_{20}$ アリー

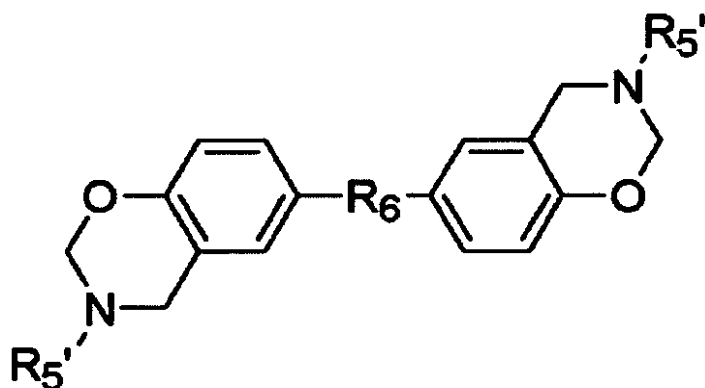
50

ルオキシ基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリール基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC 4 - C 2 0シクロアルキル基、置換または非置換のC 4 - C 2 0シクロアルキルオキシ基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロ環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはシアノ基であり、

R₅は、ハロゲン化されたC 1 - C 2 0アルキル基、ハロゲン化されたC 1 - C 2 0アルコキシ基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0アルケニル基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0アルキニル基、ハロゲン化されたC 6 - C 2 0アリール基、ハロゲン化されたC 6 - C 2 0アリールオキシ基、ハロゲン化されたC 7 - C 2 0アリールアルキル基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0ヘテロアリール基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0ヘテロアリールアルキル基、ハロゲン化されたC 4 - C 2 0炭素環基、ハロゲン化されたC 4 - C 2 0炭素環アルキル基、ハロゲン化されたC 2 - C 2 0ヘテロ環基、またはハロゲン化されたC 2 - C 2 0ヘテロ環アルキル基であり、

【化10】

〔化9〕

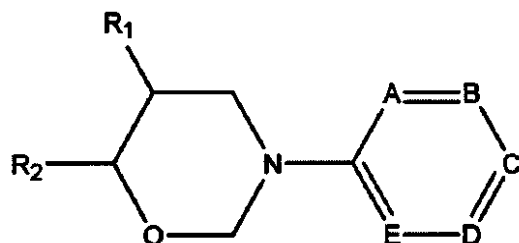


前記化学式9中、R₅'は、置換または非置換のC 1 - C 2 0アルキル基、置換または非置換のC 1 - C 2 0アルコキシ基、置換または非置換のC 2 - C 2 0アルケニル基、置換または非置換のC 2 - C 2 0アルキニル基、置換または非置換のC 6 - C 2 0アリール基、置換または非置換のC 6 - C 2 0アリールオキシ基、置換または非置換のC 7 - C 2 0アリールアルキル基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリール基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリールアルキル基、置換または非置換のC 4 - C 2 0炭素環基、置換または非置換のC 4 - C 2 0炭素環アルキル基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロ環基、または置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロ環アルキル基であり、

R₆は、置換または非置換のC 1 - C 2 0アルキレン基、置換または非置換のC 2 - C 2 0アルケニレン基、置換または非置換のC 2 - C 2 0アルキニレン基、置換または非置換のC 6 - C 2 0アリーレン基、置換または非置換のC 2 - C 2 0ヘテロアリーレン基、-C(=O)-、-SO₂-からなる群から選択され、

【化11】

〔化10〕



10

20

30

40

50

前記化学式 1 0 中、A、B、C、D、E はいずれも炭素であるか、または A、B、C、D、E のうち選択された一つまたは二つは窒素 (N) であり、その残りは炭素 (C) であり、

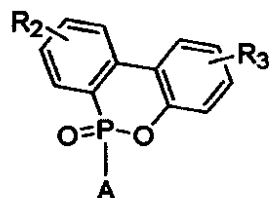
R_1 及び R_2 は、互いに連結されて環を形成し、

前記環は、C 6 - C 1 0 シクロアルキル基、C 3 - C 1 0 ヘテロアリール基、融合された C 3 - C 1 0 ヘテロアリール基、C 3 - C 1 0 ヘテロ環基または融合された C 3 - C 1 0 ヘテロ環基であり、

【化 1 2】

〔化 1 1〕

10



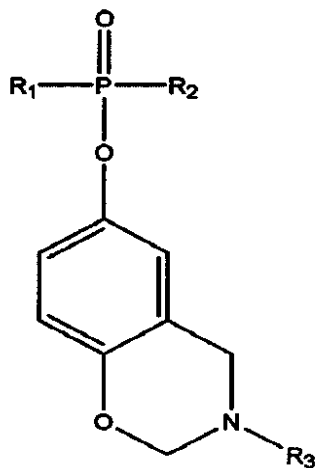
前記化学式 1 1 中、A は、置換または非置換の C 1 - C 2 0 ヘテロ環基、置換または非置換の C 4 - C 2 0 シクロアルキル基、または置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキル基であり、

R_2 及び R_3 は、互いに独立して水素、C 1 - C 2 0 アルキル基、C 1 - C 2 0 アルコキシ基、C 6 - C 2 0 アリール基、C 6 - C 2 0 アリールオキシ基、C 1 - C 2 0 ヘテロアリール基、C 1 - C 2 0 ヘテロアリールオキシ基、C 4 - C 2 0 シクロアルキル基、C 1 - C 2 0 ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、またはヒドロキシ基であり、

20

【化 1 3】

〔化 1 2〕

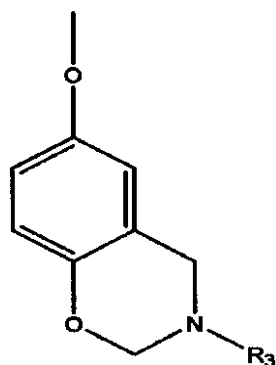


30

前記化学式 1 2 中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して C 1 - C 2 0 アルキル基、C 1 - C 2 0 アルコキシ基、C 6 - C 2 0 アリール基、C 6 - C 2 0 アリールオキシ基または下記構造式で表示されるグループであり、

40

【化 1 4】



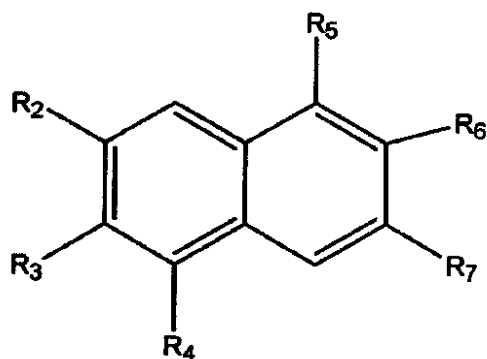
10

前記構造式中、 R_3 は、互いに独立して水素、C 1 - C 20 アルキル基、C 1 - C 20 アルコキシ基、C 6 - C 20 アリール基、C 6 - C 20 アリールオキシ基、ハロゲン化された C 6 - C 20 アリール基、ハロゲン化された C 6 - C 20 アリールオキシ基、C 1 - C 20 ヘテロアリール基、C 1 - C 20 ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン化された C 1 - C 20 ヘテロアリール基、ハロゲン化された C 1 - C 20 ヘテロアリールオキシ基、C 4 - C 20 シクロアルキル基、ハロゲン化された C 4 - C 20 シクロアルキル基、C 1 - C 20 ヘテロ環基、またはハロゲン化された C 1 - C 20 ヘテロ環基である：

20

【化 1 5】

[化 1 3]



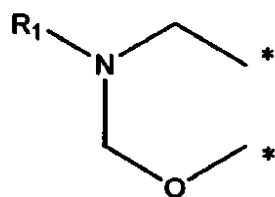
30

前記化学式 1 3 中、 R_2 と R_3 、または R_3 と R_4 とは、互いに連結されて下記化学式 2 A で表示されるグループであり、

R_5 と R_6 または R_6 と R_7 とは、互いに連結されて下記化学式 2 A で表示されるグループであり、

【化 1 6】

[化 2 A]



40

前記化学式 2 A 中、 R_1 は、置換または非置換の C 1 - C 20 アルキル基、置換または非置換の C 1 - C 20 アルコキシ基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルケニル基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルキニル基、置換または非置換の C 6 - C 20 アリール基、置換または非置換の C 6 - C 20 アリールオキシ基、置換または非置換の C 7 - C 2

50

0 アリールアルキル基、置換または非置換の C₂ - C₂₀ ヘテロアリール基、置換または非置換の C₂ - C₂₀ ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C₂ - C₂₀ ヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C₄ - C₂₀ 炭素環基、置換または非置換の C₄ - C₂₀ 炭素環アルキル基、置換または非置換の C₂ - C₂₀ ヘテロ環基、または置換または非置換の C₂ - C₂₀ ヘテロ環アルキル基であり、

* は、化学式 1 の R₂ と R₃、R₃ と R₄、R₅ と R₆、R₆ と R₇ とそれぞれ連結される位置を表示する。

【請求項 11】

前記ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとに、架橋性化合物がさらに含まれることを特徴とする請求項 9 に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体。

10

【請求項 12】

前記架橋性化合物は、

ポリベンズイミダゾール (PBI)、ポリベンズチアゾール、ポリベンゾオキサゾール及びポリイミド系からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 11 に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体。

【請求項 13】

前記架橋性化合物の含有量が、

ベンゾオキサジン系モノマー 100 重量部を基準として 5 ないし 95 重量部であることを特徴とする請求項 11 に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体。

【請求項 14】

20

前記ハイパーブランチポリマーの含有量は、

ベンゾオキサジン系モノマー 100 重量部を基準として 0.1 ないし 10 重量部であることを特徴とする請求項 9 に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体。

【請求項 15】

請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーを含む燃料電池用電極。

【請求項 16】

請求項 9 ないし請求項 14 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池用電極。

【請求項 17】

30

請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーを含む燃料電池用電解質膜。

【請求項 18】

請求項 9 ないし請求項 14 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池用電解質膜。

【請求項 19】

カソード；アノード；及びそれらの間に介された電解質膜を備え、

前記カソード、アノード及び電解質膜から選択された一つ以上が、請求項 1 ないし請求項 8 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーを含むことを特徴とする燃料電池。

40

【請求項 20】

前記カソード及びアノードのうち選択された一つ以上が、触媒と、前記触媒 1 重量部を基準として 0.001 ないし 0.65 重量部のハイパーブランチポリマーとを含む触媒層を備えることを特徴とする請求項 19 に記載の燃料電池。

【請求項 21】

前記触媒は、白金 (Pt) 単独；白金と、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された 1 種以上の金属を含む白金合金；または白金と、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された 1 種以上の金属の混合物であることを特徴とする請求項 20 に記載の燃料電池。

50

【請求項 2 2】

前記触媒は、カーボン系担体に担持された触媒金属を含む担持触媒であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の燃料電池。

【請求項 2 3】

前記触媒層にポリ(フッ化ビニリデン)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、フッ化エチレンプロピレン(F E P)、スチレンブタジエンラバー(S B R)、ポリウレタンからなる群から選択された一つ以上の結合剤がさらに含まれることを特徴とする請求項 2 0 に記載の燃料電池。

【請求項 2 4】

前記結合剤がポリウレタンであることを特徴とする請求項 2 3 に記載の燃料電池。

10

【請求項 2 5】

前記カソード、アノード及び電解質膜から選択された一つ以上は、燐酸及び C 1 - C 2 0 有機ホスホン酸から選択された一つ以上のプロトン伝導体をさらに含むことを特徴とする請求項 1 9 に記載の燃料電池。

【請求項 2 6】

カソード；アノード；及びそれらの間に介された電解質膜を備え、

前記カソード、アノード及び電解質膜から選択された一つ以上は、請求項 9 ないし請求項 1 4 のうちいずれか 1 項に記載のハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池。

【請求項 2 7】

前記カソード及びアノードのうち選択された一つ以上は、触媒と、前記触媒 1 重量部を基準として 0 . 0 0 1 ないし 0 . 6 5 重量部のハイパーブランチポリマーとを含む触媒層を備えることを特徴とする請求項 2 6 に記載の燃料電池。

20

【請求項 2 8】

前記触媒は、白金(P t)単独；白金と、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された一種以上の金属を含む白金合金；または白金と、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された一種以上の金属の混合物であることを特徴とする請求項 2 7 に記載の燃料電池。

【請求項 2 9】

前記触媒は、カーボン系担体に触媒金属が担持された担持触媒であることを特徴とする請求項 2 7 に記載の燃料電池。

30

【請求項 3 0】

前記触媒層にポリ(フッ化ビニリデン)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、フッ化エチレンプロピレン(F E P)、スチレンブタジエンラバー(S B R)及びポリウレタンからなる群から選択された一つ以上の結合剤がさらに含まれることを特徴とする請求項 2 7 に記載の燃料電池。

【請求項 3 1】

前記結合剤はポリウレタンであることを特徴とする請求項 3 0 に記載の燃料電池。

【請求項 3 2】

前記カソード、アノード及び電解質膜から選択された一つ以上は、燐酸及び C 1 - C 2 0 有機ホスホン酸から選択された一つ以上のプロトン伝導体をさらに含むことを特徴とする請求項 2 6 に記載の燃料電池。

40

【請求項 3 3】

請求項 1 ないし 8 のうちいずれか 1 項のハイパーブランチポリマー；及びベンゾオキサジン系モノマーを含むハイパーブランチポリマーの混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

ハイパーブランチポリマー、これを含む燃料電池用電極と電解質膜及びそれを採用した

50

燃料電池が提示される。

【背景技術】

【0002】

電解質として高分子電解質膜を使用した燃料電池は、動作温度が比較的低温であると同時に小型化できるため、電気自動車や家庭用分散発電システムの電源として期待されている。高分子電解質膜燃料電池に使われる高分子電解質膜としては、ナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロカルボンスルホン酸系ポリマー膜が使われている。このタイプの高分子電解質膜がプロトン伝導を発現するためには、水分が必要なため、加湿が必要である。また、電池システム効率を高めるために100以上の温度での高温運転が求められるが、この温度では電解質膜内の水分が蒸発して枯渇し、固体電解質としての機能が失われるという問題がある。

10

【0003】

これらの従来の技術に起因する問題を解決するために、無加湿でありつつも100以上の高温で作動できる無加湿電解質膜が開発されている。前記無加湿電解質膜の構成材料として、リン酸がドーピングされたポリベンズイミダゾールなどの材料が開示されている。

【0004】

また、パーフルオロカルボンスルホン酸系ポリマー膜を利用した低温作動電池では、電極、特にカソードでの発電によって生成された水（生成水）による電極内でのガス拡散不良を防止するために、撥水材であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合して疎水性を付与した電極が利用されている。

20

【0005】

また、高温（150～200）で作動させるリン酸型燃料電池では、電解質として液体であるリン酸を使用するが、この液状のリン酸が電極内に多量に存在してガス拡散を阻害する。したがって、電極触媒に撥水材であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合し、電極内の細孔がリン酸によって閉塞されることを防止できる電極触媒層が使われている。

【0006】

また、高温無加湿電解質であるリン酸を保持するポリベンズイミダゾール（PBI）を電解質膜に使用した燃料電池では、電極と電解質膜との界面接触を良好にするために、液状のリン酸を電極に含浸させることが試みられ、金属触媒のローディング含有量を高める試みが行われたが、十分の特性を引出すとはいえない状況であるので、改善の余地が多い。

30

【0007】

またリン酸がドーピングされた固体高分子電解質を利用する場合には、カソードに空気を供給する場合、最適化された電極組成を使用するとしても、1週間の活性化時間が求められる。これは、カソードの空気を酸素で替えることによって、性能向上はもとより活性化時間を短縮することはできるが、商用化を考慮すれば、望ましくない。そして、前記PBIを利用したホモポリマー電解質膜は、高温での機械的特性及び化学的安定性、リン酸保液能が十分ではなく改善の余地が多い。かかる先行技術文献には特許文献1がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0008】

【特許文献1】米国特許第5,525,436号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、耐熱性に優れたハイパーブランチポリマー、これを含む燃料電池用電極と電解質膜及びそれを利用してセル電圧性能が改善された燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

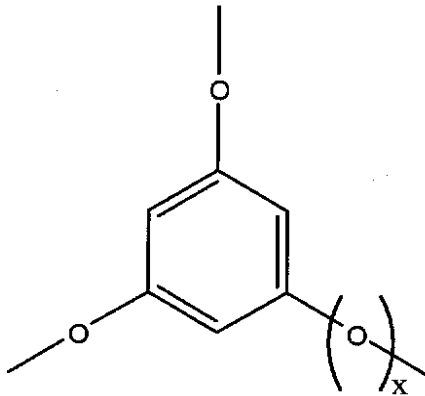
50

分枝化度が0.05以上1以下のハイパーブランチポリマーであって、前記ハイパーブランチポリマーが下記化学式1の樹状ユニット、下記化学式2の線形ユニット及び下記化学式3のターミナルユニットを含むハイパーブランチポリマーが提供される。

【0011】

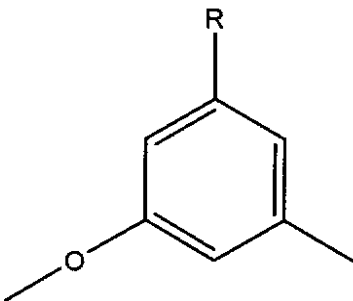
【化1】

[化1]



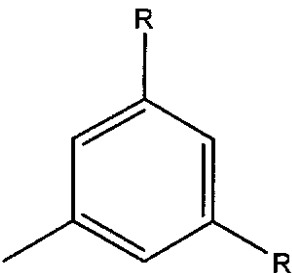
10

[化2]



20

[化3]



30

【0012】

前記式中、 x は0または1であり、 R はフッ素、 $C1 - C20$ フッ素化されたアルキル基、 $C6 - C20$ フッ素化されたアリール基、 $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロアリール基、 $C6 - C20$ フッ素化されたシクロアルキル基、または $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロ環基である。

40

【0013】

前述したハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとの架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーの架橋体を提供する。

【0014】

また前述したハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物の架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーの架橋体を提供する。

【0015】

50

前述したハイパーブランチポリマー、または前述したハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池用電極が提供される。

【0016】

前述したハイパーブランチポリマー、または前述したハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池用電解質膜が提供される。カソード；アノード；及びそれらの間に介された電解質膜を備え、前記カソード、アノード及び電解質膜から選択された一つ以上は、前述したハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池が提供される。

【0017】

前述したハイパーブランチポリマー；及びベンゾオキサジン系モノマーを含むハイパーブランチポリマーの混合物が提供される。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、耐熱性及び耐腐酸性に優れたハイパーブランチポリマー、これを利用したハイパーブランチポリマーの架橋体が提供される。前記ハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体を含む燃料電池用電極及び電解質膜を採用すればセル性能が改善された燃料電池を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1A】合成例1による化学式6のHPEの¹³C-NMRスペクトルである。

20

【図1B】合成例2による化学式7のHPEFの¹³C-NMRスペクトルである。

【図1C】合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図1D】前記合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの¹H-NMRスペクトルである。

【図2】合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの熱的特性を示すグラフである。

【図3】実施例1及び比較例1による燃料電池において、電流密度によるセル電圧変化を示すグラフである。

【図4】実施例1及び2と比較例1による燃料電池において、電流密度によるセル電圧変化を示すグラフである。

30

【図5】実施例1及び2と比較例1による燃料電池において、カソード白金ローディング量によるセル電圧変化を示すグラフである。

【図6】実施例3及び比較例1による燃料電池において、電流密度によるセル電圧特性を示すグラフである。

【図7】実施例3及び比較例1による燃料電池において、経時的なセル電圧特性を示すグラフである。

【図8A】実施例3による燃料電池において、酸素溶解度評価結果を示すグラフである。

【図8B】実施例3による燃料電池において、酸素溶解度評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

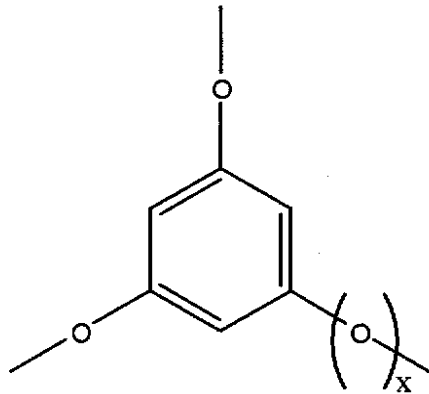
【0020】

分枝化度が0.05以上1以下のハイパーブランチポリマーであって、前記ハイパーブランチポリマーが下記化学式1の樹状ユニット、下記化学式2の線形ユニット及び下記化学式3のターミナルユニットを含むハイパーブランチポリマーが提供される。

【0021】

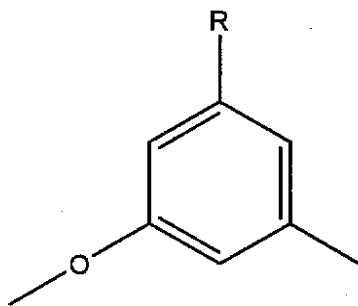
【化2】

[化1]



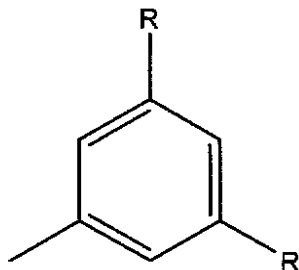
10

[化2]



20

[化3]



30

【0022】

前記式中、 x は0または1であり、 R はフッ素、 $C1 - C20$ フッ素化されたアルキル基、 $C6 - C20$ フッ素化されたアリール基、 $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロアリール基、 $C6 - C20$ フッ素化されたシクロアルキル基、または $C2 - C20$ フッ素化されたヘテロ環基である。

【0023】

前記分枝化度は、樹状ユニット、線形ユニット及びターミナルユニットの総数に対する樹状ユニットとターミナルユニットとの総数の比を表す。例えば、もし、分枝化度が0ならば、線形高分子であり、分枝化度が1ならば、線形ユニットとターミナルユニットとは存在しない。

40

【0024】

前記分枝化度は、核磁気共鳴スペクトルで樹状ユニット、線形ユニット、ターミナルユニットにそれぞれ関連したピークの積分値比から計算できる。

【0025】

前記ハイパーブランチポリマーは、 AB_2 形態の単量体から合成され、前述したように、3種の形態の反復単位、すなわち、樹状ユニット、線形ユニット及びターミナルユニッ

50

トを持つ。

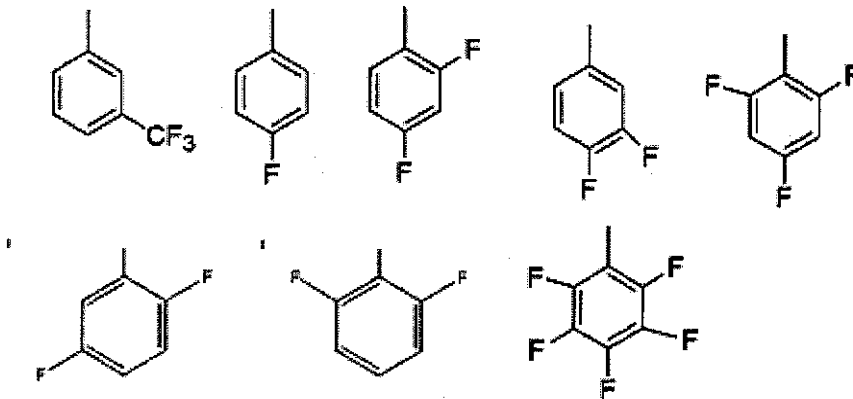
【 0 0 2 6 】

前記ハイパーブランチポリマーは、数平均分子量が 8 , 0 0 0 ないし 1 5 , 0 0 0 である。

【 0 0 2 7 】

前記 R は、フッ素、トリフルオロメチル基、3 , 5 - ジフルオロフェニル基または下記構造式で表示されるグループのうち一つであり、

【 化 3 】



10

20

前記分枝化度は 0 . 0 5 ないし 0 . 9 である。

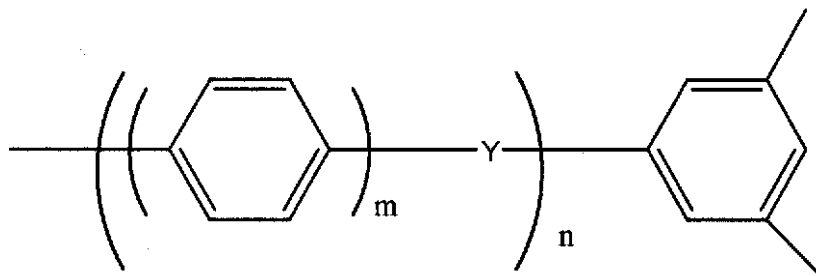
【 0 0 2 8 】

前記樹状ユニット、線形ユニット及びターミナルユニットと結合されるコアユニットは、下記化学式 4 で表示される。

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】

[化4]



30

【 0 0 3 0 】

前記式中、Y は - S O ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、 - N = N - または - O - であり、m は 0 ないし 3 の数であり、n は 0 ないし 1 の数である。

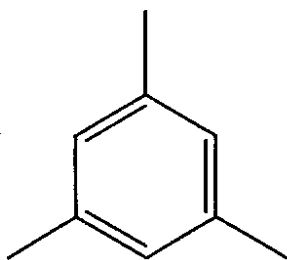
【 0 0 3 1 】

前記化学式 4 のコアユニットは、下記化学式で表示されるユニットでありうる。

【 0 0 3 2 】

40

【化 5】



10

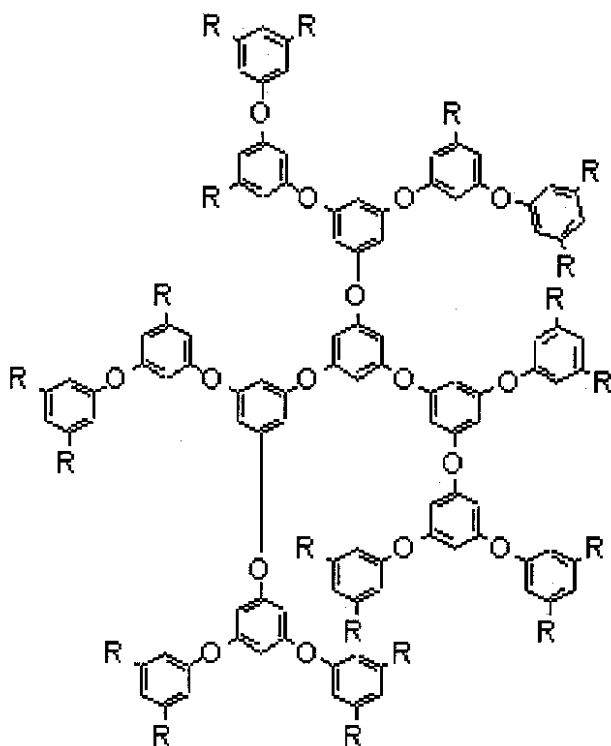
【 0 0 3 3 】

前記ハイパーブランチポリマーは、下記化学式 5 で表示される化合物でありうる。

【 0 0 3 4 】

【化 6】

[化5]



20

30

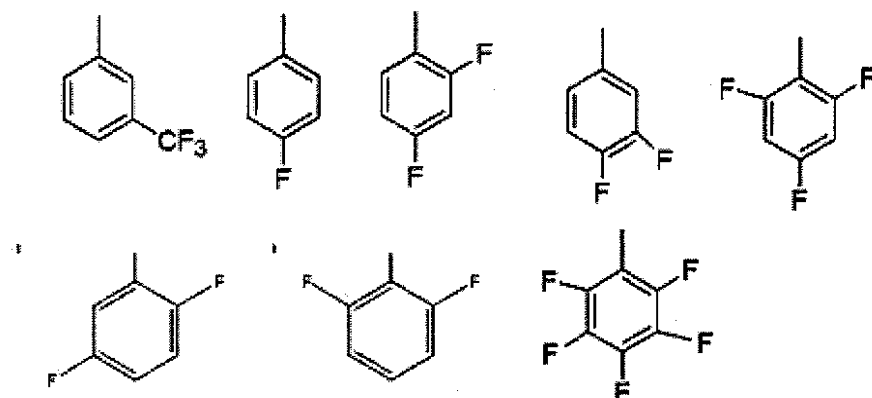
【 0 0 3 5 】

前記式中、Rは、フッ素、トリフルオロメチル基、3,5-ジフルオロフェニル基または下記構造式で表示されるグループのうち選択された一つである。

【 0 0 3 6 】

40

【化 7】



10

【 0 0 3 7 】

前記化学式 5 の化合物としては、下記化学式 6 または化学式 7 で表示される化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

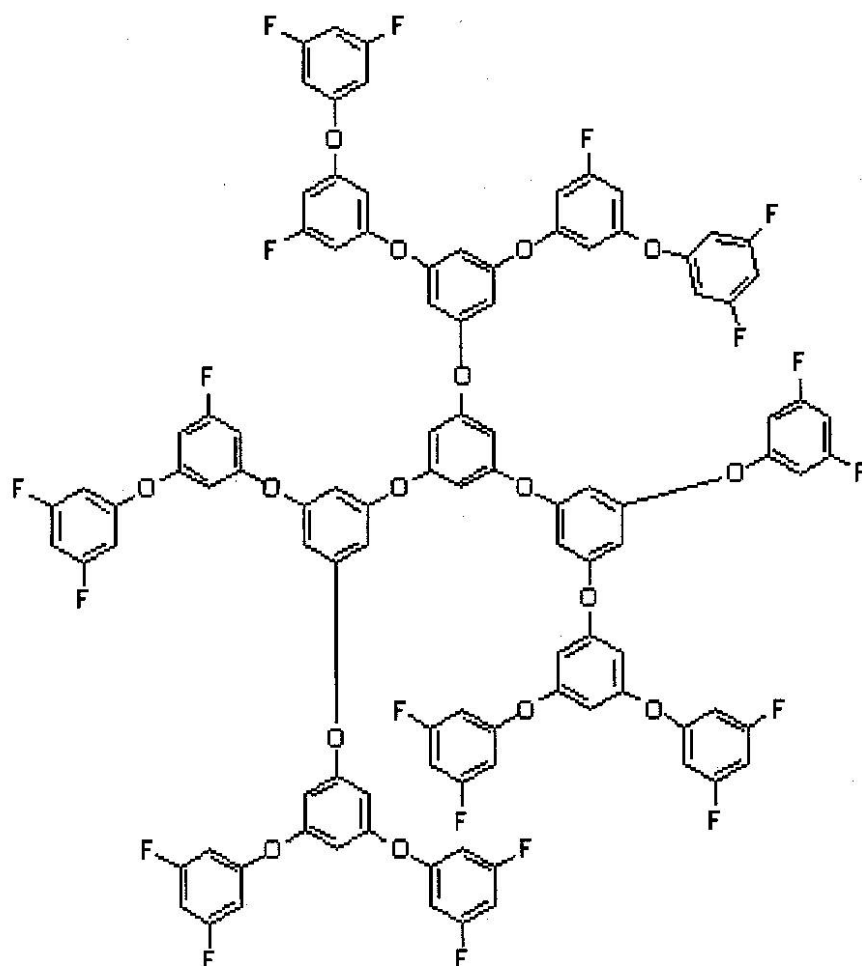
下記化学式 7 の化合物は、下記化学式から分かるように、化学式 6 の化合物に比べてフッ素またはフッ素官能基導入量が増加する。

【 0 0 3 9 】

20

【化 8】

[化6]



30

40

【 0 0 4 0 】

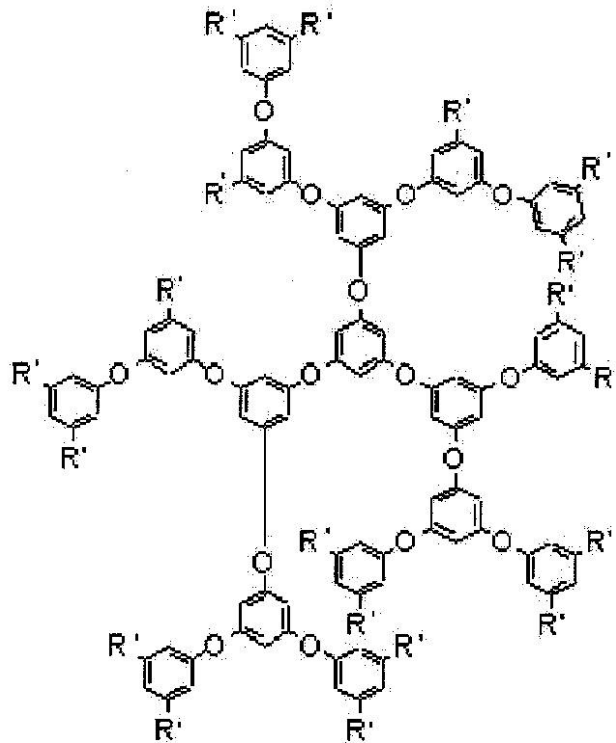
50

前記化学式 6 の化合物は、分枝化度が 0.05 ないし 0.9 であり、例えば 0.63 ないし 0.9 であり、数平均分子量は 8,000 ないし 12,000 である。

【0041】

【化 9】

[化 7]



10

20

【0042】

前記式中、 R' はペンタフルオロフェニル基であり、分枝化度は 0.05 ないし 0.9 であり、特に 0.63 ないし 0.9 であり、数平均分子量は 12,000 ないし 15,000 範囲である。

30

【0043】

以下、前記ハイパーブランチポリマーの製造方法を説明する。一具現例として、前述した化学式 6 及び 7 で表示される化合物の製造方法を挙げて説明する。

【0044】

まず、化学式 6 の化合物は、 AB_2 形態のフッ素化されたポリエーテルであって、3,5-ジフルオロフェノールに溶媒を付加し、これを塩基と反応するエーテル化反応過程を経て合成できる。

【0045】

前記溶媒としては、トルエン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン (NMP) などを使用でき、その含有量は、3,5-ジフルオロフェノール 100 重量部を基準として 500 ないし 3000 重量部である。溶媒の含有量が前記範囲である時、エーテル化反応の反応性が優秀である。

40

【0046】

前記塩基としては、炭酸カルシウム (K_2CO_3)、水酸化カルシウム (KOH) などを利用し、塩基の含有量は、3,5-ジフルオロフェノール 1 モルを基準として 1.5 ないし 2 モルを使用する。

【0047】

前記反応温度は、175 ないし 205 範囲である。反応温度が前記範囲である時、化学式 6 の化合物の収率が優秀である。

【0048】

50

前記過程によって製造された化学式 6 のハイパーブランチポリマーは、分枝化度が 0 . 6 3 ないし 0 . 9 であり、数平均分子量が 8 , 0 0 0 ないし 1 2 , 0 0 0 である。

【 0 0 4 9 】

化学式 7 の化合物は、出発物質として前記過程によって得た化学式 6 の化合物を利用し、パラジウム触媒とペンタフルオロフェニルボロン酸を使用する鈴木カップリング反応によって、単一容器内反応を経て得ることができる。

【 0 0 5 0 】

化学式 6 の化合物に溶媒を付加し、これに $Pd(PPh_3)_4$ (Ph は、フェニルを表す)、塩基、ペンタフルオロフェニルボロン酸を付加し、反応を 6 5 ないし 8 0 で実施する。

10

【 0 0 5 1 】

前記塩基としては、炭酸カルシウム (K_2CO_3)、水酸化カルシウム (KOH) などを利用し、塩基の含有量は、化学式 6 の化合物 1 モルを基準として 0 . 6 5 ないし 0 . 8 モルを使用する。

【 0 0 5 2 】

前記過程によって製造された化学式 7 のハイパーブランチポリマーは、分枝化度が 0 . 6 3 ないし 0 . 9 であり、数平均分子量が 1 2 , 0 0 0 ないし 1 5 , 0 0 0 である。

【 0 0 5 3 】

前記化学式 6 及び 7 のハイパーブランチポリマーの分枝化度及び数平均分子量は、反応溶媒の種類、反応時間及び反応温度によって可変的である。

20

【 0 0 5 4 】

前記ハイパーブランチポリマーは、単一巨大分子であって、合成が容易であり、かつ量産ができる。そして、フッ素またはフッ素官能基を含有して、酸素親和力の増大で酸素透過度が改善されつつ耐熱性、耐久性、燐酸保有力が向上する。

【 0 0 5 5 】

また、前記ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとの架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーの架橋体が提供される。

【 0 0 5 6 】

また、前記ハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物の架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーの架橋体が提供される。

30

【 0 0 5 7 】

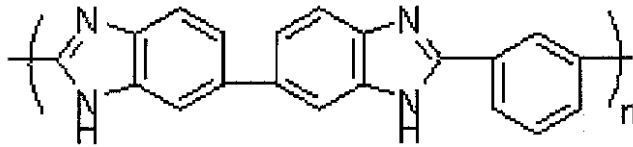
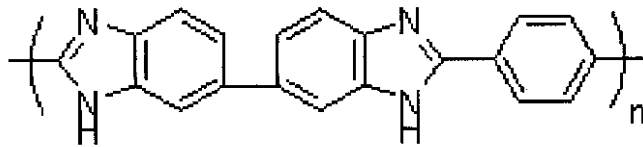
前記架橋性化合物としては、ポリベンズイミダゾール (PBI)、ポリベンズチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド系から選択された一つ以上を挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

前記ポリベンズイミダゾールの例として、下記化学式を持つ化合物を使用できる。

【 0 0 5 9 】

【化 10】

**m-PBI****p-PBI**

10

【0060】

前記式中、 n は、10以上の整数、例えば、100以上の整数であり、前記高分子の数平均分子量は100万以下である。

【0061】

そして、前記架橋性化合物の含有量は、ベンゾオキサジン系モノマー100重量部を基準として5ないし95重量部である。

20

【0062】

前記ハイパーブランチポリマーの含有量は、ベンゾオキサジン系モノマー100重量部を基準として0.1ないし10重量部である。

【0063】

前記架橋性化合物の含有量及びハイパーブランチポリマーの含有量が前記範囲である時、最終的に得たハイパーブランチポリマーの架橋体の燐酸の含浸能が優秀である。

【0064】

前記ハイパーブランチポリマーの架橋体は、ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系との混合物、またはハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物の混合物を50ないし250の範囲、例えば、80～220で熱処理する過程を経て製造できる。

30

【0065】

出発物質として、ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとの混合物を使用する場合、前述した熱処理過程を経れば、ベンゾオキサジン系モノマーの重合反応が起きてベンゾオキサジン系モノマーの重合体が形成され、前記ベンゾオキサジン系モノマーの重合体及び/またはベンゾオキサジン系モノマーとハイパーブランチポリマーとの架橋反応生成物が形成される。

【0066】

出発物質として、ハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物の混合物を使用する場合、前述した熱処理過程を経れば、ベンゾオキサジン系モノマーの重合反応が起きてベンゾオキサジン系モノマーの重合体が形成され、前記ベンゾオキサジン系モノマーの重合体及び/またはベンゾオキサジン系モノマーが、架橋性化合物及びハイパーブランチポリマーと架橋反応を進めて、これらの架橋反応生成物が形成される。この過程に、ベンゾオキサジン系モノマー、ハイパーブランチポリマー及び架橋性化合物のグラフト重合反応生成物が形成される。

40

【0067】

前記熱処理過程は必要に応じて経なくてもよい。例えば、前記ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系との混合物、またはハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジ

50

ン系モノマー及び架橋性化合物の混合物を利用して電極及び/または電解質膜を製造する場合、電池動作中に前記ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系との混合物、またはハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物の混合物の架橋反応が進むこともある。

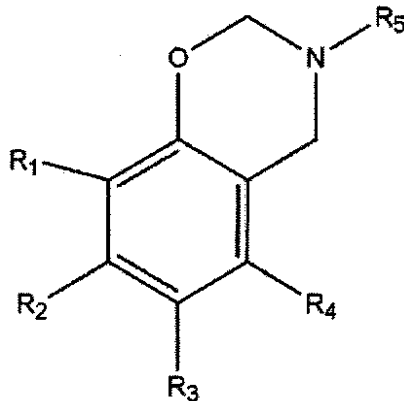
【 0 0 6 8 】

前記ベンゾオキサジン系モノマーは特別に制限されず、例えば、下記化学式 8 ないし 13 で表示される化合物のうち、選択された一つ以上を使用できる。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 1 】

[化8]



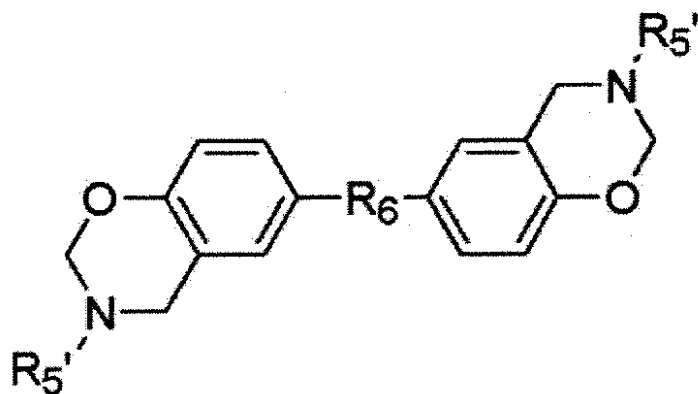
【 0 0 7 0 】

前記化学式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、互いに独立して水素、置換または非置換のC1 - C20アルキル基、置換または非置換のC1 - C20アルコキシ基、置換または非置換のC2 - C20アルケニル基、置換または非置換のC2 - C20アルキニル基、置換または非置換のC6 - C20アリール基、置換または非置換のC6 - C20アリールオキシ基、置換または非置換のC2 - C20ヘテロアリール基、置換または非置換のC2 - C20ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC4 - C20シクロアルキル基、置換または非置換のC4 - C20シクロアルキルオキシ基、置換または非置換のC2 - C20ヘテロ環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはシアノ基であり、 R_5 は、ハロゲン化されたC1 - C20アルキル基、ハロゲン化されたC1 - C20アルコキシ基、ハロゲン化されたC2 - C20アルケニル基、ハロゲン化されたC2 - C20アルキニル基、ハロゲン化されたC6 - C20アリール基、ハロゲン化されたC6 - C20アリールオキシ基、ハロゲン化されたC7 - C20アリールアルキル基、ハロゲン化されたC2 - C20ヘテロアリール基、ハロゲン化されたC2 - C20ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン化されたC2 - C20ヘテロアリールアルキル基、ハロゲン化されたC4 - C20炭素環基、ハロゲン化されたC4 - C20炭素環アルキル基、ハロゲン化されたC2 - C20ヘテロ環基、またはハロゲン化されたC2 - C20ヘテロ環アルキル基である。

【 0 0 7 1 】

【化 1 2】

[化9]



10

【 0 0 7 2】

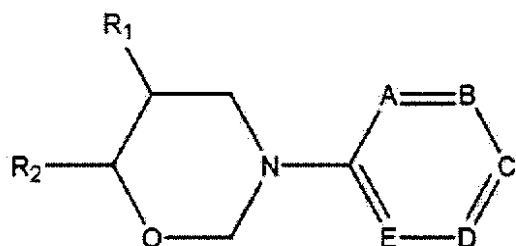
前記式中、 R_5' は、置換または非置換の C 1 - C 20 アルキル基、置換または非置換の C 1 - C 20 アルコキシ基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルケニル基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルキニル基、置換または非置換の C 6 - C 20 アリール基、置換または非置換の C 6 - C 20 アリールオキシ基、置換または非置換の C 7 - C 20 アリールアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロアリール基、置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C 4 - C 20 炭素環基、置換または非置換の C 4 - C 20 炭素環アルキル基、置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロ環基、または置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロ環アルキル基であり、 R_6 は、置換または非置換の C 1 - C 20 アルキレン基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルケニレン基、置換または非置換の C 2 - C 20 アルキニレン基、置換または非置換の C 6 - C 20 アリーレン基、置換または非置換の C 2 - C 20 ヘテロアリーレン基、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ からなる群から選択される。

20

【 0 0 7 3】

【化 1 3】

[化10]



40

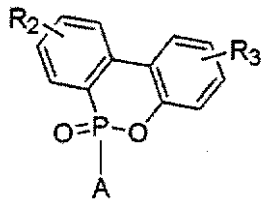
【 0 0 7 4】

前記式中、A、B、C、D、E はいずれも炭素であるか、または A、B、C、D、E のうち選択された一つまたは二つは窒素 (N) であり、その残りは炭素 (C) であり、 R_1 及び R_2 は、互いに連結されて環を形成し、前記環は、C 6 - C 10 シクロアルキル基、C 3 - C 10 ヘテロアリール基、融合された C 3 - C 10 ヘテロアリール基、C 3 - C 10 ヘテロ環基または融合された C 3 - C 10 ヘテロ環基である。

【 0 0 7 5】

【化 1 4】

[化 1 1]



10

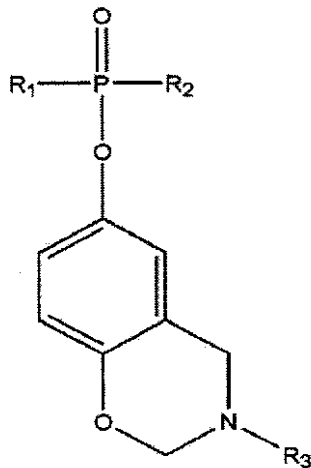
【 0 0 7 6 】

前記式中、Aは、置換または非置換のC 1 - C 2 0 ヘテロ環基、置換または非置換のC 4 - C 2 0 シクロアルキル基、または置換または非置換のC 1 - C 2 0 アルキル基であり、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して水素、C 1 - C 2 0 アルキル基、C 1 - C 2 0 アルコキシ基、C 6 - C 2 0 アリール基、C 6 - C 2 0 アリールオキシ基、C 1 - C 2 0 ヘテロアリール基、C 1 - C 2 0 ヘテロアリールオキシ基、C 4 - C 2 0 シクロアルキル基、C 1 - C 2 0 ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、またはヒドロキシ基である。

【 0 0 7 7 】

【化 1 5】

[化 1 2]



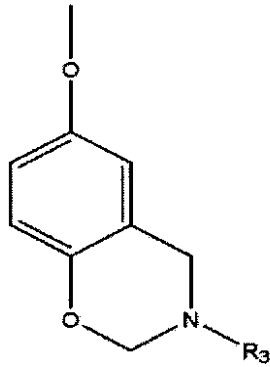
20

30

【 0 0 7 8 】

前記式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立してC 1 - C 2 0 アルキル基、C 1 - C 2 0 アルコキシ基、C 6 - C 2 0 アリール基、C 6 - C 2 0 アリールオキシ基または下記構造式で表示されるグループであり、

【化 16】



10

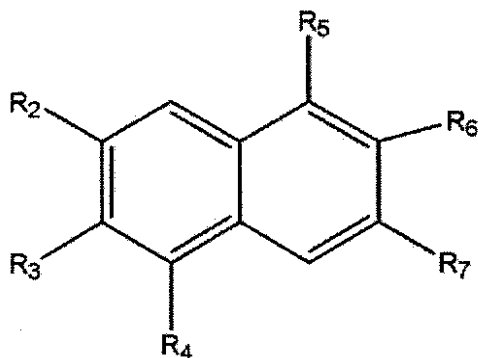
前記式中、 R_3 は水素、 $C1 - C20$ アルキル基、 $C1 - C20$ アルコキシ基、 $C6 - C20$ アリール基、 $C6 - C20$ アリールオキシ基、ハロゲン化された $C6 - C20$ アリール基、ハロゲン化された $C6 - C20$ アリールオキシ基、 $C1 - C20$ ヘテロアリール基、 $C1 - C20$ ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン化された $C1 - C20$ ヘテロアリール基、ハロゲン化された $C1 - C20$ ヘテロアリールオキシ基、 $C4 - C20$ シクロアルキル基、ハロゲン化された $C4 - C20$ シクロアルキル基、 $C1 - C20$ ヘテロ環基、またはハロゲン化された $C1 - C20$ ヘテロ環基である。

20

【0079】

【化 17】

[化 13]



30

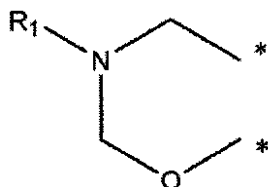
【0080】

前記式中、 R_2 と R_3 、または R_3 と R_4 とは、互いに連結されて下記化学式 2 A で表示されるグループであり、 R_5 と R_6 、または R_6 と R_7 とは、互いに連結されて下記化学式 2 A で表示されるグループであり、

【化 18】

40

[化 2 A]



R_1 は、置換または非置換の $C1 - C20$ アルキル基、置換または非置換の $C1 - C20$ アルコキシ基、置換または非置換の $C2 - C20$ アルケニル基、置換または非置換の C

50

2 - C 2 0 アルキニル基、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリール基、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールオキシ基、置換または非置換の C 7 - C 2 0 アリールアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 ヘテロアリール基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 ヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 ヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C 4 - C 2 0 炭素環基、置換または非置換の C 4 - C 2 0 炭素環アルキル基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 ヘテロ環基、または置換または非置換の C 2 - C 2 0 ヘテロ環アルキル基であり、

* は、化学式 1 の R₂ と R₃、R₃ と R₄、R₅ と R₆、R₆ と R₇ とをそれぞれ連結される位置を表示する。

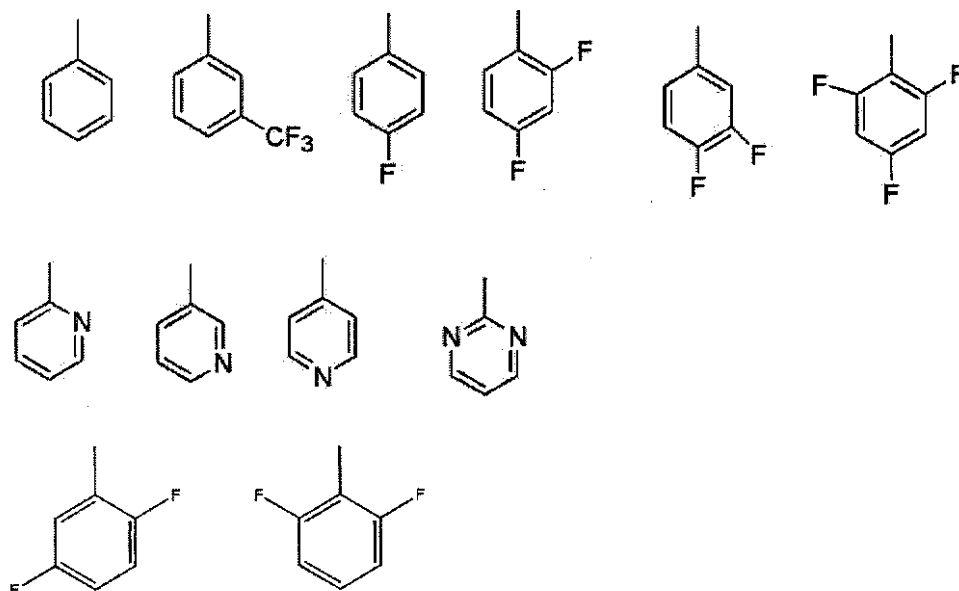
【 0 0 8 1 】

10

前記 R₁ は、下記構造式で表示されるグループのうち選択された一つである。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 9 】



20

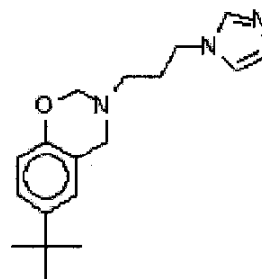
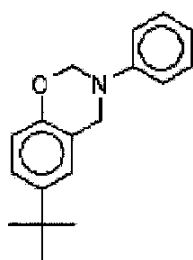
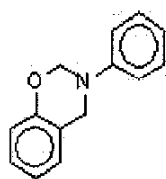
30

【 0 0 8 3 】

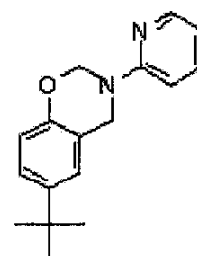
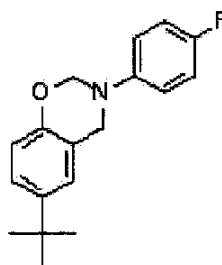
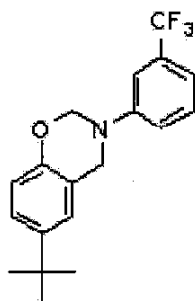
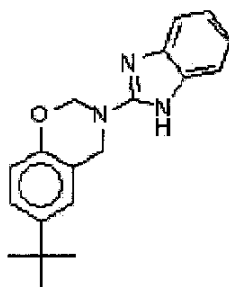
前記化学式 8 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示される化合物を挙げることができる。

【 0 0 8 4 】

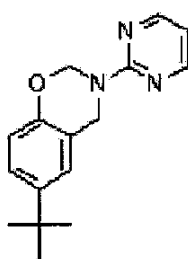
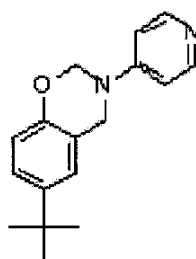
【化 20 a】



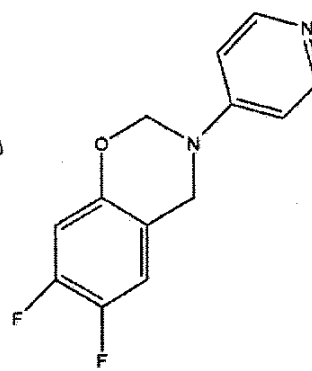
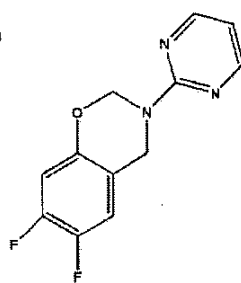
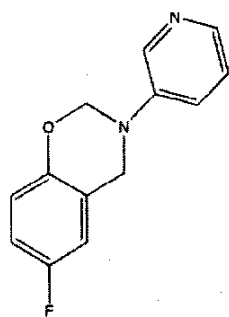
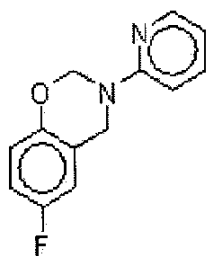
10



20

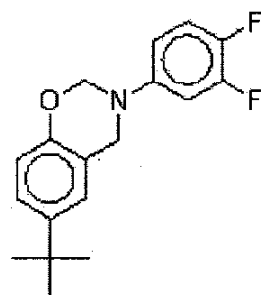
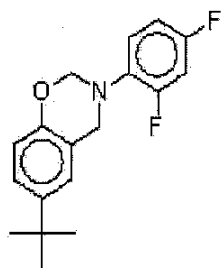
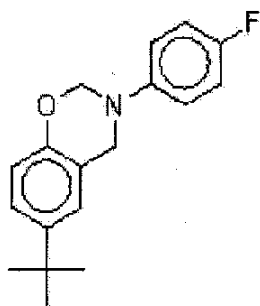


30

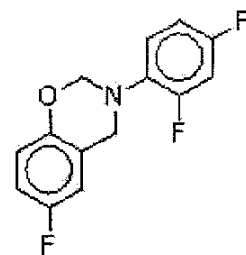
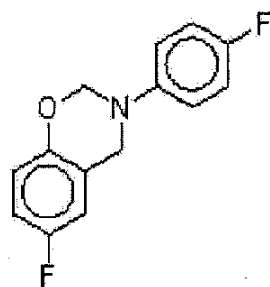
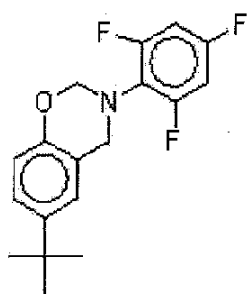


40

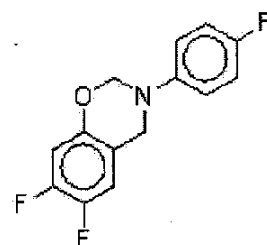
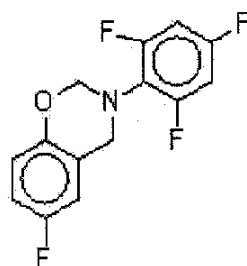
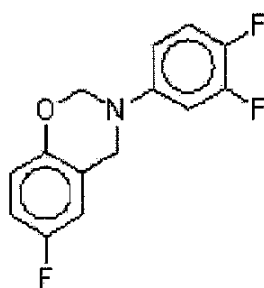
【化 2 0 b】



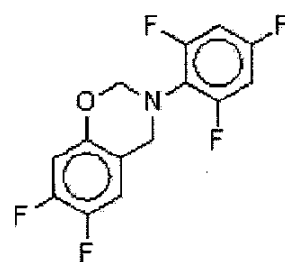
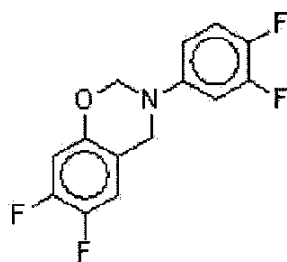
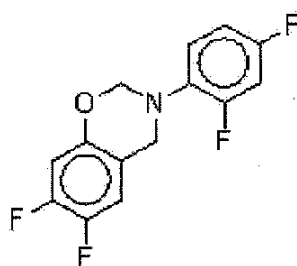
10



20



30

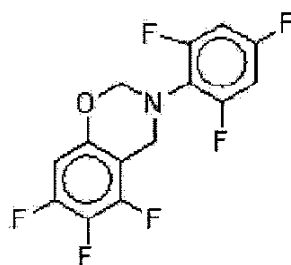
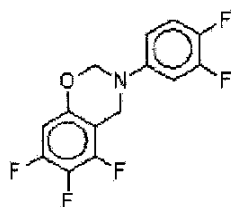
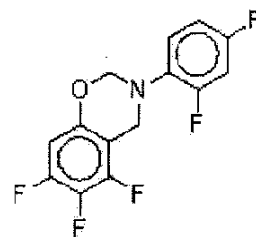
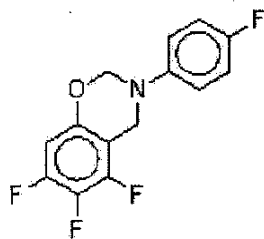
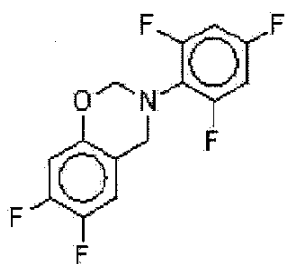


Chemical structures of 12 fluorinated benzodioxane derivatives, arranged in a 4x3 grid. Each structure consists of a benzodioxane core substituted with various fluorine (F) and trifluoromethyl (CF₃) groups.

- Row 1:**
 - Structure 1: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 4-fluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 2: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 3,5-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 3: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 4-(trifluoromethyl)phenyl group at the 6-position.
- Row 2:**
 - Structure 4: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,6-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 5: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,4,6-trifluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 6: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 4-(trifluoromethyl)phenyl group at the 6-position.
- Row 3:**
 - Structure 7: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,6-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 8: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,4,6-trifluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 9: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,6-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 10: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,4,6-trifluorophenyl group at the 6-position.
- Row 4:**
 - Structure 11: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,6-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 12: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,4,6-trifluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 13: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,6-difluorophenyl group at the 6-position.
 - Structure 14: 2,3,4-trifluorobenzodioxane with a 2,4,6-trifluorophenyl group at the 6-position.

40

【化 2 0 d】



10

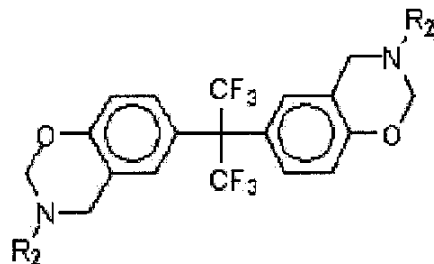
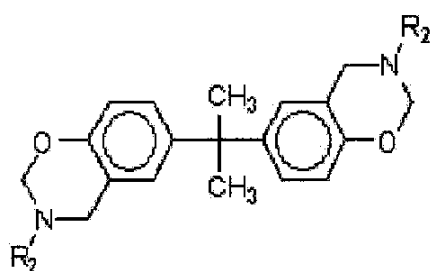
【 0 0 8 5 】

前記化学式 9 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示
される化合物を挙げることができる。

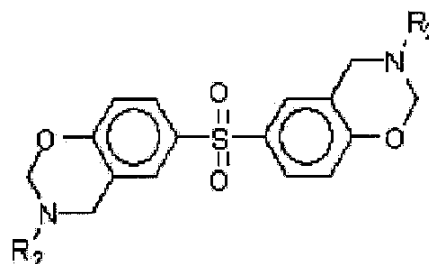
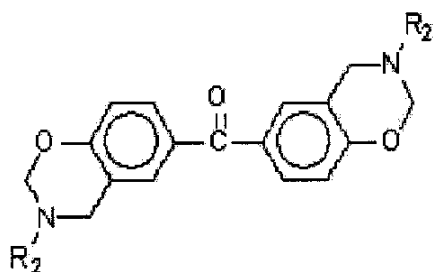
20

【 0 0 8 6 】

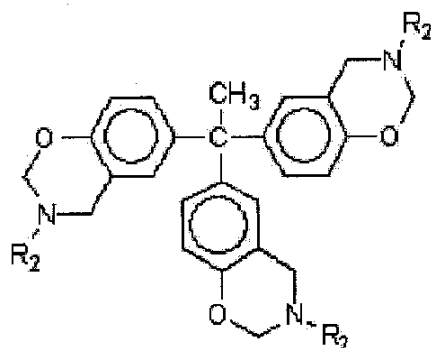
【化 2 1】



10



20



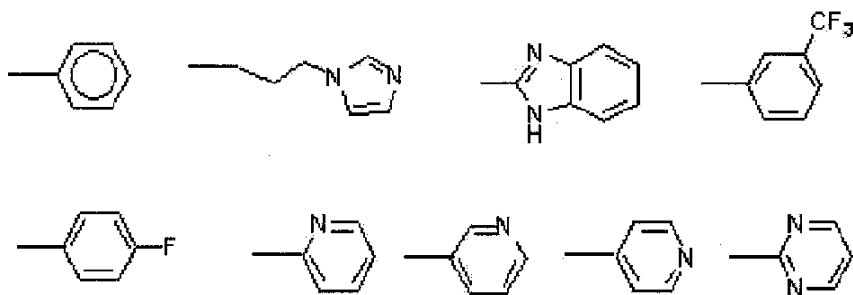
30

【 0 0 8 7 】

前記式中、 R_2 は、フェニル基、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、または下記化学式で表示されるグループである。

【 0 0 8 8 】

【化 2 2】



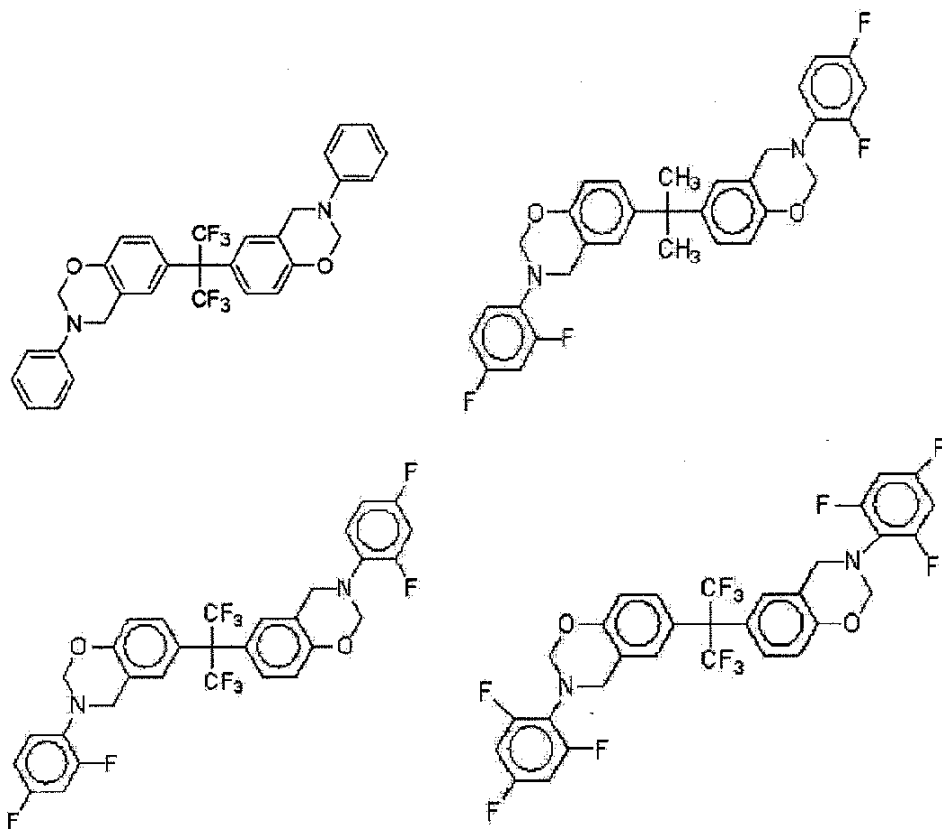
40

【 0 0 8 9 】

例えば、下記化学式で表示される化合物から選択できる。

【 0 0 9 0 】

【化 2 3】



10

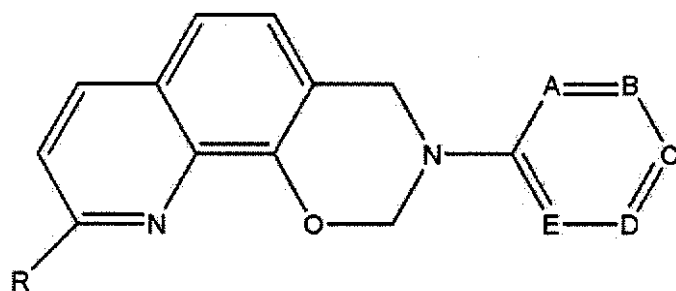
20

【0091】

前記化学式 10 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示される化合物がある。

【0092】

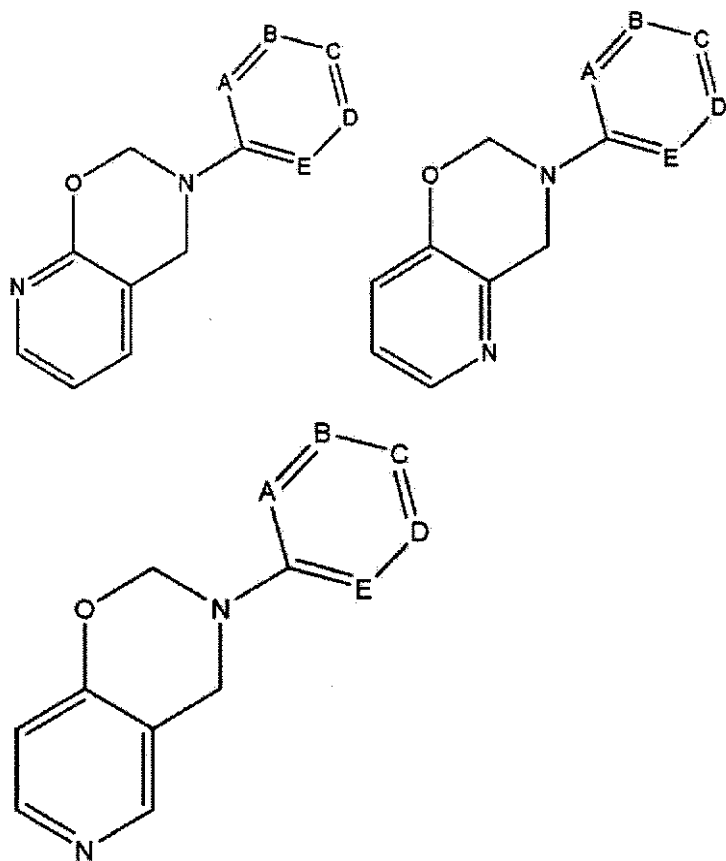
【化 2 4】



30

前記式中、R は、水素または C 1 - C 10 アルキル基であり、

【化 2 5】



10

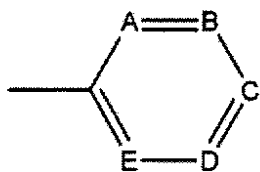
20

【0093】

前記化学式で下記化学式 A が、下記構造式で表示されるグループのうち一つである。

【化 2 6】

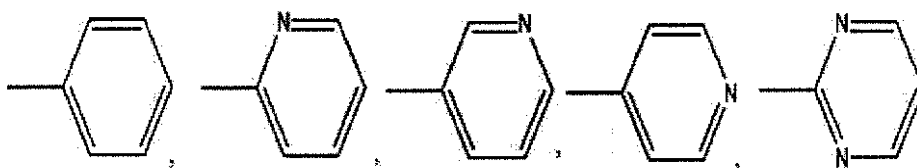
[化A]



30

【化 2 7】

[構造式]



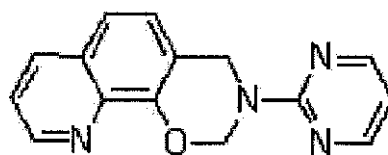
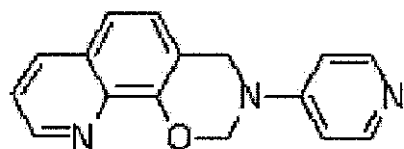
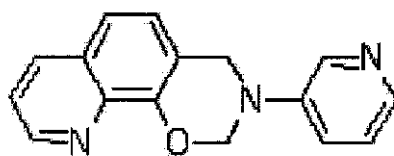
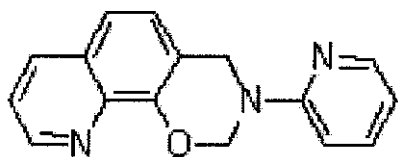
40

【0094】

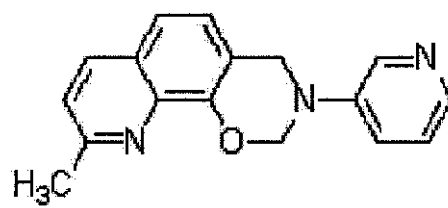
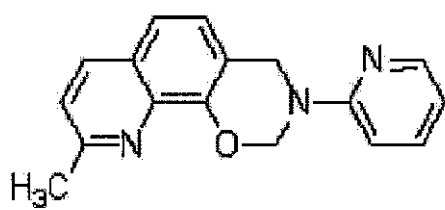
前記化学式 10 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例は、下記化学式で表示される化合物から選択される。

【0095】

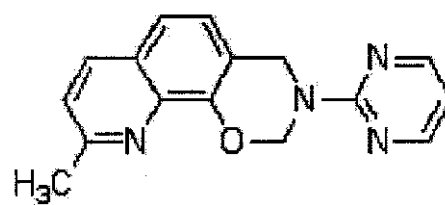
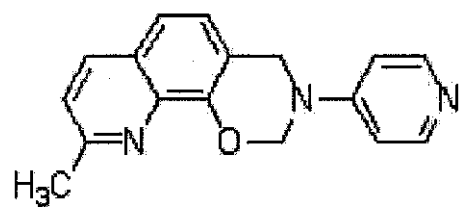
【化 2 8 a】



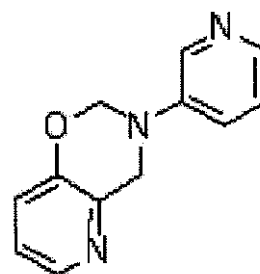
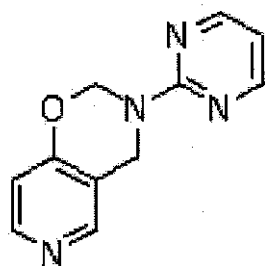
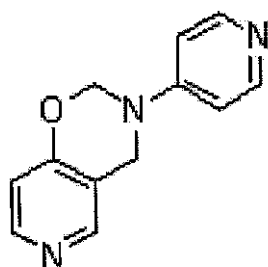
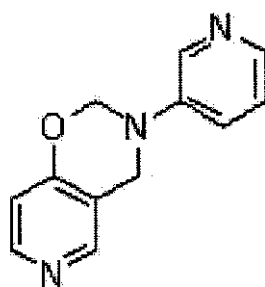
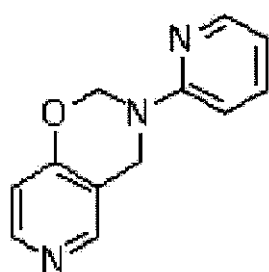
10



20

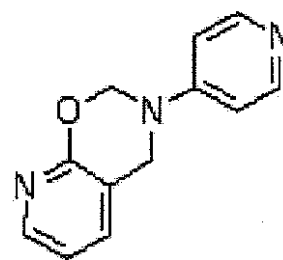
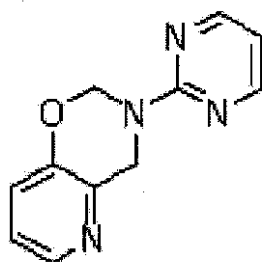
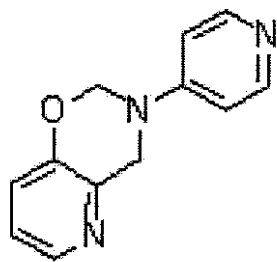


30

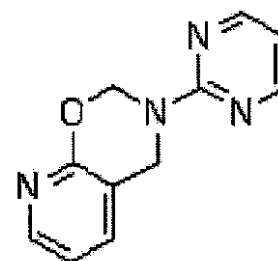
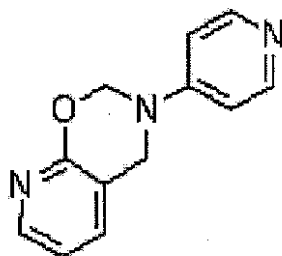
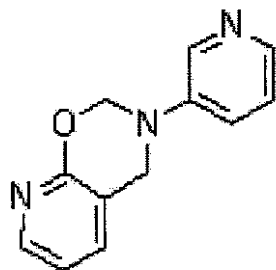


40

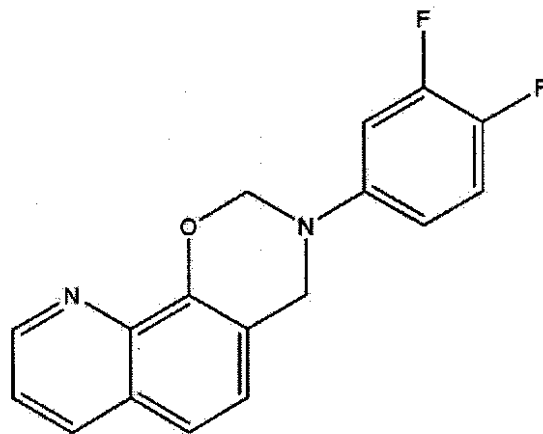
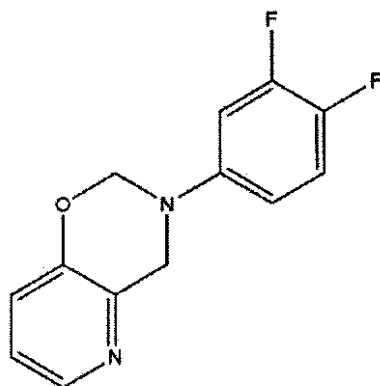
【化 2 8 b】



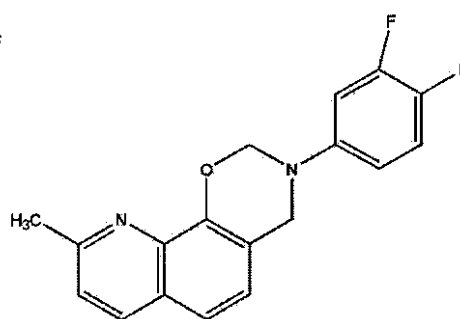
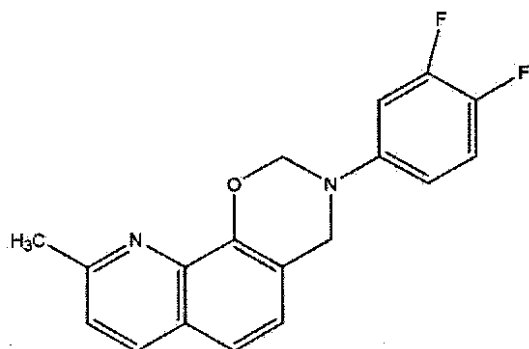
10



20



30



40

【 0 0 9 6 】

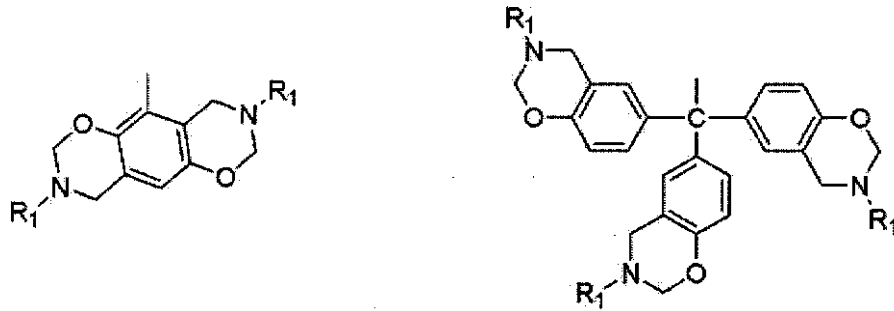
前記化学式 1 1 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示される化合物がある。

【 0 0 9 7 】

前記化学式 1 1 の A は、下記化学式で表示されるグループのうち一つでありうる。

【 0 0 9 8 】

【化 29】



10

【0099】

前記式中、 R_1 は、水素、C1 - C20アルキル基、C1 - C20アルコキシ基、C6 - C20アリール基、C6 - C20アリールオキシ基、ハロゲン化されたC6 - C20アリール基、ハロゲン化されたC6 - C20アリールオキシ基、C1 - C20ヘテロアリール基、C1 - C20ヘテロアリールオキシ基、ハロゲン化されたC1 - C20ヘテロアリール基、ハロゲン化されたC1 - C20ヘテロアリールオキシ基、C4 - C20シクロアルキル基、ハロゲン化されたC4 - C20シクロアルキル基、C1 - C20ヘテロ環基、またはハロゲン化されたC1 - C20ヘテロ環基である。

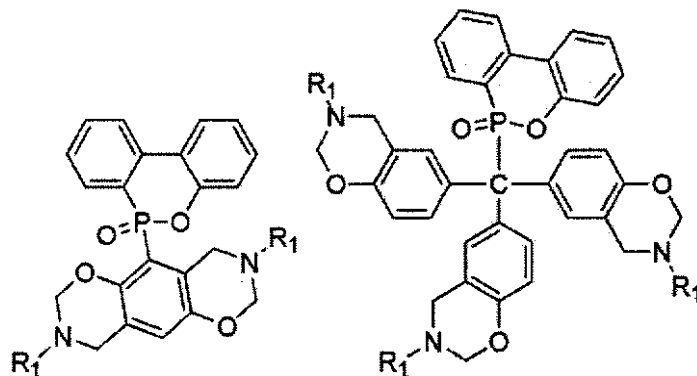
【0100】

20

前記燐含有ベンゾオキサジン系モノマーは、下記化学式で表示される化合物でありうる。

【0101】

【化 30】



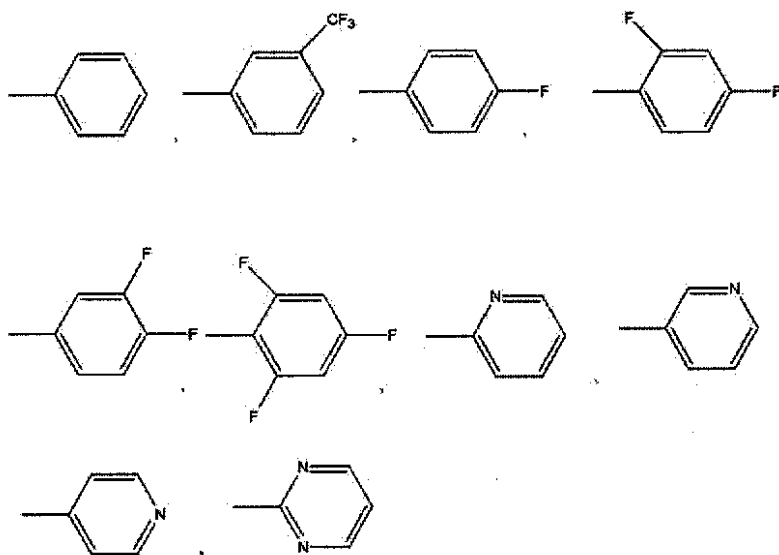
30

【0102】

前記式中、 R_1 は、下記構造式で表示されるグループのうち選択された一つである。

【0103】

【化 3 1】



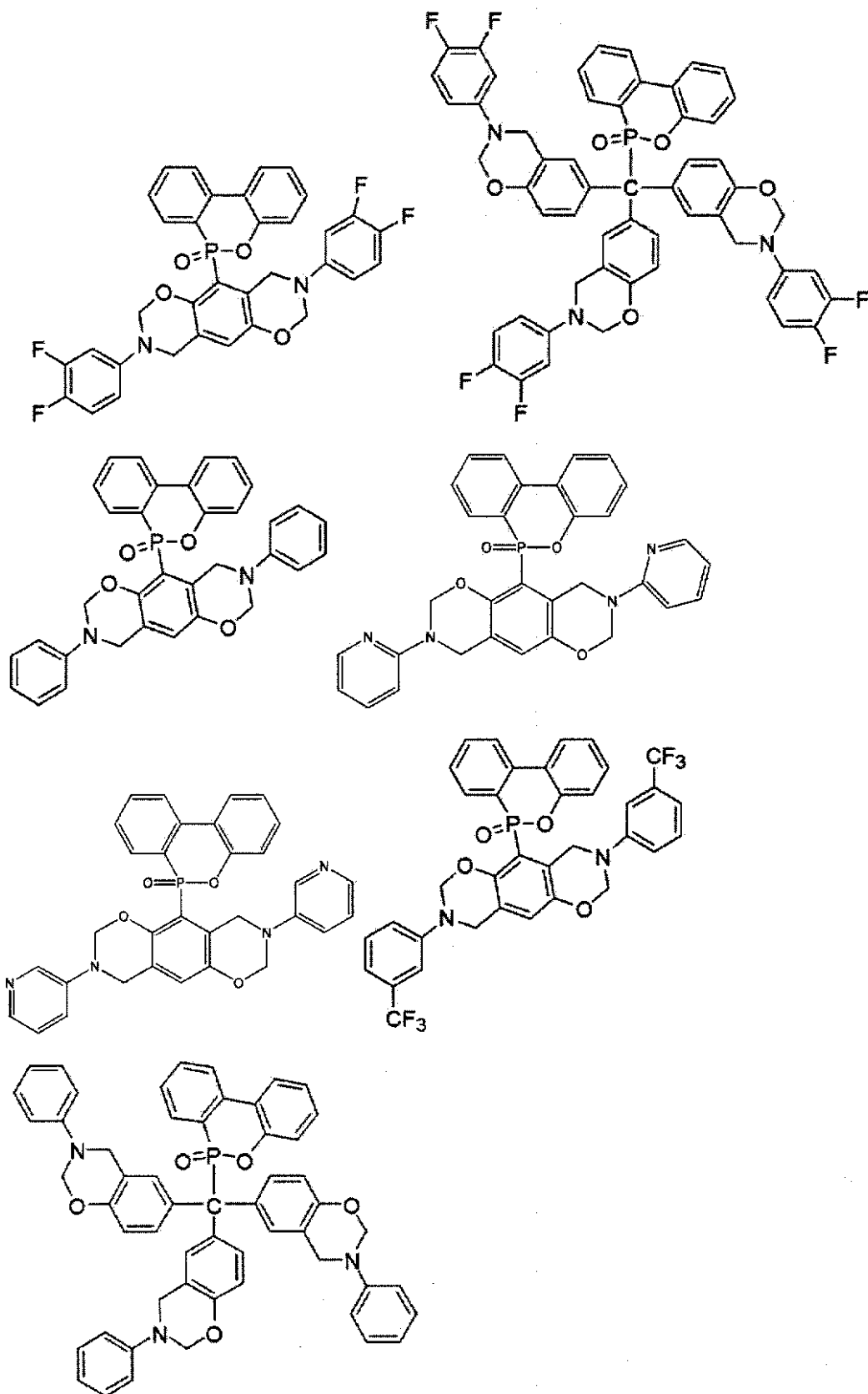
10

【 0 1 0 4 】

前記化学式 1 1 の化合物は、下記化学式で表示される化合物のうち選択された一つでありうる。 20

【 0 1 0 5 】

【化 3 2】



【0106】

前記化学式 1 2 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示される化合物がある。

【0107】

10

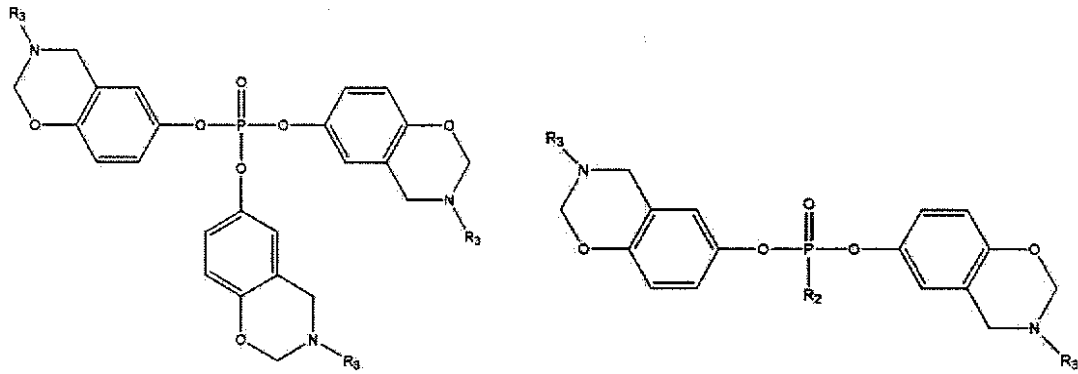
20

30

40

50

【化 3 3】

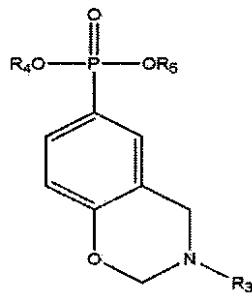


10

【 0 1 0 8 】

前記式中、 R_2 は、C 1 - C 1 0 アルキル基、C 1 - C 1 0 アルコキシ基、C 6 - C 1 0 アリール基、または C 6 - C 1 0 アリールオキシ基であり、

【化 3 4】

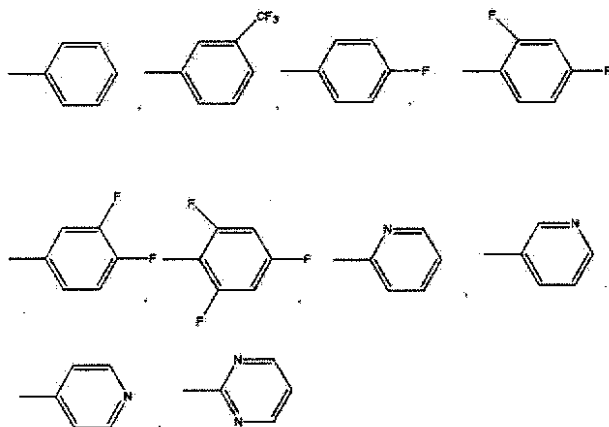


20

前記式中、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して C 6 - C 1 0 アリール基であり、前記化学式中、 R_3 は、下記構造式で表示されるグループのうち選択される。

【 0 1 0 9 】

【化 3 5】



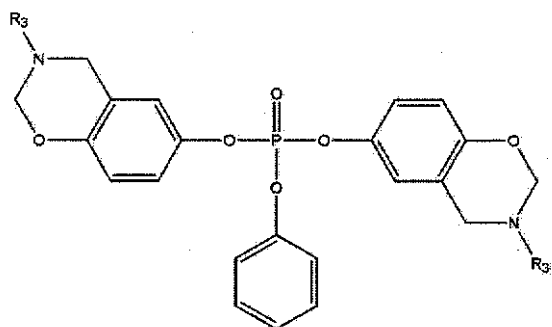
40

【 0 1 1 0 】

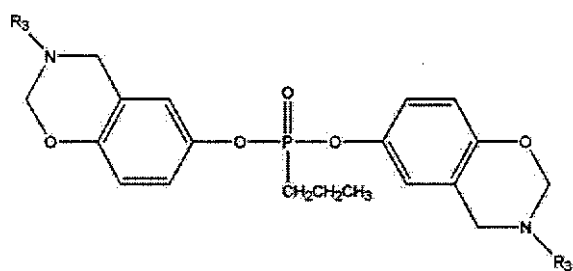
前記化学式 1 2 の化合物は、下記化学式で表示される化合物のうち選択された一つでありうる。

【 0 1 1 1 】

【化 3 6】



10



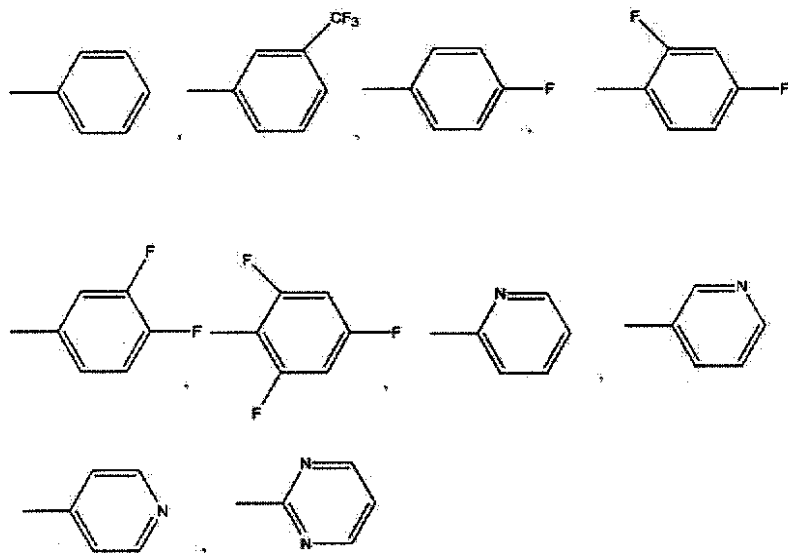
20

【 0 1 1 2】

前記化学式中、 R_3 は、下記構造式で表示されるグループのうち選択される。

【 0 1 1 3】

【化 3 7】



30

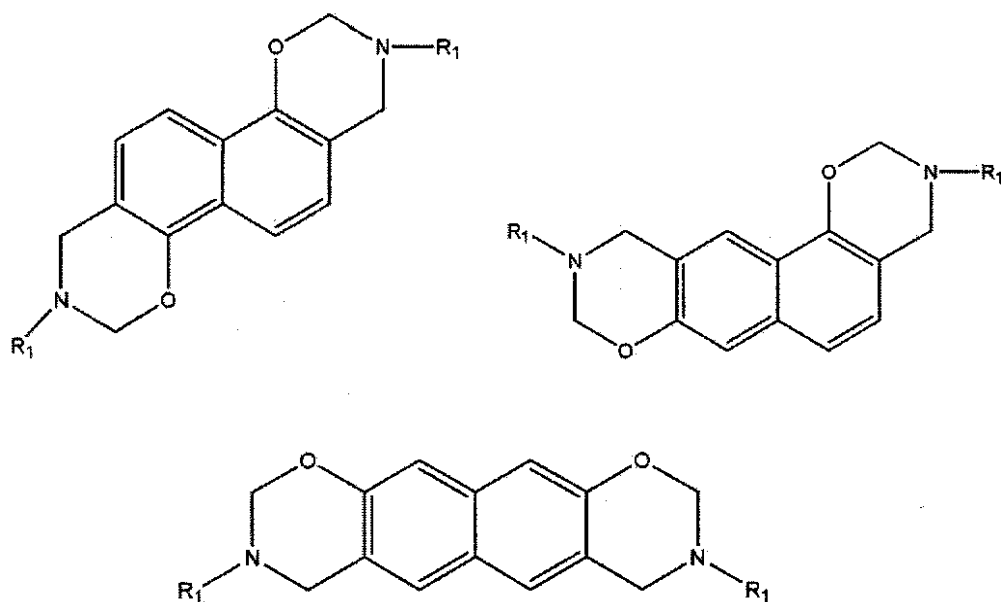
40

【 0 1 1 4】

前記化学式 1 3 で表示されるベンゾオキサジン系モノマーの例として、下記化学式で表示される化合物を挙げることができる。

【 0 1 1 5】

【化 3 8】



10

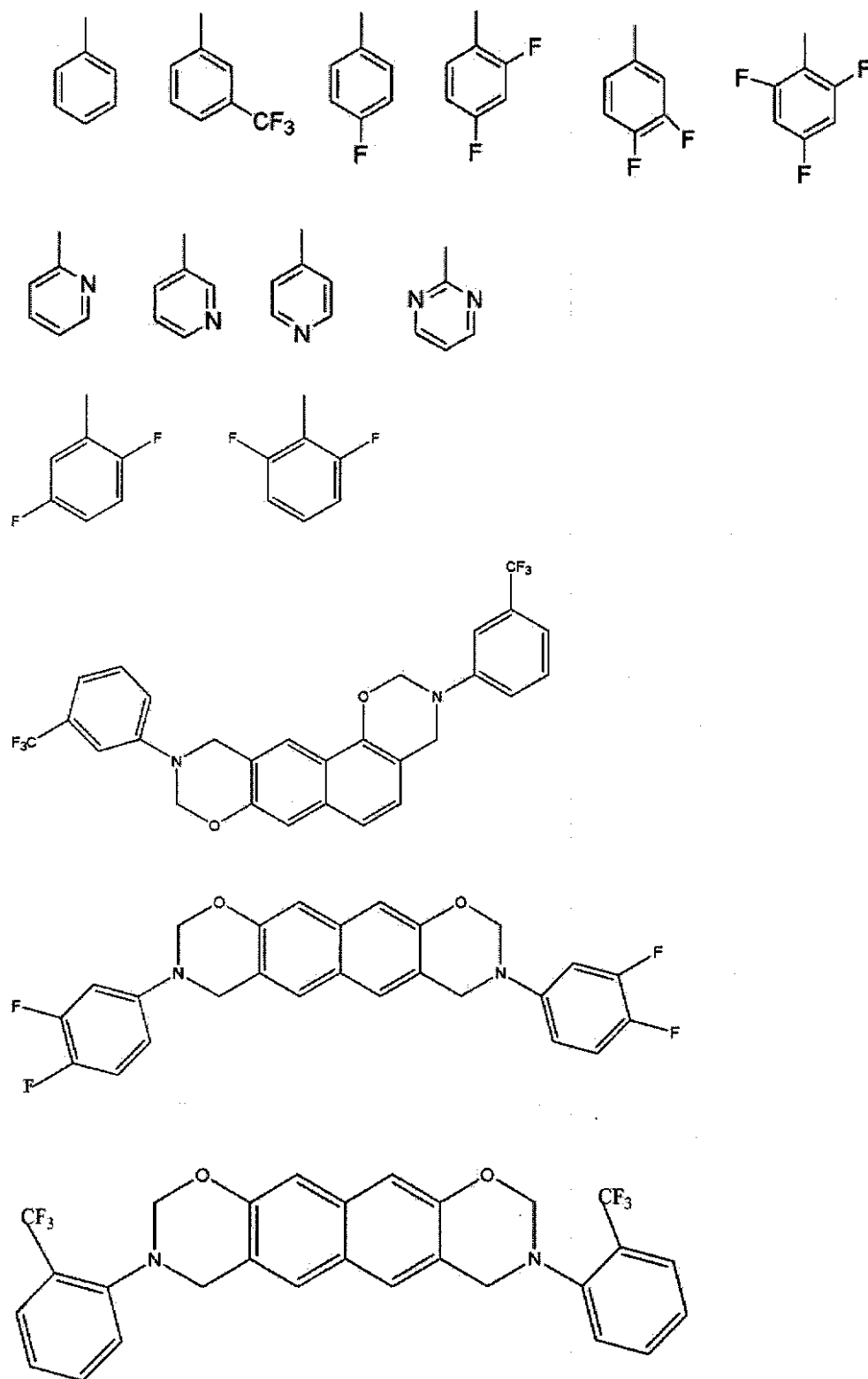
【 0 1 1 6】

前記式中、R₁は、下記構造式で表示されるグループのうち一つである。

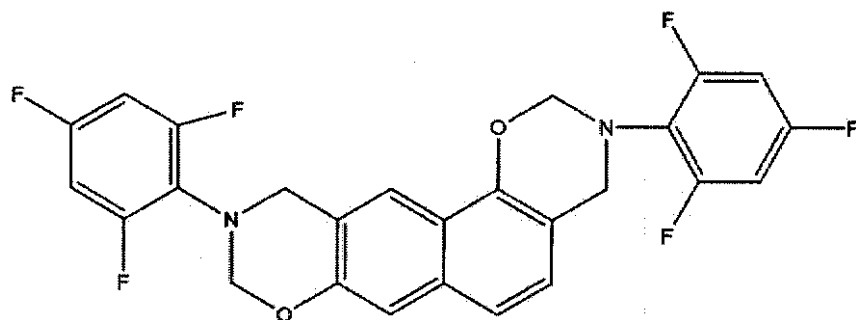
20

【 0 1 1 7】

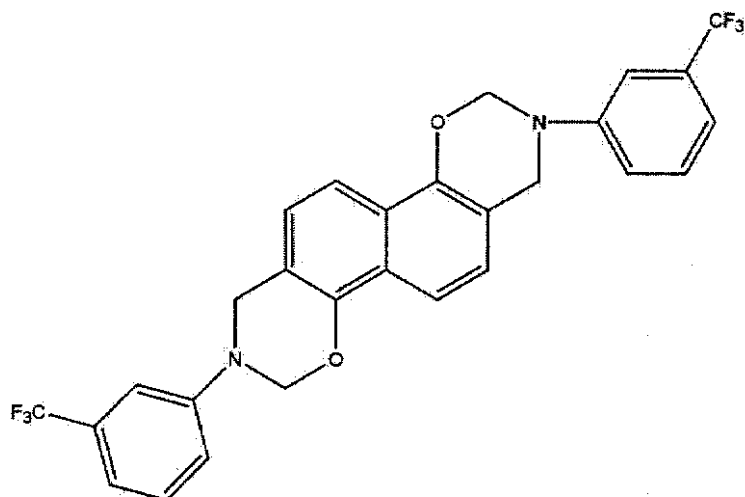
【化 3 9 a】



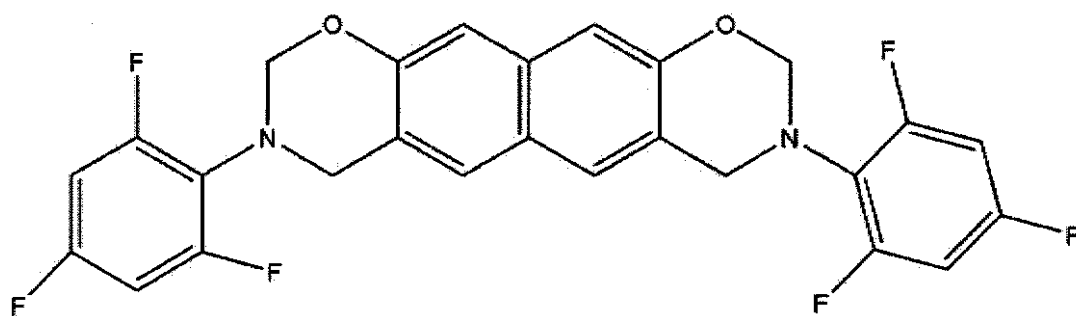
【化 3 9 b】



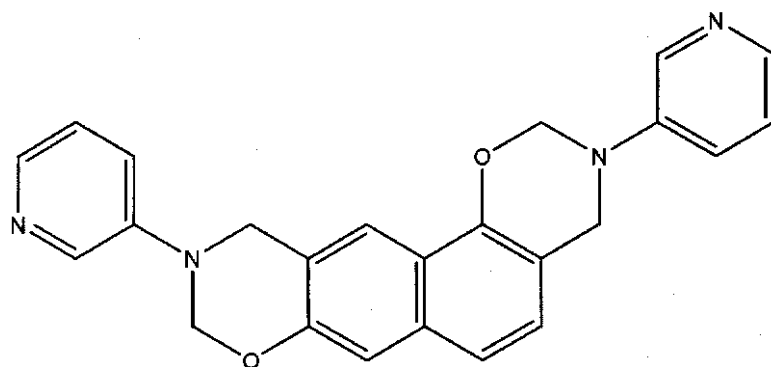
10



20



30



40

【 0 1 1 8 】

前記化学式 1 の樹状ユニット、前記化学式 2 の線形ユニット及び前記化学式 3 のターミナルユニットを備えるハイパーブランチポリマー、または前記ハイパーブランチポリマー

50

の架橋体を含む燃料電池用電極が提供される。

【0119】

前記電極は、前記ハイパーブランチポリマーとハイパーブランチポリマーとの架橋体のうち選択された一つと、触媒を含む触媒層を備える。ここで、前記ハイパーブランチポリマーを構成するコアユニットは、化学式4で表示できる。

【0120】

前記ハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体は、電極の結合剤の役割を行うことができ、通常の結合剤なしでも電極構成が可能である。また、ハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体の付加で、従来の場合に比べて減少した触媒のローディング含有量を使用しつつも電極性能が向上する。

10

【0121】

前記電極は、電極内酸素透過度を向上させて最高性能を発現するまでの活性化時間を短縮させ、ドーピングされた燐酸に電極がさらに容易に染み込むように手助けする耐熱性及び耐燐酸性を同時に持つ。

【0122】

前述した電極を採用した燃料電池は、高温無加湿条件下で動作可能であり、熱的安定性が補強されるだけでなく、改善された発電性能を発現させることができる。

【0123】

電極内で、前記ハイパーブランチポリマーまたは前記ハイパーブランチポリマーの架橋体の含有量は、触媒1重量部に対して0.001ないし0.65重量部、例えば、0.01ないし0.05重量部である。

20

【0124】

もし、ハイパーブランチポリマーまたは前記ハイパーブランチポリマーの架橋体の含有量が前記範囲である時、電極の濡れ状態を改善しつつ酸素透過度の改善効果が優秀である。

【0125】

前記触媒としては、白金(Pt)単独、または金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された一種以上の金属と白金の合金、あるいは白金と金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、スズ、モリブデン、コバルト、クロムからなる群から選択された一種以上の混合物を使用するか、または、前記触媒金属がカーボン系担体に担持された担持触媒でありうる。例えば、白金(Pt)、白金コバルト(PtCo)及び白金ルテニウム(PtRu)からなる群から選択された一つ以上の触媒金属であるか、または前記触媒金属がカーボン系担体に担持された担持触媒を使用する。

30

【0126】

前記電極は、燃料電池電極の製造時に通例的に使用可能な結合剤をさらに含むことができる。

【0127】

前記結合剤としては、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、フッ化エチレンプロピレン(FEP)、スチレンブタジエンラバー(SBR)、ポリウレタンからなる群から選択された一つ以上を使用する。

40

【0128】

前記結合剤の含有量は、触媒1重量部を基準として0.001ないし0.5重量部である。結合剤が前記含有量範囲で使われれば、電極の濡れ状態を改善できる。

【0129】

前記燃料電池用電極を製造する方法を説明すれば、次の通りである。

【0130】

まず溶媒に触媒を分散して分散液を得る。この時、溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)などを使用し、その含有量は、触媒1重

50

量部を基準として 1 ないし 10 重量部である。

【0131】

前記分散液に前記ハイパーブランチポリマー、例えば、化学式 6 または 7 のハイパーブランチポリマーを含む混合物を付加及び混合して攪拌する。

【0132】

ハイパーブランチポリマーの架橋体を含む電極を形成する場合には、前記ハイパーブランチポリマーを含む混合物にはベンゾオキサジン系モノマーのみをさらに付加するか、またはベンゾオキサジン系モノマーと架橋性化合物をさらに付加する。

【0133】

前記溶媒としては、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)などを使用する。

10

【0134】

前記混合物をカーボン支持体の表面にコーティングして電極を完成する。

【0135】

前記カーボン支持体は、ガラス基板上に固定させることが、コーティング作業するのに容易である。そして、前記コーティング方法としては特別に制限されないが、ドクターブレードを利用したコーティング、バーコーティング、スクリーンプリンティングなどの方法を利用できる。

【0136】

前記混合物をコーティング後、乾燥する過程を経るが、溶媒を除去する過程であって、20 ないし 150 の温度範囲で施す。そして、乾燥時間は乾燥温度によって変わり、10 ないし 60 分範囲内で施す。

20

【0137】

ハイパーブランチポリマーの架橋体を含む電極を形成する場合には、前記混合物をコーティング後に乾燥する過程を経た後、50 ないし 250 で熱処理する過程をさらに経る。

【0138】

また前記電極は、触媒層が磷酸及び C1 - C20 有機ホスホン酸から選択された一つ以上のプロトン伝導体をさらに含むことができる。ここで、プロトン伝導体の含有量は、電極の総重量 100 重量部対比 10 ないし 1000 重量部で使われる。前記酸の濃度は特別に制限されないが、磷酸を使用する場合、85 重量%の磷酸水溶液を使用し、磷酸含浸時間は 80 で 2.5 時間ないし 14 時間の範囲である。

30

【0139】

前記 C1 - C20 有機ホスホン酸の例として、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸などがある。

【0140】

前述したハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体を含有する燃料電池用電解質膜が提供される。

【0141】

前記電解質膜は、ポリベンズイミダゾール単独からなる電解質膜を使用した場合の問題点である、高温での機械的、化学的安定性欠如に起因するピンホール現象を低減させることができる。これと合わせて、電極での酸素透過度が増加し、電極内の溶存酸素量が増加して活性化時間が短縮される。

40

【0142】

以下、前記電解質膜及びその製造方法を説明する。

【0143】

まず、ハイパーブランチポリマーを含む電解質膜は、ポリベンズイミダゾールの代わりにハイパーブランチポリマーのみを利用したことを除いては、通常のポリベンズイミダゾールを利用した電解質膜の製造工程と同一に実施して製造できる。

【0144】

50

ハイパーブランチポリマーの架橋体を含む電解質膜の製造方法は、次の通りである。

【0145】

前記電解質膜は、前述したハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとをブレンドするか、または前述したハイパーブランチポリマー、ベンゾオキサジン系モノマー及び架橋性化合物をブレンドした後、これを50～250、例えば、80～220で硬化反応を実施する。次いで、これに酸のようなプロトン伝導体を含浸して電解質膜を形成できる。

【0146】

前記架橋性化合物の種類及び含有量と、ハイパーブランチポリマーの含有量とは前述した通りである。

10

【0147】

前記電解質膜を形成する方法としては、テープキャスト法を利用してもよく、通常のコーティング法を利用してもよい。前記コーティング法の例としては、支持体上にドクターブレードを利用して前記混合物をキャストする方法を挙げることができる。ここで、ドクターブレードとしては250～500 μmギャップを持つものを使用する。

【0148】

もし、前記膜を形成する過程でドクターブレードを利用したキャスト法を利用する場合には、硬化後、酸を含浸するステップ以前に、支持体から電解質膜を分離して支持体を除去するステップがさらに行われる。このように支持体を除去しようとする場合には、60ないし80の蒸溜水に浸漬する過程を経る。

20

【0149】

前記支持体としては、電解質膜を支持する役割を行えるものならばいずれも使用可能であり、支持体の例として、ガラス基板、ポリイミドフィルムなどを使用する。テープキャスト法を利用する場合には、テープキャストされた膜を硬化する前にポリエチレンテレフタレートのような支持体から分離した後、硬化のためのオープンに入れるので支持体が不要であるため、支持体を除去するステップが不要である。

【0150】

また、ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとの混合物、またはハイパーブランチポリマーと、ベンゾオキサジン系モノマーと架橋性化合物とからなる混合物を利用して、膜をテープキャスト法によって形成する場合、混合物をろ過するステップをさらに経ることができる。

30

【0151】

このように形成された膜を熱処理して硬化反応を実施した後、これを酸のようなプロトン伝導体を含浸して電解質膜を形成する。

【0152】

以下、燃料電池用電極 - 膜アセンブリを製造する過程を説明すれば、次の通りである。用語“電極 - 膜アセンブリ (MEA: Membrane and Electrode Assembly)”とは、電解質膜を中心にその両面に、触媒層と拡散層とで構成された電極が積層されている構造を教える。

【0153】

40

前記MEAは、前述した電極触媒層を備えている電極を、前記過程によって得た電解質膜の両面に位置させた後、高温と高圧で接合して形成し、これに燃料拡散層を接合して形成できる。

【0154】

前記電解質膜としては、燃料電池で通例的に使われる電解質膜、例えば、ポリベンズイミダゾール電解質膜、ポリベンゾオキサジン - ポリベンズイミダゾール共重合体電解質膜、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 多孔質膜などを使用できる。または前記ハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体を含む電解質膜を使用できる。

【0155】

50

電解質膜として、前述したハイパーブランチポリマーまたはハイパーブランチポリマーの架橋体を含む電解質膜を使用する場合には、三相界面が同じ物質からなっている場合、相溶性 (c o m p a t i b i l i t y) の改善で接触抵抗が減少することによって、燃料電池のセル性能が極大化できる。

【 0 1 5 6 】

前記接合のための加熱温度及び圧力は、電解質膜が軟化する温度まで加熱した状態で 0 . 1 ないし 3 t o n / c m ²、特に約 1 t o n / c m ² の圧力で加圧して行う。

【 0 1 5 7 】

次いで、前記電極 - 膜アセンブリーにそれぞれバイポーラプレートを装着して燃料電池を完成する。ここでバイポーラプレートは燃料供給用溝を持っており、集電体機能を持っている。

10

【 0 1 5 8 】

燃料電池は特別にその用途が限定されるものではないが、一具現例によれば、高分子電解質膜燃料電池として使われる。

【 0 1 5 9 】

化学式で使われる置換基の定義について説明すれば、次の通りである。

【 0 1 6 0 】

化学式で使われるアリール基は、単独または組み合わせて使われて、一つ以上の環を含む炭素原子数 6 ないし 2 0 個の炭素環芳香族系を意味し、前記環は、ペンダント方法で共に付着されるか、または融合される。アリールという用語は、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチルのような芳香族ラジカルを含む。前記アリール基は、ハロアルキレン、ニトロ、シアノ、アルコキシ及び低級アルキルアミノのような置換基を持つことができる。また前記アリール基のうち、一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基で置換できる。

20

【 0 1 6 1 】

化学式で使われるヘテロアリール基は、N、O、P 及び S のうち選択された少なくとも一つ以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が C である炭素数 1 ないし 2 0 の 1 価単環または二環芳香族 2 価有機化合物を意味する。前記ヘテロ原子のうち一つ以上の水素原子は、前述したアリール基の場合と同じ置換基で置換できる。

【 0 1 6 2 】

30

化学式で使われるアルキル基の具体的な例には、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、iso-アミル、ヘキシルなどを挙げることができて、前記アルキルのうち一つ以上の水素原子は、前述したアリール基の場合と同じ置換基で置換できる。

【 0 1 6 3 】

化学式で使われるヘテロ環基は、窒素、硫黄、燐、酸素などのヘテロ原子を含有している 5 ないし 1 0 原子からなる環基を称し、これらのヘテロ環基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアリール基の場合と同様に置換できる。

【 0 1 6 4 】

化学式で、シクロアルキル基は炭素数 6 ないし 2 0 の炭素環を表し、これらのシクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアリール基の場合と同様に置換できる。

40

【 0 1 6 5 】

前述したハイパーブランチポリマー；及びベンゾオキサジン系モノマーを含むハイパーブランチポリマーの混合物が提供される。

【 0 1 6 6 】

このようなハイパーブランチポリマーの混合物はハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーのブレンドよりなる。

【 0 1 6 7 】

また、このようなハイパーブランチポリマーの混合物は、ハイパーブランチポリマーとベンゾオキサジン系モノマーとの架橋反応生成物であるハイパーブランチポリマーと同様

50

に、燃料電池用電極及び電解質膜を形成する時用いられる。

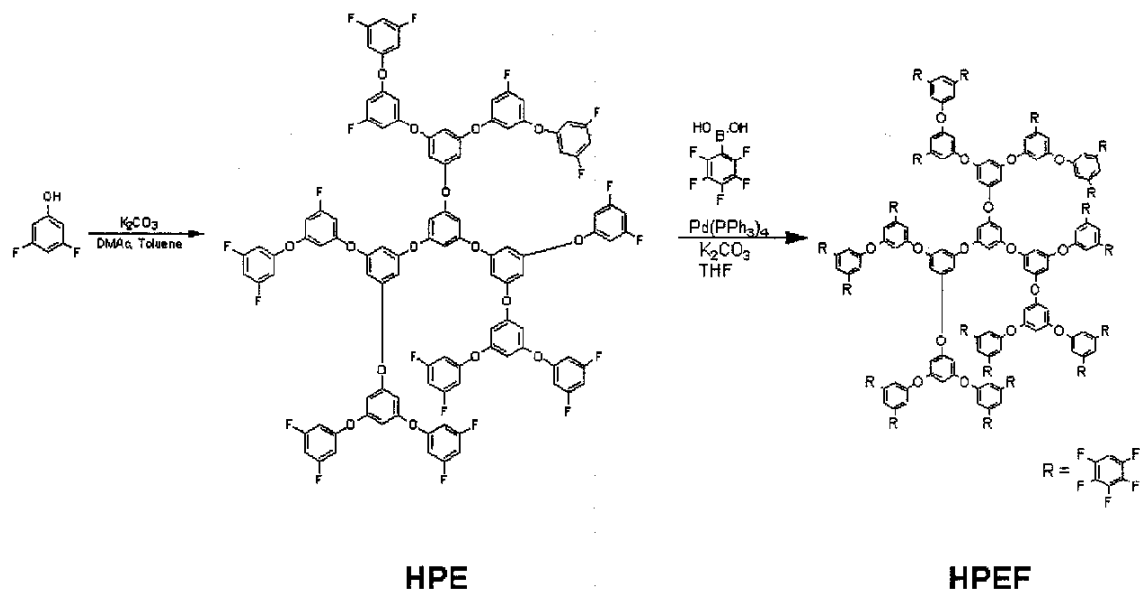
【0168】

以下、下記実施形態を挙げて詳細に説明するが、下記実施形態のみで限定されるものではない。

【0169】

【化40】

[反1]



10

20

【0170】

前記反応式1は、下記合成例1によって製造されたHPE及び、下記合成例2によって製造されたHPEFの合成経路を示した反応式である。

【0171】

合成例1：化学式6の化合物(HPE)の製造

3,5-ジフルオロフェノール5gをジメチルアセトアミド130mlに溶解し、これに K_2CO_3 8g及びトルエン65mlを付加した。

30

【0172】

前記反応混合物を175で攪拌して反応させ、ディーン・スタークトラップを使用してトルエンを除去した。

【0173】

前記反応混合物にトルエン65mlをさらに付加し、175で攪拌した後、ディーン・スタークトラップを使用してトルエンを除去した。

【0174】

前記反応混合物の温度を205に高めて48時間攪拌した。

【0175】

次いで、前記反応混合物の温度を常温に冷やした後、反応結果物から水を利用して沈殿物を形成した。得られた沈殿物をろ過及び真空オープンで乾燥して、化学式6のHPE(Hyper-branched Polymer having a phenoxide unit at its building block)を収得した。

40

【0176】

前記目的物を、核磁気共鳴分析法(NMR)を利用して構造及び分枝化度を確認し、その結果は図1Aに示した通りである。 ^{13}C -NMR分析時に使われたNMR機器は、ブルカー社のAdvance 500製品であり、500MHzを使用した。

【0177】

前記HPEの分枝化度は約0.63であった。図1AでD、L、Tは、前記樹状ユニッ

50

ト関連ピークD、線形ユニット関連ピークL、ターミナルユニット関連ピークTをそれぞれ示したものである。前記分枝化度は、図1Aに示した樹状ユニット関連ピークD、線形ユニット関連ピークL及びターミナル関連ユニットTのピークの総積分に対する樹状ユニットピークとターミナルユニット関連ピークとの総積分値の比を計算して定めたものである。

【0178】

合成例2：化学式7の化合物(HPEF)の製造

前記合成例1によって合成された化学式6で表示される化合物HPE 1g、ペンタフルオロオロボン酸2gをTHF 30mlに溶解し、これに2M K_2CO_3 水溶液10mlを付加して混合した。

10

【0179】

前記混合物に $Pd(PPh_3)_4$ (Phは、フェニルを表す) 0.38gを付加し、その結果物を24時間還流した。

【0180】

反応が完結した後、反応結果物を常温に冷やした後、ヘキサンを利用して沈殿物を形成した。得られた沈殿物をメタノール、水、メタノールの順でウォッシング処理した後、これをオープンで乾燥してHPEF (Hyper-branched Polymer having a phenoxide unit at its building block and a pentafluorophenyl group at its main terminal) を収得した。

20

【0181】

核磁気共鳴分析法(NMR)を利用して構造及び分枝化度を確認し、その結果は図1Bに示した通りである。 ^{13}C -NMR分析時に使われたNMR機器は、バリアン社のUnity NOVA 600製品であり、600MHzを使用した。

【0182】

前記化学式7の化合物HPEFの分枝化度は、約0.63であった。図1BでD、L、Tは、前記樹状ユニット関連ピークD、線形ユニット関連ピークL、ターミナルユニット関連ピークTをそれぞれ示したものであり、分枝化度は、図1Aに対する場合と同一に計算されたものである。

【0183】

30

前記合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの ^{19}F -NMRを実施し、その結果は図1Cに示した。 ^{19}F -NMR分析時に使われたNMR機器は、バリアン社のUnity NOVA 600製品であり、600MHzを使用した。

【0184】

前記合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの 1H -NMRを実施し、この時前記HPE及びHPEFを溶解する溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)-d₈を利用した。

【0185】

前記 1H -NMR結果は図1Dに示した。 1H -NMR分析時に使われたNMR機器は、バリアン社のUnity NOVA 600製品であり、600MHzを使用した。

40

【0186】

熱重量分析機を利用して、前記合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの熱的特性を調べ、その結果を図2に示した。熱的特性分析条件は、昇温速度が10 /分で800 まで昇温し、窒素流量は35ml/minであった。

【0187】

図2を参照して、合成例1によって得たHPEと合成例2によって得たHPEFとが熱的安定性に優れることが分かった。

【0188】

前記合成例1によって得たHPE及び合成例2によって得たHPEFの分子量を、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を利用して調べ、その結果は下記表1の通りである。

50

【 0 1 8 9 】

【表 1】

区分	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	多分散指数
HPE	8358	20446	32098	30796	92345	2.44
HPEF	11711	21885	32398	32650	54132	1.88

【 0 1 9 0 】

10

前記表 1 で、M n は数平均分子量、M w は重量平均分子量、M p はピーク重量平均分子量、M z は Z 重量平均分子量、M z + 1 は z + 1 重量平均分子量を表す。

【 0 1 9 1 】

前記表 1 から、H P E F が H P E に比べて分子量が増加することが確認できた。

【 0 1 9 2 】

実施例 1：燃料電池用電極及びそれを利用した燃料電池の製造

攪拌容器に、カーボンに 5 0 重量 % P t C o が担持された触媒 1 g 及び溶媒 N M P 3 g を付加し、これを乳鉢を利用して攪拌してスラリーを作った。前記スラリーに、前記合成例 1 によって得た化学式 6 の化合物 H P E の N M P 溶液を付加し、H P E 0 . 0 2 5 g になるように添加してさらに攪拌した。

20

【 0 1 9 3 】

次いで、前記混合物に 5 重量 % のポリフッ化ビニリデンの N M P 溶液を付加して、ポリフッ化ビニリデンが 0 . 0 2 5 g になるように添加し、1 0 分間混合してカソード触媒層形成用スラリーを製造した。

【 0 1 9 4 】

カーボンペーパーを $4 \times 7 \text{ cm}^2$ に切断してガラス板上に固定させ、ドクターブレード (S h e e n i n s t r u m e n t 社製) でコーティングするが、この時のギャップ間隔は $600 \mu\text{m}$ に調節した。

【 0 1 9 5 】

前記カーボンペーパーの上部に前記カソード触媒層形成用スラリーをコーティングし、これを常温で 1 時間乾燥し、8 0 で 1 時間乾燥し、1 2 0 で 3 0 分乾燥し、1 5 0 で 1 5 分間乾燥してカソード (燃料電極) を製造した。前記カソードに含まれていた P t C o のうち P t の担持量は約 $1.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

30

【 0 1 9 6 】

アノードとしては、下記過程によって得た電極を利用した。

【 0 1 9 7 】

攪拌容器に、カーボンに 5 0 重量 % P t が担持された触媒 2 g 及び溶媒 N M P 9 g を付加し、これを高速攪拌器を利用して 2 分間攪拌した。

【 0 1 9 8 】

次いで、前記混合物に、ポリフッ化ビニリデン 0 . 0 5 g を N M P 1 g に溶解した溶液を付加して 2 分間さらに攪拌し、アノード触媒層形成用スラリーを製作する。これを、微細多孔層がコーティングされたカーボンペーパー上にバーコーターでコーティングして製作した。

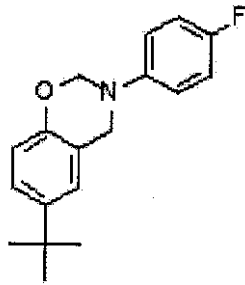
40

【 0 1 9 9 】

これと別途に、下記化学式で表示されるベンゾオキサジン系モノマー A 6 0 重量部、下記化学式で表示されるベンゾオキサジン系モノマー B 3 重量部、ポリベンズイミダゾールを 3 7 重量部としてブレンドした後、これを約 2 2 0 範囲で硬化反応を実施した。

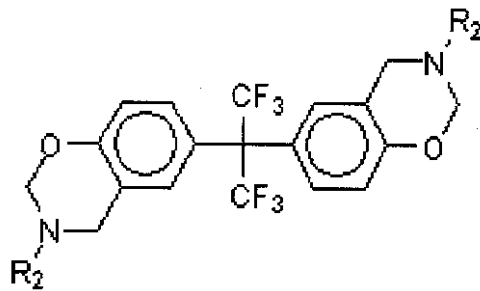
【 0 2 0 0 】

【化 4 1】



10

ベンゾオキサジン系モノマーA



20

ベンゾオキサジン系モノマーB (R₂は、フェニルである)

【0201】

次いで、これに85重量% 燐酸を80 で4時間以上含浸して、電解質膜を形成した。ここで燐酸の含有量は、電解質膜総重量100重量部に対して約480重量部であった。

【0202】

前記カソードとアノードとの間に前記電解質膜を介在してMEAを製作した。ここで、前記カソードとアノードとは燐酸含浸なしに使用した。

30

【0203】

前記カソードとアノードとの間のガス透過を防止するために、主ガスケット用として200 μm厚さのテフロン(登録商標)膜と、サブガスケット用として20 μm厚さのテフロン(登録商標)膜とを、電極と電解質膜との界面に重ねて使用した。そして、MEAに加えられる圧力は、トルクレンチを使用して調節し、1, 2, 3 N・mトルクレンチまで段階的に増加しつつ組立てた。

【0204】

温度150、電解質膜に対して加湿しない条件で、アノードに水素(流速: 100 ccm)、カソードに空気(250 ccm)を流通させて発電させ、電池特性を測定した。この時、燐酸をドーピングした電解質を使用するので、経時的に燃料電池の性能が向上するので、作動電圧が最高点に到達するまでエージングした後、最終評価する。そして前記カソードとアノードとの面積は、 $2.8 \times 2.8 = 7.84 \text{ cm}^2$ に固定し、カソードとアノードとの厚さはそれぞれ約430 μm、約390 μmであった。

40

【0205】

実施例2: 燃料電池用電極及びそれを利用した燃料電池の製造

カソード製造時、化学式6の化合物HPEの代わりに化学式7の化合物HPEFを使用し、ポリフッ化ビニリデンの代わりにポリウレタンを使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して、カソード及びそれを利用した燃料電池を製造した。

50

【 0 2 0 6 】

実施例 3：燃料電池用電極、電解質膜及びそれを利用した燃料電池の製造

攪拌容器に、カーボンに 50 重量 % PtCo が担持された触媒 1 g 及び溶媒 NMP 3 g を付加し、これを、乳鉢を利用して攪拌してスラリーを作った。前記スラリーに、前記合成例 2 によって得た化学式 7 の化合物 HPEF の NMP 溶液を付加して、HPEF 0.025 g になるように添加してさらに攪拌した。

【 0 2 0 7 】

次いで、前記混合物に 5 重量 % のポリフッ化ビニリデンの NMP 溶液を付加して、ポリフッ化ビニリデンが 0.025 g になるように添加し、10 分間混合してカソード触媒層形成用スラリーを製造した。

【 0 2 0 8 】

カーボンペーパーを $4 \times 7 \text{ cm}^2$ に切断し、ガラス板上に固定させてドクターブレード (Sheen instrument 社製) でコーティングし、この時にギャップ間隔は $600 \mu\text{m}$ に調節した。

【 0 2 0 9 】

前記カーボンペーパー上部に前記カソード触媒層形成用スラリーをコーティングし、これを常温で 1 時間乾燥し、80 で 1 時間乾燥し、120 で 30 分乾燥し、150 で 15 分間乾燥してカソード (燃料電極) を製造した。前記カソードに含まれていた PtCo のうち、Pt の担持量は約 1.7 mg/cm^2 であった。アノードとしては、下記過程によって得た電極を利用した。

【 0 2 1 0 】

攪拌容器に、カーボンに 50 重量 % Pt が担持された触媒 2 g 及び溶媒 NMP 9 g を付加し、これを高速攪拌器を利用して 2 分間攪拌した。

【 0 2 1 1 】

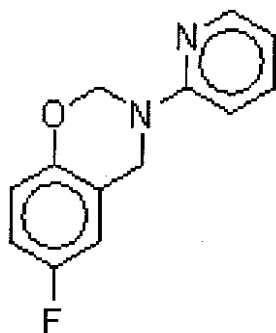
次いで、前記混合物に、ポリフッ化ビニリデン 0.05 g を NMP 1 g に溶解した溶液を付加し、2 分間さらに攪拌してアノード触媒層形成用スラリーを製作する。これを、微細多孔層がコーティングされたカーボンペーパー上に、バーコーターでコーティングして製作した。

【 0 2 1 2 】

これと別途に、下記化学式で表示されるベンゾオキサジン系モノマー 4FPh-2AP 60 重量部と m-PBI 37 重量部と化学式 7 の化合物 HPEF 3 重量部をブレンドした後、これを約 220 範囲で硬化反応を実施した。

【 0 2 1 3 】

【化 4 2】



4FPh-2AP

【 0 2 1 4 】

次いで、これに、85 重量 % 燐酸を 80 で 4 時間以上含浸して電解質膜を形成した。ここで燐酸の含有量は、電解質膜総重量 100 重量部に対し約 480 重量部であった。

【0215】

前記カソードとアノードとの間に前記電解質膜を介して、MEAを製作した。ここで、前記カソードとアノードとは燐酸含浸なしに使用した。

【0216】

前記カソードとアノードとの間のガス透過を防止するために、主ガasket用として200 μm 厚さのテフロン（登録商標）膜と、サブガasket用として20 μm 厚さのテフロン（登録商標）膜を電極と電解質膜界面に重なり使用した。そしてMEAに加えられる圧力はトルクレンチを使用して調節したし、1, 2, 3 N - mトルクまでステップ的に増加しながら組立てた。

【0217】

10

温度150、電解質膜に対して加湿しない条件で、アノードに水素（流速：100 ccm）、カソードに空気（250 ccm）を流通させて発電させ、電池特性を測定した。この時、燐酸をドーピングした電解質を使用するため、経時的に燃料電池の性能が向上するので、作動電圧が最高点に到達するまでエージングした後、最終評価する。そして、前記カソードとアノードとの面積は、 $2.8 \times 2.8 = 7.84 \text{ cm}^2$ に固定し、カソードとアノードとの厚さはカーボンペーパーの散布のために変化があるが、カソードの電極の厚さは、それぞれ約430 μm 、約390 μm であった。

【0218】

実施例4：燃料電池用電極及びそれを利用した燃料電池の製造

カソード製造時、化学式6の化合物HPEの代わりに化学式7の化合物HPEFを使用し、カソードでのPtの担持量が約1.16 mg / cm^2 になるように、カソード製造時にPtCoの含有量が変ったことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して、カソード及び燃料電池を製造した。

20

【0219】

実施例5：燃料電池用電極及びそれを利用した燃料電池の製造

カソードでのPtの担持量I約1.35 mg / cm^2 になるようにカソード製造時PtCoの含有量が変化されたことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施してカソード及び燃料電池を製造した。

【0220】

比較例1：燃料電池用電極及びそれを利用した燃料電池の製造

30

カソード製造時、合成例1によって得た化学式6の化合物HPEを付加しないことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して、カソード及びそれを利用した燃料電池を製造した。

【0221】

前記実施例1及び比較例1によって、燃料電池における電流密度によるセル電圧変化を調べて図3に示した。

【0222】

図3を参照すれば、実施例1は、比較例1の場合に比べてセル電圧特性が改善されるということが分かった。

【0223】

40

また前記実施例1及び2と比較例1によって製造された燃料電池において、電流密度によるセル電圧変化を調べ、その評価結果を図4に示した。

【0224】

図4によれば、実施例1及び2の燃料電池は、比較例1の場合に比べてセル電圧特性が向上し、カソード結合剤としてポリウレタンを使用した実施例2による燃料電池が、カソード結合剤としてポリフッ化ビニリデンを使用した実施例1の場合に比べてセル電圧特性に優れることが分かった。

【0225】

前記実施例1、2、4、5及び比較例1による燃料電池において、カソード白金ローディング量によるセル電圧特性を比較し、その結果は図5に現れた通りである。

50

【0226】

図5を参照して、実施例1及び2の燃料電池は、比較例1の場合に比べてセル電圧特性が改善された。そして、実施例4及び実施例5の電池は、比較例1の場合に比べて、小さな白金含有量を使用してもセル性能が同等または優秀な結果を示した。

【0227】

前記実施例3及び比較例1による燃料電池において、電流密度によるセル電圧特性と、経時的なセル電圧特性とを調べて図6及び図7に示した。

【0228】

図6及び図7を参照して、実施例3のセル電圧特性が比較例1の場合と比較して向上することが分かった。

10

【0229】

前記実施例3による燃料電池において、酸素溶解度特性を調べた。

【0230】

前記酸素溶解度特性は、下記方法によって評価する。

【0231】

磷酸と、HPEFを磷酸に溶解して得た0.1重量%のHPEF含有磷酸溶液とにそれぞれアルゴンまたは酸素をパージし、これらの酸素還元反応を0Vないし1.2V範囲でスキャンして、0.2Vと0.4Vとの間に測定される電流値を比較して評価する。この時、電流値は絶対値数値を比較して、絶対値数値の大きいものが酸素溶解度特性に優れたものと評価する。前記磷酸としては、約85重量%の磷酸溶液を使用する。

20

【0232】

前記酸素溶解度特性評価結果を、図8A及び図8Bに示した。

【0233】

図8Aは、磷酸と、0.1重量%のHPEF含有磷酸溶液とにそれぞれアルゴンをパージし、これらの酸素還元反応を実施した結果であり、図8Bは、磷酸と、0.1重量%のHPEF含有磷酸溶液とにそれぞれ酸素をパージし、これらの酸素還元反応を実施した結果である。

【0234】

図8Aを参照すると、磷酸溶液及び0.1重量%のHPEFの磷酸溶液いずれも酸素還元反応が測定されていない。

30

【0235】

図8Bを参照すると、磷酸溶液及び0.1重量%のHPEF含有磷酸溶液に酸素をパージした場合には、0.2～0.4V範囲で酸素還元反応が起こることが観測でき、0.1重量%のHPEF含有磷酸溶液を使用した場合が、磷酸を使用した場合に比べて酸素還元反応の電流が高くなることが分かった。このように、磷酸にHPEFを添加すれば、磷酸の酸素溶解度が高くなることが分かる。

【0236】

図面に図示された一実施形態を参考までに説明されたが、これは例示的なものに過ぎず、当業者ならば、これより多様な変形及び均等な他の実施形態が可能であるという点を理解できるであろう。

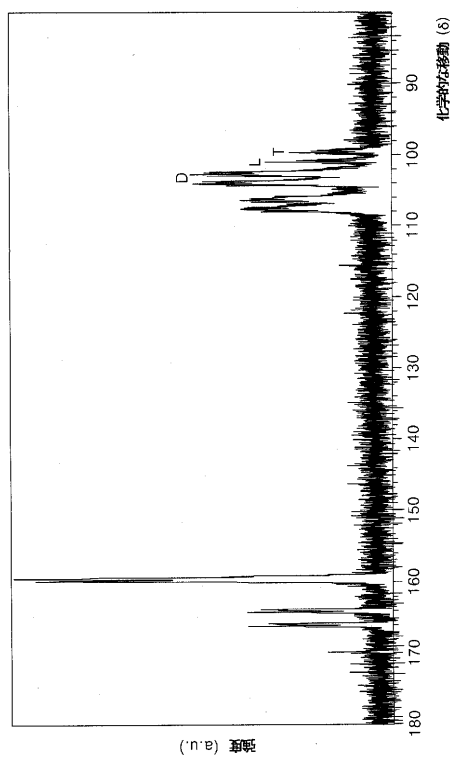
40

【産業上の利用可能性】

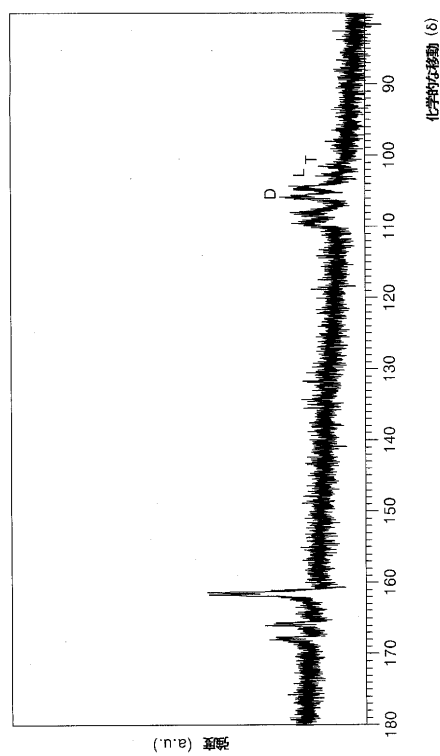
【0237】

本発明は、燃料電池関連の技術分野に好適に用いられる。

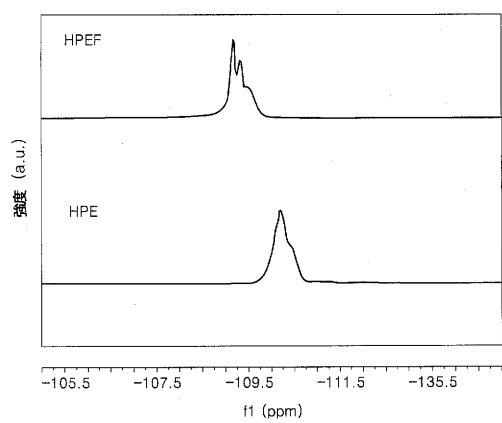
【図 1 A】



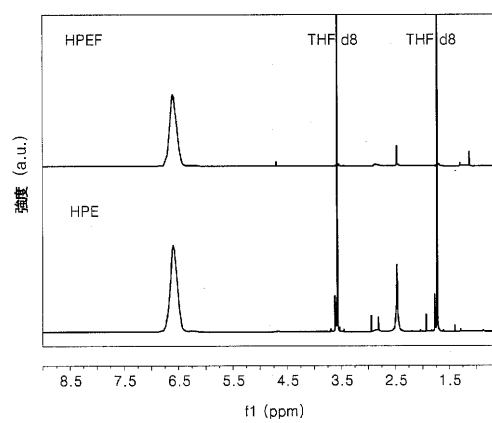
【図 1 B】



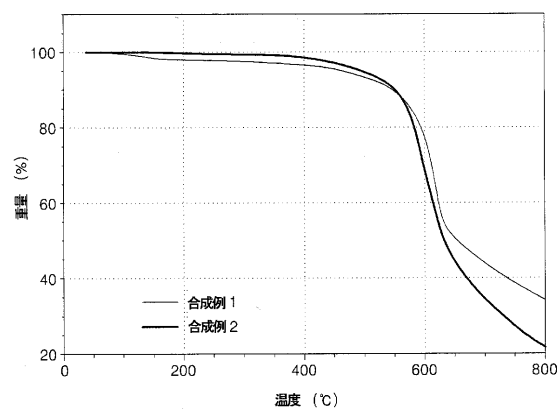
【図 1 C】



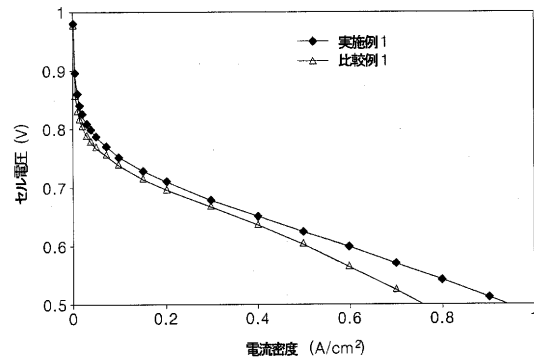
【図 1 D】



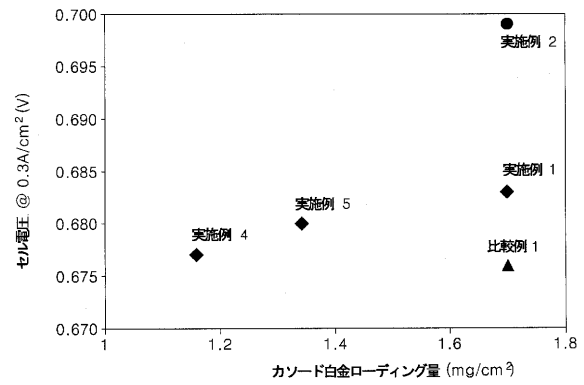
【図 2】



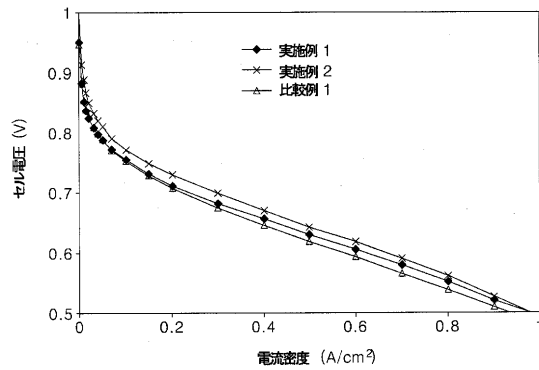
【図 3】



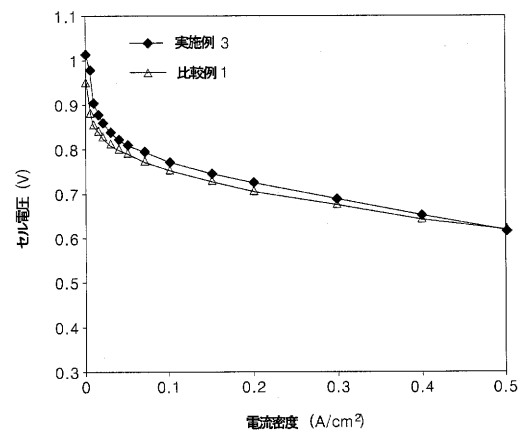
【図 5】



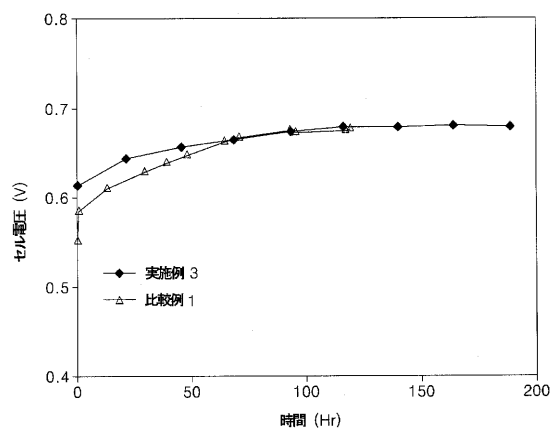
【図 4】



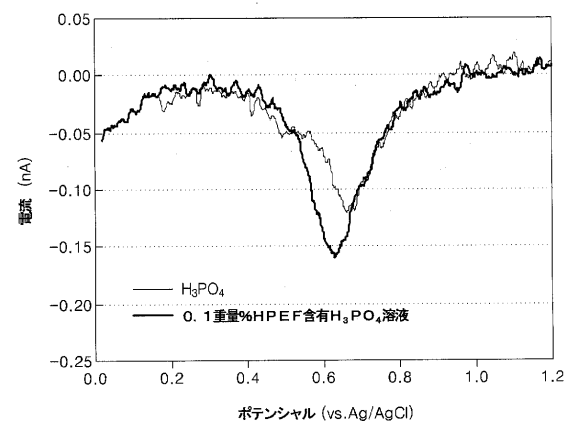
【図 6】



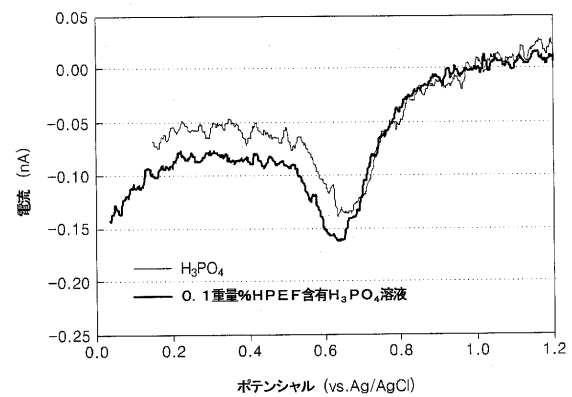
【図 7】



【図 8 A】



【図 8 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 65/48 (2006.01) C 0 8 G 65/48

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 崔 成宇

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 安 哲熙

大韓民国ソウル市冠岳區新林洞山 5 6 - 1 番地 ソウル大学校内

(72)発明者 朴 貞玉

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 任 美廷

大韓民国ソウル市冠岳區新林洞山 5 6 - 1 番地 ソウル大学校内

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 0 9 6 5 3 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 5 2 0 0 1 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 0 2 7 9 1 1 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 1 5 3 2 2 7 (J P , A)

Synthesis of hyperbranched poly(phenylene oxide) by ullmann polycondensation and s
 ubsequent utilization as unimolecular micelle , Macromolecular Chemistry and Physics ,
 2 0 0 3 年 , 204(13) , 1660-1664

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)