

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5343669号
(P5343669)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 M
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-86627 (P2009-86627)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成21年3月31日(2009.3.31)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2010-238598 (P2010-238598A)		愛知県長久手市横道4 1 番地の1
(43) 公開日	平成22年10月21日(2010.10.21)	(74) 代理人	100110227
審査請求日	平成24年1月18日(2012.1.18)		弁理士 畠山 文夫
		(72) 発明者	藤田 悟
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	川角 昌弥
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	稲垣 伸二
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

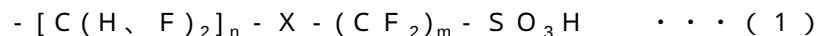
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソ多孔体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカからなり、メソ細孔が規則配列しているメソ多孔体と、
前記メソ細孔の内表面を修飾する(1)式で表されるパーフルオロスルホン酸基と
を備えたメソ多孔体電解質。



但し、

Xは、O又は直接結合、

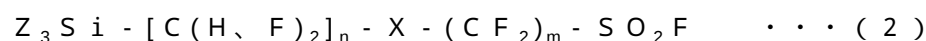
n、mは、それぞれ、1以上3以下の整数。

【請求項 2】

酸基密度が0.52 mmol / g 以上である請求項1に記載のメソ多孔体電解質。

【請求項 3】

界面活性剤共存下において、前記メソ多孔体の骨格を形成するための第1前駆体と、前記メソ細孔の内表面をパーフルオロスルホン酸基で修飾するための(2)式で表される第2前駆体とを共縮重合させることにより得られる請求項1又は2に記載のメソ多孔体電解質。



但し、

Zは、-OCH₃、-OC₂H₅、又はハロゲン、

Xは、O又は直接結合、

10

20

n、mは、それぞれ、1以上3以下の整数。

【請求項4】

形状が膜状又は粒子状である請求項1から3までのいずれかに記載のメソ多孔体電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メソ多孔体電解質に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解装置、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、酸素及び/又は水素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の各種電気化学デバイスに用いられる電解質として使用することが可能なメソ多孔体電解質に関する。

10

【背景技術】

【0002】

燃料電池、電解装置などの電気化学デバイスには、イオン伝導性を示す各種の電解質が用いられている。これらの中でも、固体高分子電解質は、相対的に低温において高いイオン伝導性を示すので、燃料電池用の電解質膜や触媒層内電解質としてとして広く使用されている。しかしながら、固体高分子電解質は、耐熱性が低いために、効率の点で有利な高温での使用に限界がある。また、固体高分子電解質は、高いイオン伝導性を発現させるためには適度な含水状態にある必要があるため、低加湿条件下での使用に限界がある。さらに、固体高分子電解質は、イオン伝導性を高めるために酸基密度を増大させると、水に膨潤又は溶解しやすくなるという問題がある。

20

【0003】

一方、このような問題を解決する電解質として、例えば、シリカなどの無機材料からなるメソ多孔体のメソ細孔内に、パーフルオロアルキルスルホン酸基などの酸基を導入した有機/無機ハイブリッド型の固体電解質が提案されている。

無機/有機ハイブリッド型の固体電解質は、

(1) メソ細孔内に多量の酸基を導入することができるので、良好なプロトン伝導性を示す、

(2) 毛管凝縮現象によりメソ細孔内に水分を保持することができるので、低加湿条件下においても高いプロトン伝導度を示す、

30

(3) 無機材料を基体としているので、酸基の比率にかかわらず、形状を維持できる、とされている。

【0004】

このような無機/有機ハイブリッド型の固体電解質及びその製造方法については、従来から種々の提案がなされている。

例えば、特許文献1には、

(1) 界面活性剤及びNaOHを含む水溶液に1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンを加えて反応させることにより、界面活性剤を含む多孔質前駆体を合成し、

(2) 多孔質前駆体粒子を塩酸-エタノール混合溶液に分散させて界面活性剤を抽出することにより、 $-C_6H_4-Si_2O_3-$ 骨格を有する多孔質粒子とし、

40

(3) 多孔質粒子に発煙硫酸を加えて反応させ、骨格に含まれるフェニレン基($-C_6H_4-$)の一部をスルホン酸化させる

ことにより得られる固体電解質が開示されている。

同文献には、

(a) このような方法により、中心細孔直径が2.8nmであり、 $5.5 \times 10^{-4} eq/g$ の水素イオンが存在する固体電解質が得られる点、及び、

(b) 得られた固体電解質は、水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても、細孔内が水で十分に満たされる点、

が記載されている。

【0005】

50

また、特許文献 2 には、

(1) 塩酸及び界面活性剤 (F 1 2 7) を含む溶液中にテトラエトキシシランを加えて F 1 2 7 / シリカ複合粒子を生成させ、

(2) F 1 2 7 / シリカ複合粒子から F 1 2 7 を燃焼除去して多孔質シリカ (S B A - 1 6 粒子) とし、

(3) 1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 1 - トリフルオロメチルエタンスルホン酸スルトン (前駆体) を溶解させた溶液に S B A - 1 6 粒子を加え、細孔内壁のシラノール基と前駆体とを縮重合させる

ことにより得られる無機 / 有機ハイブリッド固体電解質が開示されている。

同文献には、このような無機 / 有機ハイブリッド固体電解質を加圧成形することにより得られる固体電解質膜は、高いプロトン伝導性を示す点が記載されている。

10

【0006】

また、非特許文献 1 には、メソポーラスシリカの表面シラノール基と、1, 2, 2 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 1 - トリフルオロメチルエタンスルホン酸スルトン (環状前駆体) とを反応させることにより得られるハイブリッド有機 - 無機メソポーラスシリカが開示されている。

同文献には、

(1) メソポーラスシリカの表面シラノール基と環状前駆体とを反応させると、環状前駆体のスルトン環が開環し、シリカ骨格と末端にスルホン酸基を有するパーフルオロアルキル鎖 ($-O-CF_2-CF(CF_3)-SO_3H$) との間に共有結合が形成される点、

20

(2) 有機物の担持に伴い、メソポーラスシリカの B E T 比表面積が小さくなる点、及び

(3) 環状前駆体とメソポーラスシリカの比率を変えることにより、S 含有量が 0.51 mmol/g であるハイブリッド有機 - 無機メソポーラスシリカが得られる点、が記載されている。

【0007】

また、非特許文献 2 には、テンプレート共存下でシラン 1 ($(EtO)_3Si(CH_2)_3(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_2F$) とシラン 2 ($(EtO)_4Si$) とをゾルゲル共縮重合させることにより得られるメソポーラスシリカ - パーフルオロスルホン酸ハイブリッドが開示されている。

同文献には、シラン 1 : シラン 2 のモル比を $0.02 : 0.98$ とすると、双方のシランが完全に組み込まれ、かつ、スルホン酸基の担持量が 0.2 mmol/g である規則配列した細孔を有する材料が得られる点が記載されている。

30

【0008】

さらに、非特許文献 3 には、加水分解させたテトラエトキシシランと、 $(OH)_3-Si(CH_2)_3(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_3^-M^+$ とを共縮重合させることにより得られる、側鎖にスルホン酸基を有する高比表面積材料が開示されている。

同文献には、このような方法により得られる材料の酸当量数は、 0.18 mequiv/g である点が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0009】

【特許文献 1】国際公開 WO 2002 / 037506 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 141625 号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献 1】M.Alvaro et al., Chem.Comm., 2004, 956

【非特許文献 2】D.J.Macquarrie et al., Chem.Comm., 2005, 2363

【非特許文献 3】M.A.Harmer et al., Chem.Comm., 1997, 1803

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

メソ多孔体の内表面にパーフルオロスルホン酸を導入する方法には、上述したように、
 (1) 予め合成されたメソポーラスシリカの細孔の表面にパーフルオロスルホン酸基をグラフトさせる第 1 の方法、及び、
 (2) 界面活性剤共存下でパーフルオロスルホン酸基を有する分子長の長いモノマーと、メソ細孔壁の骨格を形成するモノマー（例えば、テトラエトキシシラン）とを共縮重合させる第 2 の方法、
 が知られている。

しかしながら、第 1 の方法は、パーフルオロスルホン酸基となる前駆体をメソ細孔内に均一に導入するのが難しい。そのため、第 1 の方法は、細孔内に導入可能な酸基量に限界があり、最大でも 0.51 mmol/g に留まっている。

10

また、第 2 の方法は、パーフルオロスルホン酸基を有するモノマーの比率が高くなりすぎると、細孔構造が壊れやすくなる。そのため、第 2 の方法も同様に、細孔内に導入可能な酸基量に限界があり、最大でも 0.2 mmol/g に留まっている。

【 0 0 1 2 】

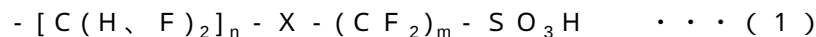
本発明が解決しようとする課題は、従来に比べて導入可能な酸基量の限界値が格段に大きい有機／無機ハイブリッド型のメソ多孔体電解質を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

上記課題を解決するために本発明に係るメソ多孔体電解質は、
 シリカからなり、メソ細孔が規則配列しているメソ多孔体と、
 前記メソ細孔の内表面を修飾する (1) 式で表されるパーフルオロスルホン酸基とを備えていることを要旨とする。

20



但し、

X は、O 又は直接結合、

n、m は、それぞれ、1 以上 3 以下の整数。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

界面活性剤共存下において、メソ多孔体の骨格を形成するための第 1 前駆体と、メソ細孔の内表面をパーフルオロスルホン酸基で修飾するための第 2 前駆体とを共縮重合させると、メソ細孔の内表面がパーフルオロスルホン酸基で修飾されたメソ多孔体電解質が得られる。この時、第 2 前駆体として、相対的に分子長が短いもの（具体的には、総炭素数が 6 以下であるもの）を用いると、メソ細孔内に導入可能な酸基量が飛躍的に増大する。これは、分子長の短い第 2 前駆体を用いて共縮重合させると、第 2 前駆体による立体障害が緩和され、多量の酸基を導入しても細孔構造が壊れにくくなるためと考えられる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】図 1 (a) は、プロトン伝導測定に用いた 4 端子電極基板の概略構成図である。図 1 (b) は、プロトン伝導測定に用いた装置の概略構成図である。

40

【図 2】パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (T M O S / F T F T E S B S = 0.99 g / 1.6 g) の X 線回折パターンである。

【図 3】図 3 (a) 及び図 3 (b) は、それぞれ、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (T M O S / F T F T E S B S = 0.99 g / 1.6 g) のクリプトン吸着等温線及び細孔分布曲線である。

【図 4】酸基密度の異なるパーフルオロスルホン酸メソ細孔膜及びナフィオン（登録商標）膜の相対湿度と 25 におけるプロトン伝導度との関係を示す図である。

【図 5】パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜及びナフィオン（登録商標）膜のスルホン酸量と、25 におけるプロトン伝導度が 0.01 S/cm になる時の相対湿度との関係を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1. メソ多孔体電解質]

本発明に係るメソ多孔体電解質は、メソ多孔体と、パーフルオロスルホン酸基とを備えている。

【0017】

[1.1. メソ多孔体]

本発明において、「メソ多孔体」とは、シリカからなり、かつメソ細孔が規則配列しているものをいう。

シリカは、メソ多孔体の製造が比較的容易であるので、メソ多孔体の骨格を構成する材料として好適である。メソ多孔体は、シリカのみからなるものが好ましいが、不可避免的不純物が含まれていても良い。

【0018】

「メソ細孔」とは、ゼオライトに含まれる空間より大きなナノ空間（1.5～50nm）をいう。後述するように、メソ多孔体の骨格となる第1の前駆体と、パーフルオロスルホン酸基となる第2の前駆体とを共縮重合させる場合において、界面活性剤を共存させると、界面活性剤がミセルを形成し、自己組織化する。その結果、メソ細孔が規則配列しているメソ多孔体と、メソ細孔内に充填された界面活性剤とを備えた複合体が得られる。

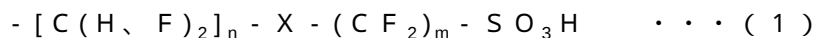
ミセル（すなわち、メソ細孔）の形状及び配列状態は、溶液組成（特に、界面活性剤の種類や濃度及びpH）により制御することができる。例えば、一般に、界面活性剤の濃度が低いときには球状のミセルが形成されやすく、界面活性剤の濃度が高いときにはパイプ状のミセルが形成されやすい。また、ミセルは、溶液組成に応じて、三次元的立方構造、二次元ヘキサゴナル構造、三次元ヘキサゴナル構造などの各種の配列構造をとる。

本発明において、メソ細孔は、規則配列していれば良く、その形状及び配列構造は、特に限定されるものではない。

【0019】

[1.2. パーフルオロスルホン酸基]

本発明において、「パーフルオロスルホン酸基」とは、メソ細孔の内表面を修飾する酸基であり、(1)式で表される構造を備えたものをいう。



但し、

Xは、O又は直接結合、

n、mは、それぞれ、1以上3以下の整数。

【0020】

(1)式中、「 $- [C(H, F)_2]_n -$ 」は、アルキレン基を表す。アルキレン基は、C-H結合のみを含むものでも良く、あるいは、Hの全部又は一部がFに置換されていても良い。また、アルキレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであっても良い。

(1)式中、「 $- (CF_2)_m -$ 」は、パーフルオロアルキレン基を表す。パーフルオロアルキレン基の末端に SO_3H 基を結合させると、電気陰性度の大きいF原子によって、末端の SO_3H 基の酸強度が増大する。

アルキレン基とパーフルオロアルキレン基は、直接結合していても良く、あるいは、O原子を介して結合していても良い。

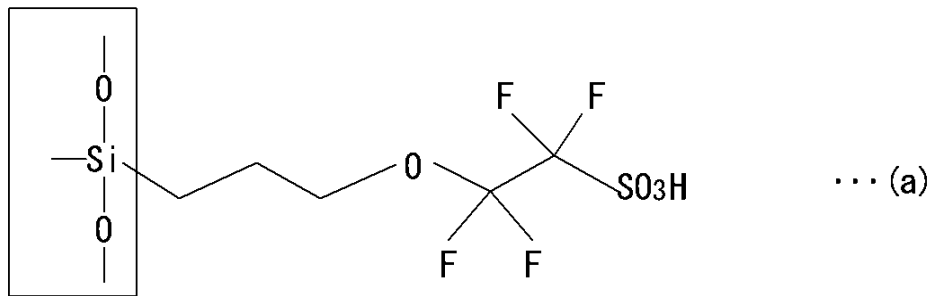
アルキレン基及びパーフルオロアルキレン基のいずれも、炭素数が多くなりすぎると、メソ細孔内に導入可能な酸基量の限界値が小さくなる。従って、これらの炭素数は、それぞれ、3以下が好ましい。

【0021】

パーフルオロスルホン酸基は、メソ多孔体に含まれるSiと結合した状態にある。次の(a)式に、Siを含むメソ多孔体の表面に、 $-(CH_2)_3-O-(CF_2)_2-SO_3H$ 基が結合しているメソ多孔体電解質の一例を示す。

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 3 】

[1 . 3 . 酸基密度]

本発明において、(1) 式で表されるパーフルオロスルホン酸基を用いてメソ細孔の内表面を修飾しているの、従来の方法に比べて、導入可能な酸基量の限界値が格段に大きい。後述する方法を用いると、酸基密度が 0 . 5 2 m m o l / g 以上であるメソ多孔体電解質が得られる。

2 5 、 相対湿度 4 0 % R H 以上の条件下において、0 . 0 1 S / c m 以上のプロトン伝導度を得るためには、酸基密度は、0 . 5 5 m m o l / g 以上が好ましい。

20

2 5 、 相対湿度 3 5 % R H 以上の条件下において、0 . 0 1 S / c m 以上のプロトン伝導度を得るためには、酸基密度は、0 . 9 0 m m o l / g 以上が好ましい。

2 5 、 相対湿度 3 0 % R H 以上の条件下において、0 . 0 1 S / c m 以上のプロトン伝導度を得るためには、酸基密度は、1 . 2 5 m m o l / g 以上が好ましい。

さらに、2 5 、 相対湿度 2 7 % R H 以上の条件下において、0 . 0 1 S / c m 以上のプロトン伝導度を得るためには、酸基密度は、1 . 4 5 m m o l / g 以上が好ましい。

【 0 0 2 4 】

[1 . 4 . 形状]

本発明に係るメソ多孔体電解質は、製造方法に応じて、膜状又は粉末状の形態を取る。膜状のメソ多孔体電解質は、そのまま各種電気化学デバイスの電解質膜として使用することができる。また、粉末状のメソ多孔体電解質は、そのまま各種電気化学デバイスの触媒層内電解質として使用することができる。

30

一方、粉末状のメソ多孔体電解質を各種電気化学デバイスの電解質膜として使用するためには、粉末状のメソ多孔体電解質を膜化する必要がある。

粉末状のメソ多孔体電解質を膜化する方法としては、

(1) メソ多孔体電解質の粉末のみをプレス成形する方法、

(2) メソ多孔体電解質の粉末と、高分子化合物 (例えば、ポリテトラフルオロエチレンなど) とを混合し、膜化する方法、

(3) メソ多孔体電解質の粉末と、高分子電解質 (例えば、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸など) とを混合し、膜化する方法、

40

などがある。

【 0 0 2 5 】

[2 . メソ多孔体電解質の製造方法]

本発明に係るメソ多孔体電解質の製造方法は、複合体製造工程と、骨格強化工程と、界面活性剤除去工程と、プロトン化工程とを備えている。

【 0 0 2 6 】

[2 . 1 . 複合体製造工程]

複合体製造工程は、界面活性剤共存下において、メソ多孔体の骨格を形成するための第 1 前駆体と、メソ細孔の内表面をパーフルオロスルホン酸基で修飾するための第 2 前駆体とを共縮重合させ、メソ多孔体のメソ細孔内に界面活性剤が充填された複合体を得る工程

50

である。

【 0 0 2 7 】

[2 . 1 . 1 . 第 1 前駆体]

「第 1 前駆体」とは、メソ多孔体の骨格を形成するための原料をいう。第 1 前駆体は、シリカを主成分とするメソ多孔体の骨格を形成することができ、かつ、後述する第 2 前駆体と共重合可能なものであれば良い。

【 0 0 2 8 】

第 1 前駆体としては、具体的には、以下のようなものがある。これらは、いずれか 1 種を用いても良く、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

(1) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン。

(2) トリメトキシシラノール、トリエトキシシラノール、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエトキシ - 3 - グリシドキシプロピルシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ - (メタクリロキシプロピル) トリメトキシシラン、 β - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン。

(3) ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシ - 3 - グリシドキシプロピルメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシランなどのジアルコキシシラン。

(4) メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3)、オルトケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4)、二ケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、四ケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$)、水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $n = 2 \sim 4$) などのケイ酸ナトリウム。

(5) カネマイト ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二ケイ酸ナトリウム結晶 (α , β , γ , δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、マカタイト ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$)、アイアライト ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、マガディアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、ケニヤイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) などの層状シリケート。

(6) Ultrasil (Ultrasil 社)、Cab-O-Sil (Cabot 社)、HiSil (Pittsburgh Plate Glass 社) 等の沈降性シリカ、コロイダルシリカ、Aerosil (Degussa-Huls 社) 等のフュームドシリカ。

(7) テトラキス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、テトラキス (3 - ヒドロキシプロポキシ) シラン、テトラキス (2 - ヒドロキシプロキシ) シラン、テトラキス (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) シランなどのテトラキス (ヒドロキシアルコキシ) シラン。

(8) メチルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、エチルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、フェニルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、3 - メルカプトプロピルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、3 - アミノプロピルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シラン、3 - クロロプロピルトリス (2 - ヒドロキシエトキシ) シランなどのトリス (ヒドロキシアルコキシ) シラン。

これらの中でも、テトラメトキシシラン ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、及び、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) は、結晶性の良好なメソ多孔体を得られるので、第 1 前駆体として特に好適である。

【 0 0 2 9 】

なお、第 1 前駆体として、アルコキシシラン、ヒドロキシアルコキシシラン等のシラン化合物を用いる場合には、これをそのまま出発原料として用いる。

一方、第 1 前駆体としてシラン化合物以外の化合物を用いる場合には、予め、水 (又は、必要に応じてアルコールが添加されたアルコール水溶液) に第 1 前駆体を加えて、水酸化ナトリウム等の塩基性物質を加える。塩基性物質の添加量は、第 1 前駆体中のケイ素原子と等モル程度の量とするのが好ましい。シラン化合物以外の第 1 前駆体を含む溶液に塩基性物質を加えると、第 1 前駆体中に既に形成されている $\text{Si} - (\text{O} - \text{Si})_4$ 結合の一部

10

20

30

40

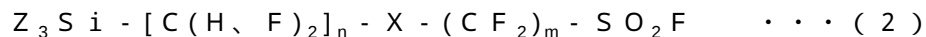
50

が切断され、均一な溶液が得られる。溶液に含まれる塩基性物質の量は、複合体の収量や気孔率に影響を及ぼすので、均一な溶液が得られた後、溶液に希薄酸溶液を加え、溶液中に存在する過剰の塩基性物質を中和させる。希薄酸溶液の添加量は、第1前駆体中のケイ素原子に対して1/2～3/4倍モルに相当する量が好ましい。

【0030】

[2.1.2. 第2前駆体]

「第2前駆体」とは、メソ細孔の内表面をパーフルオロスルホン酸基で修飾するための原料をいう。本発明において、第2前駆体には、次の(2)式で表されるものを用いる。(2)式で表される第2前駆体は、第1前駆体との共縮重合が容易であり、しかも、メソ細孔内に多量の酸基を導入するのが容易であるという利点がある。



但し、

Zは、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、又は、ハロゲン、

Xは、O又は直接結合、

n、mは、それぞれ、1以上3以下の整数。

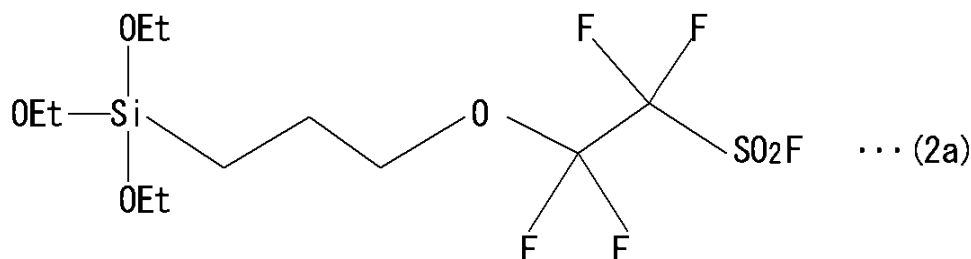
(2)式中、Zは、互いに同一であっても良く、あるいは、異なっても良い。

【0031】

次の(2a)式に、第2前駆体の一種であるフルオロ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(4, 4, 4-トリエトキシ-4-シラプトキシ)エチル)スルホン(FTFTESS)の構造式を示す。

【0032】

【化2】



【0033】

(2)式で表される第2前駆体は、市販されているか、あるいは、類似の分子構造を持つ化合物を出発原料に用いて、公知の方法により合成することができる。

例えば、FTFTESSは、白金触媒を用いて、 $CH_2=CHCH_2O(CF_2)_2SO_2F$ を $HSi(OEt)_3$ で、脱水トルエン下でハイドロシリル化することにより、室温下で合成することができる。

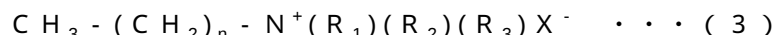
【0034】

[2.1.3. 界面活性剤]

界面活性剤は、メソ細孔を形成するためのテンプレートとなる。界面活性剤には、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれも使用することができる。使用する界面活性剤の種類に応じて、メソ多孔体中の細孔構造を変化させることができる。

【0035】

カチオン系界面活性剤としては、具体的には、次の(3)式で表されるアルキル4級アンモニウム塩などがある。



(3)式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ、炭素数が1～3のアルキル基を表す。 R_1 、 R_2 、及び、 R_3 は、互いに同一であっても良く、あるいは、異なっても良い。アルキ

10

20

30

40

50

ル4級アンモニウム塩同士の凝集(ミセルの形成)を容易化するためには、 R_1 、 R_2 、及び、 R_3 は、すべて同一であることが好ましい。さらに、 R_1 、 R_2 、及び、 R_3 の少なくとも1つは、メチル基が好ましく、すべてがメチル基であることが好ましい。

(3)式中、Xはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子の種類は特に限定されないが、入手の容易さからXは、Cl又はBrが好ましい。

(3)式中、nは7~21の整数を表す。

【0036】

アニオン系の界面活性剤としては、具体的には、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩などがある。

ノニオン系界面活性剤としては、具体的には、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、1級アルキルアミンなどがある。

【0037】

複合体を合成する場合において、1種類の界面活性剤を用いても良く、あるいは、2種以上を用いても良い。しかしながら、界面活性剤は、複合体中にメソ細孔を形成するためのテンプレートとなるので、その種類は、メソ細孔の形状に大きな影響を与える。より均一なメソ細孔を有する複合体を合成するためには、1種類の界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0038】

[2.1.4. 溶媒]

原料を溶解させる溶媒は、第1前駆体及び第2前駆体の種類に応じて最適なものを選択する。溶媒には、通常、水、アルコール、水とアルコールの混合溶媒などを用いる。アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール等の1価のアルコール、エチレングリコール等の2価のアルコール、グリセリン等の3価のアルコールのいずれでも良い。

【0039】

[2.1.5. 触媒]

第1前駆体及び第2前駆体を縮重合させ、メソ多孔体を得るためには、一般に、第1前駆体及び第2前駆体を含む溶液に触媒を加える。触媒は、第1前駆体及び第2前駆体の種類に応じて、最適なものを選択する。

例えば、シリカを含む粒子状のメソ多孔体を合成する場合、触媒には、水酸化ナトリウム、アンモニア水等のアルカリを用いるのが好ましい。

また、例えば、シリカを含む膜状のメソ多孔体を合成する場合、触媒には、塩酸、硝酸、ホウ酸、臭素酸、フッ素酸、硫酸、リン酸などの酸を用いるのが好ましい。

【0040】

[2.1.6. 溶液組成]

溶媒の種類、第1前駆体及び第2前駆体の濃度及び比率、界面活性剤の種類及び濃度、触媒の種類及び濃度などの溶液組成は、出発原料の種類やメソ多孔体電解質に要求される特性に応じて、最適なものを選択するのが好ましい。

【0041】

例えば、粒子を合成する場合において、溶媒中のアルコール含有量は、粒径及び粒度分布に影響を与える。一般に、アルコール含有量が少ないほど、粒径の小さいメソ多孔体を得られる。しかしながら、アルコール含有量が少なすぎる場合及び過剰である場合のいずれも、粒径及び粒度分布の制御が困難となる。

例えば、粒子を合成する場合、溶媒中のアルコール含有量は、30~80vol%が好ましく、さらに好ましくは、40~70vol%である。

【0042】

また、例えば、第1前駆体及び第2前駆体の比率は、メソ多孔体電解質の酸基密度に影響を与える。一般に、第1前駆体に対する第2前駆体の比率が高くなるほど、酸基密度の高いメソ多孔体電解質が得られる。

一方、第2前駆体の比率が過剰になると、細孔構造が壊れやすくなる。しかしながら、本発明においては、上述した条件を満たす第2前駆体を用いているので、従来の方法に比

10

20

30

40

50

べて、細孔構造を壊すことなく導入可能な酸基量が著しく増大する。

【 0 0 4 3 】

また、例えば、薄膜を合成する場合において、溶液中の前駆体の濃度が低すぎると、溶液の粘度が低下し、均一な膜が得られない。また、粒子を合成する場合において、溶液中の前駆体の濃度が低すぎると、粒子の収率が低下し、あるいは、粒子の粒径や粒度分布の制御が困難となる。

一方、薄膜を合成する場合において、溶液中の前駆体の濃度が高すぎると、前駆体を鎖状に縮重合させるのが困難となる。また、粒子を合成する場合にいて、溶液中の前駆体の濃度が高すぎると、粒径及び粒度分布の制御が困難となり、粒径の均一性が低下する。

例えば、薄膜を形成する場合、溶媒は、前駆体 0 . 1 m o l に対して 0 . 2 ~ 1 0 m o l が好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

また、例えば、界面活性剤の量が少なすぎると、界面活性剤の量が不足し、連続したミセルを形成することができない。

一方、界面活性剤の量が過剰になると、ラメラ状物質が生成し、界面活性剤を除去するとシートの積層物が得られるのみで、メソ多孔体は得られない

例えば、薄膜を合成する場合、界面活性剤は、前駆体 0 . 1 m o l に対して、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 m o l が好ましい。

さらに、複合体を作製する場合において、界面活性剤の種類や添加量を制御すると、複合体中の細孔構造を制御することができる。

20

【 0 0 4 5 】

また、例えば、薄膜を合成する場合において、溶液中の触媒濃度が低すぎると、加水分解速度及び重縮合速度が遅くなり、薄膜の作製が困難となる。また、粒子を合成する場合において、溶液中の触媒濃度が低すぎると、粒子の収率が極端に低下する。

一方、薄膜を合成する場合において、溶液中の触媒濃度が高すぎると、加水分解速度及び重縮合速度が速くなり過ぎ、均質な重合体を得られない。また、薄膜の結晶性、表面の平滑性、及び、細孔の配向性が不十分となる。また、粒子を合成する場合において、溶液中の触媒濃度が高すぎると、メソ多孔体の合成が困難となる場合がある。

例えば、薄膜を合成する場合、触媒は、前駆体 0 . 1 m o l に対して、1 . 0 ~ 5 . 0 $\times 10^{-4}$ m o l が好ましく、さらに好ましくは、2 . 0 ~ 4 . 0 $\times 10^{-4}$ m o l である。

30

【 0 0 4 6 】

[2 . 1 . 7 . 複合体の作製]

粉末状の複合体は、

(1) 第 1 前駆体及び第 2 前駆体を含む混合液に界面活性剤及び触媒 (例えば、アルカリ水溶液) を加えてこれらを反応させ、

(2) 生成した粒子を混合液から分離することにより得られる。

また、膜状の複合体は、

(1) 第 1 前駆体及び第 2 前駆体を含む混合液に触媒 (例えば、酸水溶液) を加えて、第 1 前駆体及び第 2 前駆体の加水分解及び部分重合を生じさせ、

40

(2) 第 1 前駆体及び第 2 前駆体の部分重合体を含む溶液中に界面活性剤を加えてゾル溶液とし、

(3) ゾル溶液を基板表面に塗布し、溶媒を揮発させる、ことにより得られる。

【 0 0 4 7 】

第 1 前駆体及び第 2 前駆体を含む混合液に触媒として酸又はアルカリを添加すると、第 1 前駆体及び第 2 前駆体の加水分解及び部分重合が起こる。この溶液に界面活性剤を添加すると、界面活性剤は、溶液中でミセルを形成する。このミセルが超分子鋳型となり、その周囲に加水分解又は部分重合した第 1 前駆体及び第 2 前駆体が吸着する。ミセルの内部には部分重合体が入り込まないため、ミセルの内部は、最終的には細孔部分となる。従っ

50

て、界面活性剤の分子鎖長を制御することにより、メソ多孔体内部の細孔径を制御することができる。

【 0 0 4 8 】

前駆体を吸着したミセルは、やがて安定な方向に配列する。これを乾燥させ又は溶液中でさらに反応させると、配列したミセル間において前駆体が縮重合する。しかも、第 2 前駆体は、専らパーフルオロスルホニルフロリド基をミセル側に向けた状態でミセルに吸着する。その結果、メソ多孔体のメソ細孔内に界面活性剤が充填され、かつ、メソ細孔の内壁がパーフルオロスルホニルフロリド基で修飾された複合体が得られる。

【 0 0 4 9 】

[2 . 2 . 骨格強化工程]

骨格強化工程は、メソ多孔体のメソ細孔内に界面活性剤が充填された複合体の骨格を強化する工程である。

第 1 前駆体と第 2 前駆体を共縮重合させた直後の複合体は、骨格の一部に S i の欠損部分がある。そのため、共縮重合直後の複合体から界面活性剤を除去すると、細孔構造が崩壊しやすい。細孔構造の崩壊を防ぐためには、欠損した S i を補い、補われた S i と複合体の骨格との間に S i - O - S i 結合を形成する必要がある。

【 0 0 5 0 】

複合体の骨格を強化する方法には、種々の方法がある。

中でも、

(1) 共縮重合直後の複合体を第 1 前駆体の蒸気に曝し、S i の欠損部分に第 1 前駆体を充填し、

(2) 第 1 前駆体が充填された複合体を触媒の蒸気に曝し、欠損部分に充填された第 1 前駆体と複合体の骨格との間に S i - O - S i 結合を形成する、
方法が好適である。

【 0 0 5 1 】

複合体と第 1 前駆体の蒸気との接触は、オートクレーブに複合体及び第 1 前駆体を入れ、所定の温度で所定時間保持することにより行うことができる。複合体と触媒の蒸気との接触も、これと同様の方法により行うことができる。

蒸気との接触温度及び接触時間は、複合体の構造、第 1 前駆体の種類、触媒の種類等に応じて最適な条件を選択する。

例えば、第 1 前駆体として T M O S 、 T E O S などのアルコキシドを用いる場合、8 0 ~ 2 0 0 で 1 0 0 ~ 1 5 0 時間処理するのが好ましい。

また、例えば、触媒としてアンモニア水を用いる場合、5 0 ~ 1 2 0 で 1 ~ 2 0 時間処理するのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

[2 . 3 . 界面活性剤除去工程]

界面活性剤除去工程は、複合体から界面活性剤を除去する工程である。界面活性剤の除去方法は、特に限定されるものではなく、界面活性剤の種類や複合体の構造等に応じて最適な方法を選択するのが好ましい。

界面活性剤の除去方法としては、具体的には、

(1) 複合体を大気中又は不活性雰囲気下において、3 0 0 ~ 1 0 0 0 (好ましくは、3 0 0 ~ 6 0 0) で、3 0 分以上 (好ましくは、1 時間以上) 焼成する焼成方法、

(2) 複合体を界面活性剤の良溶媒 (例えば、少量の塩酸を含むメタノール) 中に浸漬し、所定の温度 (例えば、5 0 ~ 7 0) で加熱しながら攪拌し、複合体中の界面活性剤を抽出するイオン交換法、

などがある。

本発明において、複合体は、メソ細孔内の内表面がパーフルオロスルホニルフロリド基で修飾されているので、界面活性剤の除去は、イオン交換法を用いるのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

[2 . 4 . プロトン化工程]

プロトン化工程は、メソ細孔の内表面を修飾するパーフルオロスルホンフルオリド基をパーフルオロスルホン酸基に変換する工程である。

パーフルオロスルホンフルオリド基をプロトン化する方法としては、具体的には、
(1) パーフルオロスルホンフルオリド基を備えたメソ多孔体を酸で処理する方法、
(2) パーフルオロスルホンフルオリド基を備えたメソ多孔体をアルカリで処理して、アルカリ塩とした後、さらに酸で処理する方法、
などがある。

【0054】

[3. メソ多孔体電解質の作用]

メソ多孔体の内表面にパーフルオロスルホン酸基を導入するための従来の方法は、いず

10

れも導入可能な酸基密度に限界がある。
これに対し、界面活性剤共存下において、メソ多孔体の骨格を形成するための第1前駆体と、メソ細孔の内表面をパーフルオロスルホン酸基で修飾するための第2前駆体とを共縮重合させると、メソ細孔の内表面がパーフルオロスルホン酸基で修飾されたメソ多孔体電解質が得られる。この時、第2前駆体として、相対的に分子長が短いもの(具体的には、総炭素数が6以下であるもの)を用いると、メソ細孔内に導入可能な酸基量が飛躍的に増大する。これは、分子長の短い第2前駆体を用いて共縮重合させると、第2前駆体による立体障害が緩和され、多量の酸基を導入しても細孔構造が壊れにくくなるためと考えられる。

【0055】

20

このような方法により得られるメソ多孔体電解質は、酸基密度が極めて高いので、低湿度条件下でも高いプロトン伝導度を示す。具体的には、酸基密度を最適化することにより、相対湿度10%RHでのプロトン伝導度は、ナフィオン(登録商標)などのパーフルオロカーボンスルホン酸膜より高くなる。また、酸基密度を最適化すると、相対湿度40%RH以上の条件下において、プロトン伝導度は、 0.1 S/cm 以上となる。

さらに、本発明に係るメソ多孔体電解質は、骨格がシリカからなるので、耐熱性が高く、水に溶解又は膨潤するおそれも少ない。そのため、本発明に係るメソ多孔体電解質を燃料電池用の電解質膜に適用すれば、低加湿条件下、あるいは、高温低加湿条件下における発電効率の向上が期待できる。

【実施例】

30

【0056】

(実施例1~3、比較例1)

[1. 試料の合成]

[1.1 ゾル溶液調製]

原料であるテトラメトキシシラン(TMOS)(0.99 g)と、FTFTESBS(1.6 g)にエタノール(5.0 mL)を添加した。これに H_2O ($993\text{ }\mu\text{L}$)と 2 N-HCl ($7\text{ }\mu\text{L}$)を加え、室温下、 1 hr 攪拌(200 rpm)した。さらに、界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド($\text{C}_{14}\text{TMA}^+\text{Cl}^-$)(1.3 g)、エタノール(10 mL)、 H_2O (0.1 mL)、 2 N-HCl ($10\text{ }\mu\text{L}$)の混合物をTMOS/FTFTESBSゾル溶液に添加し、 2 hr 攪拌(300 rpm)した(実施例1、酸基密度： 1.6 mmol/g)。

40

同様に、TMOS/FTFTESBS混合比= $1.04/1.4\text{ g}$ (実施例2、酸基密度： 1.2 mmol/g)、又は、 $1.34\text{ g}/0.47\text{ g}$ (実施例3、酸基密度： 0.3 mmol/g)とした以外は、実施例1と同様にして、ゾル溶液を調製した。

また、比較として、市販のナフィオン(登録商標)膜も試験に供した(比較例1)

【0057】

[1.2 薄膜作製]

[1.1]で作製したゾル溶液を、4端子電極基板にコートした(図1(a)参照)。薄膜をコートした電極基板をオートクレーブに入れ、TMOS($150\text{ }\mu\text{L}$)を添加し、 $120 - 2\text{ hr}$ 処理した。次いで、 $28\%\text{ NH}_3$ 水($100\text{ }\mu\text{L}$)を添加し、 100

50

- 2 h r 処理した。処理後、薄膜を乾燥させた。さらに、薄膜に含まれる界面活性剤を室温下で抽出 (1 w t % 塩酸溶液 : エタノール希釈) した。

【 0 0 5 8 】

[1 . 3 薄膜洗浄]

上記方法で得られた薄膜に対して、0 . 1 N - H C l 水溶液 (R T - 2 h r)、純水による洗浄 (8 0 - 2 h r) を施し、6 0 - 1 h r 乾燥させ、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (メソ多孔体電解質膜) を得た。

【 0 0 5 9 】

[2 . 試験方法]

[2 . 1 X 線回折]

パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜の X 線回折パターンを測定した。

[2 . 2 細孔構造]

パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜の B E T 比表面積、細孔容量、及び細孔サイズを測定した。

[2 . 3 プロトン伝導度]

パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜がコートされた電極基板を、1 % H₂ (窒素希釈) 流通下で 2 5 、相対湿度 1 0 ~ 9 0 % に調製された雰囲気内に挿入した (図 1 (b) 参照) 。電極基板の両端 2 本の電極にピコアンメータを取り付け、0 . 5 V 印加した際の電流値を測定した。また、中央 2 本の電極に電圧計を取り付け、電圧を測定した。測定された電流及び電圧から抵抗値を算出し、プロトン伝導度を求めた。

【 0 0 6 0 】

[3 . 結果]

[3 . 1 X 線回折パターン]

図 2 に、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (T M O S / F T F T E S B S = 0 . 9 9 g / 1 . 0 g 、酸基密度 : 1 . 6 m m o l / g) の X R D パターンを示す。2 . 4 8 n m に相当する回折ピークは、メソ細孔に帰属されるピークである。

【 0 0 6 1 】

[3 . 2 細孔構造]

図 3 (a) 及び図 3 (b) に、それぞれ、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (T M O S / F T F T E S B S = 0 . 9 9 g / 1 . 6 g 、酸基密度 : 1 . 6 m m o l / g) のクリプトン吸着等温線及び細孔分布曲線を示す。

B E T 比表面積及び細孔容量は、それぞれ、4 7 7 m² / g 及び 0 . 2 2 m L / g であった。また、B J H 法による細孔サイズは、2 . 2 n m であった。

【 0 0 6 2 】

[3 . 3 プロトン伝導度]

図 4 に、2 5 におけるパーフルオロスルホン酸メソ細孔膜 (酸基密度 : 1 . 6 m m o l / g 、1 . 2 m m o l / g) 及びナフィオン (登録商標) 膜のプロトン伝導度と相対湿度との関係を示す。

図 4 より、

(1) 酸基密度 1 . 2 m m o l / g のパーフルオロスルホン酸メソ細孔膜のプロトン伝導度は、2 5 、相対湿度 3 5 % R H 以上の条件下において、ナフィオン (登録商標) より高くなる、

(2) 酸基密度 1 . 6 m m o l / g のパーフルオロスルホン酸メソ細孔膜のプロトン伝導度は、2 5 、相対湿度 1 0 % R H 以上の条件下において、ナフィオン (登録商標) より高くなる、

(3) 酸基密度 1 . 2 m m o l / g 以上のパーフルオロスルホン酸メソ細孔膜のプロトン伝導度は、2 5 、相対湿度 4 0 % R H 以上の条件下において、0 . 1 S / c m 以上となる、

ことがわかる。

【 0 0 6 3 】

図 5 に、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜及びナフィオン（登録商標）膜のスルホン酸量と、25℃におけるプロトン伝導度が0.01 S/cmになる時の相対湿度との関係を示す。

図 5 より、パーフルオロスルホン酸メソ細孔膜において、

- (1) 酸基密度が0.55 mmol/g以上であるときには、25℃、相対湿度40%RH以上の条件下において、0.01 S/cm以上のプロトン伝導度が得られる、
 - (2) 酸基密度が0.90 mmol/g以上であるときには、25℃、相対湿度35%RH以上の条件下において、0.01 S/cm以上のプロトン伝導度が得られる、
 - (3) 酸基密度が1.25 mmol/g以上であるときには、25℃、相対湿度30%RH以上の条件下において、0.01 S/cm以上のプロトン伝導度が得られる、
 - (4) 酸基密度が1.45 mmol/g以上であるときには、25℃、相対湿度27%RH以上の条件下において、0.01 S/cm以上のプロトン伝導度が得られる、
- ことがわかる。

【0064】

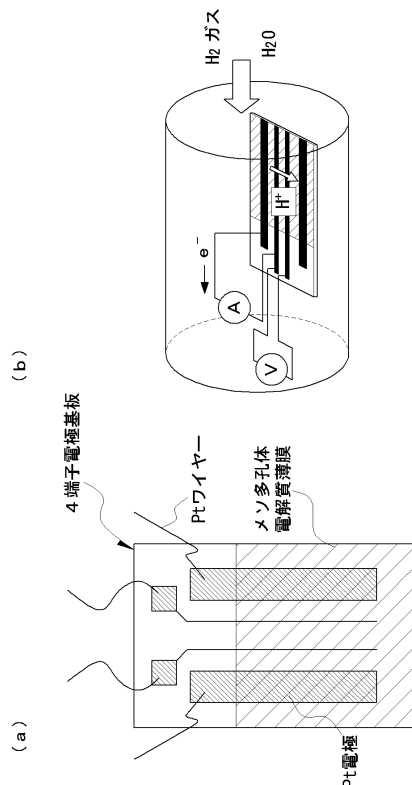
以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

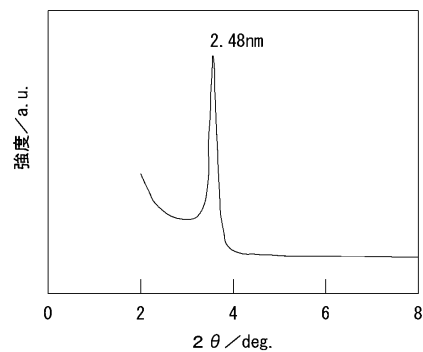
【0065】

本発明に係るメソ多孔体電解質は、燃料電池、水電解装置、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、酸素及び/又は水素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の各種電気化学デバイスに用いられる電解質として使用することができる。

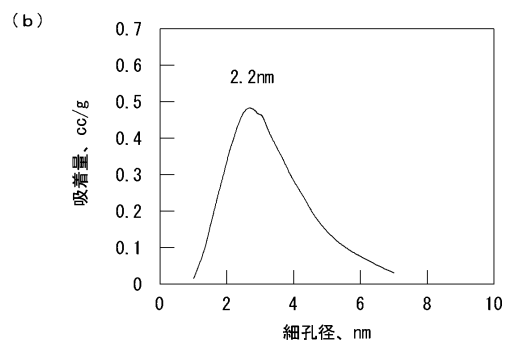
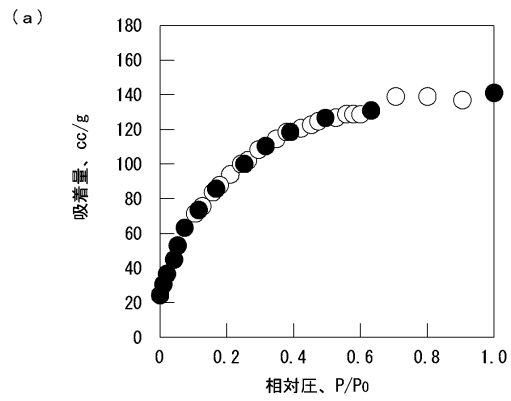
【図 1】



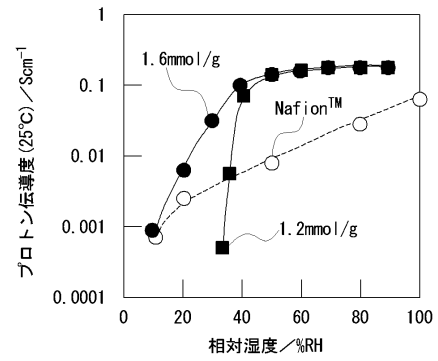
【図 2】



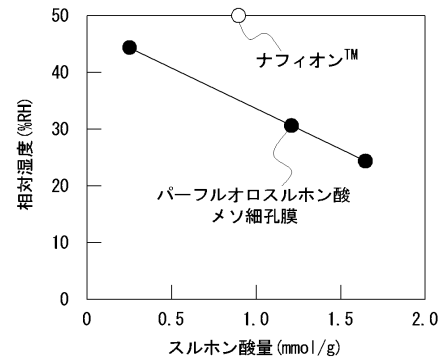
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 谷 孝夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2007-141625(JP,A)

特表2009-518264(JP,A)

特開2006-196290(JP,A)

国際公開第00/54351(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02