

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6156897号
(P6156897)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	65/40	(2006.01)	CO8G 65/40
HO1M	8/02	(2016.01)	HO1M 8/02 P
HO1M	8/10	(2016.01)	HO1M 8/02 E
HO1B	1/06	(2006.01)	HO1M 8/10
CO8J	5/18	(2006.01)	HO1B 1/06 A

請求項の数 17 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-519443 (P2016-519443)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年6月12日 (2014.6.12)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-527339 (P2016-527339A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(43) 公表日	平成28年9月8日 (2016.9.8)	(74) 代理人	110000877
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/005172		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02014/200286	(72) 発明者	ヨー、ジョウンエウン
(87) 国際公開日	平成26年12月18日 (2014.12.18)		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポ-グ・ヨイ-デロ・128 エル ジー・ケム・リミテッド内
審査請求日	平成27年12月16日 (2015.12.16)	(72) 発明者	シン、チョン キュー
(31) 優先権主張番号	10-2013-0068547		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポ-グ・ヨイ-デロ・128 エル ジー・ケム・リミテッド内
(32) 優先日	平成25年6月14日 (2013.6.14)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホネート系化合物およびこれを用いた高分子電解質膜

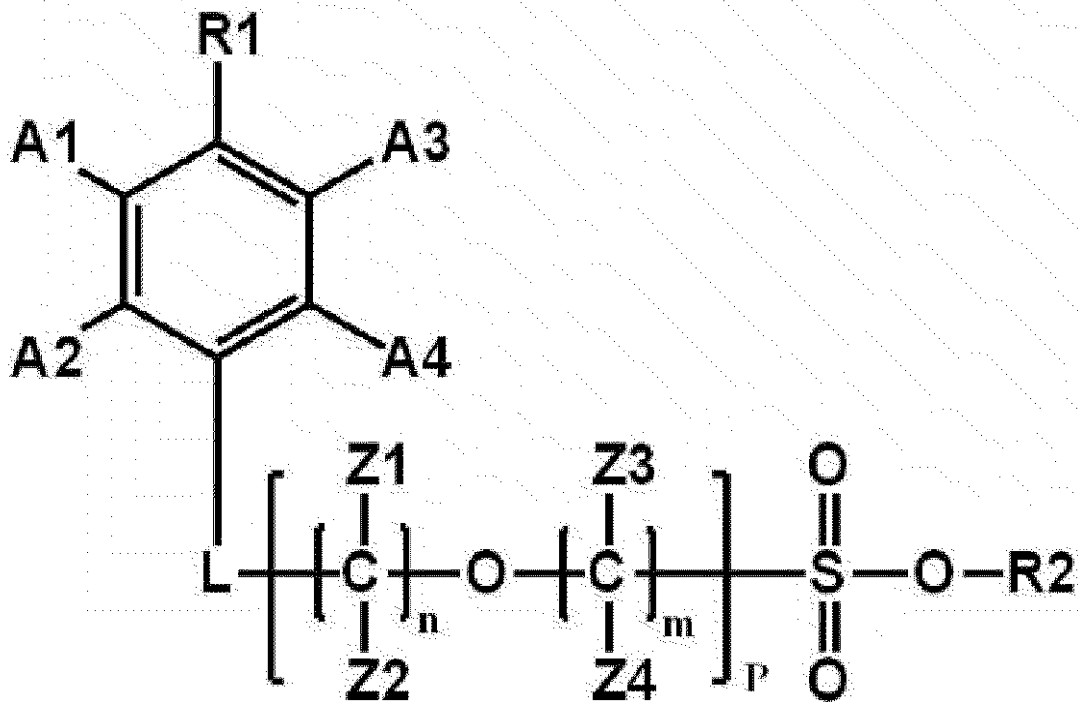
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表され、

[化学式1]

【化 1】



10

20

前記化学式 1 において、

A 1 ~ A 4 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲン基であり、

前記 R 1 は、水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

30

前記 L は、O、S、および SO_2 のうちの 1 つ以上を含む連結基であり、

前記 Z 1 ~ Z 4 は、それぞれ独立して、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

40

前記 R 2 は、周期律表上の 1 族の元素のうちの 1 つであり、

前記 n は、1 以上の整数であり、

前記 m は、1 以上の整数であり、

前記 p は、1 以上の整数であり、

{ (n × p) + (m × p) } は、1 以上 2 0 以下の整数である、スルホネート系化合物

【請求項 2】

前記 Z 1 ~ Z 4 は、それぞれ独立して、F；Cl；Br；および I からなる群より選択される請求項 1 に記載のスルホネート系化合物。

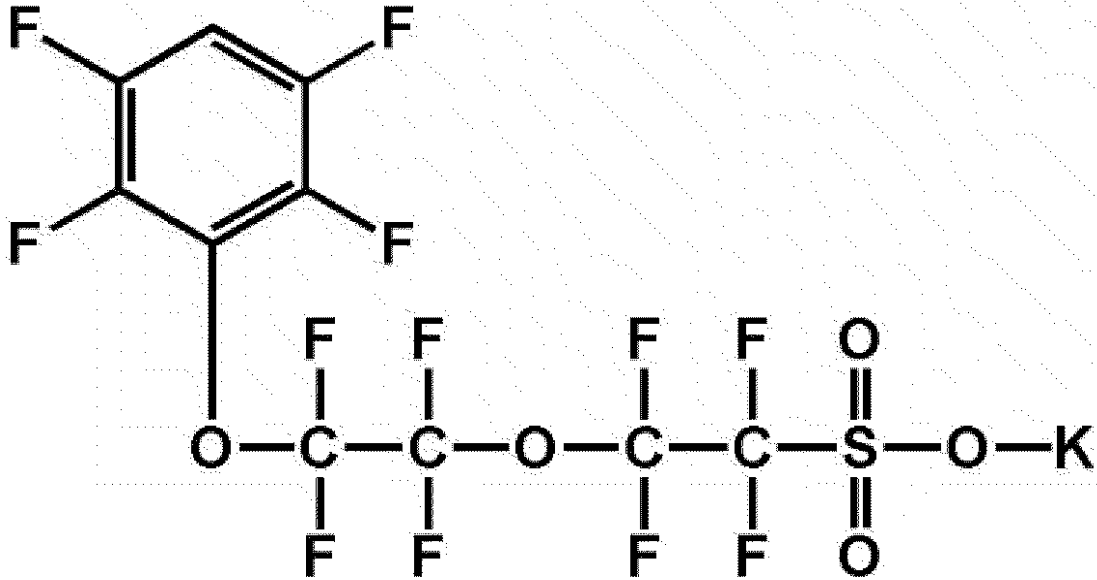
【請求項 3】

50

前記化学式 1 で表されるスルホネート系化合物は、下記化学式 2 - 1 ~ 2 - 3

[化学式 2 - 1]

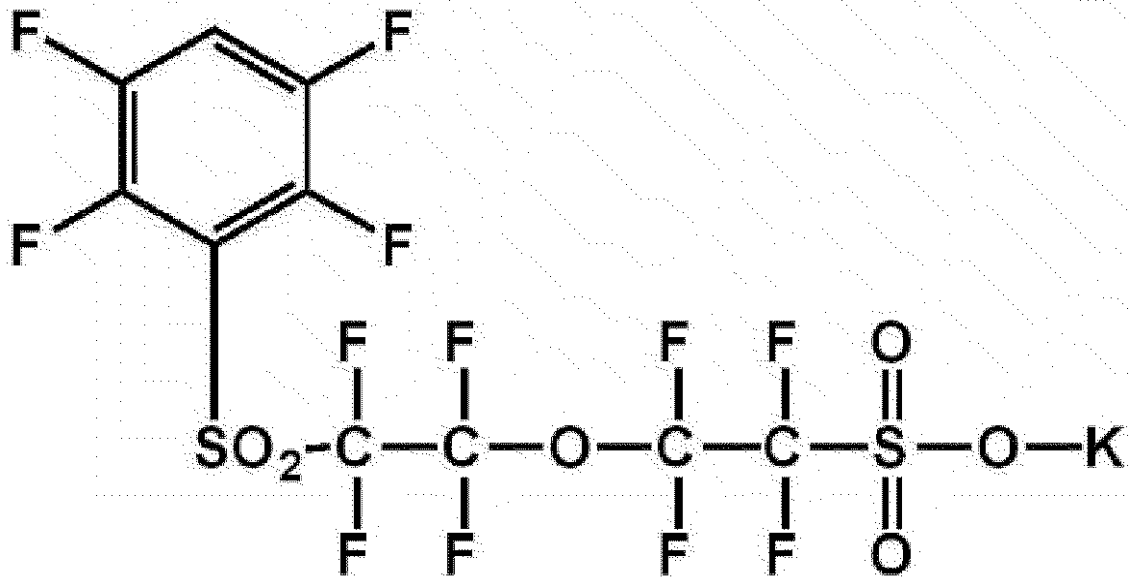
【化 2】



10

[化学式 2 - 2]

【化 3】



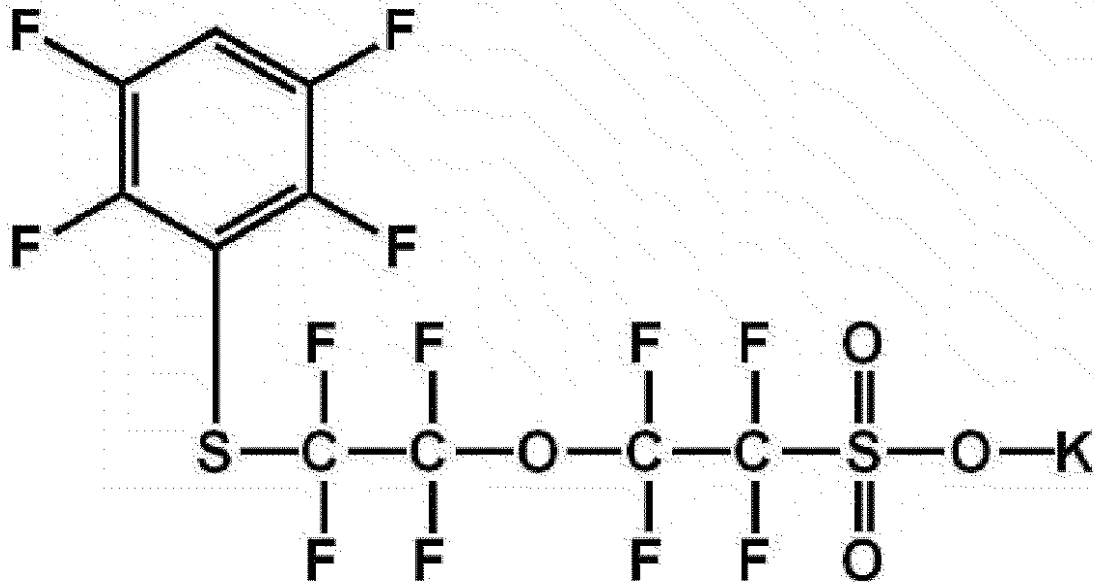
20

30

[化学式 2 - 3]

40

【化 4】



10

のうちのいずれか 1 つで表される化合物である請求項 1 に記載のスルホネート系化合物。

【請求項 4】

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のスルホネート系化合物を含む高分子電解質膜。

【請求項 5】

前記高分子電解質膜は、パーフルオロスルホン酸ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリイミド、ポリピニリデンフルオリド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリエチレンナフタレート、ポリエステル、ドーピングされたポリベンズイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、およびこれらの酸またはこれらの塩基のうちの 1 以上の高分子を追加的に含む請求項 4 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のスルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子を含む高分子電解質膜。

30

【請求項 7】

前記高分子電解質膜は、親水性ブロックおよび疎水性ブロックを含むブロック型共重合体を含む請求項 6 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 8】

前記親水性ブロックの重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ (g/mol) であり、疎水性ブロックの重量平均分子量は $1,000 \sim 500,000$ (g/mol) である請求項 7 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 9】

前記スルホネート系化合物由来の単量体は、親水性ブロックの主鎖に含まれる請求項 7 に記載の高分子電解質膜。

40

【請求項 10】

前記高分子電解質膜のイオン伝導度は、 0.03 s/cm 以上 0.2 s/cm 以下である請求項 6 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 11】

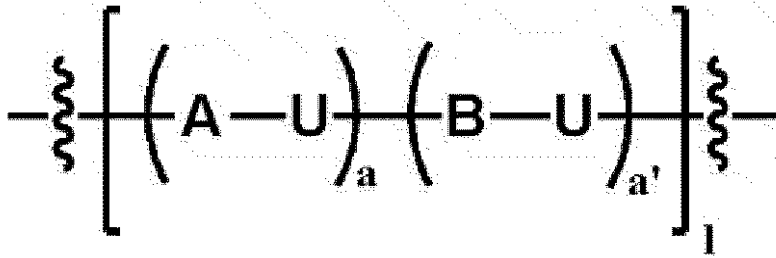
前記高分子電解質膜の IEC 値は、 0.5 以上 3 以下である請求項 6 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 12】

前記高分子電解質膜は、下記化学式 3 で表される繰り返し単位および化学式 4 で表される繰り返し単位を含む高分子を含み、

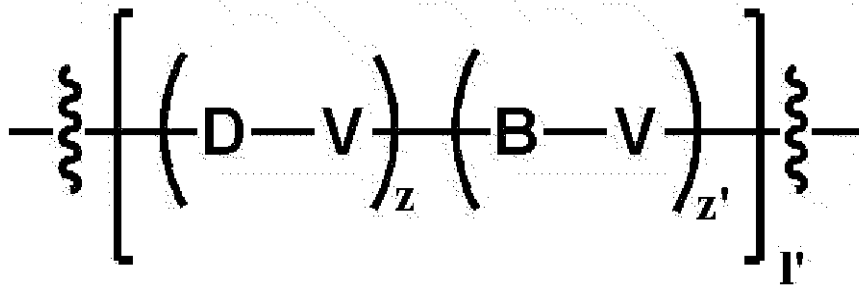
50

[化学式 3]
【化 5】



10

[化学式 4]
【化 6】



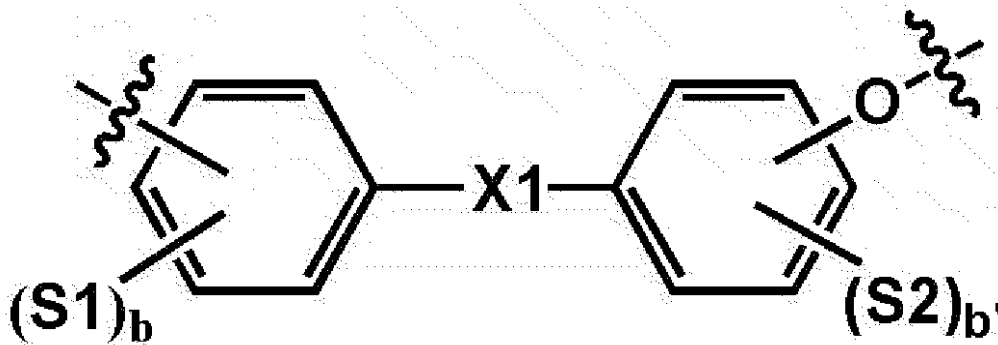
20

前記化学式 3 において、
 a は、0 超過の整数であり、
 a' は、0 以上の整数であり、a : a' は、1 0 0 0 : 0 ~ 5 : 1 であり、l は、1 以上 1 0 , 0 0 0 以下の整数であり、
 前記化学式 4 において、z は、0 超過の整数であり、
 z' は、0 以上の整数であり、z : z' は、1 0 0 0 : 0 ~ 5 : 1 であり、l' は、1 以上 1 0 0 , 0 0 0 以下の整数であり、

前記化学式 3 および 4 において、A、D および V は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して下記化学式 3 - 1 ~ 化学式 3 - 4 のうちのいずれか 1 つで表されるものであり

30

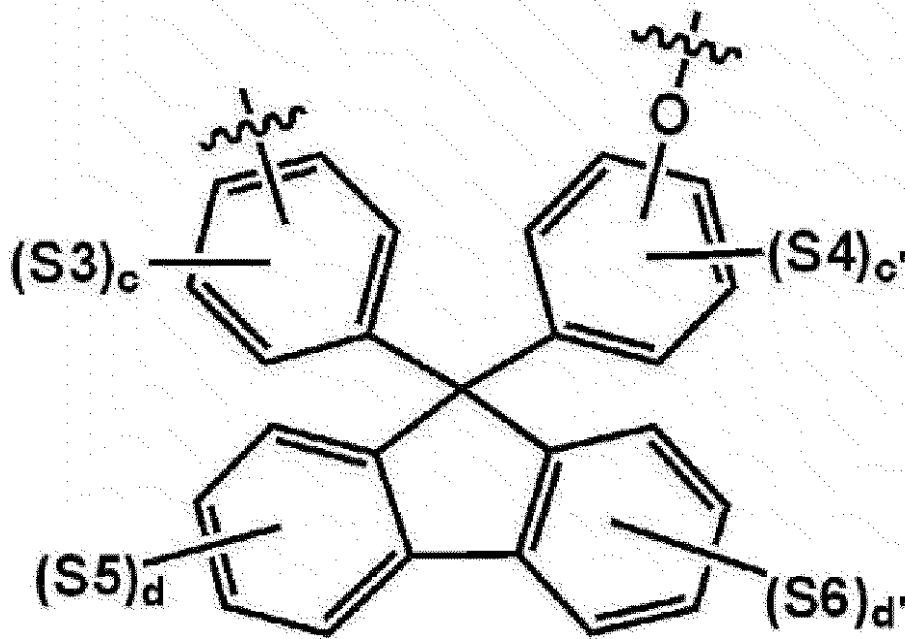
[化学式 3 - 1]
【化 7】



40

[化学式 3 - 2]

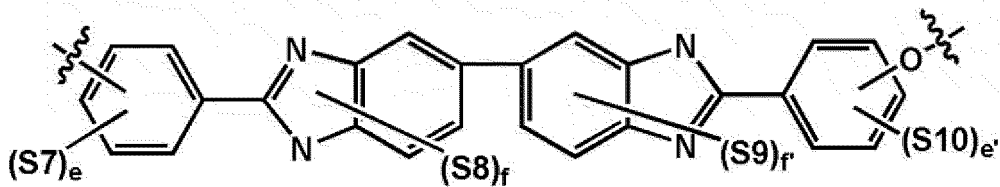
【化 8】



10

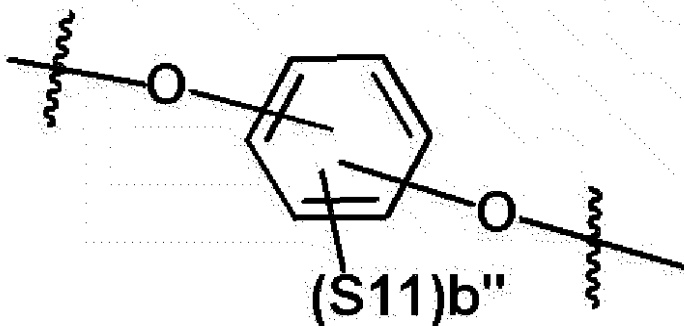
[化学式 3 - 3]

【化 9】



[化学式 3 - 4]

【化 10】



20

30

40

前記化学式 3 - 1 ~ 3 - 4 において、

X 1 は、直接結合であるか、 $-C(Z5)(Z6)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-Si(Z5)(Z6)-$ のうちのいずれか 1 つであり、

Z 5 および Z 6 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、アルキル基、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$)、およびフェニル基のうちのいずれか 1 つであり、

S 1 および S 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素

50

基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

b および b' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

S 3 ~ S 6 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

10

c、c'、d および d' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

S 7 ~ S 10 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

20

e、e'、f および f' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

S 11 は、重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

30

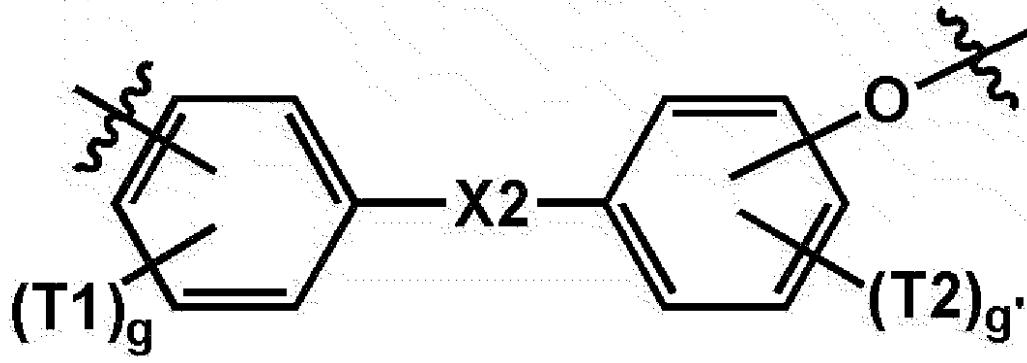
b' は、0 以上 4 以下の整数であり、

前記化学式 3 において、

U は、下記化学式 4 - 1 ~ 化学式 4 - 4、および前記スルホネート系化合物由来の単量体のうちのいずれか 1 つで表されるものであり、

[化学式 4 - 1]

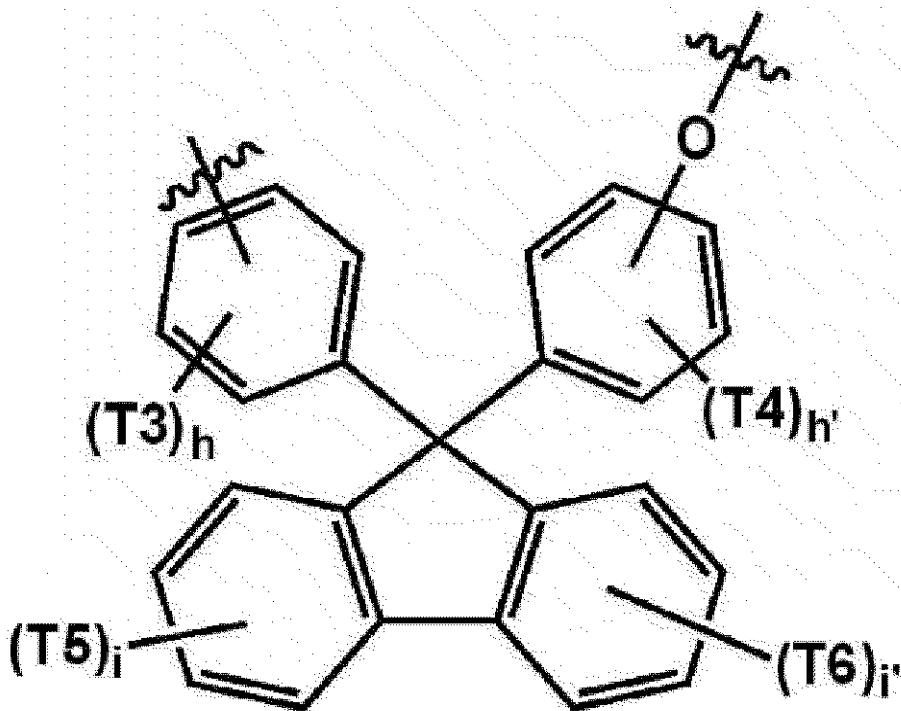
【化 1 1】



10

[化学式 4 - 2]

【化 1 2】

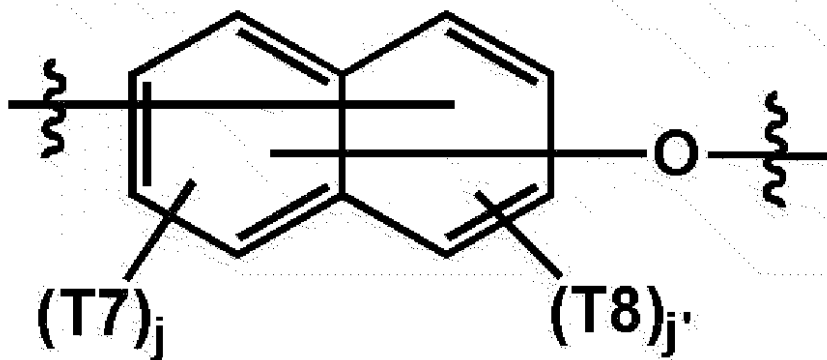


20

30

[化学式 4 - 3]

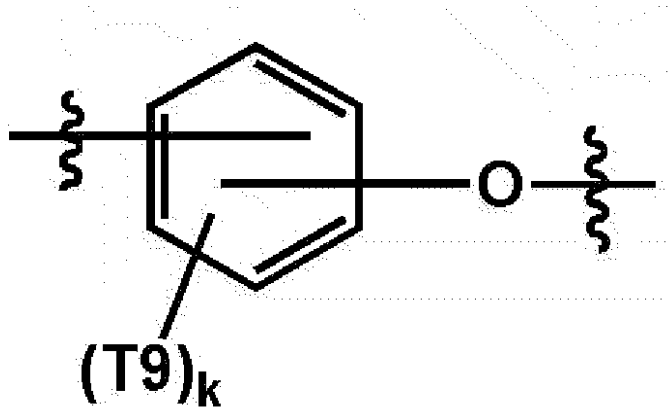
【化 1 3】



40

[化学式 4 - 4]

【化14】



10

前記化学式 4 - 1 ~ 4 - 4 において、

X 2 は、直接結合であるか、 $-CO-$ または $-SO_2-$ であり、

g および g' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

h、h'、i および i' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

j および j' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 3 以下の整数であり、

20

k は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

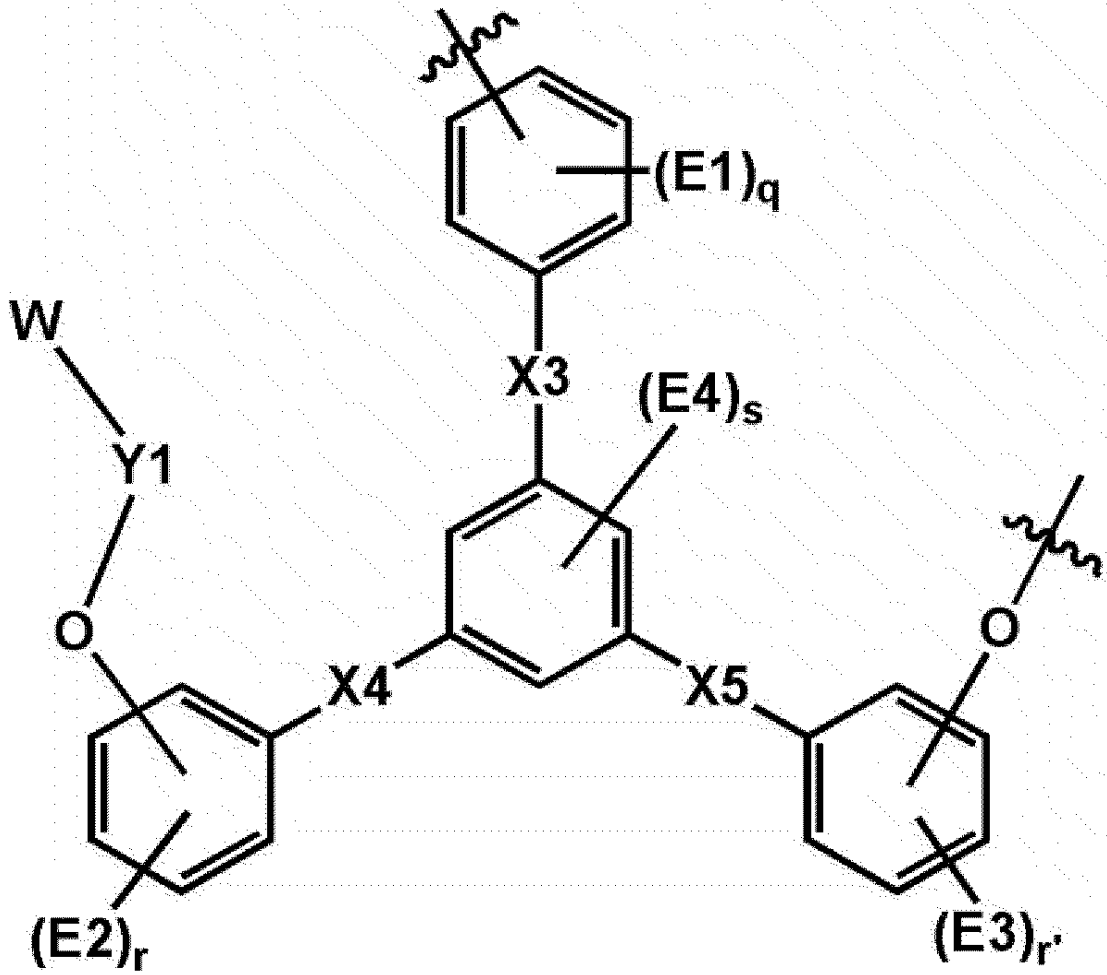
T 1 ~ T 9 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して少なくとも 1 つは、 SO_3H 、 $SO_3^-M^+$ 、 $COOH$ 、 COO^-M^+ 、 PO_3H_2 、 $PO_3H^-M^+$ 、または $PO_3^{2-}2M^+$ であり、前記 M は、金属性元素であり、残りは、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

30

前記化学式 3 および 4 において、B は、全フッ素系化合物または部分フッ素系化合物であるか、下記化学式 5 - 1 ~ 化学式 5 - 3 のうちのいずれか 1 つで表されるものであり、

[化学式 5 - 1]

【化 1 5】

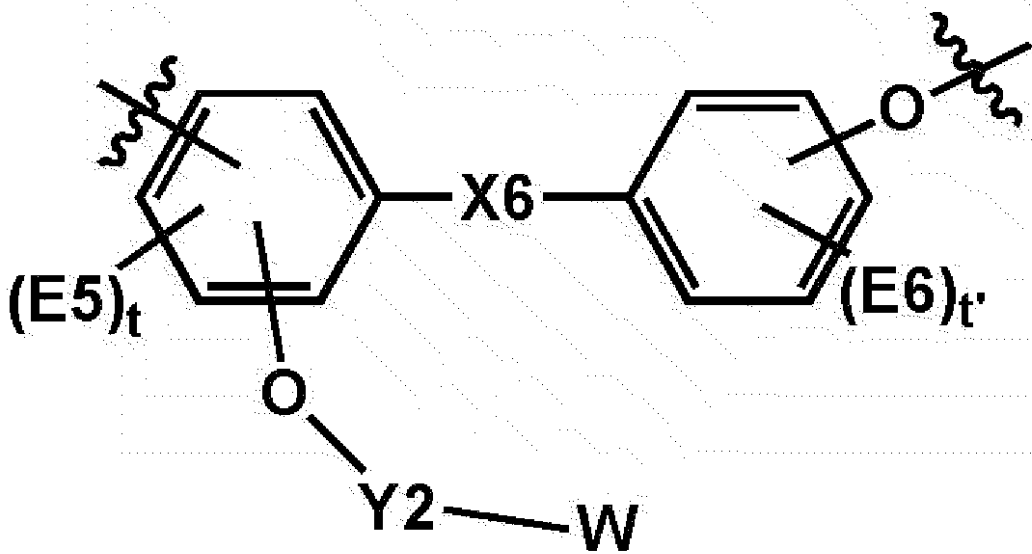


10

20

[化学式 5 - 2]

【化 1 6】

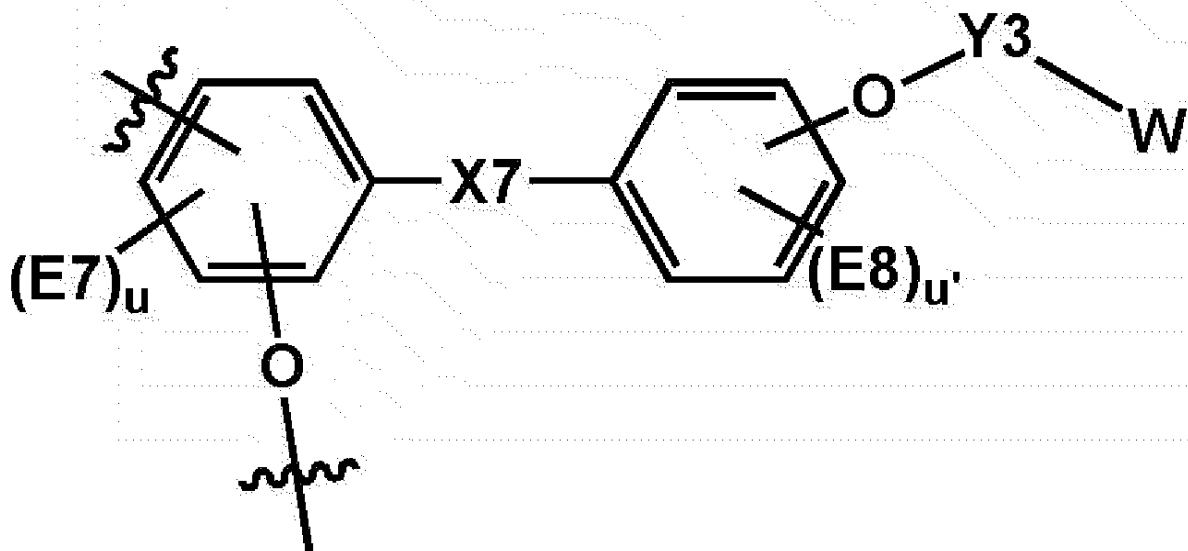


30

40

[化学式 5 - 3]

【化 17】



10

前記化学式 5 - 1 ~ 5 - 3 において、

X 3 ~ X 5 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して直接結合であるか、- C O - または - S O ₂ - であり、

20

Y 1 は、直接結合、または C 1 ~ C 6 0 のアルキレン基であり、

E 1 ~ E 4 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

q、r および r' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、

30

s は、0 以上 3 以下の整数であり、

X 6 は、直接結合であるか、- C O - または - S O ₂ - であり、

Y 2 は、直接結合、または C 1 ~ C 6 0 のアルキレン基であり、

E 5 および E 6 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

40

t は、0 以上 3 以下の整数であり、

t' は、0 以上 4 以下の整数であり、

X 7 は、直接結合であるか、- C O - または - S O ₂ - であり、

Y 3 は、直接結合、または C 1 ~ C 6 0 のアルキレン基であり、

E 7 および E 8 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素

50

基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

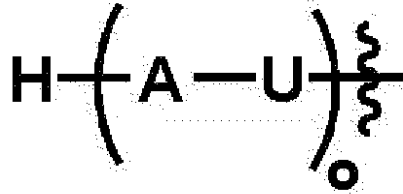
u は、0 以上 3 以下の整数であり、

u' は、0 以上 4 以下の整数であり、

W は、化学式 3 では下記化学式 6 - 1 で表されるものであり、化学式 4 では下記化学式 6 - 2 で表されるものであり、

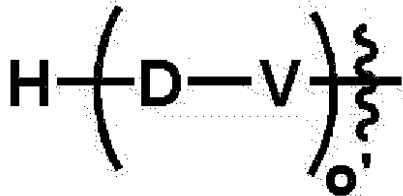
[化学式 6 - 1]

【化 1 8】



[化学式 6 - 2]

【化 1 9】



前記化学式 6 - 1 において、o は、1 以上 10, 000 以下の整数であり、A および U の定義は、前記化学式 3 の A および U の定義と同じであり、

前記化学式 6 - 2 において、o' は、1 以上 100, 000 以下の整数であり、D および V の定義は、前記化学式 4 の D および V の定義と同じである、請求項 4 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 1 3】

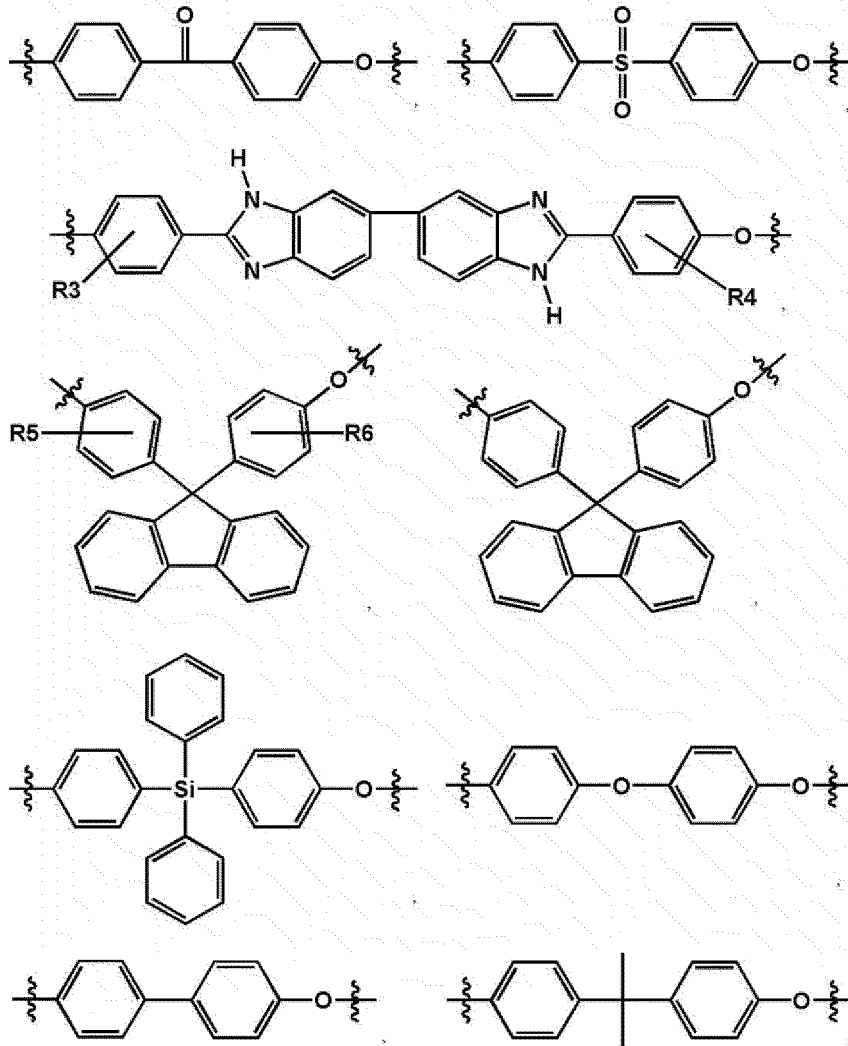
前記 A、D および V は、互いに同一または異なり、

10

20

30

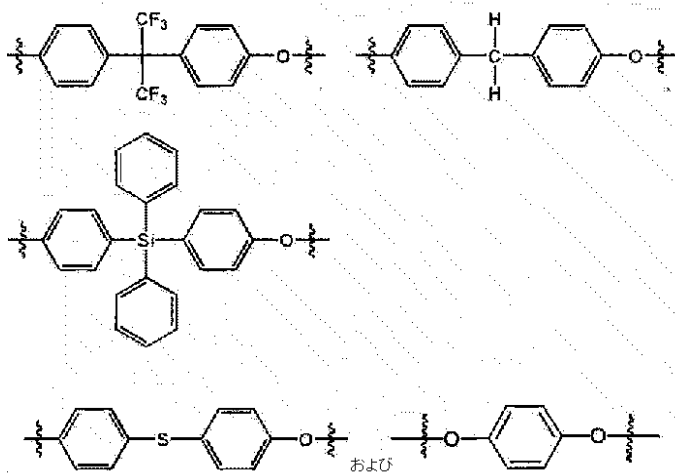
【化 2 0】



10

20

【化 2 1】



30

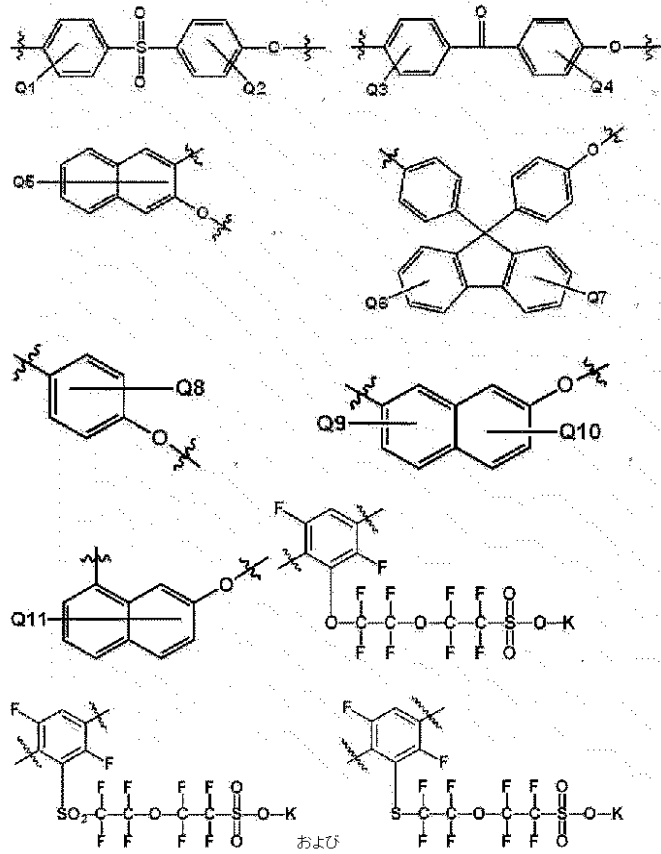
40

からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであり、
前記 R 3 ~ R 6 は、互いに同一又は異なり、独立してニトロ基 (- N O ₂) またはトリ
フルオロメチル基 (- C F ₃) である請求項 1 2 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 1 4】

前記 U は、

【化 2 2】



10

20

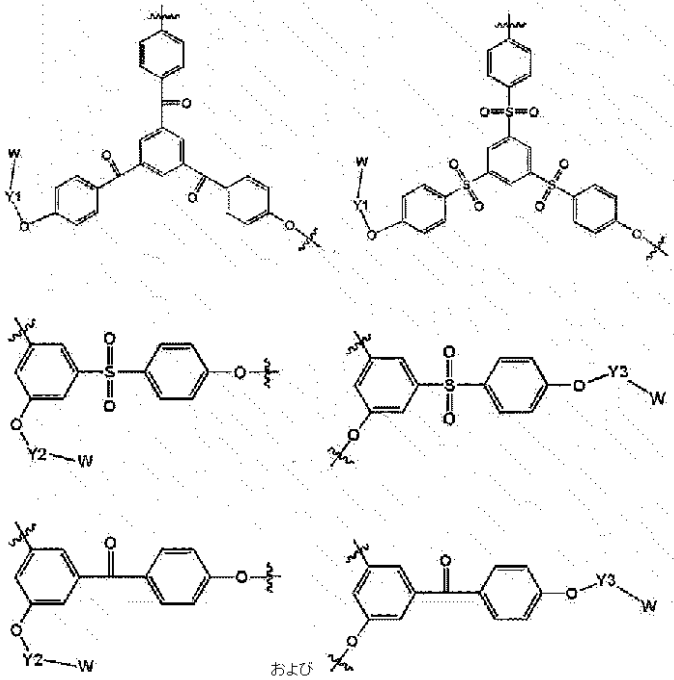
からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであり、
 前記Q1～Q11は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、 SO_3H 、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 COOH 、 $\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 PO_3H_2 、 $\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 、および $\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ からなるグループより選択され、
 前記Mは、金属性元素である請求項12に記載の高分子電解質膜。

【請求項15】

前記Bは、

30

【化 2 3】



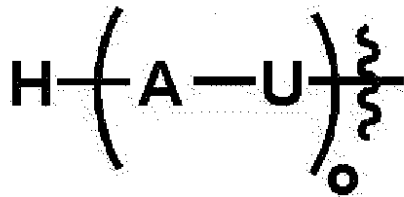
10

20

からなる群より選択されるいずれか1つであり、
 Y 1 ~ Y 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して直接結合、または C 1 ~ C 6 0 のアルキレン基であり、
 W は、化学式 3 では下記化学式 6 - 1 で表される繰り返し単位であり、化学式 4 では下記 6 - 2 で表される繰り返し単位であり、

[化学式 6 - 1]

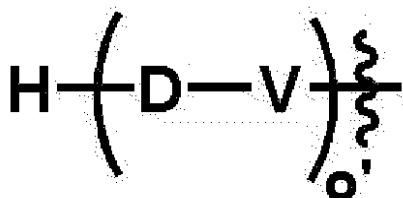
【化 2 4】



30

[化学式 6 - 2]

【化 2 5】



40

前記化学式 6 - 1 において、o は、1 以上かつ、1 0 , 0 0 0 以下の整数であり、A および U の定義は、前記化学式 3 の A および U の定義と同じであり、

前記化学式 6 - 2 において、o' は、1 以上かつ、1 0 0 , 0 0 0 以下の整数であり、D および V の定義は、前記化学式 4 の D および V の定義と同じである請求項 1 2 に記載の高分子電解質膜。

【請求項 1 6】

アノードと、前記アノードに対向して備えられたカソードと、前記アノードとカソード

50

との間に備えられた電解質膜とを含む膜電極接合体において、

前記電解質膜は、請求項 4 に記載の高分子電解質膜である膜電極接合体。

【請求項 17】

2 つ以上の請求項 16 に記載の膜電極接合体と、前記膜電極接合体の間に介在するパイポーラプレートとを含むスタックと、

燃料を前記スタックに供給する燃料供給部と、

酸化剤を前記スタックに供給する酸化剤供給部とを含む高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホネート系化合物およびこれを用いた高分子電解質膜に関する。

【0002】

本発明は、2013年6月14日付で韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2013-0068547号の出願日の利益を主張し、その内容はすべて本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

固体高分子型燃料電池（以下、場合によって「燃料電池」という）は、燃料ガス（例えば、水素が挙げられる）と酸素との化学的反応によって発電させる発電装置で、次世代エネルギーの一つとして電気機器産業や自動車産業などの分野で大きく期待されている。燃料電池は、2つの触媒層と、これら2つの触媒層に挟まれた高分子電解質膜とを基本単位として構成されている。

【0004】

典型的な燃料電池として、水素を燃料ガスとして用いる燃料電池の発電メカニズムを簡単に説明すれば、一方の触媒層で水素がイオン化されて水素イオンが生成され、生成された水素イオンが高分子電解質膜を通して他方の触媒層に伝導（イオン伝導）され、ここで酸素と反応して水を形成する。この時、2つの触媒層を外部回路に接続していると、電流が流れて外部回路に電力が供給される。高分子電解質膜のイオン伝導は、高分子電解質膜中にある親水性チャンネルを通して水の移動と共にイオンが移動することで発現するため、効率的にイオン伝導を発現させるためには、高分子電解質膜を湿潤状態にすることが必要になる。このような発電メカニズムによって、燃料電池を構成する高分子電解質膜は、前記燃料電池の起動・停止によってその湿潤状態が変化する。このように高分子電解質膜の湿潤状態が変化すると、高分子電解質膜は、吸収・乾燥によって膨潤と収縮が交互に生じて、高分子電解質膜と触媒層との界面がミクロ的に破壊される不良が生じる場合がある。また、深刻な場合には、燃料電池の故障にもつながる。

【0005】

したがって、燃料電池に使用される高分子電解質膜としては、吸収乾燥による膨潤収縮（吸収寸法の変化）をより低減可能な程度の少ない吸収率で効率的にイオン伝導性を発現できることが要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、スルホネート系化合物およびこれを用いた高分子電解質膜を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記化学式1で表されるスルホネート系化合物を提供する。

[化学式1]

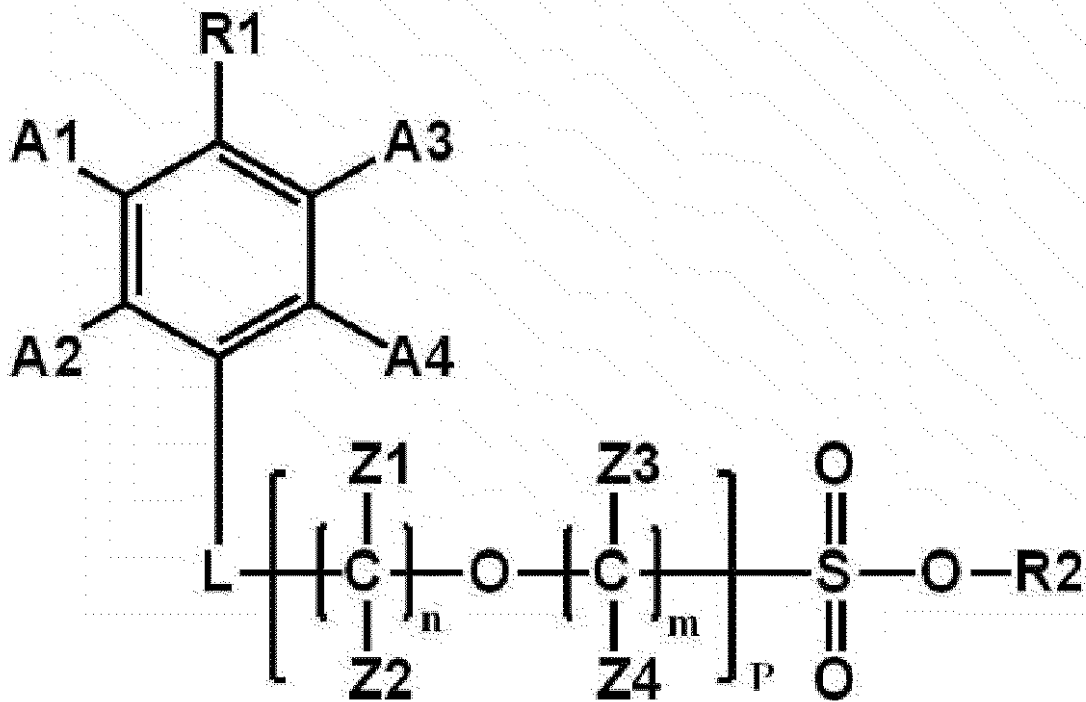
10

20

30

40

【化1】



10

20

【0008】

前記化学式1において、A1～A4は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲン基であり、前記R1は、水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、前記Lは、O、S、およびSO₂のうち1つ以上を含む連結基であり、前記Z1～Z4は、それぞれ独立して、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、前記R2は、周期律表上の1族の元素のうち1つであり、前記nは、0以上の整数であり、前記mは、0以上の整数であり、前記pは、1以上の整数であり、{(n×p)+(m×p)}は、1以上20以下の整数である。

30

40

【0009】

本発明は、前記スルホネート系化合物を含む高分子電解質膜を提供する。

【0010】

また、本発明は、前記スルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子を含む高分子電解質膜を提供する。

【0011】

さらに、本発明は、アノードと、前記アノードに対向して備えられたカソードと、前記アノードとカソードとの間に備えられた電解質膜とを含む膜電極接合体において、前記電

50

解質膜は、前記高分子電解質膜である膜電極接合体を提供する。

【0012】

また、本発明は、2つ以上の前記膜電極接合体と、前記膜電極接合体の間に介在するバイポーラプレートとを含むスタックと、燃料を前記スタックに供給する燃料供給部と、酸化剤を前記スタックに供給する酸化剤供給部とを含む高分子電解質型燃料電池を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のスルホネート系化合物を用いて製造された高分子電解質膜は、親水性 - 疎水性相分離構造を容易に形成する。

10

【0014】

また、本発明のスルホネート系化合物を含む高分子電解質膜は、相分離構造を制御することにより、親水性チャンネルを効率的に高分子電解質膜中に形成する。

【0015】

さらに、本発明のスルホネート系化合物を含む高分子電解質膜は、イオン伝導度に優れる。

【0016】

また、本発明のスルホネート系化合物を含む高分子電解質膜は、低いIEC (ion exchange capacity) 値を有する。

【0017】

さらに、前記高分子電解質膜を含む燃料電池は、耐久性および効率に優れる。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】燃料電池の電気発生原理を示す概略図である。

【図2】燃料電池用膜電極接合体の構造を概略的に示す図である。

【図3】燃料電池の一実施形態を概略的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0020】

本発明は、前記化学式1で表されるスルホネート系化合物を提供する。

30

【0021】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1の前記Lは、S、O、またはSO₂であってもよい。

【0022】

本発明の一実施形態によれば、前記R1は、水素であってもよい。

【0023】

本発明の一実施形態によれば、前記R2は、H、Na、またはKであってもよい。

【0024】

本発明の一実施形態によれば、前記R2は、イオン結合で隣接した酸素に連結されてもよい。

40

【0025】

本発明の一実施形態によれば、前記Lは、-O-、-S-、または-SO₂-の連結基であってもよい。

【0026】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1の前記Z1~Z4は、それぞれ独立して、F; Cl; Br; およびIからなる群より選択されてもよい。

【0027】

本発明の前記スルホネート系化合物は、高分子電解質膜に含まれる場合、前記スルホネート系化合物の前記Z1~Z4がそれぞれ独立してハロゲン元素(F、Cl、Br、I)

50

であれば、電子をよく引き寄せて水素イオンの移動を容易にし、高分子電解質膜の構造を強化させることができるという利点がある。具体的には、本発明の一実施形態によれば、前記 Z 1 ~ Z 4 がフッ素の場合、前記利点が極大化できる。

【 0 0 2 8 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の n は、0 以上 5 以下の整数であってもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の m は、0 以上 5 以下の整数であってもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の n が 2 以上の整数の場合、2 以上の括弧内の構造は、互いに同一または異なる。

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の m が 2 以上の整数の場合、2 以上の括弧内の構造は、互いに同一または異なる。

【 0 0 3 2 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の p は、1 以上 5 以下の整数であってもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明の他の実施形態によれば、前記化学式 1 の p が 2 以上の整数の場合、2 以上の括弧内の構造は、互いに同一または異なる。

【 0 0 3 4 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の炭素と酸素とからなるチェーン (c h a i n) は、高分子電解質膜の相分離現象を容易にする役割を果たすことができる。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の炭素と酸素とからなるチェーンは、高分子電解質膜の水素イオンの移動を容易にする役割を果たすことができる。

【 0 0 3 6 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の炭素と酸素とからなるチェーン (c h a i n) の $\{ (n \times p) + (m \times p) \}$ が 20 を超える場合、高分子電解質膜において親水性ブロックが過度に形成される問題が発生することがある。そのため、前記化学式 1 の前記 $\{ (n \times p) + (m \times p) \}$ が 1 以上 20 以下の場合、適切な相分離現象が発生して高分子電解質膜の性能を向上させることができる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 の前記 $\{ (n \times p) + (m \times p) \}$ は、3 以上 10 以下の整数であってもよい。

【 0 0 3 8 】

本発明の一実施形態によれば、前記 A 1 は、フッ素である。

【 0 0 3 9 】

他の実施形態によれば、前記 A 2 は、フッ素である。

【 0 0 4 0 】

本発明の一実施形態によれば、A 3 は、フッ素である。

【 0 0 4 1 】

他の実施形態によれば、前記 A 4 は、フッ素である。

【 0 0 4 2 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 で表されるスルホネート系化合物は、下記化学式 2 - 1 ~ 2 - 3 のうちのいずれか 1 つで表される化合物であってもよい。

[化学式 2 - 1]

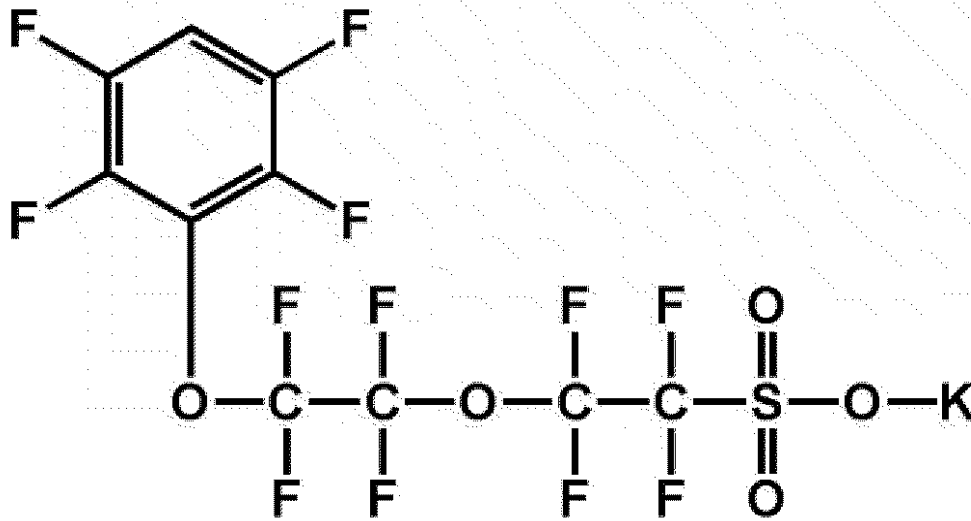
10

20

30

40

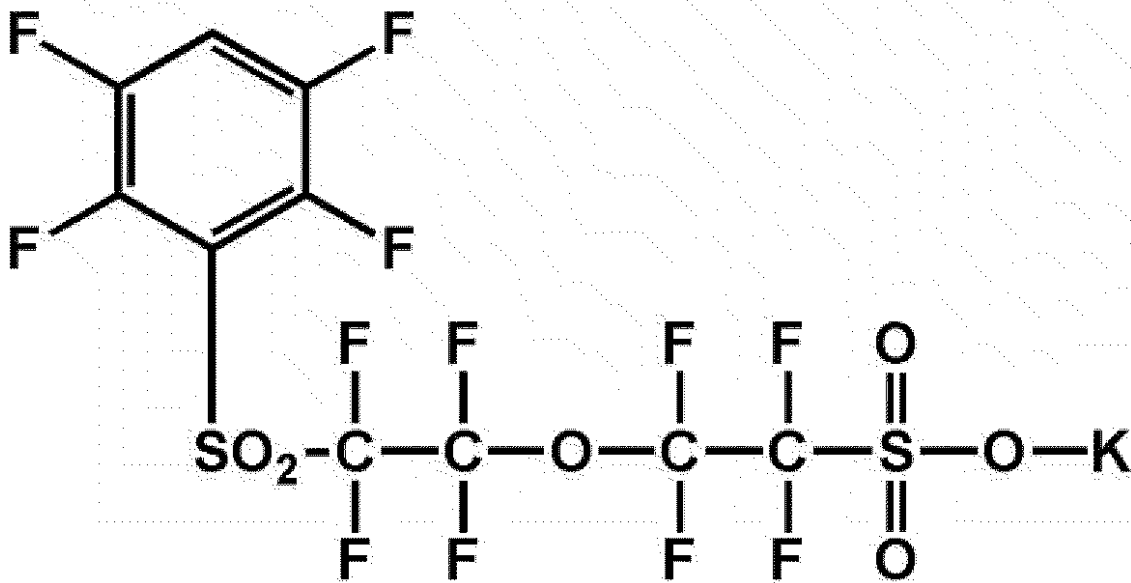
【化 2】



10

[化学式 2 - 2]

【化 3】

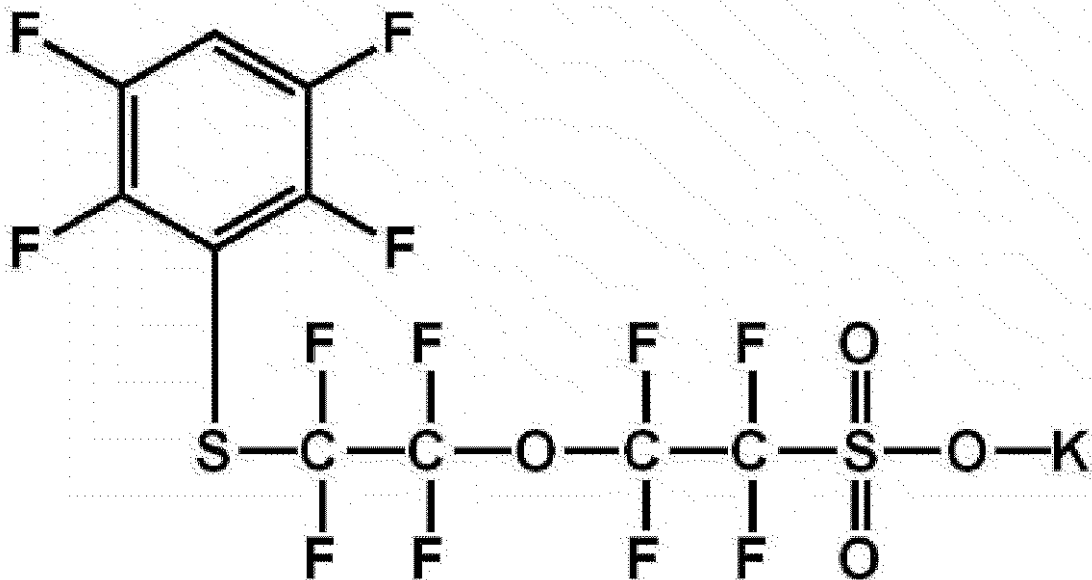


20

30

[化学式 2 - 3]

【化4】



10

【0043】

本発明は、前記スルホネート系化合物を含む高分子電解質膜を提供する。具体的には、前記スルホネート系化合物は、前記高分子電解質膜に単量体として含まれるか、添加剤として含まれてもよい。

20

【0044】

燃料電池用電解質膜のうち、既存のフッ素系電解質膜は価格が高く、相対的に安価な炭化水素系電解質膜の開発が試みられている。電解質膜は、親水性と疎水性の相分離が重要であるため、ブロック高分子が使用されるとよいが、炭化水素系ブロック高分子において、主鎖とスルホン基との間の距離が近い場合、相分離が難しい。しかし、前記スルホネート系化合物は、芳香族基のフェニル基とスルホン基との間にハロゲン基、具体的にフッ素を含む連結基、特にフッ素を含む脂肪族基が存在するため、向上した相分離性を有する電解質膜を提供することができる。

30

【0045】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜は、前記スルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子を含むことができる。

【0046】

前記スルホネート系化合物が高分子内に重合された単量体の場合、前記スルホネート系化合物を含む高分子は、前記スルホネート系化合物のホモ重合体であってもよく、その他追加の共単量体を含んでもよい。追加の共単量体としては、当技術分野で知られているものが使用できる。この時、共単量体は、1種類または2種類以上が使用できる。

【0047】

前記共単量体の例としては、パーフルオロスルホン酸ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリイミド、ポリビニリデンフルオライド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリエチレンナフタレート、ポリエステル、ドーピングされたポリベンズイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、これらの酸またはこれらの塩基を構成する単量体を使用できる。

40

【0048】

前記高分子は、前記スルホネート系化合物のほか、他のスルホネート系化合物をさらに含むことができる。

【0049】

具体例として、前記高分子は、前記スルホネート系化合物と共に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(4,4'-difluorobenzophenone)および3,

50

5 - bis (4 - フルオロベンゾイル) フェニル (4 - フルオロフェニル) メタノン (3 , 5 - bis (4 - fluorobenzoyl) phenyl (4 - fluorophenyl) methanone) が重合された高分子であってもよい。これに、ハイドロキノンスルホン酸カリウム塩のようなスルホネート系化合物が追加的に含まれてもよい。

【 0 0 5 0 】

もう一つの例として、前記高分子は、前記スルホネート系化合物と共に、4 , 4' - ジフルオロベンゾフェノン (4 , 4' - difluorobenzophenone) および 3 , 5 - bis (4 - フルオロベンゾイル) フェニル (4 - フルオロフェニル) メタノン (3 , 5 - bis (4 - fluorobenzoyl) phenyl (4 - fluorophenyl) methanone) が重合された高分子に、さらに、4 , 4' - ジフルオロベンゾフェノン (4 , 4' - difluorobenzophenone)、9 , 9 - bis (ヒドロキシフェニル) フルオリン (9 , 9 - bis (hydroxyphenyl) fluorine)、および 3 , 5 - bis (4 - フルオロベンゾイル) フェニル (4 - フルオロフェニル) - メタノン (3 , 5 - bis (4 - fluorobenzoyl) phenyl (4 - fluorophenyl) - methanone) を入れて反応させて得たマルチブロック共重合体であってもよい。

10

【 0 0 5 1 】

前記高分子が、前記スルホネート系化合物のほか、追加の共単量体を使用する場合、例えば、前記高分子中、前記追加の共単量体の含有量は、0 重量% 超過 9 5 重量% 以下であってもよい。

20

【 0 0 5 2 】

高分子中の前記スルホネート系化合物と追加の共単量体の含有量は、適用しようとする燃料電池用電解質膜に要求される適正な I E C (ion exchange capacity) 値に応じて調節可能である。燃料電池用分離膜製造のための高分子合成の場合、I E C (ion exchange capacity) meq . / g = mmol / g の値を計算して高分子をデザインすることができる。必要に応じて異なるが、0 . 5 I E C 3 の範囲内となるように、高分子中の単量体の含有量を選択することができる。前記スルホネート系化合物は、同一のイオン伝導度数値を示しながら、低い I E C 値を有する電解質膜をデザインするのに使用できる。

【 0 0 5 3 】

前記スルホネート系化合物を含む高分子は、重量平均分子量が数万から数百万であってもよい。具体的には、前記高分子の重量平均分子量は、1 0 万から 1 0 0 万内で選択されてもよい。

30

【 0 0 5 4 】

前記スルホネート系化合物を含む高分子は、ブロック共重合体であることが好ましい。前記スルホネート系化合物を含む高分子は、例えば、ハロゲン元素を含む単量体を用いて、前記単量体の F が反応して H F または H C l が抜けながら結合する縮重合方法で合成できる。

【 0 0 5 5 】

本発明の一実施形態によれば、前記スルホネート系化合物は、高分子電解質膜に含まれる場合、前記フェニル基の 1 , 3 位のフッ素が離れながら繰り返し単位を形成することができる。具体的には、前記化学式 1 で表されるスルホネート系化合物が高分子電解質膜に含まれる場合、下記化学式 1 - 1 で表される繰り返し単位で高分子電解質膜に含まれてもよい。

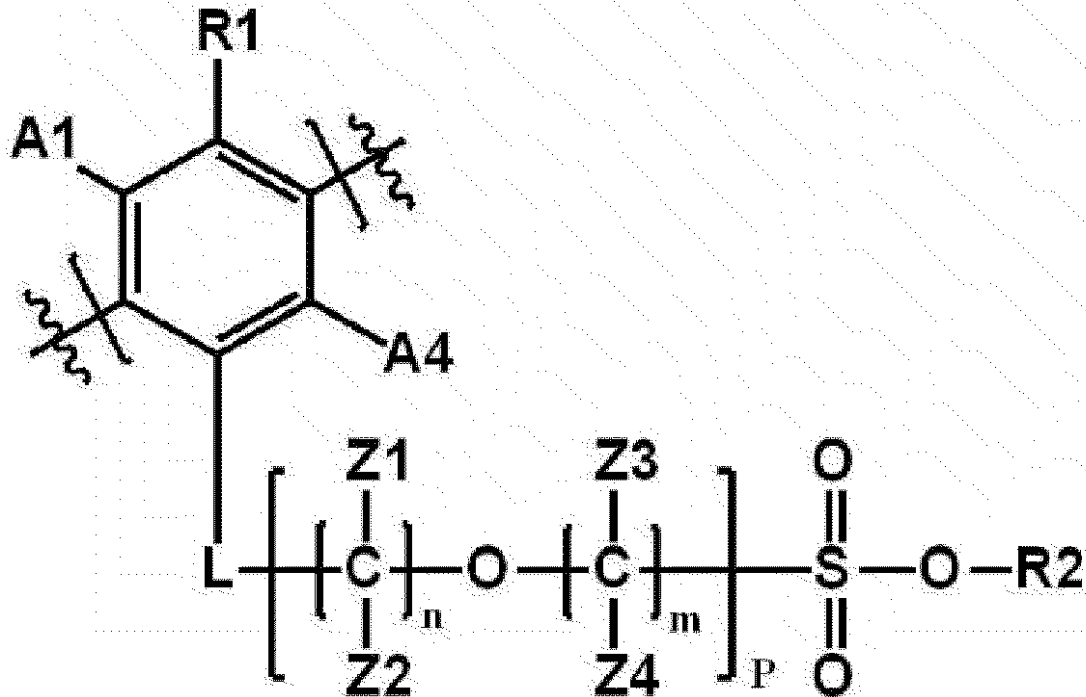
40

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜は、下記化学式 1 - 1 で表される前記スルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子を含むことができる。

[化学式 1 - 1]

【化5】



【0057】

前記化学式1-1で表される繰り返し単位のA1、A4、R1、R2、Z1~Z4、n、mおよびpの定義は、前記化学式1の定義と同じである。

【0058】

本発明の一実施形態によれば、前記スルホネート系化合物が単量体として高分子の電解質膜に含まれる場合、前記化学式2-1~2-3中、1、3位のフッ素がスルホネート系化合物から離れながら繰り返し単位を形成することができる。

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1-1で表される繰り返し単位のフェニル基に置換されたフッ素は、原子を引き寄せる性質によって水素イオンが移動を円滑にして高分子電解質膜の性能を高めることができる。

【0060】

前記スルホネート系化合物を含む高分子を用いて高分子電解質膜を製造する場合、前記高分子に溶媒を加えて高分子溶液を作った後、溶媒キャスト方法を利用して製膜することにより、高分子電解質膜を製造することができる。必要に応じて、酸処理を施してSO₃M基をSO₃H基に転換させることができる。

【0061】

本発明の一実施形態において、前記スルホネート系化合物が高分子電解質膜に添加剤として添加される場合、電解質膜中の含有量範囲は、10%超過70%未満である。10%以下の場合には、イオン伝導度効果がわずかであり、70%以上の場合には、スルホネート系化合物が過度で機械的強度が低下し、メンブレインへの適用に困難がある。したがって、前記範囲内で添加剤として添加される場合には、メンブレインへの適用に適切なイオン伝導度効果と機械的強度を有する。

【0062】

前記スルホネート系化合物が高分子電解質膜に添加剤として添加される場合、前記高分子電解質膜は、パーフルオロスルホン酸ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリイミド、ポリビニリデンフルオライド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリエチレンナフタレート、ポリエステル、ドー

10

20

30

40

50

ピングされたポリベンズイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、これらの酸またはこれらの塩基のうちの1以上の高分子を追加的に含むことができる。

【0063】

また、本発明の一実施形態において、前記スルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子を含む。本発明の一実施形態において、前記スルホネート系化合物由来の単量体は、全体高分子の20モル%~40モル%含まれる。前記範囲内のスルホネート系化合物由来の単量体を含む高分子は、機械的強度と高いイオン伝導度を有する。

【0064】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜のイオン伝導度およびIEC (ion exchange capacity) が最終適用される燃料電池の用途に応じて、
また、高分子電解質膜に添加される材料、例えば、高分子に含まれる単量体または添加剤の種類に応じて適切な値に設計できる。例えば、燃料電池に適用時、0.5 IEC 3、0.5 IEC 2.5に設計できるが、本発明の範囲がこれに限定されるものではなく、必要に応じて適切な値に選択されてもよい。本発明に係る高分子電解質膜は、従来のもものと同等または優れたイオン伝導度数値を示しながら、低いIEC値を有することができる。

10

【0065】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜のイオン伝導度は、0.03 s/cm以上0.2 s/cm以下であってもよい。

【0066】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜のIEC値は、0.5以上3以下であってもよい。

20

【0067】

本発明の一実施形態に係るスルホネート系化合物が前記単位で高分子電解質膜に含まれる場合に、高分子の主鎖にSO₃R₂が直接的に結合された場合と比較して、p括弧内のチェーン(chain)で連結され、SO₃R₂同士の相分離(phase separation)が容易で、高分子のイオン伝導度が高い。

【0068】

本発明に係る高分子電解質膜は、前記スルホネート系化合物を含むことを除いては、当技術分野における材料または方法が利用されて製造できる。

30

【0069】

例えば、前記高分子電解質膜は、厚みが数ミクロンから数百ミクロンで作製されてもよい。

【0070】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜は、親水性ブロックおよび疎水性ブロックを含むブロック型共重合体であってもよい。

【0071】

本発明の「親水性ブロック」は、官能基としてイオン交換基を有するブロックを意味する。ここで、前記官能基は、SO₃H、SO₃⁻M⁺、COOH、COO⁻M⁺、PO₃H₂、PO₃H⁻M⁺、およびPO₃²⁻・2M⁺からなるグループより選択された少なくとも1つであってよい。ここで、Mは、金属性元素であってもよい。すなわち、官能基は、親水性であってもよい。

40

【0072】

本発明の一実施形態によれば、前記親水性ブロックの重量平均分子量は、1,000~500,000 (g/mol)であり、疎水性ブロックの重量平均分子量は、1,000~500,000 (g/mol)であってもよい。

【0073】

本発明の前記「イオン交換基を有するブロック」とは、当該ブロックを構成する構造単位1個あたりあるイオン交換基数で示し、平均0.5個以上含まれているブロックであることを意味し、構造単位1個あたり平均1.0個以上のイオン交換基を有していればさら

50

に好ましい。

【0074】

本発明の「疎水性ブロック」は、イオン交換基を実質的に有しない前記高分子ブロックを意味する。

【0075】

本発明の前記「イオン交換基を実質的に有しないブロック」とは、当該ブロックを構成する構造単位1個あたりあるイオン交換基数で示し、平均0.1個未満のブロックであることを意味し、平均0.05個以下であればより好ましく、イオン交換基を全く有しないブロックであればさらに好ましい。

【0076】

一方、本発明において、「ブロック型共重合体」とは、親水性ブロックと疎水性ブロックが主鎖構造を形成している共重合様式のものに加えて、一方のブロックが主鎖構造を形成し、他方のブロックが側鎖構造を形成しているグラフト重合の共重合様式の共重合体も含めた概念である。一方、本発明で使用される高分子は、上述したブロック型共重合体に限定されるものではなく、フッ素系元素を含む高分子も使用できる。この時、フッ素系元素を含む高分子も官能基を含むことができるが、前記官能基は、親水性であればよい。例えば、前記官能基は、 SO_3H 、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 COOH 、 $\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 PO_3H_2 、 $\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 、および $\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであってよい。ここで、Mは、金属性元素であってもよい。

【0077】

本発明の化学式で表されるOは酸素、Nは窒素、Sは硫黄、Siはケイ素、Hは水素を意味する。

【0078】

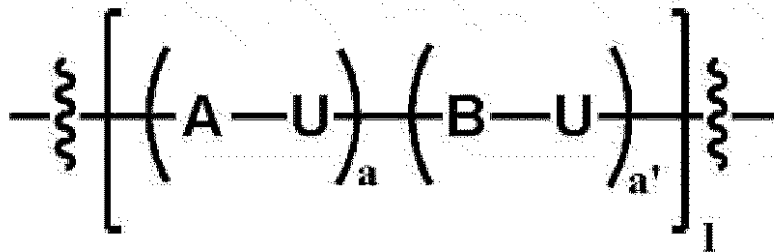
本発明の一実施形態によれば、前記スルホネート系化合物由来の繰り返し単位は、親水性ブロックの主鎖に含まれるものであってもよい。具体的には、前記化学式1-1の繰り返し単位の形態で親水性ブロックの主鎖に含まれてもよい。

【0079】

本発明の一実施形態によれば、前記高分子電解質膜は、下記化学式3で表される繰り返し単位および化学式4で表される繰り返し単位を含む高分子を含むものであってもよい。

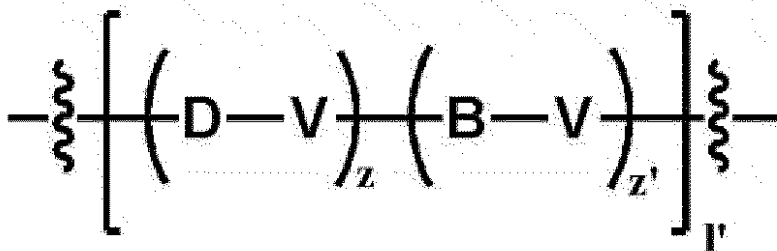
[化学式3]

【化6】



[化学式4]

【化7】

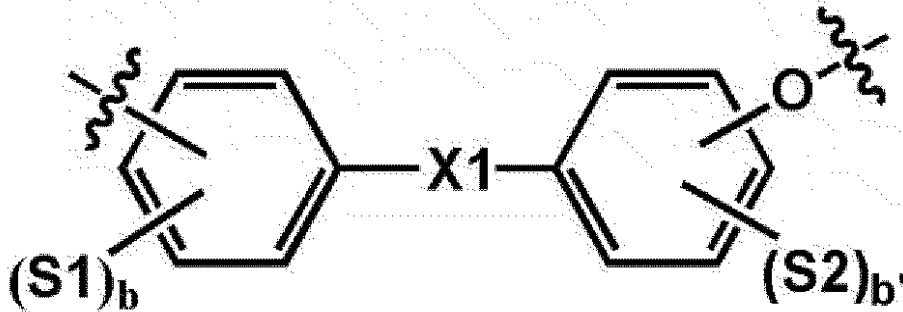


【0080】

前記化学式 3 において、 a は、0 超過の整数であり、 a' は、0 以上の整数であり、 $a : a'$ は、1000 : 0 ~ 5 : 1 であり、 l は、1 以上 10,000 以下の整数であり、前記化学式 4 において、 z は、0 超過の整数であり、 z' は、0 以上の整数であり、 $z : z'$ は、1000 : 0 ~ 5 : 1 であり、 l' は、1 以上 100,000 以下の整数であり、前記化学式 3 および 4 において、 A 、 D および V は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して下記化学式 3 - 1 ~ 化学式 3 - 4 のうちのいずれか 1 つで表されるものであり、

[化学式 3 - 1]

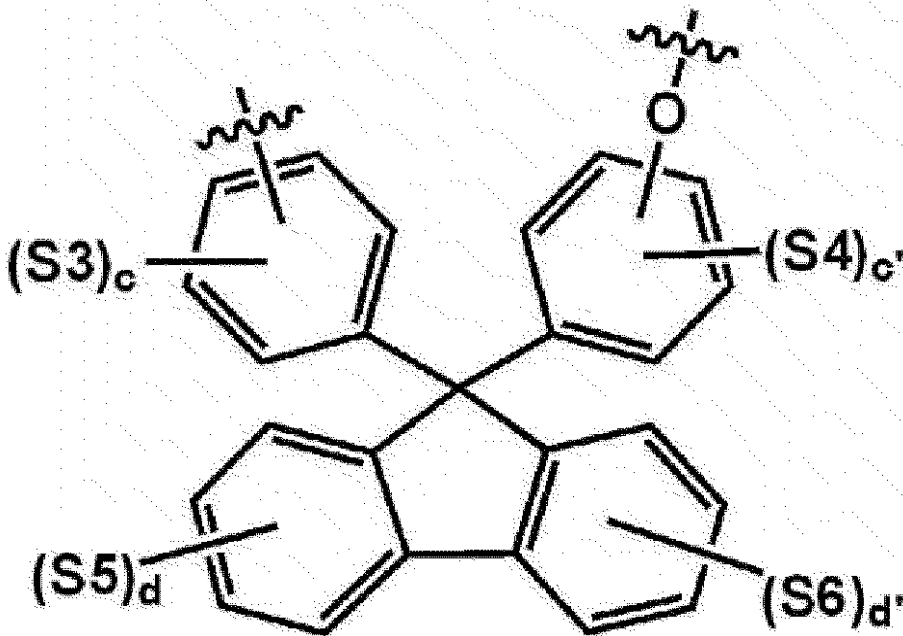
【化 8】



10

[化学式 3 - 2]

【化 9】

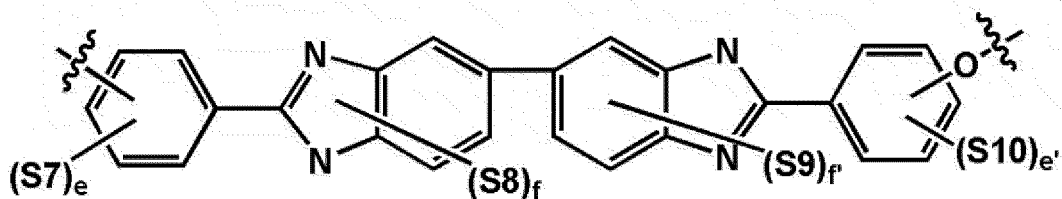


20

30

[化学式 3 - 3]

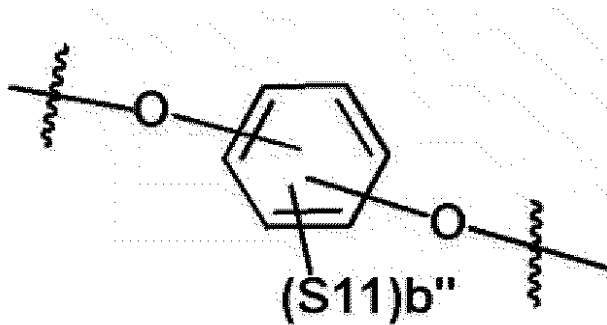
【化 10】



40

[化学式 3 - 4]

【化 1 1】



10

【 0 0 8 1】

前記化学式 3 - 1 ~ 3 - 4 において、X 1 は、直接結合であるか、- C (Z 5) (Z 6) -、- C O -、- O -、- S -、- S O₂ -、および - S i (Z 5) (Z 6) - のうちのいずれか 1 つであり、Z 5 および Z 6 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、アルキル基、トリフルオロメチル基 (- C F₃)、およびフェニル基のうちのいずれか 1 つであり、S 1 および S 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、b および b' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、S 3 ~ S 6 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、c、c'、d および d' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、S 7 ~ S 1 0 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、e、e'、f および f' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して 0 以上 4 以下の整数であり、S 1 1 は、水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、b'' は、0 以上 4 以下の整数であり、前記化学式 3 において、U は、下記化学式 4 - 1 ~ 化学式 4 - 4、および前記スルホネート系化

20

30

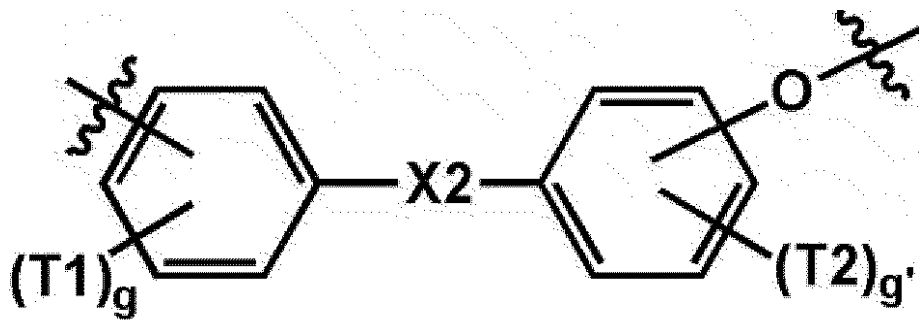
40

50

化合物由来の単量体のうちのいずれか1つで表されるものであり、

[化学式 4 - 1]

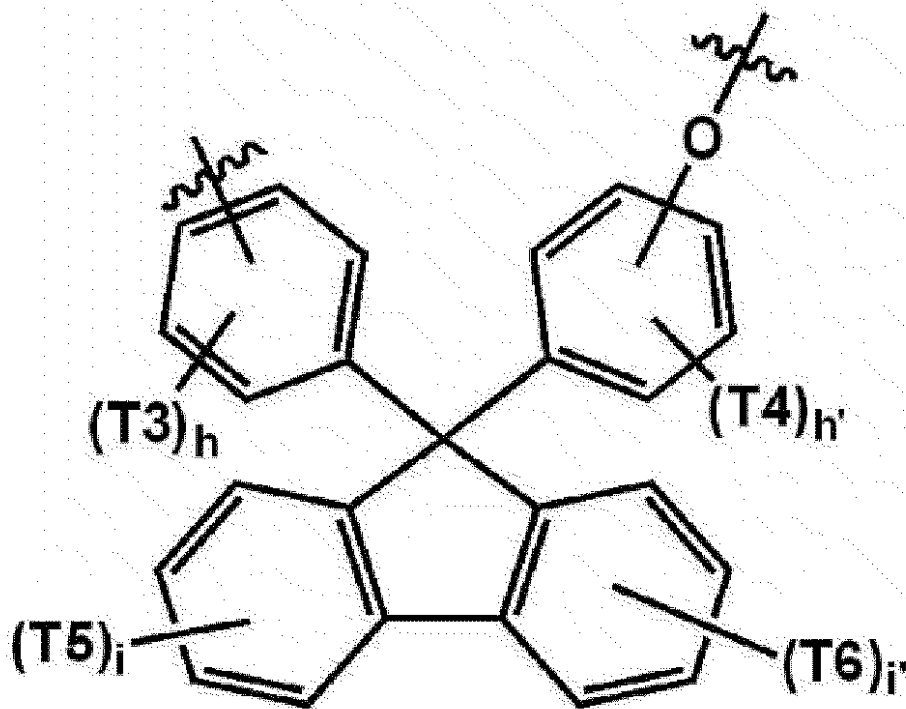
【化 1 2】



10

[化学式 4 - 2]

【化 1 3】

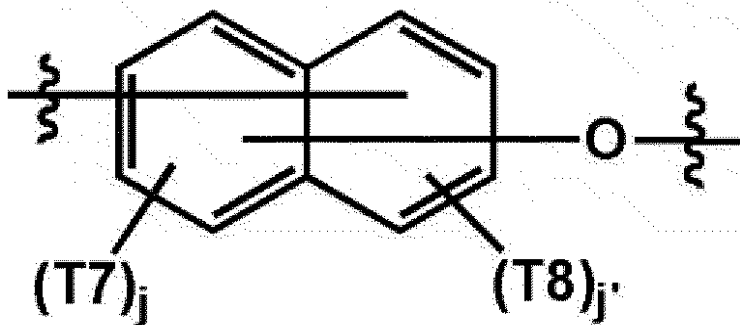


20

30

[化学式 4 - 3]

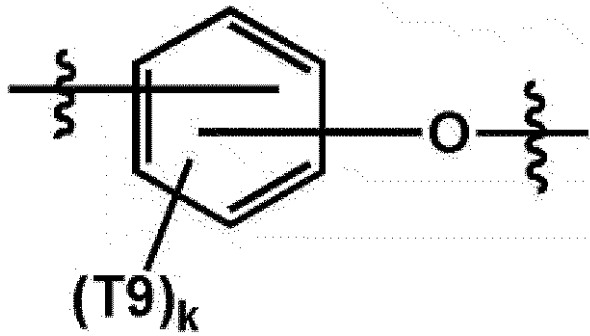
【化 1 4】



40

[化学式 4 - 4]

【化15】



10

【0082】

前記化学式4-1~4-4において、X2は、直接結合であるか、 $-CO-$ または $-SO_2-$ であり、gおよびg'は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して0以上4以下の整数であり、h、h'、iおよびi'は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して0以上4以下の整数であり、jおよびj'は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して0以上3以下の整数であり、kは、互いに同一または異なり、それぞれ独立して0以上4以下の整数であり、T1~T9は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して少なくとも1つは、 SO_3H 、 $SO_3^-M^+$ 、 $COOH$ 、 COO^-M^+ 、 PO_3H_2 、 $PO_3H^-M^+$ 、または $PO_3^{2-}2M^+$ であり、前記Mは、金属性元素であり、

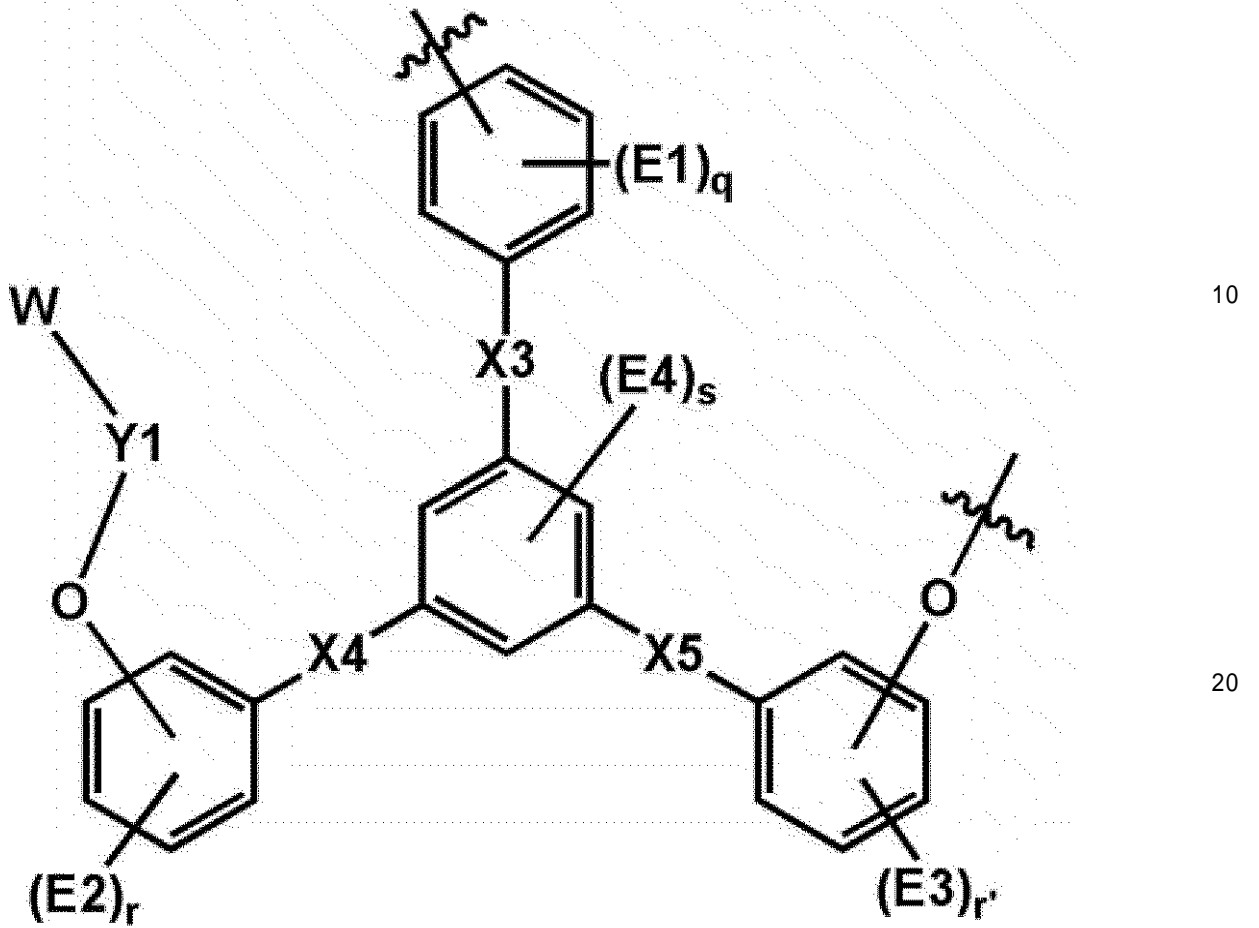
残りは、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、前記化学式3および4において、Bは、全フッ素系化合物または部分フッ素系化合物であるか、下記化学式5-1~化学式5-3のうちのいずれか1つで表されるものであり、

20

30

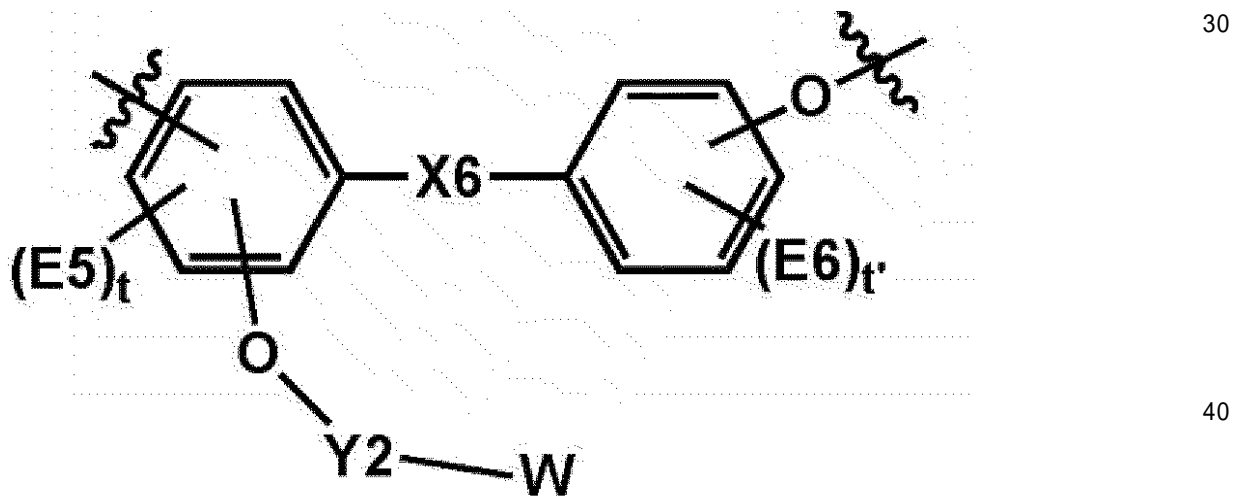
[化学式5-1]

【化 1 6】



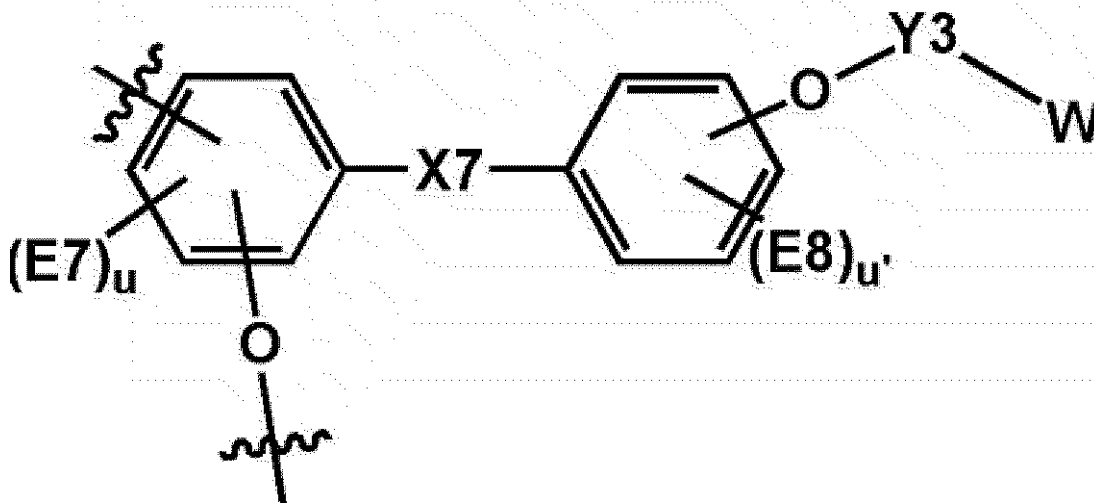
[化学式 5 - 2]

【化 1 7】



[化学式 5 - 3]

【化18】



10

【0083】

前記化学式5-1~5-3において、X3~X5は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して直接結合であるか、-CO-または-SO₂-であり、Y1は、直接結合、またはC1~C60のアルキレン基であり、E1~E4は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、q、rおよびr'は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して0以上4以下の整数であり、sは、0以上3以下の整数であり、X6は、直接結合であるか、-CO-または-SO₂-であり、Y2は、直接結合、またはC1~C60のアルキレン基であり、E5およびE6は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、tは、0以上3以下の整数であり、t'は、0以上4以下の整数であり、X7は、直接結合であるか、-CO-または-SO₂-であり、Y3は、直接結合、またはC1~C60のアルキレン基であり、E7およびE8は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のシクロアルキル基；置換もしくは非置換のアルコキシ基；置換もしくは非置換のアルケニル基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のホウ素基；置換もしくは非置換のアミン基；置換もしくは非置換のアルキルアミン基；置換もしくは非置換のアラルキルアミン基；置換もしくは非置換のアリールアミン基；置換もしくは非置換のヘテロアリールアミン基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、uは、0以上3以下の整数であり、u'は、0以上4以下の整数であり、Wは、化学式3では下記化学式6-1で表されるものであり、化学式4では下記化学式6-2で表されるものであり、

20

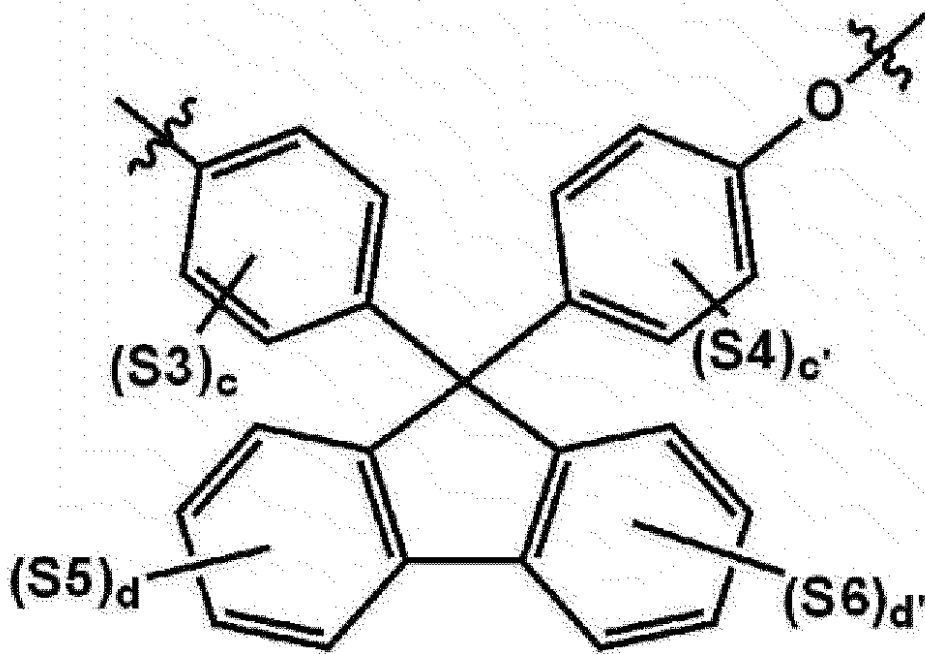
30

40

[化学式6-1]

50

【化 2 2】



10

20

【 0 0 8 7 】

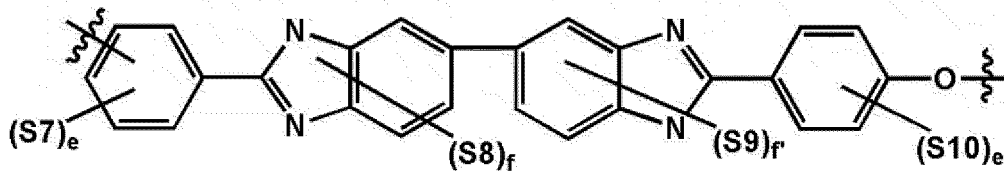
前記化学式 3 - 2 - 1 において、S 3 ~ S 6、c、c'、d および d' は、前記化学式 3 - 2 と同じである。

【 0 0 8 8 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 3 - 3 は、下記化学式 3 - 3 - 1 で表されてもよい。

[化学式 3 - 3 - 1]

【化 2 3】



30

【 0 0 8 9 】

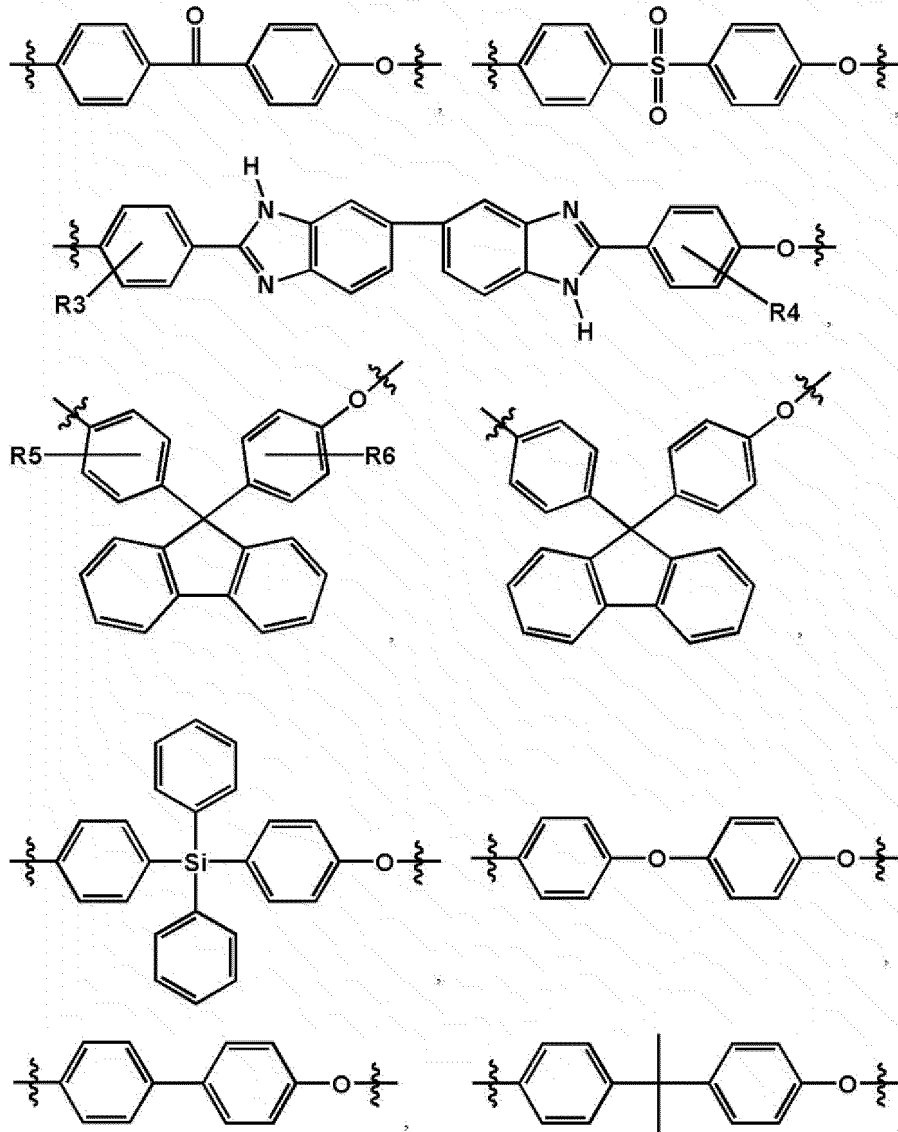
前記化学式 3 - 3 - 1 において、S 7 ~ S 1 0、e、e'、f および f' は、前記化学式 1 - 3 と同じである。

【 0 0 9 0 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 3 および 4 の前記 A、D および V は、互いに同一または異なり、

40

【化 2 4】

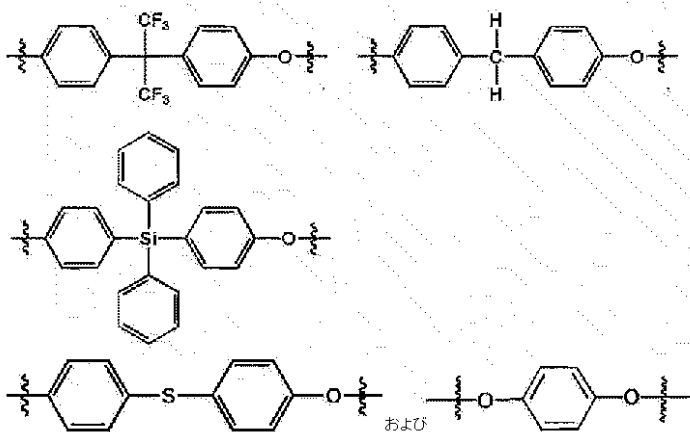


10

20

30

【化 2 5】



40

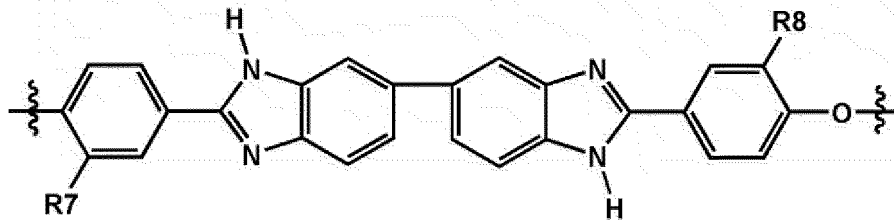
からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであり、前記 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は、互いに同一または異なり、独立してニトロ基 (NO_2) またはトリフルオロメチル基 (CF_3) であってもよい。

【0091】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 3 および 4 の A、C および V は、互いに同一または異なり、

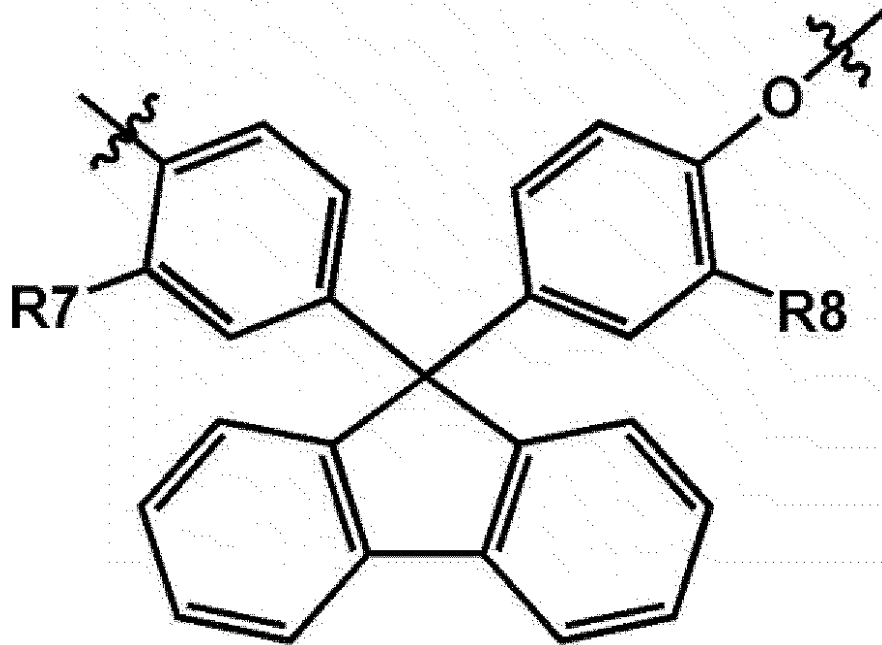
50

【化 2 6】



または

【化 2 7】



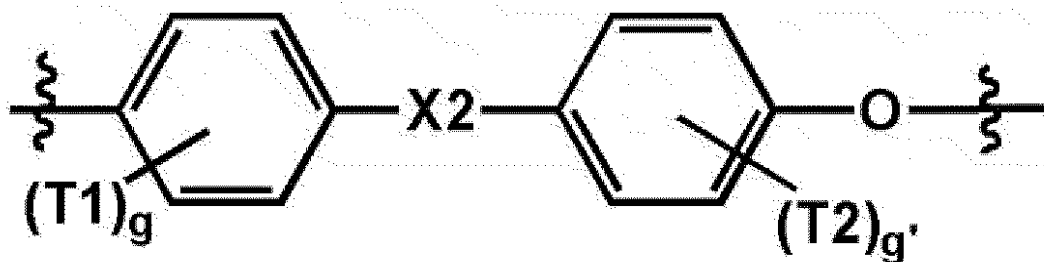
であってもよく、前記 R 7 および R 8 は、互いに同一または異なり、独立してニトロ基 (- NO₂) またはトリフルオロメチル基 (- CF₃) である。

【 0 0 9 2 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 4 - 1 は、下記化学式 4 - 1 - 1 で表されるものであってもよい。

[化学式 4 - 1 - 1]

【化 2 8】



【 0 0 9 3 】

前記化学式 4 - 1 - 1 において、X 2、T 1、T 2、g および g ' は、前記化学式 4 - 1 と同じである。

【 0 0 9 4 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 4 - 2 は、下記化学式 4 - 2 - 1 で表されてもよい。

10

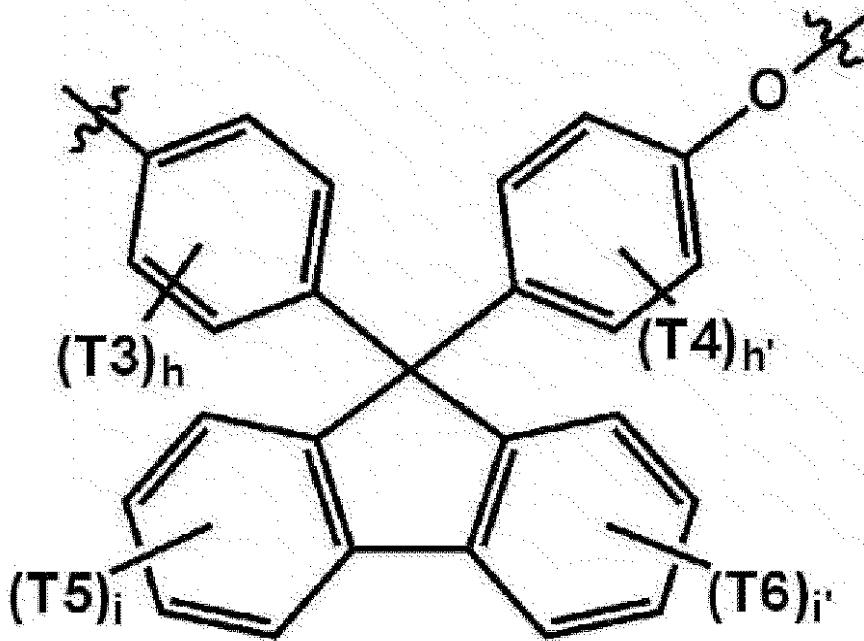
20

30

40

50

[化学式 4 - 2 - 1]
 【化 2 9】



10

20

【 0 0 9 5 】

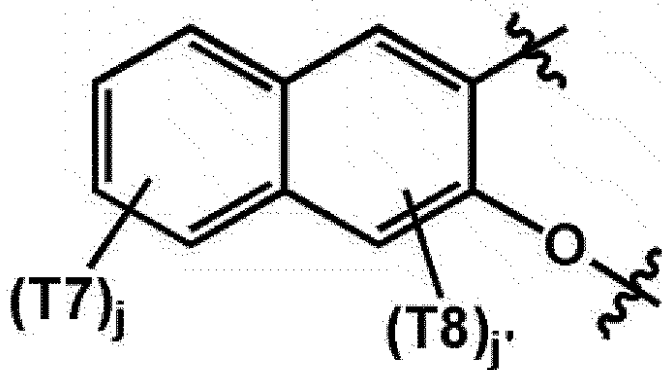
前記化学式 4 - 2 - 1 において、T 3 ~ T 6、h、h'、i および i' は、前記化学式 4 - 2 と同じである。

【 0 0 9 6 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 4 - 3 は、下記化学式 4 - 3 - 1 ~ 4 - 3 - 3 のうちのいずれか 1 つで表されてもよい。

[化学式 4 - 3 - 1]

【化 3 0】

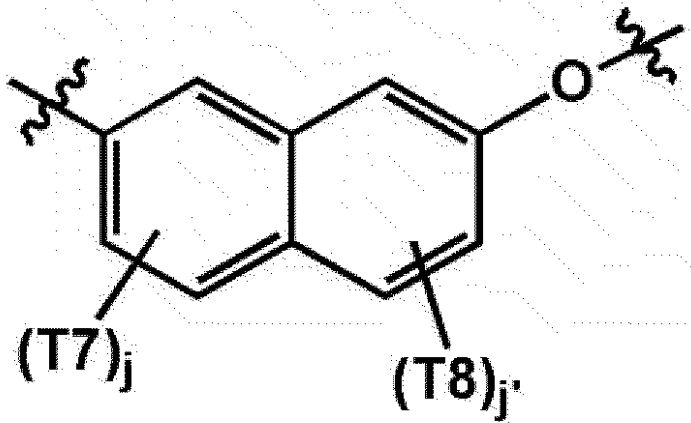


30

40

[化学式 4 - 3 - 2]

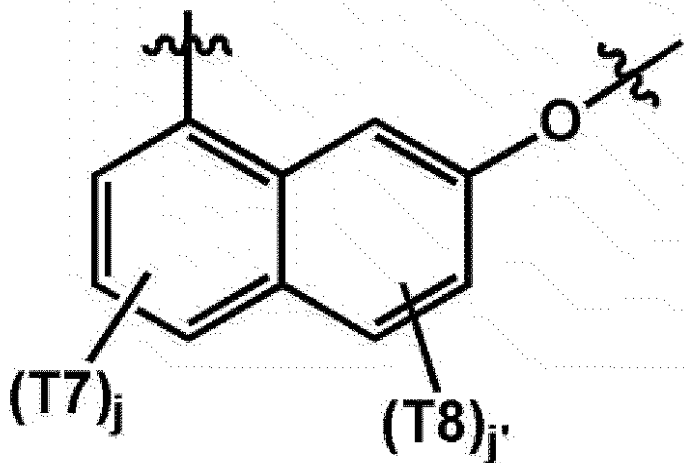
【化 3 1】



10

[化学式 4 - 3 - 3]

【化 3 2】



20

30

【 0 0 9 7 】

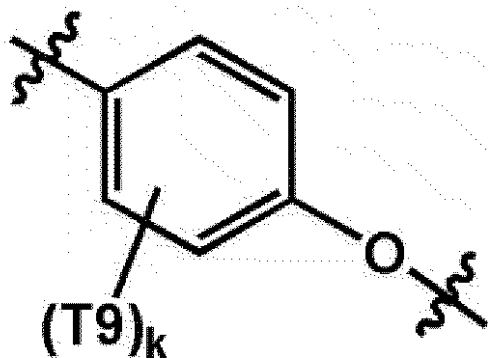
前記化学式 4 - 3 - 1 ~ 化学式 4 - 3 - 3 において、T 7、T 8、j および j ' は、前記化学式 4 - 3 と同じである。

【 0 0 9 8 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 4 - 4 は、下記化学式 4 - 4 - 1 で表されてもよい。

[化学式 4 - 4 - 1]

【化 3 3】



40

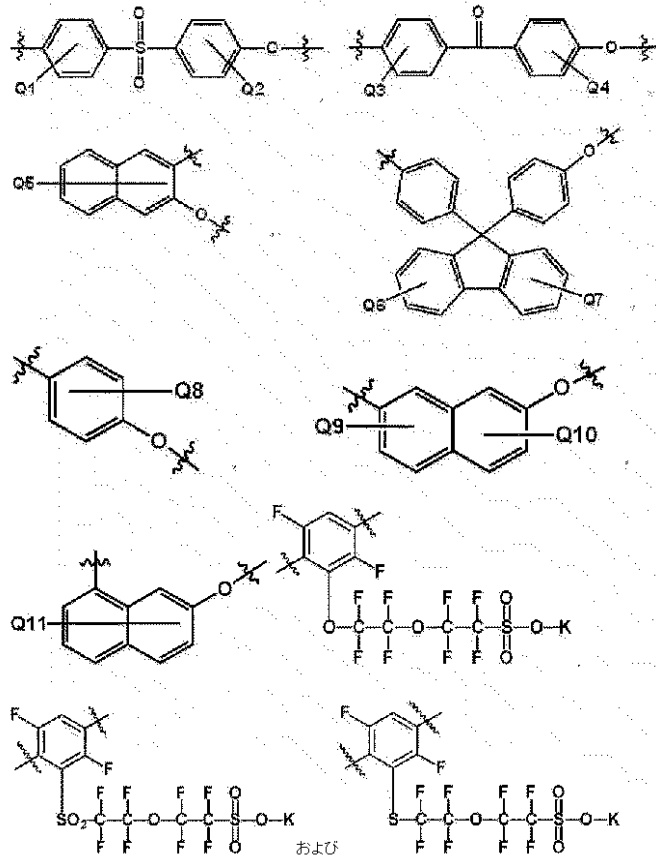
【 0 0 9 9 】

前記化学式 4 - 4 - 1 において、T 9 および k は、前記化学式 4 - 4 と同じである。

50

【0100】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式3において、前記Uは、
【化34】



10

20

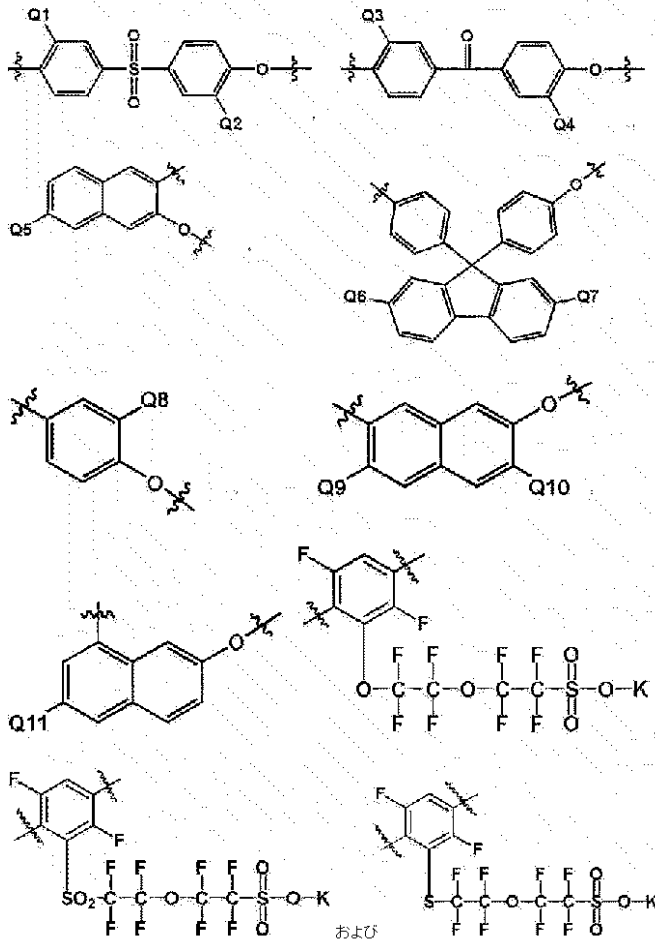
からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであり、前記Q1～Q11は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、 SO_3H 、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 COOH 、 $\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 PO_3H_2 、 $\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 、および $\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ からなるグループより選択され、前記Mは、金属性元素であってもよい。

30

【0101】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式3において、前記Uは、

【化 3 5】



10

20

からなるグループより選択された少なくともいずれか1つであり、前記Q1～Q11は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、 SO_3H 、 $SO_3^-M^+$ 、 $COOH$ 、 COO^-M^+ 、 PO_3H_2 、 $PO_3H^-M^+$ 、および $PO_3^{2-}2M^+$ からなるグループより選択され、前記Mは、金属性元素であってもよい。

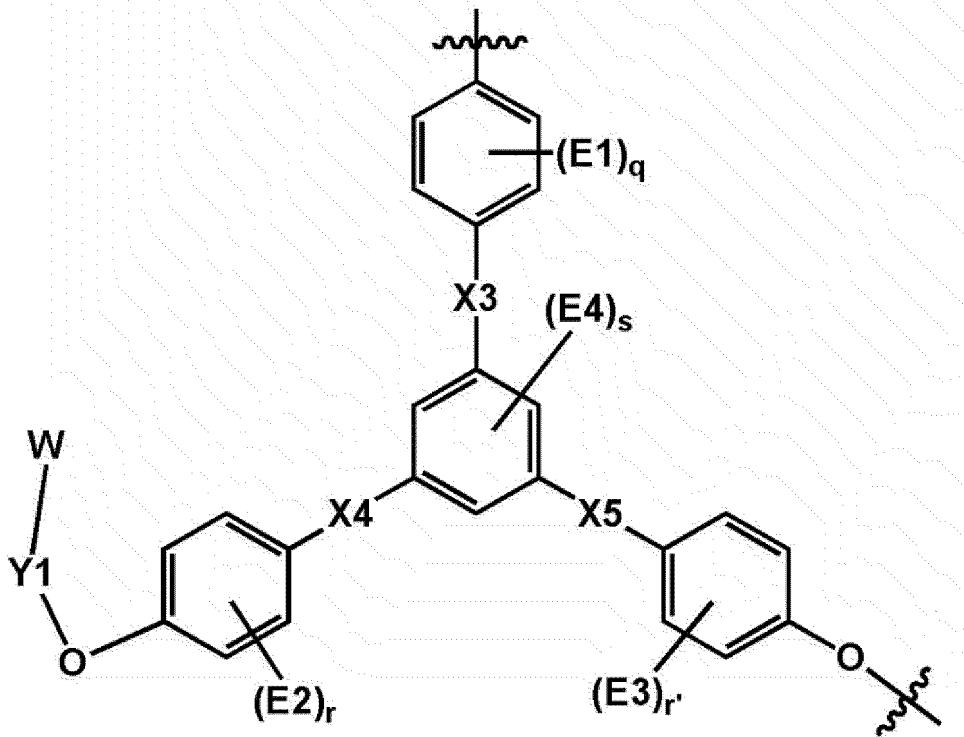
30

【0102】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式5-1は、下記化学式5-1-1で表されるものであってもよい。

[化学式5-1-1]

【化36】



10

20

【0103】

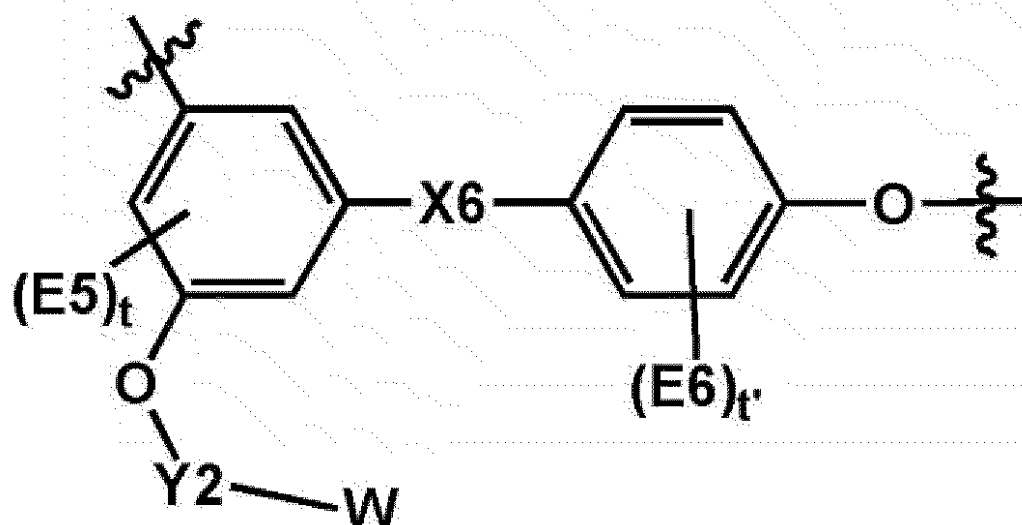
前記化学式5-1-1において、X3~X5、Y1、E1~E4、W、q、s、rおよびr'は、前記化学式5-1と同じである。

【0104】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式5-2は、下記化学式5-2-2で表されるものであってもよい。

[化学式5-2-2]

【化37】



30

40

【0105】

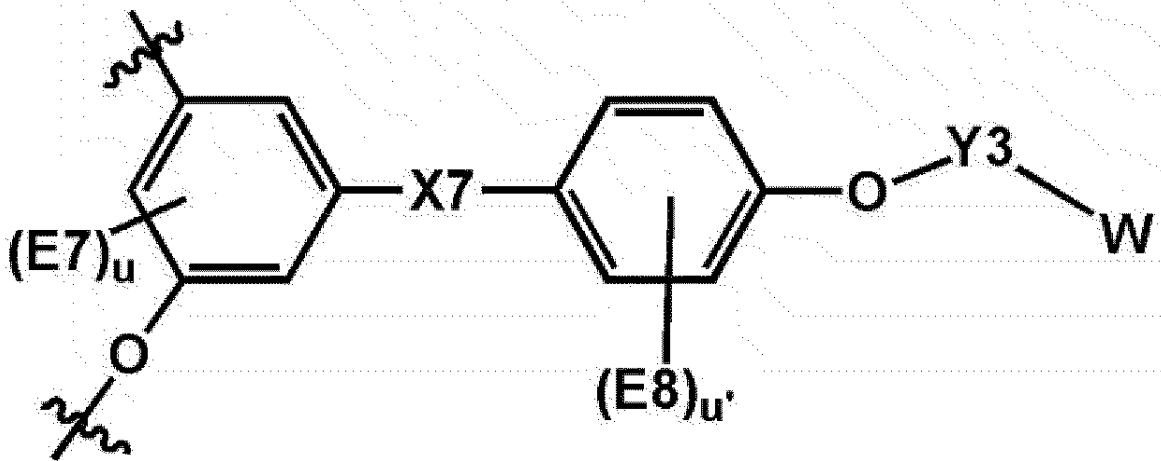
前記化学式5-2-1において、X6、Y2、E5、E6、W、tおよびt'は、前記化学式5-2と同じである。

【0106】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式5-3は、下記化学式5-3-1で表されるものであってもよい。

50

[化学式 5 - 3 - 1]
【化 3 8】



10

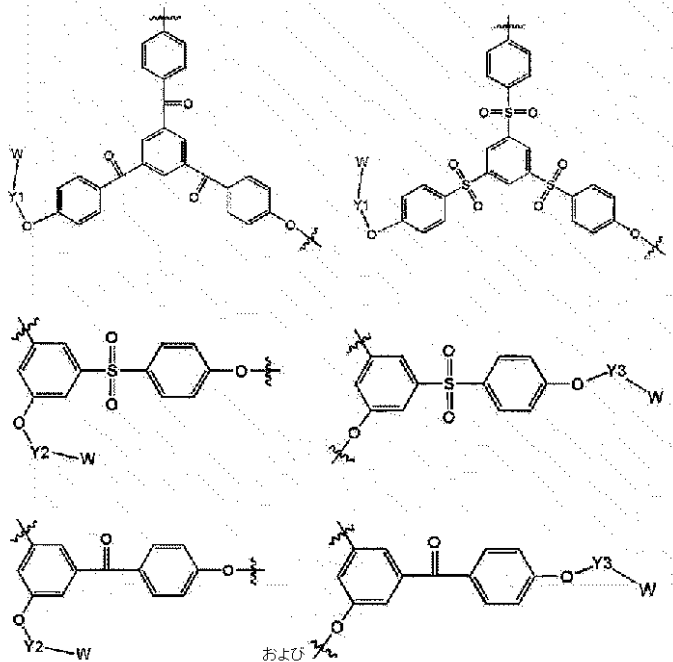
【 0 1 0 7 】

前記化学式 5 - 3 - 1 において、X 7、Y 3、E 7、E 8、W、u および u' は、前記化学式 5 - 3 と同じである。

【 0 1 0 8 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 および 2 において、前記 B は、

【化 3 9】



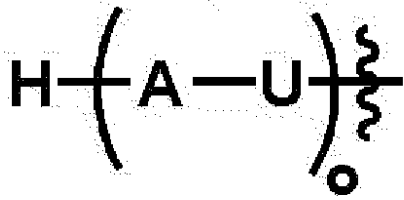
30

40

からなる群より選択されるいずれか 1 つであり、Y 1 ~ Y 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して直接結合、または C 1 ~ C 6 0 のアルキレン基であり、W は、化学式 3 では下記化学式 6 - 1 で表される繰り返し単位であり、化学式 4 では下記 6 - 2 で表される繰り返し単位であり、

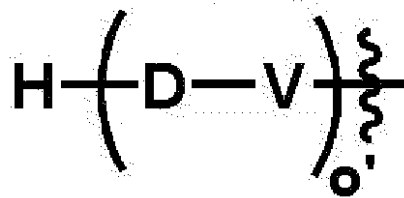
[化学式 6 - 1]

【化 4 0】



[化学式 6 - 2]

【化 4 1】



10

【 0 1 0 9 】

前記化学式 6 - 1 において、 o は、1 以上かつ、10, 000 以下の整数であり、A および U の定義は、前記化学式 3 の A および U の定義と同じであり、前記化学式 6 - 2 において、 o' は、1 以上かつ、100, 000 以下の整数であり、D および V の定義は、前記化学式 4 の D および V の定義と同じのものであってもよい。

20

【 0 1 1 0 】

本発明の一実施形態によれば、前記ブロック型共重合体高分子において、化学式 3 のブロックと化学式 4 のブロックは、交互に (*alternating*)、グラフト (*graft*) 形態でまたは任意に (*randomly*) 配列されてもよい。前記 m は、ブロック型共重合体高分子において、任意に配列された化学式 3 の繰り返し単位の個数の総和であってよい。前記 n は、ブロック型共重合体高分子において、任意に配列された化学式 2 の繰り返し単位の個数の総和であってよい。

30

【 0 1 1 1 】

本発明の前記置換基の例示は以下に説明するが、これに限定されるものではない。

【 0 1 1 2 】

本発明において、前記アリール基は、単環式または多環式であってもよく、炭素数は特に限定されないが、6 ~ 60 であることが好ましい。アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの単環式芳香族、およびナフチル基、ピナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、フルオレニル基、アセナフタセニル基、トリフェニレン基、フルオランテン (*fluoranthene*) 基などの多環式芳香族などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

40

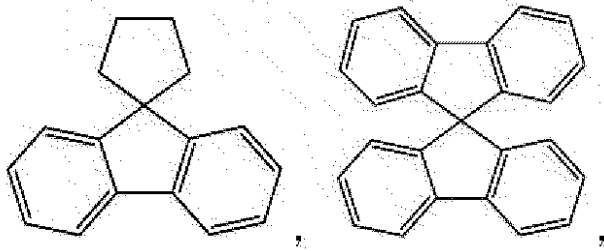
【 0 1 1 3 】

本発明において、前記フルオレニル基は、置換されていてよいし、隣接した置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 1 1 4 】

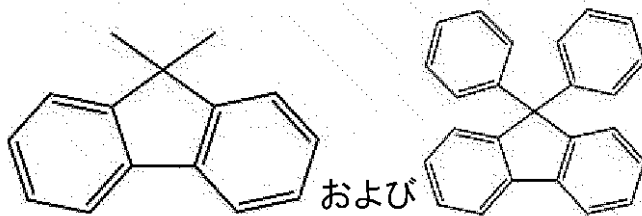
前記フルオレニル基が置換される場合、

【化42】



10

【化43】



などになってもよい。ただし、これらに限定されるものではない。

【0115】

20

本発明において、ヘテロ環基は、異種元素としてO、NおよびSのうちの1個以上を含むヘテロ環基であって、炭素数は特に限定されないが、炭素数2～60であることが好ましい。ヘテロ環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、トリアゾール基、アクリジル基、ピリダジン基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基 (phenanthroline)、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、フェノチアジニル基、およびジベンゾフラニル基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

30

【0116】

本発明において、前記アルキル基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1～50であることが好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、およびヘプチル基などがあるが、これらに限定されない。

【0117】

本発明において、前記アルケニル基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2～50であることが好ましい。具体例としては、スチルベニル基 (stylybenyl)、スチレニル基 (styrenyl) などのアリール基が置換されたアルケニル基が好ましいが、これらに限定されない。

40

【0118】

本発明において、前記アルコキシ基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1～50であることが好ましい。

【0119】

本発明において、シクロアルキル基は特に限定されないが、炭素数3～60であることが好ましく、特に、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0120】

50

本発明において、ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素がある。

【0121】

本発明において、アミン基は、炭素数は特に限定されないが、1～50であることが好ましい。アミン基の具体例としては、メチルアミン基、ジメチルアミン基、エチルアミン基、ジエチルアミン基、フェニルアミン基、ナフチルアミン基、ピフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9-メチル-アントラセニルアミン基、ジフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、トリフェニルアミン基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0122】

本発明において、アリールアミン基の炭素数は特に限定されないが、6～50であることが好ましい。アリールアミン基の例としては、置換もしくは非置換の単環式のジアリールアミン基、置換もしくは非置換の多環式のジアリールアミン基、または置換もしくは非置換の単環式および多環式のジアリールアミン基を意味する。

【0123】

また、本発明において、「置換もしくは非置換」という用語は、重水素；ハロゲン基；アルキル基；アルケニル基；アルコキシ基；シクロアルキル基；シリル基；アリールアルケニル基；アリール基；ハウ素基；アルキルアミン基；アラルキルアミン基；アリールアミン基；アリールアミン基；アリール基；ヘテロ環；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基、およびシアノ基からなる群より選択された1個以上の置換基で置換されているか、もしくはいずれの置換基も有しないことを意味する。

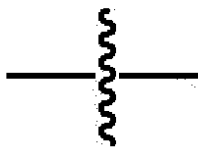
【0124】

前記「置換」という用語は、化合物の炭素原子に結合された水素原子が他の置換基に変わることを意味し、置換される位置は、水素原子が置換される位置すなわち、置換基が置換可能な位置であれば限定せず、2以上置換される場合、2以上の置換基は、互いに同一または異なってもよい。

【0125】

本発明において、

【化44】



は、隣接した置換基と結合することを意味する。

【0126】

本発明において、金属性元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタン族金属、アクチニウム族金属、遷移金属、または遷移後金属であってもよい。

【0127】

前記アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb、Cs、またはFrであってもよい。

【0128】

前記アルカリ土類金属は、Be、Mg、Ca、Sr、またはBaであってもよい。

【0129】

前記ランタン族金属は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、またはLuであってもよい。

【0130】

前記アクチニウム族金属は、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、またはLrであってもよい。

【0131】

前記遷移金属は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Lr、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、またはCnであってもよい。

【0132】

前記遷移後金属は、Al、Si、P、S、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Tl、Pb、Bi、またはPoであってもよい。

【0133】

本発明において、部分フッ素系とは、高分子の主鎖に付いている側鎖 (side chain) の一部分にのみフッ素原子が導入されたものを意味する。

10

【0134】

本発明において、全フッ素系とは、主鎖の側鎖全部にフッ素原子が導入されたものを意味する。

【0135】

例えば、PTFEのように $-(CF_2-CF_2-)_n-$ の構造を有するものは、全フッ素系ということができ、PVDFのように $-(CH_2-CF_2-)_n-$ の構造を有するものは、部分フッ素系ということができる。あるいは、2つあるいはそれ以上の高分子の共重合体の場合、共重合体に用いられた高分子のうちの1つあるいはそれ以上の高分子がフッ素原子を含み、フッ素原子を含まない高分子と同時に共重合体に用いられた場合、部分フッ素系と見なしてもよい。

20

【0136】

その他、前記ブロック型共重合体は、ポリスチレン (polystyrene (PS)) ; ポリイソプレン (polyisoprene (PI)) ; ポリアルキレン (polyalkylene) ; ポリアルキレンオキシド (polyalkyleneoxide) ; ポリアルキル(メタ)アクリレート (polyalkyl(meth)acrylate) ; ポリ2-ビニルピリジン (poly(2-vinylpyridine) (P2VP)) ; ポリ4-ビニルピリジン (poly(4-vinylpyridine) (P4VP)) ; ポリ(メタ)アクリル酸 (polyacrylic acid (PAA)) ; ポリアルキル(メタ)アクリル酸 (polyalkylacrylic acid) ; ポリジアルキルシロキサン (polydialkylsiloxane) ; ポリアクリルアミド (polyacrylamide (PAM)) ; ポリカプロラクトン (poly(-caprolactone) (PCL)) ; ポリ乳酸 (polylactic acid (PLA)) ; およびポリ乳酸グリコール酸 (poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA)) からなるグループより選択された少なくともいずれか1つを含むことができる。

30

【0137】

一方、本発明の前記高分子電解質膜を用いて膜電極接合体 (MEA) を製造することができる。具体的には、本発明は、アノードと、前記アノードに対向して備えられたカソードと、前記アノードとカソードとの間に備えられた電解質膜とを含む膜電極接合体において、前記電解質膜は、前記高分子電解質膜である膜電極接合体を提供する。

40

【0138】

膜電極接合体は、カソードと、アノードと、前記カソードとアノードとの間に位置する電解質膜とを含み、前記電解質膜は、上述した本発明に係る高分子電解質膜である。

【0139】

膜電極接合体 (MEA) は、燃料と空気との電気化学触媒反応が起こる電極 (カソードとアノード) と水素イオンの伝達が行われる高分子膜との接合体を意味するものであって、電極 (カソードとアノード) と電解質膜とが接着された単一の一体型ユニット (unit) である。

【0140】

50

本発明の前記膜電極接合体は、アノードの触媒層とカソードの触媒層を電解質膜に接触させる形態であって、当分野で知られた通常の方法によって製造できる。一例として、前記カソードと、アノードと、前記カソードとアノードとの間に位置する電解質膜とを密着させた状態で、100～400で熱圧着して製造できる。

【0141】

アノード電極は、アノード触媒層とアノード気体拡散層とを含むことができる。アノード気体拡散層はさらに、アノード微細気孔層とアノード電極基材とを含むことができる。

【0142】

カソード電極は、カソード触媒層とカソード気体拡散層とを含むことができる。カソード気体拡散層はさらに、カソード微細気孔層とカソード電極基材とを含むことができる。

【0143】

図1は、燃料電池の電気発生原理を概略的に示すもので、燃料電池において、電気を発生させる最も基本的な単位は膜電極接合体(MEA)であるが、これは、電解質膜Mと、この電解質膜Mの両面に形成されるアノードAおよびカソードC電極とから構成される。燃料電池の電気発生原理を示した図1を参照すれば、アノードA電極では水素またはメタノール、ブタンのような炭化水素などの燃料Fの酸化反応が起こることで水素イオンH⁺および電子e⁻が発生し、水素イオンは電解質膜Mを通してカソードC電極に移動する。カソードC電極では、電解質膜Mを通して伝達された水素イオンと、酸素のような酸化剤Oおよび電子が反応して水Wが生成される。このような反応によって外部回路に電子の移動が発生する。

【0144】

図2は、燃料電池用膜電極接合体の構造を概略的に示すもので、燃料電池用膜電極接合体は、電解質膜10と、この電解質膜10を挟んで互に対向して位置するアノード電極およびカソード電極とを備える。

【0145】

アノード電極は、アノード触媒層20とアノード気体拡散層50とから構成され、アノード気体拡散層50はさらに、アノード微細気孔層30とアノード電極基材40とから構成される。ここで、アノード気体拡散層は、アノード触媒層と電解質膜との間に備えられる。

【0146】

カソード電極は、カソード触媒層21とカソード気体拡散層51とから構成され、カソード気体拡散層51はさらに、カソード微細気孔層31とカソード電極基材41とから構成される。ここで、カソード気体拡散層は、カソード触媒層と電解質膜との間に備えられる。

【0147】

前記アノード電極の触媒層は、燃料の酸化反応が起こる所で、白金、ルテニウム、オスミウム、白金-ルテニウム合金、白金-オスミウム合金、白金-パラジウム合金、および白金-遷移金属合金からなる群より選択される触媒が好ましく使用できる。前記カソード電極の触媒層は、酸化剤の還元反応が起こる所で、白金または白金-遷移金属合金が触媒として好ましく使用できる。前記触媒は、それ自体で使用できるだけでなく、炭素系担体に担持されて使用されてもよい。

【0148】

触媒層を導入する過程は、当該技術分野で知られている通常の方法で行うことができるが、例えば、触媒インクを電解質膜に直接的にコーティングしたり、気体拡散層にコーティングして触媒層を形成することができる。この時、触媒インクのコーティング方法は特に制限されるものではないが、スプレーコーティング、テープキャスト、スクリーンプリンティング、ブレードコーティング、ダイコーティング、またはスピンコーティング方法などを用いることができる。触媒インクは、代表的に、触媒、ポリマーイオノマー(polymer ionomer)、および溶媒からなってもよい。

【0149】

10

20

30

40

50

前記気体拡散層は、電流伝導体としての役割と共に、反応ガスと水の移動通路になるもので、多孔性の構造を有する。したがって、前記気体拡散層は、導電性基材を含んでなるとよい。導電性基材としては、カーボンペーパー (Carbon paper)、カーボンクロス (Carbon cloth)、またはカーボンフェルト (Carbon felt) が好ましく使用できる。前記気体拡散層は、触媒層および導電性基材の間に微細気孔層をさらに含んでなってもよい。前記微細気孔層は、低加湿条件での燃料電池の性能を向上させるために使用され、気体拡散層の外部に抜ける水の量を少なくして、電解質膜が十分な湿潤状態にあるようにする役割を果たす。

【0150】

また、本発明は、前記膜電極接合体 (MEA) を含む燃料電池を提供する。具体的には、本発明は、2つ以上の前記膜電極接合体と、前記膜電極接合体の間に介在するバイポーラプレートとを含むスタックと、燃料を前記スタックに供給する燃料供給部と、酸化剤を前記スタックに供給する酸化剤供給部とを含む高分子電解質型燃料電池を提供する。

10

【0151】

燃料電池は、本出願の膜電極接合体 (MEA) を用いて当分野で知られた通常の方法によって製造できる。例えば、前記製造された膜電極接合体 (MEA) とバイポーラプレート (bipolar plate) とから構成して製造されてもよい。

【0152】

本発明の燃料電池は、スタックと、燃料供給部と、酸化剤供給部とを含んで構成される。

20

【0153】

図3は、燃料電池の構造を概略的に示すもので、燃料電池は、スタック60と、酸化剤供給部70と、燃料供給部80とを含んで構成される。

【0154】

スタック60は、上述した膜電極接合体を1つまたは2つ以上含み、膜電極接合体が2つ以上含まれる場合には、これらの中に介在するセパレータを含む。セパレータは、膜電極接合体が電氣的に連結されることを防止し、外部から供給された燃料および酸化剤を膜電極接合体に伝達する役割を果たす。

【0155】

酸化剤供給部70は、酸化剤をスタック60に供給する役割を果たす。酸化剤としては、酸素が代表的に使用され、酸素または空気をポンプ70に注入して使用できる。

30

【0156】

燃料供給部80は、燃料をスタック60に供給する役割を果たし、燃料を貯蔵する燃料タンク81と、燃料タンク81に貯蔵された燃料をスタック60に供給するポンプ82とから構成されてもよい。燃料としては、気体または液体状態の水素または炭化水素燃料が使用できる。炭化水素燃料の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、または天然ガスが挙げられる。

【0157】

前記燃料電池は、高分子電解質燃料電池、直接液体燃料電池、直接メタノール燃料電池、直接ギ酸燃料電池、直接エタノール燃料電池、または直接ジメチルエーテル燃料電池などが可能である。

40

【0158】

本発明に係る化合物は、多様な素材の材料自体として使用されてもよいし、他の素材を製造するための原料物質として使用されてもよい。

【実施例】

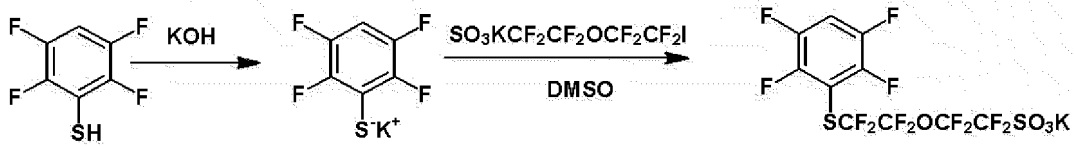
【0159】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明の実施例は、種々の異なる形態に変形可能であり、本発明の範囲が以下に詳述する実施例に限定されると解釈されない。本発明の実施例は、当業界における平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

50

実施例 1 .

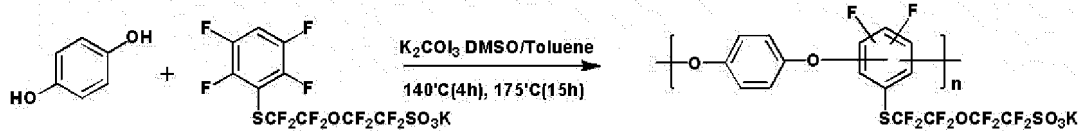
【化 4 5】



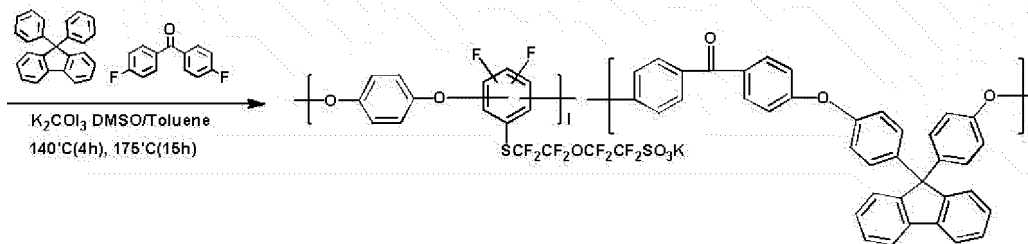
【 0 1 6 0】

前記化合物を用いて、本発明の一実施形態に係るスルホネート系化合物を合成した。

【化 4 6】



【化 4 7】



【 0 1 6 1】

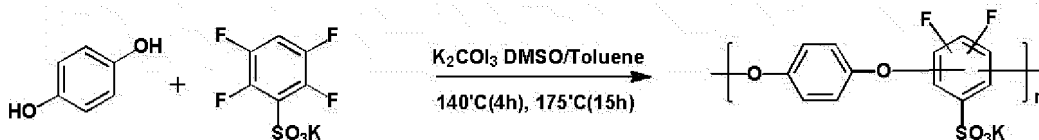
1,4-ビフェノール (1,4-Biphenol) (0.001 mol) と合成された本発明の一実施形態に係るスルホネート系化合物 (0.001 mol) を、 140°C で 4 時間、 175°C で 15 時間重合して、ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒として用いて重合し、以後、常温で十分に冷やした後、2次モノマー (0.0001 mol) を投入し、トルエン (toluene) とジメチルスルホキシド (DMSO) を追加して、 140°C 4 時間、 175°C 15 時間反応して重合した。その後、常温で冷やした後、エタノールで沈殿して、高分子樹脂を得ることができた。

【 0 1 6 2】

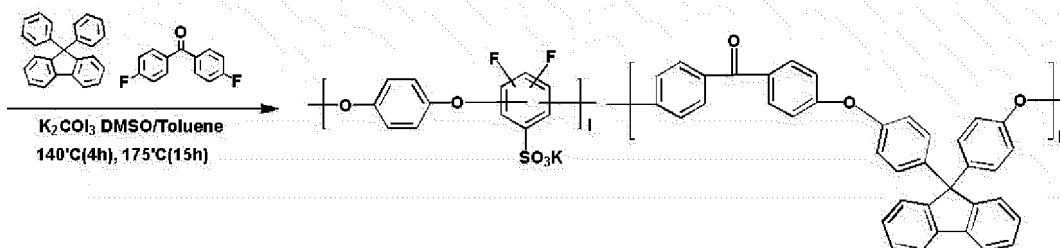
合成された樹脂を 10 wt % 溶液 (溶媒 DMSO) で溶液コーティングした。 100°C のオープン (oven) で 24 時間乾燥した。1 M 硫酸 (H_2SO_4) 溶液に 80°C で 24 時間イオン伝達分離膜を浸漬した後、蒸留水 (DI water) で数回洗った後、イオン伝導度を測定した。スルホン酸の対イオンが、 K^+ でない H^+ 置換された。

比較例 1 .

【化 4 8】



【化 4 9】



10

20

30

40

50

【0163】

1,4-ビフェノール(1,4-Biphenol)(0.001mol)とスルホネート系テトラフルオリンモノマー(0.001mol)を、140℃で4時間、175℃で15時間重合して、ジメチルスルホキシド(DMSO)を溶剤として用いて重合し、以後、常温で十分に冷やした後、2次モノマー(0.0001mol)を投入し、トルエン(toluene)とジメチルスルホキシド(DMSO)を追加して、140℃4時間、175℃15時間反応して重合した。その後、常温で冷やした後、エタノールで沈殿して、高分子樹脂を得ることができた。

【0164】

新規モノマーを含まず、主鎖に直接スルホン酸グループが付いているモノマーを用いて、イオン交換樹脂を重合した。重合された樹脂を用いて、上のような方法でイオン交換膜を製造した。

10

【0165】

製造されたイオン交換膜は、 H^+ イオン伝導度を測定した結果を表1に示した。(25℃、100%加湿条件)

【表1】

	実施例1	比較例1	ナフィオン21
H^+ イオン伝導度	0.12	0.08	0.10

【0166】

表1から分かるように、本発明の一実施形態に係るスルホネート系化合物が前記単位で高分子電解質膜に含まれる場合に、高分子の主鎖に SO_3R_2 に対応する置換基が直接的に結合された場合と比較して、p括弧内のチェーン(chain)で連結された場合が高分子のイオン伝導度が高いことを確認することができる。これは、 SO_3R_2 同士の相分離(phase separation)が容易で、イオン伝導度が高いのである。また、前記結果から、本発明の一実施形態に係るスルホネート系化合物が、燃料電池の H^+ イオン伝達分離膜の適用において、優れた効率を示すことを確認することができる。

20

【符号の説明】

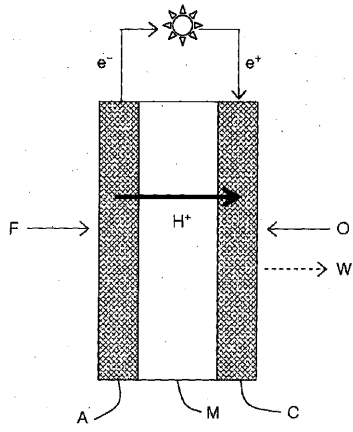
【0167】

- 10：電解質膜
- 20、21：触媒層
- 30、31：微細気孔層
- 40、41：電極基材
- 50、51：気体拡散層
- 60：スタック
- 70：酸化剤供給部
- 80：燃料供給部
- 81：燃料タンク
- 82：ポンプ

30

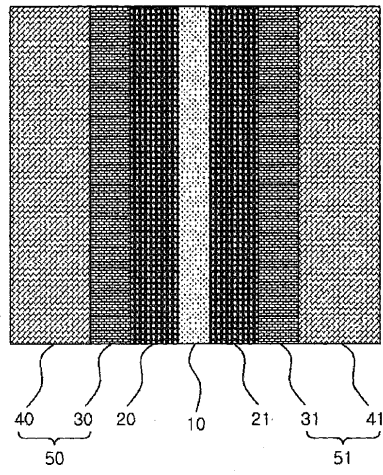
【 図 1 】

[Fig.1]



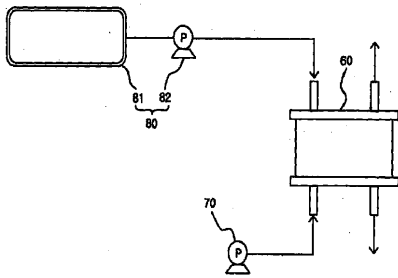
【 図 2 】

[Fig.2]



【 図 3 】

[Fig.3]



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/18 C E Z

(72)発明者 ジェオン、セウンピョ
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 キム、ヨンジェア
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 リー、ジョン - チャン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 中西 聡

(56)参考文献 特表2003 - 525957 (JP, A)
国際公開第2005 / 097866 (WO, A1)
特表2014 - 520082 (JP, A)
特表2005 - 534787 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 7 / 0 4
C 0 8 J 5 / 1 8
H 0 1 B 1 / 0 6 - 1 / 1 2
H 0 1 M 8 / 0 2 , 8 / 1 0 - 8 / 1 2
C 0 7 C 3 0 9 / 1 1
CAplus / REGISTRY (STN)