

(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2016-207609

(P2016-207609A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/02 (2016.01)	H01M 8/02 P	4J011
H01M 8/10 (2016.01)	H01M 8/10	5G301
H01B 1/06 (2006.01)	H01B 1/06 A	5H026
H01B 1/12 (2006.01)	H01B 1/12 Z	
C08F 2/46 (2006.01)	C08F 2/46	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-91460 (P2015-91460)	(71) 出願人	000003160
(22) 出願日	平成27年4月28日 (2015.4.28)		東洋紡株式会社
(出願人による申告) 平成25年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／次世代技術開発／スルホン酸基密度の最適設計と複合化による機能分担設計により、PEFCの高性能化と高信頼性化とを両立する新規炭化水素系電解質膜の研究開発」に係る共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願。		(72) 発明者	曾田 泰宏
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
		(72) 発明者	市村 俊介
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
		(72) 発明者	北村 幸太
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 QA27 QA40 QA42 UA01 UA03 VA01 WA07 5G301 CA30 CD01 CE01 5H026 AA06 EE01 EE18 HH00 HH05

(54) 【発明の名称】 複合高分子電解質膜およびその製造方法ならびに膜電極接合体、燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 強酸条件下での加水分解および過酸化物ラジカルに対する化学的耐久性を向上させた高分子電解質膜と、該高分子電解質膜を用いた膜／電極接合体、燃料電池を提供する。

【解決手段】 分子鎖中に活性エネルギー線によりラジカルを発生する官能基を持つ繰り返し構造を有する芳香族高分子電解質を含み、更にスルホン酸を有するラジカル重合性化合物、ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物、2官能以上のラジカル重合性化合物から選ばれる少なくとも一つを含む樹脂組成物を多孔質基材中に充填した後、活性エネルギー線照射により重合した複合高分子電解質膜であって、高分子電解質がリン原子を0.1～7.0質量%含む複合高分子電解質膜。

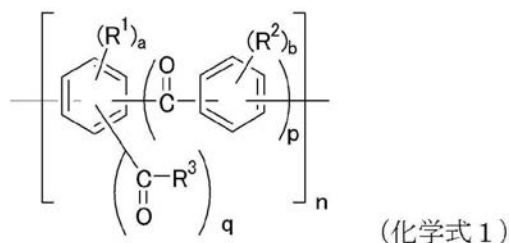
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 および下記化学式 2 で示される繰り返し構造を有する芳香族高分子電解質を含み、更にスルホン酸を有するラジカル重合性化合物、ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物、2 官能以上のラジカル重合性化合物から選ばれる少なくとも一つを含む樹脂組成物を多孔質基材中に充填した後、活性エネルギー線照射により重合した複合高分子電解質膜であって、高分子電解質がリン原子を 0 . 1 ~ 7 . 0 質量% 含むことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【化 1】

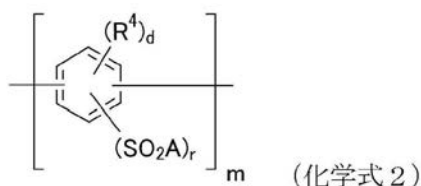


10

(式中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示す。 R^3 が置換基を有する場合、該置換基は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、該置換基を複数有する場合はそれらの置換基は同一であっても異なってもよい。 a 、 b は 1 ~ 4 の整数を示す。 p 、 q は、 $p + q = 1$ を満たす 0 または 1 である。)

20

【化 2】



30

(式中、 m 、 n は正の整数、 $m + n = 5 ~ 1000$ を示す。 R^4 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、置換基は同一であっても異なってもよい。 r は 1 または 2 であり、 d は 4 - r を示す。 A は OR^5 もしくは $N(R^6)(R^7)$ を示し、 R^5 は水素、アルカリ金属、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかを示し、 R^6 及び R^7 は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかであり、 R^6 及び R^7 は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 2】

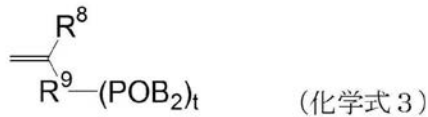
前記高分子電解質がリン原子を 0 . 5 ~ 7 . 0 質量% 含む請求項 1 に記載の複合高分子電解質膜。

40

【請求項 3】

前記ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物が下記化学式 3 で示される化合物である、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜。

【化 3】



(式中、 R^8 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかである。 R^9 は直接結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、フェニル基のいずれかである。 t は 1 ~ 5 のいずれかである。) B は OR^{10} もしくは $\text{N}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ を示し、 R^{10} は水素、アルカリ金属、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかを示し、 R^{11} 及び R^{12} は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかであり、 R^{11} 及び R^{12} は同一であっても異なってもよい。)

10

【請求項 4】

前記ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物がビニルホスホン酸である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜

【請求項 5】

前記活性エネルギー線が電子線もしくは紫外線である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜

【請求項 6】

前記多孔質基材の材質が高分子材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜。

20

【請求項 7】

前記高分子電解質膜のイオン交換容量が $1.5 \text{ meq/g} \sim 6.0 \text{ meq/g}$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の複合高分子電解質膜を用いた燃料電池用高分子電解質膜電極接合体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の高分子電解質膜電極接合体を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた耐久性とプロトン伝導性を有する複合高分子電解質膜及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を挙げることが出来る。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜として高いプロトン伝導率を有すると共に、化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとして、従来、パーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、現在、特に注目されている固体高分子型燃料電池用途においては、燃料である水素ガスの透過が大きいなどの特性面での課題に加え、フッ素を含むため廃棄時の環境汚染や、発電時に発生するフッ酸が燃料電池のシステムを腐食するという問題点が指摘されている。

40

【0003】

一方、パーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わる電解質膜として、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホン、ポリスルホンなどのポリマーにスルホン酸基などイオン性基を導入した、いわゆる炭化水素系高分子固体電解質が近年盛んに検討されている。しかしながら、炭化水素系高分子固体電解質はパーフルオロカーボンスルホン酸に比べて水和・膨潤しやすく、寸法変化が大きいと、乾燥・湿潤の繰り返しにより破断してしま

50

うなどの機械的な特性に問題があることが指摘されている。

【0004】

炭化水素系高分子固体電解質膜の機械的強度を向上させる方法として、電解質膜を架橋する方法が挙げられる。ポリアリーレン系電解質存在下にラジカル重合性モノマーを開始剤存在下で反応させた架橋高分子電解質膜（例えば、特許文献1参照）、高分子フィルムにプロトン伝導性基を導入されてなる高分子電解質膜中に多官能性トリアジン化合物、多官能性トリアジン化合物前駆体を含む電解質膜（例えば、特許文献2参照）、イオン性基を有する芳香族電解質に、分子中に2個のアリル基を有するビスマレイミド構造を有する化合物を加えて熱処理した電解質膜（例えば、特許文献3参照）が報告されている。

【0005】

さらに、高分子固体電解質膜の機械的強度を向上させ、寸法変化を抑制する方法として、高分子固体電解質膜に種々の補強材を組み合わせた複合高分子固体電解質膜が提案されており、イオン交換性基を有する重合体を多孔質基材に充填した高分子電解質膜（例えば、特許文献4参照）などが報告されている。

【0006】

一方、炭化水素系高分子電解質膜は、パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜よりも化学的な耐久性が劣ることが問題となっている。炭化水素系高分子電解質膜は強酸条件下での加水分解による高分子電解質膜の劣化が生じる。また水素を燃料として用いる燃料電池では発電時に電極近傍で過氧化物ラジカル発生し、高分子電解質膜の分解が生じると考えられている。

【0007】

炭化水素系高分子電解質の化学的な耐久性向上のため、エステル、エーテル、アミド結合のような分解しやすい分子構造を無くし、ポリパラフェニレン構造のような化学的に安定な分子構造を取り入れた炭化水素系高分子電解質（例えば、特許文献5）が報告されている。

【0008】

しかしながら、かかる発明は強酸条件下での膜分解を抑制することはできたものの、過氧化物ラジカルに対しての耐久性においては、まだ十分ではない。

【0009】

過氧化物ラジカルに対しての耐久性付与の手法として高分子電解質膜中へのリン化合物導入（例えば、特許文献6）が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-82012号公報

【特許文献2】特開2007-335264号公報

【特許文献3】特開2007-63532号公報

【特許文献4】特開2010-40530号公報

【特許文献5】特開2015-38866号公報

【特許文献6】特開2000-11755号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、強酸条件下での加水分解および過氧化物ラジカルに対する化学的耐久性を向上させた高分子電解質膜と、該高分子電解質膜を用いた膜/電極接合体、燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できること

10

20

30

40

50

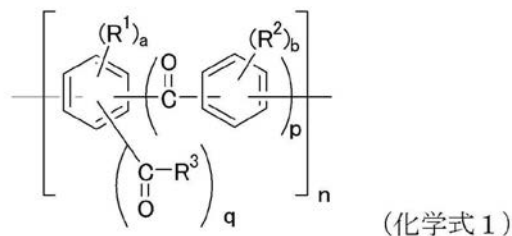
を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

下記化学式 1 および下記化学式 2 で示される繰り返し構造を有する芳香族高分子電解質を含み、更にスルホン酸を有するラジカル重合性化合物、ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物、2 官能以上のラジカル重合性化合物から選ばれる少なくとも一つを含む樹脂組成物を多孔質基材中に充填した後、活性エネルギー線照射により重合した複合高分子電解質膜であって、高分子電解質がリン原子を 0.1 ~ 7.0 質量% 含むことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【0013】

【化 1】



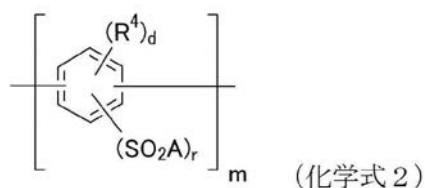
10

(式中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示す。 R^3 が置換基を有する場合、該置換基は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、該置換基を複数有する場合はそれらの置換基は同一であっても異なってもよい。 a 、 b は 1 ~ 4 の整数を示す。 p 、 q は、 $p + q = 1$ を満たす 0 または 1 である。)

20

【0014】

【化 2】



30

(式中、 m 、 n は正の整数、 $m + n = 5 ~ 1000$ を示す。 R^4 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、置換基は同一であっても異なってもよい。 r は 1 または 2 であり、 d は 4 - r を示す。 A は OR^5 もしくは $N(R^6)(R^7)$ を示し、 R^5 は水素、アルカリ金属、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかを示し、 R^6 及び R^7 は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかであり、 R^6 及び R^7 は同一であっても異なってもよい。)

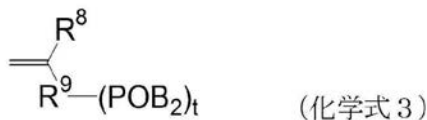
40

(2) 前記高分子電解質がリン原子を 0.5 ~ 7.0 質量% 含む複合高分子電解質膜。

(3) 前記ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物が下記化学式 3 で示される化合物である複合高分子電解質膜。

【0015】

【化 3】



(式中、 R^8 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかである。 R^9 は直接結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかである。 t は 1 ~ 5 のいずれかである。) B は OR^{10} もしくは $\text{N}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ を示し、 R^{10} は水素、アルカリ金属、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかを示し、 R^{11} 及び R^{12} は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基のいずれかであり、 R^{11} 及び R^{12} は同一であっても異なってもよい。)

(4) 前記ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物がビニルホスホン酸である複合高分子電解質膜。

(5) 前記多孔質基材の材質が高分子材料であることを特徴とする複合高分子電解質膜。

(6) 前記高分子電解質膜のイオン交換容量が $1.5 \text{ meq/g} \sim 6.0 \text{ meq/g}$ であることを特徴とする複合高分子電解質膜。

(7) 複合高分子電解質膜を用いた燃料電池用高分子電解質膜電極接合体。

(8) 高分子電解質膜電極接合体を用いた燃料電池。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、下記化学式 1 および下記化学式 2 で示される繰り返し構造を有することを特徴とする芳香族高分子電解質と共重合されたホスホン酸化合物のリン原子により過酸化ラジカルが化学的に安定な化学種になるため過酸化ラジカルによる複合高分子電解質膜の分解を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

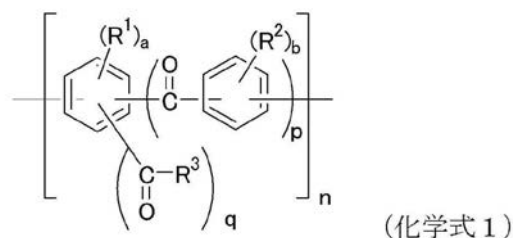
【0017】

以下、本発明を詳述する。

本発明における芳香族系高分子電解質はその分子鎖中に活性エネルギー線によりラジカルを発生する官能基を有していることが好ましく、特に構造を限定されるものではないが、プロトン伝導性や耐久性の観点から化学式 1 および化学式 2 で示される繰り返し構造を有することが好ましい。

【0018】

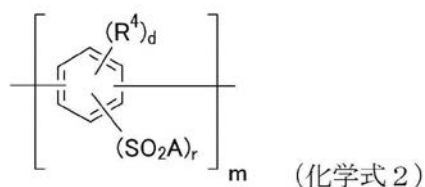
【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示す。 R^3 が置換基を有する場合、該置換基は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、該置換基を複数有する場合はそれらの置換基は同一であっても異なってもよい。 a 、 b は 1 ~ 4 の整数を示す。 p 、 q は、 $p + q = 1$ を満たす 0 または 1 である。)

【 0 0 1 9 】

【 化 2 】



10

(式中、 m 、 n は正の整数、 $m + n = 5 \sim 1000$ を示す。 R^4 は水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかであり、置換基は同一であっても異なってもよい。 r は1または2であり、 d は $4 - r$ を示す。 A は OR^5 もしくは $N(R^6)(R^7)$ を示し、 R^5 は水素、アルカリ金属、炭素数1～20のアルキル基のいずれかを示し、 R^6 及び R^7 は水素または炭素数1～20のアルキル基のいずれかであり、 R^6 及び R^7 は同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 2 0 】

$m + n = 5 \sim 1000$ としたが、 $m + n < 5$ では、電解質膜としての形状を保つことが困難である。一方、 $m + n > 1000$ は重合することが容易ではない。より好ましくは $m + n = 10 \sim 500$ である。

20

【 0 0 2 1 】

m および n の比率は、特に制限されるものではないが、複合高分子電解質膜製膜後のプロトン伝導性や架橋反応性の面から、 m/n (モル分率)で $0.95/0.05 \sim 0.6/0.4$ であることが好ましく、 $0.9/0.1 \sim 0.75/0.25$ であることがより好ましい。これらの値はNMRなどの一般的な手法により求めることができる。

【 0 0 2 2 】

化学式2で示される構造を有する芳香族系高分子電解質のイオン交換容量(IEC)は特に制限されるものではないが、プロトン伝導性の観点から 3.0 meq/g 以上であれば良い。ただし、IECが高すぎると膨潤が大きくなるなどの問題があるため、実質的に $3.0 \sim 8.4 \text{ meq/g}$ であることが好ましく、中でも $3.5 \sim 8.0 \text{ meq/g}$ がより好ましく、 $4.0 \sim 7.5 \text{ meq/g}$ が最も好ましい。

30

ここで、イオン交換容量とは、乾燥した高分子電解質膜1グラムあたりに導入されたイオン交換基量であり、値が大きいほどイオン交換基の量が多いことを示す。例えば、スルホン酸基とした場合、スルホン酸基密度(meq/g)の値として示すことができる。イオン交換容量は、キャピラリー電気泳動、元素分析、中和滴定などにより求めることが可能である。これらの中でも測定の容易さから、中和滴定法によりイオン交換容量を求めることが好ましい。本発明のイオン交換容量は中和滴定法により測定した値を用いるが、他の方法でも大きな差はなく採用可能である。

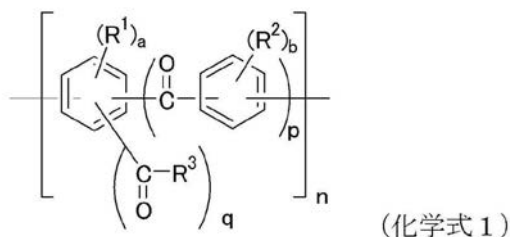
【 0 0 2 3 】

化学式2の Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれ化学式3、4で示される構造が好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

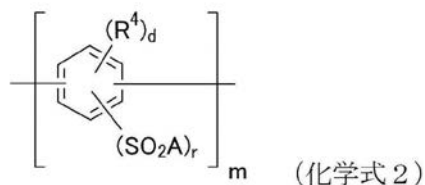
【 化 1 】



50

【 0 0 2 5 】

【 化 2 】



10

(化学式 3 中、 m 、 n は化学式 1 で定義したものと同一意味を表す。 R^1 、 R^2 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示す。 R^3 の置換基は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、その置換基は同一であっても異なってもよい。 a 、 b は 1 ~ 4 の整数を示す。 p 、 q は 0 または 1 であり、 $p + q = 1$ を示す。化学式 4 中、 m は化学式 1 で定義したものと同一意味を表す。 R^4 は水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかであり、置換基は同一であっても異なってもよい。 r は 1 または 2 であり、 d は $4 - r$ を示す。 A は OR^5 、 NR^6_2 を示し、 R^5 は水素、アルカリ金属、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、 R^6 は水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す)

20

【 0 0 2 6 】

$R^1 \sim R^4$ のうち前記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基として、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -イコシル基、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基等が挙げられる。炭素数 6 ~ 20 のアリール基として、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等の直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれかのものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 2 7 】

$R^1 \sim R^4$ がそれぞれ複数の場合、 $R^1 \sim R^4$ は同一の基であってもいいし、異なる基であってもよい。

【 0 0 2 8 】

化学式 3 において a 、 b は 1 ~ 4 の整数を示し、 p 、 q は 0 または 1 であり、 $p + q = 1$ を示す。すなわち、 $p = 1$ かつ $q = 0$ または $p = 0$ かつ $q = 1$ のいずれかである。

【 0 0 2 9 】

化学式 4 において、 r は 1 または 2、 d は $4 - r$ を示し、 r は 1、 d は 3 が好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

化学式 4 において、 A が OR^5 であり、 R^5 の 80 % 以上が水素またはアルカリ金属であり、好ましくは 90 % 以上が水素またはアルカリ金属である。

【 0 0 3 1 】

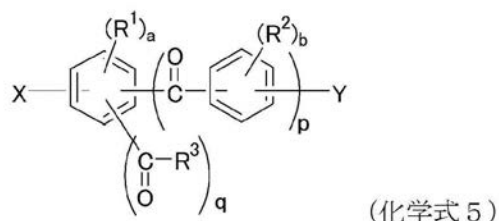
以下、本発明の芳香族系高分子電解質の製造方法について説明する。

【 0 0 3 2 】

化学式 2 の構造を有する芳香族系高分子電解質を製造するための原料化合物のひとつとして、化学式 5 に示される置換基を有してもよいジハロベンゼン化合物が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

【化 5】



(式中、X、Yはフッ素を除くハロゲン原子であり、X、Yはそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹ ~ R³、a、b、p、qは上記で定義したものと同一意味を表す。)

10

【0034】

具体的には、置換基を有してよい2,4-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジクロロベンゾフェノン、3,4-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジブromoベンゾフェノン、2,5-ジブromoベンゾフェノン、3,4-ジブromoベンゾフェノン、2,4'-ジブromoベンゾフェノン、4,4'-ジブromoベンゾフェノンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

中でも、置換基を有してもよい2,5-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンが好ましい。

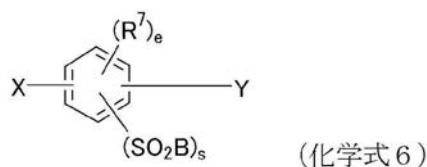
20

【0036】

さらに化学式2の構造を有する芳香族系高分子電解質を製造するための原料化合物のひとつとして、化学式6に示される置換基を有してもよいジハロベンゼンスルホン酸エステルが挙げられる。

【0037】

【化 6】



30

(式中、X、Yはフッ素を除くハロゲン原子であり、X、Yはそれぞれ同一でも異なってもよい。R⁷は水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかであり、置換基は同一であっても異なってもよい。sは1または2であり、eは4-sを示す。BはOR^{1 3}またはNR^{1 4}₂で表され、R^{1 3}は水素または炭素数1~20のアルキル基のいずれかを示し、R^{1 4}は水素または炭素数1~20のアルキル基のいずれかを示す。)

【0038】

40

具体的には、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-オクチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、2,5-ジクロロジクロロベンゼンスルホン酸n-イコシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-オクチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-イコシル、2,5-ジブromoベンゼンスルホン酸イソプロピル、2,5-ジブromoベ

50

ンゼンスルホン酸イソブチル、2, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル)、2, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、2, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - オクチル、2, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - ペンタデシル、2, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - イコシル、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸イソブチル、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル)、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - オクチル、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - ペンタデシル、3, 5 - ジブロモベンゼンスルホン酸 n - イコシル、2, 4 - ジクロロベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル)、2, 4 - ジブロモベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0039】

中でも2, 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル)、2, 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、2, 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシルが好ましい。

【0040】

上記原料を用いてカップリング重合する際に、ニッケル化合物、配位子、還元剤の触媒系で重合することができる。

【0041】

ニッケル化合物として、ニッケル (0) ビス (シクロオクタジエン)、ニッケル (0) (エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン)、ニッケル (0) テトラキス (トリフェニルホスフィン) 等のゼロ価ニッケル化合物、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル等のハロゲン化ニッケル、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケルカルボン酸塩、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケルジクロリド等の2価ニッケル化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、ニッケル (0) ビス (シクロオクタジエン)、ハロゲン化ニッケル、ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケルジクロリドが好ましい。

20

【0042】

ニッケル化合物の使用量はモノマーに対して0.01 ~ 500 mol %がよく、ニッケル化合物の使用量が多すぎると分子量が小さくなる傾向にある。また精製が困難かつコスト的な問題から実用的には100 mol %以下である。一方、少なすぎると系中に存在する水の影響により触媒能がなくなる可能性があり、実用的には1 mol %以上である。すなわち、1 ~ 100 mol %が好ましい。

30

【0043】

配位子として、含窒素二座配位子またはリン配位子が挙げられる。含窒素二座配位子としては2, 2' - ビピリジン、1, 10 - フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N' - テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられ、2, 2' - ビピリジンが好ましい。一方、リン配位子としてはトリフェニルホスフィン、トリス (o - トリル) ホスフィン、トリス (m - トリル) ホスフィン、トリス (p - トリル) ホスフィン、1, 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1, 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、トリフェニルホスフィン、トリス (o - トリル) ホスフィン、トリス (m - トリル) ホスフィン、トリス (p - トリル) ホスフィンが好ましい。配位子の使用量はニッケル化合物に対して、含窒素二座配位子は0.5 ~ 8.0当量、好ましくは1.0 ~ 4.0当量である。

40

【0044】

還元剤としては亜鉛を用いることができるが、限定されるものではない。使用量は通常モノマーに対して1当量以上であり、上限は設けない。実用的には重合後の精製を考慮する

50

と5当量以下、好ましくは2当量以下である。

【0045】

重合溶媒としては、モノマー組成物及び生成するポリアリーレンが溶解し得る溶媒であればよい。そのような溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル溶媒、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でもエーテル溶媒及び非プロトン性極性溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミドがより好ましい。溶媒の使用量は、多すぎると分子量の小さなポリアリーレンが得られやすく、少なすぎるとモノマー組成物及び生成するポリアリーレンの溶解性の観点から好ましくない。モノマー組成物中のモノマーに対して、通常1~200重量倍、好ましくは5~100重量倍である。

10

【0046】

反応は通常、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で実施することが好ましいが、これらに限定されるものではない。重合時間は0.5時間~48時間以内で行い、反応温度は室温~溶媒の沸点までで行うことができ、特に制限されない。

【0047】

反応後は酸性水溶液に再沈し、有機溶媒で精製することでポリマー中間体を合成する。目的のポリアリーレン以外の化合物を溶解し且つ目的のポリアリーレンを溶解しない溶媒または溶解しにくい溶媒により精製する。反応混合物を上記溶媒と混合して目的のポリアリーレンのみを析出させ、濾過を行うことで、目的のポリアリーレンを取り出すことができる。得られたポリアリーレンの分子量や構造は、ゲル浸透クロマトグラフィー、NMR等の通常の分析手段により分析することができる。上記酸性水溶液としては塩酸が好ましく、上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類またはアセトン、アセトニトリル等が挙げられ、2-プロパノールおよびアセトンが好ましい。

20

【0048】

続いて、脱保護、酸変換する方法に関して説明する。

30

【0049】

スルホン酸エステルは通常、酸またはアルカリによる加水分解もしくはアルカリ金属ハロゲン化物またはハロゲン化第四級アンモニウムと反応させ、次いで酸処理する方法が挙げられる。今回製造する水溶性ポリアリーレンスルホン酸類は通常の方法で実施すると、酸またはアルカリ水溶液に溶解し、目的とするポリマーを得ることができない。

【0050】

そこで、アルカリ金属ハロゲン化物またはアミン塩酸塩を反応させ、次いで固体酸により酸処理する方法が挙げられる。アルカリ金属ハロゲン化物としては、例えば、臭化リチウム、ヨウ化ナトリウム等が挙げられ、アミン塩酸塩としては、トリメチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン塩酸塩等が挙げられ、臭化リチウム及びトリメチルアミン塩酸塩が好ましい。使用量はポリマー中のスルホン酸エステルに対して1.1~10当量、好ましくは2~8当量である。

40

【0051】

反応に使用する溶媒は脱保護剤およびポリマーが溶解することが条件として挙げられる。そのような溶媒としてN-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。反応温度は通常、0~200、好ましくは80~160である。

【0052】

反応後の溶液中にはスルホン酸アンモニウム型またはスルホン酸金属塩型に変換されたポリマー、脱保護剤の反応残渣、反応溶媒が存在しているために精製を行う必要がある。精製に用いる溶媒として、スルホン酸アンモニウム型またはスルホン酸金属塩型に変換され

50

たポリマーが溶解せず脱保護剤の反応残渣が溶解する溶媒、またはスルホン酸アンモニウム型またはスルホン酸金属塩型に変換されたポリマーが溶解し脱保護剤の反応残渣が溶解しない溶媒が求められる。生成したポリマーが溶解せず脱保護剤の反応残渣が溶解する溶媒としてハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。中でもクロロホルムが好ましい。

【0053】

スルホン酸アンモニウム型またはスルホン酸金属塩型に変換されたポリマーを酸変換する方法として、固体酸を用いる方法が挙げられる。固体酸として陽イオン交換樹脂がよい。陽イオン交換樹脂の使用量は陽イオン交換樹脂のイオン交換容量に依存するが、平衡反応であるため目的のポリマーのイオン交換容量の10倍以上の相当量が必要とされる。特に上限は設けないが、実用的には20倍以下である。

10

【0054】

固体酸が分散したポリマー水溶液から固体酸をろ別し、ポリマー水溶液を濃縮し乾燥する事により目的とするポリマーを製造することができる。

【0055】

本発明におけるスルホン酸およびホスホン酸を有する化合物は活性エネルギー線によりラジカル重合する。ここで、活性エネルギー線とはその照射によりラジカル重合性組成物において開始種を発生させるエネルギーを付与することができるものであれば、特に制限はなく、 α 線、 γ 線、X線などの高エネルギー放射線、紫外線、可視光線、赤外線などの紫外線から赤外線に至る光線、電子線などの粒子線を広く包含するものである。なかでも、電子線照射は2級および3級炭素間での架橋反応が可能であり、炭素—水素結合を有する高分子主鎖および側鎖、直鎖もしくは環状脂肪族化合物と高密度な架橋が期待できるため、より好ましい。

20

【0056】

本発明におけるスルホン酸およびホスホン酸を有する化合物は高分子電解質からの溶出を抑制するためラジカル重合性であることが好ましい。ここでラジカル重合性の化合物には活性エネルギー線照射によりラジカルが発生しラジカル重合開始点となる化合物も含む。

【0057】

本発明におけるスルホン酸を有するラジカル重合性化合物としてビニルスルホン酸誘導体、アリルスルホン酸誘導体、直鎖もしくは環状脂肪族スルホン酸誘導体を使用することができるが重合反応性の観点からビニルスルホン酸誘導体およびアリルスルホン酸誘導体が好ましい。具体的にはビニルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸およびそれらの塩などが挙げられる。

30

【0058】

本発明におけるホスホン酸を有するラジカル重合性化合物としてビニルホスホン酸誘導体およびアリルホスホン酸誘導体、直鎖もしくは環状脂肪族ホスホン酸誘導体を使用することができるが重合反応性の観点からビニルホスホン酸誘導体およびアリルホスホン酸誘導体が好ましい。具体的にはビニルホスホン酸、4-スチレンスルホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、アリルホスホン酸、アリルホスホン酸アリルそれらの塩、ビニルホスホン酸メチル、ビニルホスホン酸エチル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、アリルホスホン酸メチル、アリルホスホン酸エチル、アリルホスホン酸ジメチル、アリルホスホン酸ジエチル、アリルホスホン酸ジアリルなどが挙げられるが、高分子電解質膜の電気化学特性が良好なビニルホスホン酸、4-スチレンスルホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、アリルホスホン酸がより好ましい。

40

【0059】

ホスホン酸を有するラジカル重合性化合物量増加により過酸化物ラジカルへの耐久性は向上するが、一方でプロトン伝導性は低下する。より少ない量のホスホン酸を有するラジカル重合性化合物で良好な耐久性を達成するため、高分子電解質が耐酸化性の高い化学構造であることが好ましい。より具体的にはパーフルオロ高分子電解質および芳香族高分子電解質が好ましい。

50

【0060】

本発明におけるホスホン酸を有するラジカル重合性化合物量により化学的な耐久性効果を得るためには高分子電解質中のリン原子量にして0.1質量%以上必要である。用途に寄る電気化学特性および化学的な耐久性を満たす限りで特に限定されないが、リン原子量の範囲は0.1~7.0質量%が好ましい。

【0061】

特に燃料として水素を用いた燃料電池用途では、高分子電解質中のリン原子量は0.5~7.0質量%の範囲内が好ましく、1.0~6.0質量%がより好ましく、2.0~4.0が最も好ましい。リン原子量0.5質量%より少ないと過酸化ラジカルによる高分子電解質の分解が生じ、7.0質量%より多いとプロトン伝導性低下により燃料電池の発電性能が低下する。

10

【0062】

本発明における2官能以上のラジカル重合性官能基を有する架橋剤は、架橋密度の観点から3官能以上であることが好ましい。更に耐加水分解性の観点からエステル、エーテル結合のような分解しやすい分子構造を無い架橋剤がより好ましい。具体的には、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、及びそれらの誘導体及び反応物を挙げることができる。

【0063】

本発明に用いられる多孔質基材の材質としては、プロトン伝導を遮断や妨害しないものであれば特に限定するものではないが、耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を鑑みれば、脂肪族系高分子、芳香族系高分子、または含フッ素高分子が好ましく使用される。脂肪族系高分子としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、ここで言うポリエチレンとは、ポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーの総称であり、例えば直鎖状高密度ポリエチレン(HDPE)や、低密度ポリエチレン(LDPE)の他に、エチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と称されるエチレン、 α -オレフィンとの共重合体や超高分子量ポリエチレンなどを含む。またここで言うポリプロピレンはポリプロピレンの結晶構造を有するポリプロピレン系のポリマーの総称であり、一般に使用されているプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体など(これらはエチレンや1-ブテンなどとの共重合体である)を含むものである。

20

30

【0064】

前記芳香族系高分子としては、例えばポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルフィドスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。さらに、セルロースやポリ乳酸も使用できる。

【0065】

また、前記含フッ素高分子としては、分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する熱可塑性樹脂が使用されるが、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。その具体例としては、例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。これらの多孔質材料は、単独で用いても、他の素材と組み合わせて用いても良い。

40

【0066】

50

多孔質材料として多孔質フィルムを選択する場合、電気化学的な安定性、コストの観点からポリエチレンやポリプロピレンに代表される脂肪族ポリオレフィンフィルムが好ましい。

【0067】

また、ポリオレフィンに被抽出物を添加し、微分散させ、シート化した後に被抽出物を溶媒などにより抽出して孔を形成し、必要に応じて抽出前および／または後に延伸加工を行う工程を有する抽出法で得られた湿式法で得られた多孔質材料も使用可能である。また自己組織化によるハニカム状に開口した多孔質材料や炭酸カルシウムなどの造孔剤を添加し延伸により多孔質化したフィルムも使用可能である。

【0068】

多孔質基材の空隙率は使用する高分子電解質のイオン交換容量によって適宜実験的に求められるが、複合高分子電解質膜のプロトン伝導性や、高分子電解質溶液の充填の容易さの観点から、30%以上90%以下が好ましく、35%以上70%以下がより好ましい。空隙率が35%以上であれば、高分子電解質溶液が多孔質材料の内部まで充填が容易となりプロトン伝導パスが複合化高分子電解質膜の厚み芳香に連続的に形成されやすい。また、90%以下であれば製膜工程での作業性が良好となり、複合高分子電解質膜の乾湿寸法変化や吸水時の機械的強度の低下を抑制できる。

【0069】

多孔質基材の空隙率は、多孔質材料を正方形に切り取り、一辺の長さを L (cm)、重量 W (g)、厚み D (cm)、を測定して、以下の式より求めることができる。

$$\text{空隙率} = 100 - 100(W/\rho)/(L^2 \times D)$$

上記式中の ρ は、フィルム密度を示す。 ρ はJIS K7112(1980)のD法の密度勾配管法にて求めた値を用いる。このときの密度勾配管用液は、エタノールと水を用いる。

【0070】

多孔質基材の厚みは、目的とする複合高分子電解質膜の膜厚により適宜決定できるが、1~100 μm であることが実用上好ましい。フィルム厚みが1 μm 未満では、製膜工程および二次加工工程における張力によってフィルムが伸び、縦じわの発生や、破断する場合がある。また、100 μm を超えると、高分子電解質の充填が不十分となりプロトン伝導性が低下する。

【0071】

本発明の複合高分子電解質膜は、上記多孔質基材に上記芳香族高分子電解質および上記ラジカル重合性化合物の混合溶液を含浸させ、溶媒を除去した後に、活性エネルギー線照射によって架橋を進行させることで得られる。

【0072】

以下に複合高分子電解質膜の製造法について説明する。芳香族高分子電解質およびラジカル重合性化合物の混合溶液の多孔膜への含浸方法は特に限定されず、該多孔質基材と上記混合溶液が接触するような態様をとればよく、上記混合溶液を溜めた溶液槽に、該多孔質基材を浸漬した後に溶媒を除去する工程、該溶液を多孔質基材に流延塗布して含浸させる工程、該溶液を基材上に流延塗布しその後に該多孔質基材を貼り合わせて含浸させる工程などが挙げられる。

【0073】

本発明における芳香族高分子電解質およびラジカル重合性化合物の混合比は、上記のIECの範囲から逸脱しないものであれば特に限定されないが、芳香族高分子電解質/ラジカル重合性化合物(質量%)で90/10~40/60の範囲であることが好ましく、プロトン伝導性や耐久性および反応性の面から75/25~40/60であることが特に好ましい。

【0074】

本発明における芳香族高分子電解質およびラジカル重合性化合物の混合溶液の濃度は、流動性を有する範囲であれば、特に限定されるものではないが、1質量%~30質量%であ

10

20

30

40

50

り、好ましくは、3質量%～15質量%である。

【0075】

上記混合溶液における溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類やジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性有機溶媒および水などが挙げられる。これらの溶剤はそれぞれ混合されていても良い。乾燥速度および製膜性の観点からアルコール系の溶媒と水の混合溶媒を用いることが好ましく、メタノールと水の混合溶媒を用いることがより好ましい。

【0076】

芳香族系高分子電解質およびラジカル重合性化合物の混合溶液の多孔膜への含浸後に、得られた複合膜に対して、活性エネルギー線照射によりラジカルを発生させ、架橋を進行させることで本発明の高分子電解質膜を得ることができる。

10

【0077】

また、これらの処理と並行またはその処理後に加熱処理を行うこともできる。芳香族高分子電解質およびラジカル重合性化合物の一部を反応させることができればよく、具体的な加熱条件については、特に限定されないが、反応性の面から50～150の温度で処理することが好ましく、80～150で処理することがより好ましい。

【0078】

本発明の複合高分子電解質膜のイオン交換容量(IEC)は、複合高分子電解質膜のプロトン伝導性の観点から、1.5 meq/g以上であれば良く、膜の形態安定性について考慮すると1.5 meq/g以上6.0 meq/g以下であることが好ましく、2.0 meq/g以上4.0 meq/gであることがより好ましい。IECが1.5 meq/gより低いとプロトン伝導性が不十分で、IECが6.0 meq/gより高いと膜の形態安定性に問題が出てしまう。

20

【0079】

本発明の複合高分子電解質膜は、イオン交換膜として用いることができる。また、電極触媒層を結合して膜/電極接合体とすることで、燃料電池や電解膜として用いることができる。電極触媒層は触媒と電極材料からなり、公知の材料を用いることができる。例えば、拡散層としては、カーボンペーパーやカーボンクロスなど、導電性の多孔質材料を用いることができるが、それらに限定されるものではない。カーボンペーパーやカーボンクロスなど、導電性の多孔質材料は、撥水处理、親水处理などの表面処理がされたものを用いることもできる。触媒には、公知の材料を用いることができる。例えば、白金、白金とルテニウムなどの合金、白金とコバルトの合金、パラジウムなどの非白金金属をコアとし表面に白金を有するコアシェル触媒、Nを含むカーボンアロイ触媒などを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。触媒や触媒を担持した粒子を含む電極触媒層のバインダーにはプロトン伝導性を有する樹脂を用いることができ、フッ素系高分子電解質やその分散液を用いることができる。また、撥水性を良くするためのフッ素樹脂を加えたり、保水性を良くするために親水性樹脂を加えたりすることもできる。

30

【0080】

膜/電極接合体は、従来からの公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布して高分子電解質膜と電極触媒層とを接着する方法または高分子電解質膜と電極触媒層とを加熱加圧する方法、触媒とバインダーの分散液を、電解質膜に塗布又は噴霧し乾燥する方法等がある。接着剤としては、ナフィオン(商品名)溶液など公知のものを用いてもよいし、本発明の複合高分子電解質膜構成するイオン性基含有ポリマーを主成分としたものを用いてもよいし、他の炭化水素系プロトン伝導性ポリマーを主成分とするものを用いてもよい。

40

【0081】

本発明の複合高分子電解質膜は、高分子電解質膜/電極接合体とした後、酸素及び燃料の流路を有するセパレーターで挟むことにより燃料電池の単セルとなり、単セルを連結することで燃料電池スタックを得ることができる。

50

【実施例】

【0082】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、各種測定は次のように行った。

【0083】

< 高分子電解質膜の評価方法 >

以下に高分子電解質膜の評価方法を示す。なお評価するに際しては、特別な記載がない限り、厚みや質量を正確に測ることを目的とし、室温が20℃で相対湿度が40±5RH%にコントロールされた測定室内で評価を行った。なお、測定に際してサンプルは、24時間以上、測定室内で静置したものを使用した。

10

【0084】

< 高分子電解質膜の厚み >

複合高分子電解質膜の厚みは、マイクロメーター（Mitutoyo、標準マイクロメーター）を用いて測定することにより求めた。測定は10箇所行い、その平均値を厚みとした。

【0085】

< イオン交換容量 >

乾燥したプロトン交換膜100mgを、0.01MのNaOH水溶液50mlに浸漬し、25℃で2時間攪拌した。その後、0.02MのHCl水溶液で中和滴定した。中和滴定には、平沼産業（株）製、電位差滴定装置COMTITE-980を用いた。イオン交換当量は下記式で計算して求めた。

20

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

【0086】

< プロトン伝導性 >

自作測定用プローブ（テフロン（登録商標）製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2mm）を押しあて、80%、50%RHの恒温・恒湿オープン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルしたプロトン伝導率（ σ ）を算出した。

30

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

【0087】

< フェントンの試験による膜重量減少率 >

1Lメスフラスコに硫酸鉄(II)・7水和物15mgを加え超純水を加えた。続いて50mlホールピペットを用いて30%過酸化水素水100mlを採りメスフラスコに加えた。最後に超純水を1Lメスフラスコの標線まで加え、フェントン試薬(Fe^{2+} 、3ppm、3% H_2O_2)を調製した。続いて複合膜2.5×5cm片を切り取り、フェントン溶液50mlに浸漬させ、80℃に保ち3時間置いた。熱処理後、複合膜をフェントン溶液から引き上げ、ドライボックス中で一晩乾燥させた、乾燥後の複合膜の膜重量を測定した。膜重量減少率は(フェントン試験前後の膜重量減少量)/(フェントン試験前の複合膜重量)で評価した。

40

【0088】

< 高分子電解質膜と電極との接合および発電試験 >

[触媒転写シート] DNP社より入手

触媒：TEC10E50E（田中貴金属工業 製）

電解質バインダー：NAFION DISPERSION Type：DE520（DuPont 製）

基材：PET

担持量：Pt 0.40 - 0.45 mg/cm²

50

[膜 - 電極接合体の作製]

5 × 5 c m 複合高分子電解質膜と 3 × 3 c m の触媒転写フィルム (D N P 製) を 2 3 5 % R H で 2 時間以上調湿後、同環境下で内から「電解質膜 / 触媒転写シート / ガス拡散層 (S G L カーボン製 ; S G L 2 4 - B C H) / テフロン (登録商標) シート / S U S 板」の順で挟み込み、1 0 0 、1 4 k N / 9 c m²、5 分間ホットプレスを行った。冷却後、触媒転写フィルムの基材を剥した。作製した膜 - 電極接合体を E l e c t r o c h e m 社製の評価用燃料電池セル F C 2 5 - 0 2 S P に組み込んで、セル温度 8 0 で、アノード 4 7 % R H およびカソード 4 7 % R H の条件で水素と酸素を供給して発電特性を評価した。性能安定後の 0 . 3 A / c m² での電圧の比較を行った。

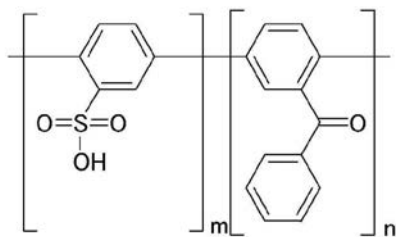
【 0 0 8 9 】

合成例 1

ポリ [(p - フェニレンスルホン酸) - 2 , 5 - ベンゾフェノン]

【 0 0 9 0 】

【 化 4 】



【 0 0 9 1 】

3 0 m l 反応容器 < A > に無水塩化ニッケル (9 7 m g 、 0 . 7 5 m m o l) 、トリフェニルホスフィン (7 8 0 m g 、 3 . 0 m m o l) 、沃化ナトリウム (5 6 m g 、 0 . 3 7 m m o l) 、亜鉛粉末 (9 8 0 m g 、 1 5 m m o l) を量りとり、テトラヒドロフラン 3 m l を加えた。7 0 まで昇温し、1 0 分間攪拌した。異なる 3 0 m l 反応容器 < B > に 2 , 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸 2 , 2 - ジメチルプロピル (1 . 9 g 、 6 . 3 m m o l) 、2 , 5 - ジクロロベンゾフェノン (0 . 2 8 g 、 1 . 1 2 m m o l) にテトラヒドロフラン (7 m l) を加えた。反応容器 < B > の溶液を反応容器 < A > に移し、7 0 で 6 時間攪拌した。反応溶液を 1 0 % 塩酸水溶液 1 0 0 m l に注ぎ、ろ過した。次いで、アセトン 1 0 0 m l 中に分散させ、反応混合物を溶解し、ろ過することにより目的としたポリ [(p - フェニレンスルホン酸) - 2 , 2 - ジメチルプロピル - 2 , 5 - ベンゾフェノン] を 1 . 3 g 合成することができた。M n = 5 3 0 0 。

3 0 m l 反応容器に合成したポリマー (1 g 、スルホン酸エステルユニット 4 . 4 m m o l 分に相当) 、トリメチルアミン塩酸塩 (2 . 1 g 、 2 2 m m o l) 、N M P 2 0 m l を計量し、1 2 0 で 1 2 時間攪拌した。反応混合物をクロロホルム 1 0 0 m l で洗浄し、トリメチルアミン塩酸塩の反応残渣が除去できるまでクロロホルムで洗浄した。1 0 0 m l 三角フラスコに精製したポリマー、陽イオン交換樹脂 (ダウエックスモノスフィア 6 5 0 C) 1 0 g 、純水 1 0 g を計量し室温で 1 2 時間攪拌した。陽イオン交換樹脂をろ過により除去し、ポリマー水溶液を濃縮、乾燥し、目的物を 0 . 7 g 合成することができた。合成したポリ [(p - フェニレンスルホン酸) - 2 , 5 - ベンゾフェノン] のイオン交換容量は 5 . 5 m e q / g であった。

【 0 0 9 2 】

実施例 1

合成例 1 で得られたポリ [(p - フェニレンスルホン酸) - 2 , 5 - ベンゾフェノン] 1 0 0 m g 、ビニルスルホン酸 6 5 m g 、ビニルホスホン酸 5 m g 、トリアリルイソシアヌレート 1 5 m g をメタノール / 水 [9 0 / 1 0 (w / w)] 混合溶液 4 . 3 g に溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜 (サイズ : 1 0 . 5 × 1 0 . 5 c m 、膜厚 : 9 μ m 、空孔率 : 3 5 %) を P T F E 製基材上に置き、その上から上記ポリ

マー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

得られた複合膜のイオン交換容量2.54meq/g、プロトン伝導性0.034S/cm、フェントン試験後の膜重量減少率は19%であった。発電試験時の0.3A/cm²での電圧は0.87Vであった。

【0093】

10

実施例2

合成例1で得られたポリ[(p-フェニレンスルホン酸)-2,5-ベンゾフェノン]100mg、ビニルスルホン酸50mg、ビニルホスホン酸20mg、トリアリルイソシアヌレート15mgをメタノール/水[90/10(w/w)]混合溶液4.3gに溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜(サイズ:10×10cm、膜厚:9μm、空孔率:35%)をPTFE製基材上に置き、その上から上記ポリマー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

20

得られた複合膜のイオン交換容量2.51meq/g、プロトン伝導性0.018S/cm、フェントン試験後の膜重量減少率は3%であった。発電試験時の0.3A/cm²での電圧は0.87Vであった。

【0094】

実施例3

合成例1で得られたポリ[(p-フェニレンスルホン酸)-2,5-ベンゾフェノン]100mg、ビニルスルホン酸35mg、ビニルホスホン酸35mg、トリアリルイソシアヌレート15mgをメタノール/水[90/10(w/w)]混合溶液4.3gに溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜(サイズ:10.5×10.5cm、膜厚:9μm、空孔率:35%)をPTFE製基材上に置き、その上から上記ポリマー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

30

得られた複合膜のイオン交換容量2.80meq/g、プロトン伝導性0.008S/cm、フェントン試験後の膜重量減少率は0%であった。発電試験時の0.3A/cm²での電圧は0.83Vであった。

40

【0095】

比較例1

合成例1で得られたポリ[(p-フェニレンスルホン酸)-2,5-ベンゾフェノン]100mg、ビニルスルホン酸20mg、ビニルホスホン酸50mg、トリアリルイソシアヌレート15mgをメタノール/水[90/10(w/w)]混合溶液4.3gに溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜(サイズ:10.5×10.5cm、膜厚:9μm、空孔率:35%)をPTFE製基材上に置き、その上から上記ポリマー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC

50

300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

得られた複合膜のイオン交換容量3.06meq/g、プロトン伝導性0.004S/cm、フェントン試験後の膜重量減少率は0%であった。

【0096】

比較例2

合成例1で得られた[(p-フェニレンスルホン酸)-2,5-ベンゾフェノン]100mg、ビニルホスホン酸70mg、トリアリルイソシアヌレート15mgをメタノール/水[90/10(w/w)]混合溶液4.3gに溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜サイズ:10.5×10.5cm、膜厚:9μm、空孔率:35%)をPTFE製基材上に置き、その上から上記ポリマー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

得られた複合膜のイオン交換容量2.53meq/g、プロトン伝導性は膜抵抗が高く測定できなかった。フェントン試験後の膜重量減少率は0%であった。

【0097】

比較例3

合成例1で得られた[(p-フェニレンスルホン酸)-2,5-ベンゾフェノン]100mg、ビニルスルホン酸70mg、トリアリルイソシアヌレート15mgをメタノール/水[90/10(w/w)]混合溶液4.3gに溶解させた。その後、メタノールに浸漬したポリエチレン製多孔膜サイズ:10.5×10.5cm、膜厚:9μm、空孔率:35%)をPTFE製基材上に置き、その上から上記ポリマー溶液をコートし、窒素雰囲気下室温で乾燥させた。乾燥後の複合高分子電解質膜をプラスチックの枠に固定し、電子線照射装置((株)NHVコーポレーション所有、EBC300キュアトロン)を用いて窒素雰囲気下、加速電圧250kV、電子線照射線量500kGyで電子線架橋を行った。電子線照射後、枠から複合高分子電解質膜をはずし、超純水500mlに浸け80の乾燥機中で24時間保持し、架橋が不十分な成分を溶出させ除去した。

得られた複合膜のイオン交換容量2.59meq/g、プロトン伝導性0.041S/cm、フェントン試験後の膜重量減少率は34%であった。発電試験時の0.3A/cm²での電圧は0.86Vであった。

【0098】

表1から、本発明の複合高分子電解質膜はフェントン試験において膜中のリン原子量を増やすことで膜重量減少を抑制することができ、発電試験においても発電性能が低下しない条件を見出すことができ燃料電池膜としての応用に期待が持てる。

【0099】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
リン原子量 質量%	0.8	3.1	5.4	7.7	11	0
IEC (meq/g)	2.54	2.51	2.8	3.06	2.53	2.59
プロトン伝導性 (S/cm)	0.034	0.018	0.008	0.004	0	0.041
膜重量減少率 %	19	3	0	0	0	34
電圧 (V) @0.3 A/cm ²	0.87	0.87	0.83	—	—	0.86

【 0 1 0 0 】

本発明の複合高分子電解質膜は、過酸化物ラジカル存在下での耐久性を改善することができ、水素を燃料とする燃料電池の実用性が大幅に向上することが期待でき、産業界の発展に寄与するところ大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 0 8 F	2/44	(2006.01)	C 0 8 F	2/44	C	