

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5352128号
(P5352128)

(45) 発行日 平成25年11月27日 (2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(51) Int.Cl.		F I	
H O 1 M	8/02	(2006.01)	H O 1 M 8/02 P
H O 1 M	8/10	(2006.01)	H O 1 M 8/10
C O 8 G	61/12	(2006.01)	C O 8 G 61/12

請求項の数 1 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2008-145579 (P2008-145579)	(73) 特許権者	000005326
(22) 出願日	平成20年6月3日 (2008.6.3)		本田技研工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-295319 (P2009-295319A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年12月17日 (2009.12.17)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	中川 尊基
			埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本
			田技術研究所内
		(72) 発明者	石丸 電平
			埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本
			田技術研究所内
		審査官	佐藤 知絵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体

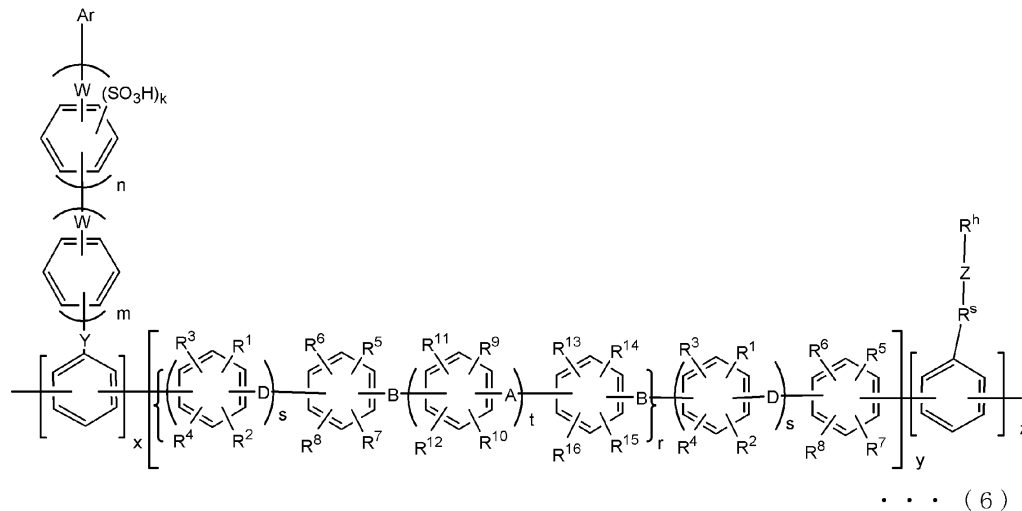
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトン伝導膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極を設けた固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体において、

前記プロトン伝導膜は、下記一般式（6）で表される構造を含むスルホン化ポリアリーレンであることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体。

【化 1】



〔式 (6) 中、Z は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及び $-\text{SO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、 R^s は直接結合又は任意の 2 個の有機基を示し、 R^h は含窒素複素環基を示す。含窒素複素環基は、ピロール基、チアゾール基、イソチアゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、ピリジン基、イミダゾール基、イミダゾリン基、ピラゾール基、1, 3, 5-トリアジン基、ピリミジン基、ピリタジン基、ピラジン基、インドール基、キノリン基、イソキノリン基、プリン基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、テトラゾール基、テトラジン基、トリアゾール基、カルバゾール基、アクリジン基、キノキサリン基、キナゾリン基、及びこれら含窒素複素環基の誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基である。

Y は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、W は直接結合又は $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、Ar は $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ 、又は $-\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ (h は $1 \sim 12$ の整数である) で表される置換基を有する芳香族基を示す。m は $0 \sim 10$ の整数を示し、n は $0 \sim 10$ の整数を示し、k は $1 \sim 4$ の整数を示す。

A 及び D はそれぞれ独立に直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_j-$ (j は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、及びフルオレニリデン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、B は独立に酸素原子又は硫黄原子を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部又は全部がハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、及びニトリル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子又は基を示し、s 及び t は $0 \sim 4$ の整数を示し、r は 0 又は 1 以上の整数を示す。

x、y、及び z は、 $x + y + z = 100$ モル%とした場合のモル分率を示し、x は $99 \sim 85$ モル%、y は $15 \sim 1$ モル%、z は $15 \sim 0.01$ モル%である。

各構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構成単位との接続を意味する。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温発電耐久性が高く、低湿度領域でのプロトン伝導性に優れた固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水素ガスや各種の炭化水素系燃料（天然ガス、メタン等）を改質して得られる水素と、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気を取り出す発電装置である。また、燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに高効率で直接変換できる無公害な発電方式として注目を集めている。

【0003】

燃料電池は、触媒を担持した一对の電極（燃料極と空気極）と該電極に挟持されたプロトン伝導性の電解質膜（以下、プロトン伝導膜という）とから構成される。燃料電池では、水素が燃料極の触媒によって水素イオンと電子とに分けられた後、水素イオンがプロトン伝導膜を通して空気極で酸素と反応することにより水が生成する。

10

【0004】

近年、燃料電池には、より高い発電性能が求められるようになってきている。発電出力を高めるためには、発電時に高温で使用されることが求められる。このため、燃料電池に使用されるプロトン伝導膜には、幅広い環境下、特に高温環境下での高いプロトン伝導性が求められる。

【0005】

このようなプロトン伝導膜として、従来よりスルホン酸基を有するポリマーが使用されてきた。また、本出願人も、高いプロトン伝導性を有するプロトン伝導膜として、スルホン酸基を有する特定の重合体を提案している（例えば、特許文献1～4参照）。

【特許文献1】特開2004-345997号公報

20

【特許文献2】特開2004-346163号公報

【特許文献3】特開2004-346164号公報

【特許文献4】国際公開第07/010731号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来より使用されてきたスルホン酸基を有するポリマーからなるプロトン伝導膜では、高温環境下でのプロトン伝導性が低下して燃料電池の発電出力が低下する場合があります。また、燃料電池発電時の温度に上限を設ける必要があった。また、これらのポリマーの中には、低湿度環境下でプロトン伝導性が低下してしまうものもあった。

30

【0007】

また、燃料電池では、発電中にセル内における燃料の酸化によって過酸化水素が発生し、発生した過酸化水素によりヒドロキシラジカル等の活性種が生成してプロトン伝導膜の分解を引き起こす結果、性能低下の原因となることが知られている。このため、プロトン伝導膜の化学劣化に対する耐久性の向上も求められていた。

【0008】

従って、従来と同様に高いプロトン伝導性を具備するとともに、耐熱性や化学耐性にも優れたプロトン伝導膜を用いた固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体が求められていた。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、スルホン化ポリアリーレンに、電子吸引性の官能基を介して含窒素複素環基を導入し、複素環の電子密度を低下させて塩基性度を抑制することにより、低湿度環境下でのプロトン伝導性を改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のようなものを構成する。

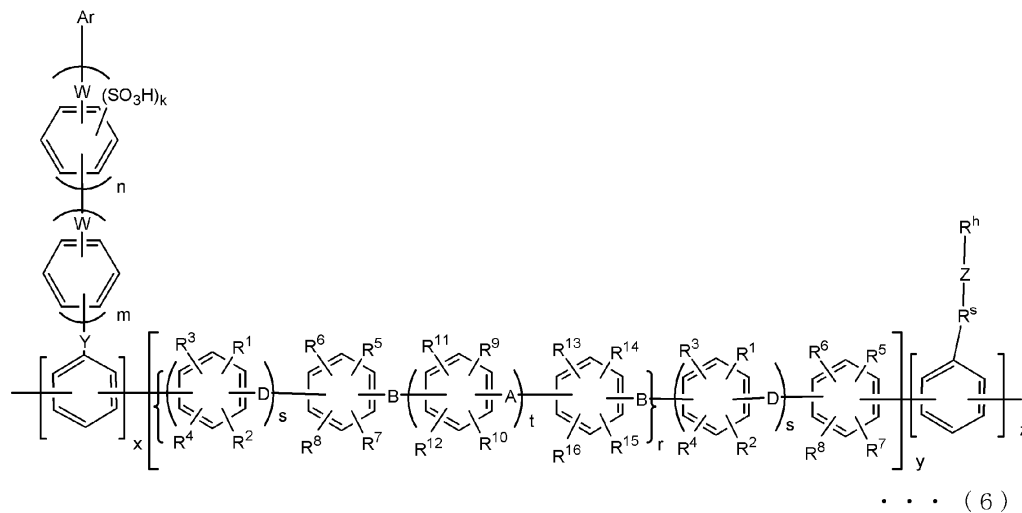
【0010】

請求項1記載の固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体は、プロトン伝導膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極を設けた固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体において、前記プロトン伝導膜は、下記一般式（6）で表される構造を含むスルホン化

50

ポリアリーレンであることを特徴とする。

【化 1】



〔式 (6) 中、Z は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及び $-\text{SO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、 R^s は直接結合又は任意の 2 個の有機基を示し、 R^h は含窒素複素環基を示す。含窒素複素環基は、ピロール基、チアゾール基、イソチアゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、ピリジン基、イミダゾール基、イミダゾリン基、ピラゾール基、1, 3, 5-トリアジン基、ピリミジン基、ピリタジン基、ピラジン基、インドール基、キノリン基、イソキノリン基、ブリン基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、テトラゾール基、テトラジン基、トリアゾール基、カルバゾール基、アクリジン基、キノキサリン基、キナゾリン基、及びこれら含窒素複素環基の誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基である。

Y は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、W は直接結合又は $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、Ar は $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ 、又は $-\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ (h は $1 \sim 12$ の整数である) で表される置換基を有する芳香族基を示す。m は $0 \sim 10$ の整数を示し、n は $0 \sim 10$ の整数を示し、k は $1 \sim 4$ の整数を示す。

A 及び D はそれぞれ独立に直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_j-$ (j は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、及びフルオレニリデン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示し、B は独立に酸素原子又は硫黄原子を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部又は全部がハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、及びニトリル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子又は基を示し、s 及び t は $0 \sim 4$ の整数を示し、r は 0 又は 1 以上の整数を示す。

x、y、及び z は、 $x + y + z = 100$ モル%とした場合のモル分率を示し、x は $99 \sim 85$ モル%、y は $15 \sim 1$ モル%、z は $15 \sim 0.01$ モル%である。

各構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構成単位との接続を意味する。]

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、プロトン伝導膜として使用されるスルホン酸基を有するポリアリーレンに、電子吸引性の官能基を介して含窒素複素環式芳香族基を導入することにより、複素環の電子密度が低下し、塩基性度が抑制される。このため、耐熱性及び化学耐久性が高ま

り、さらには低湿度環境下でのプロトン伝導性を向上させることができる。

【0017】

また、本発明によれば、本来的に耐熱水性が高く、高いスルホン酸濃度を有し、優れたプロトン伝導性を示すポリアリーレン中に、含窒素複素環基を導入するため、プロトン伝導性を損なうことなく、高温下であっても安定した発電性能を有するプロトン伝導膜が得られる。このため、燃料電池のプロトン伝導膜として使用した際には、広範囲な温度及び湿度下で、特に高温下で発電可能になり、発電出力を向上させることができる。また、高温下で使用した場合であっても、スルホン酸基が安定して存在する結果、安定した発電性能を発揮することから、燃料電池の寿命を大幅に向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0019】

<スルホン化ポリアリーレン>

本発明に係る固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体のプロトン伝導膜を構成するスルホン化ポリアリーレンは、電子吸引性の官能基を介して含窒素複素環基を有する構造が導入されていることを特徴とする。

【0020】

[含窒素複素環基を有する構造]

本発明のスルホン化ポリアリーレンは、下記一般式(1)で表されるような、含窒素複素環基を有する構造を備える。

20

【化7】



【0021】

式(1)中、Zは、電子吸引性基であれば特に限定されないが、好ましくは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-SO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を示す。

【0022】

R^s は直接結合、又は特に限定されない任意の2価の有機基を示す。2価の有機基としては、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等の芳香族基が挙げられる。

30

【0023】

R^h は含窒素複素環基を示し、窒素を含む5員環、6員環構造が挙げられる。また、複素環内の窒素原子の数は、1個以上であれば特に制限されない。複素環内には、窒素以外に、酸素や硫黄を含んでいても良い。

【0024】

R^h を構成する含窒素複素環基としては、具体的には、ピロール基、チアゾール基、イソチアゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、ピリジン基、イミダゾール基、イミダゾリン基、ピラゾール基、1,3,5-トリアジン基、ピリミジン基、ピリタジン基、ピラジン基、インドール基、キノリン基、イソキノリン基、プリン基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、テトラゾール基、テトラジン基、トリアゾール基、カルバゾール基、アクリジン基、キノキサリン基、キナゾリン基、及びこれら含窒素複素環基の誘導体の炭素又は窒素に結合する水素原子が引き抜かれてなる構造の基が挙げられる。

40

【0025】

これら含窒素複素環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等のアリール基、シアノ基、フッ素原子等が挙げられる。

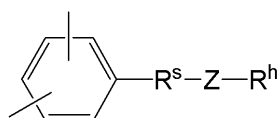
【0026】

また、本発明のスルホン化ポリアリーレンは、下記一般式(3)で表される構造(以下

50

、構成単位（３）という）を有していることが好ましい。

【化 8】



・・・(3)

【0027】

式（３）中、 Z 、 R^s 、及び R^h は、式（１）の場合と同様である。構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構成単位との接続を意味する。

10

【0028】

式（３）中、含窒素複素環基 R^h は、ピリジン基であることが好ましい。ピリジン基は、含窒素複素環の中でも元来、窒素 N の塩基性度が低めであるため、低湿度環境下でのプロトン伝導度を向上させることができる。

【0029】

また、式（３）中、 Z は、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ であることが好ましい。 $-CO-$ をピリジン基と組合わせた場合には、共役による安定化効果により熱的に安定な構造となり易い。また、 $-SO_2-$ とした場合には、電子密度を低下させて窒素の塩基性度をより抑制できる結果、低湿度環境下でのプロトン伝導性を特に高めることができる。

20

【0030】

主鎖の芳香環と電子吸引性基 Z は、直接結合しているのが安定性の面から好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意の２価の有機基（即ち、 R^s ）が介在していても良い。ここで、介在する構造としては、炭素数 1～20 の２価の有機基が好ましく例示される。

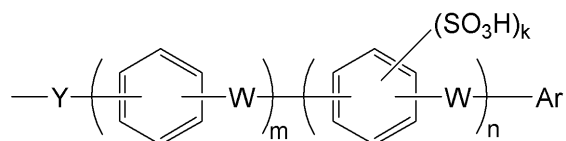
【0031】

[スルホン酸基を有する構造]

本発明のスルホン化ポリアリーレンは、下記一般式（２）で表されるスルホン酸基を有する構造を有していることが好ましい。

【化 9】

30



・・・(2)

【0032】

一般式（２）において、 Y は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_1-$ （ 1 は 1～10 の整数である）、及び $-C(CF_3)_2-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示す。このうち、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ が好ましい。

40

【0033】

W は、直接結合、又は $-(CH_2)_1-$ （ 1 は 1～10 の整数である）、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、及び $-S-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を示す。このうち、直接結合、 $-O-$ が好ましい。

【0034】

Ar は、 $-SO_3H$ 、 $O(CH_2)_hSO_3H$ 、又は $O(CF_2)_hSO_3H$ で表される置換基（ h は 1～12 の整数を示す）を有する芳香族基を示す。芳香族基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。これらの基のうち、フェニル基、ナフチル基が好ましい。芳香族基は、前記した $-SO_3H$ 、 $O(CH_2)_hSO_3H$ 、又は $O(CF_2)_hSO_3H$ で表される置換基で、少なくとも 1 個置

50

換されていることが必要であり、ナフチル基である場合には2個以上置換していることが好ましい。

【0035】

mは0～10の整数、好ましくは0～2の整数であり、nは0～10の整数、好ましくは0～2の整数であり、kは1～4の整数を示す。m、n、kの値とY、W、Arの構造についての好ましい組み合わせとして、

(1) m=0、n=0であり、Yは-CO-であり、Arが置換基として-SO₃Hを有するフェニル基である構造、

(2) m=1、n=0であり、Yは-CO-であり、Wは-O-であり、Arが置換基として-SO₃Hを有するフェニル基である構造、

(3) m=1、n=1、k=1であり、Yは-CO-であり、Wは-O-であり、Arが置換基として-SO₃Hを有するフェニル基である構造、

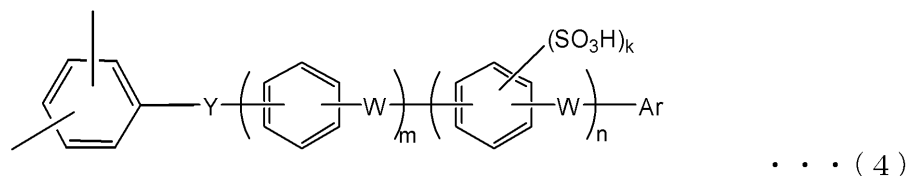
(4) m=1、n=0であり、Yは-CO-であり、Wは-O-であり、Arが置換基として2個の-SO₃Hを有するナフチル基である構造、

(5) m=1、n=0であり、Yは-CO-であり、Wは-O-であり、Arが置換基として-O(CH₂)₄SO₃Hを有するフェニル基である構造等が挙げられる。

【0036】

本発明のスルホン化ポリアリーレンは、下記一般式(4)で表されるスルホン酸基を有する構造(以下、構成単位(4)という)を有していることが好ましい。

【化10】



【0037】

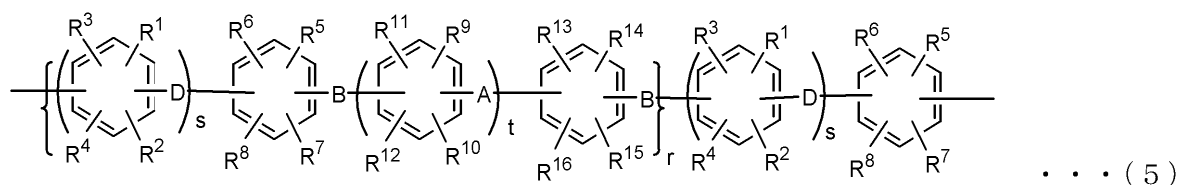
式(4)中、Y、W、Ar、m、n、及びkは、式(2)の場合と同様である。また、構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構成単位との接続を意味する。

【0038】

[ポリアリーレン構造]

本発明のスルホン化ポリアリーレンは、下記一般式(5)で表されるポリアリーレン構造(以下、疎水性ユニット又は構成単位(5)という)を有していることが好ましい。

【化11】



【0039】

式(5)中、A及びDは、それぞれ独立に直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1～10の整数である)、-(CH₂)_j- (jは1～10の整数である)、-CR'₂- (R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、及びフルオレニリデン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹～R¹⁶は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部又は全部がハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリアル基、ニトロ基、及びニトリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子又は基を示し、s及びtは0～4の整数を示し、rは0又は1以上の整数を示す。また、構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないもの

10

20

30

40

50

は隣り合う構成単位との接続を意味する。

【0040】

ここで、 $-CR'_2-$ で表される構造の具体的な例として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、プロピル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、フェニル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0041】

A及びDは、上記のうち、直接結合、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-O-$ が好ましい。

【0042】

Bは、独立に酸素原子又は硫黄原子であり、酸素原子が好ましい。 $R^1 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部又は全部がハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、及びニトリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子又は基を示す。

【0043】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。アリル基としては、プロペニル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

【0044】

s 及び t は0～4の整数を示す。 r は0又は1以上の整数を示し、上限は通常100、好ましくは1～80である。 s 及び t の値と、A、B、D、 $R^1 \sim R^{16}$ の構造についての好ましい組み合わせとしては、

(1) $s = 1$ 、 $t = 1$ であり、Aが $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基であり、Bが酸素原子であり、Dが $-CO-$ 又は $-SO_2-$ であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子又はフッ素原子である構造、

(2) $s = 1$ 、 $t = 0$ であり、Bが酸素原子であり、Dが $-CO-$ 又は $-SO_2-$ であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子又はフッ素原子である構造、

(3) $s = 0$ 、 $t = 1$ であり、Aが $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、Bが酸素原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子、フッ素原子、又はニトリル基である構造が挙げられる。

【0045】

[重合体の構造]

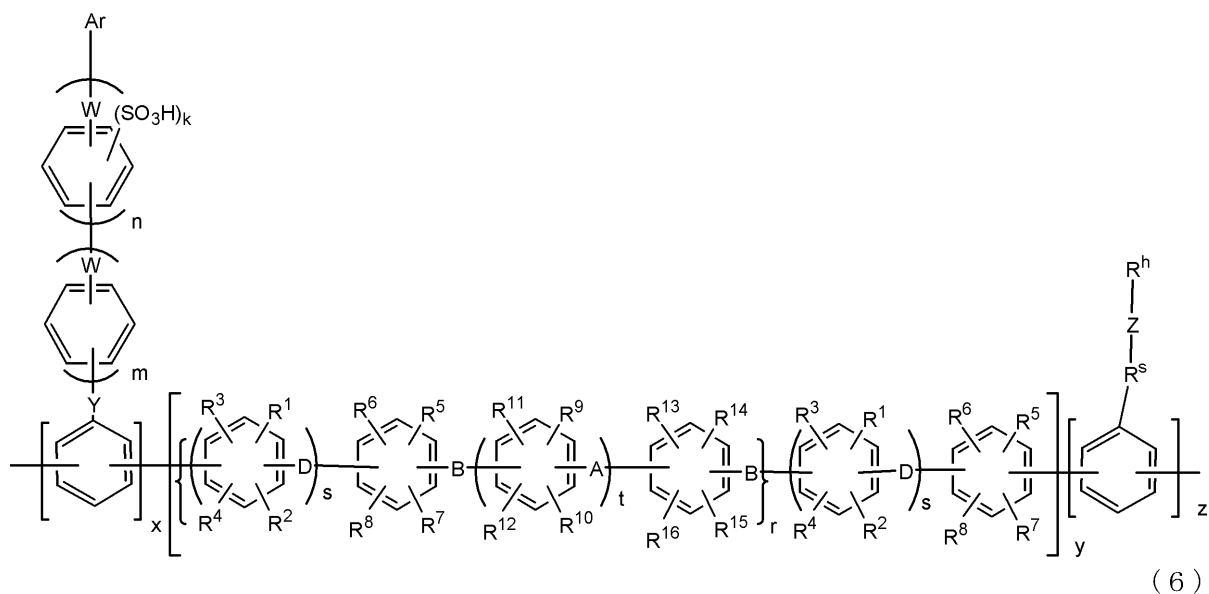
本発明のスルホン化ポリアリーレン重合体は、下記一般式(6)で表される構造を有していることがさらに好ましい。

10

20

30

【化 1 2】



【0046】

一般式(6)において、A、B、D、W、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t、R^h、R^s、及びR¹～R¹⁶は、式(1)、式(2)、及び式(5)の場合と同様である。x、y、及びzは、x+y+z=100モル%とした場合のモル分率を示す。

20

【0047】

ここで、xは、85～99モル%、好ましくは90～97モル%、さらに好ましくは94～96モル%である。yは、1～15モル%、好ましくは1～10モル%、さらに好ましくは1～5モル%であり、zは、0.001～50モル%、好ましくは0.1～25モル%、さらに好ましくは1～10モル%である。

【0048】

本発明のスルホン化ポリアリーレンのイオン交換容量は、通常0.3～5 meq/g、好ましくは0.5～3 meq/g、さらに好ましくは0.8～2.8 meq/gである。イオン交換容量が、0.3 meq/g以上であれば、プロトン伝導度を高め、且つ発電性能を向上させることができる。一方、5 meq/g以下であれば、十分に高い耐水性を具備できる。

30

【0049】

上記のイオン交換容量は、上記構成単位(3)、構成単位(4)、及び構成単位(5)の種類、使用割合、組み合わせを変えることにより調整することができる。従って、重合時に構成単位(3)～(5)を誘導する前駆体(モノマー・オリゴマー)の仕込み量比、種類を変えることにより、イオン交換容量を調整することができる。

【0050】

概して構成単位(4)が多くなるとイオン交換容量が増え、プロトン伝導性が高くなるが、耐水性が低下する。一方、構成単位(4)が少なくなると、イオン交換容量が小さくなり、耐水性が高まるが、プロトン伝導性が低下する。

40

【0051】

構成単位(3)を含んでいると、高温条件下でのスルホン酸基の安定性が向上し、その結果、耐熱性が向上する。含窒素複素環式芳香族化合物の窒素原子は、塩基性を有するため、スルホン酸基との間でイオニックな相互作用を形成する。これによって、スルホン酸基の安定性を高め、高温条件下でのスルホン酸基の脱離が抑制される。また、同様に高温条件下でスルホン酸基に由来するポリマー分子間の架橋反応をも抑制することができる。含窒素複素環式芳香族化合物は、プロトン伝導性を損なわず、これらの効果を発現できる適度な強さの塩基性を有する化合物である。また、含窒素複素環は、電子吸引性基を介して導入することによって、複素環の電子密度を下げて窒素の塩基性度が抑制され、これによ

50

って、低湿度領域でのプロトン伝導性も向上する。

【0052】

構成単位（5）は任意成分であってよく、重合体中の構成単位（3）及び構成単位（4）成分を除いた残りが構成単位（5）の量に相当する。また、構成単位（5）が含まれていなくてもよい。この構成単位（5）を含んでいると、分子量の調整や、上記各繰り返し単位の含有量の調整等を行いやすくなるとともに、熱的、化学的に安定な重合体を得ることができる。

【0053】

本発明の重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万、さらに好ましくは5万～30万である。

10

【0054】

<スルホン化ポリアリーレンの製造方法>

本発明のスルホン化ポリアリーレンの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、下記に示すA法、B法、C法の3通りの方法を用いることができる。

【0055】

[A法]

例えば、特開2004-137444号公報に記載の方法と同様に、下記モノマー（A'）、下記一般式（B'）で表されるモノマー（B'）、及び下記一般式（C'）で表されるモノマー（C'）を共重合させてスルホン酸エステル基を有する重合体を製造した後、スルホン酸エステル基を脱エステル化して、スルホン酸エステル基をスルホン酸基に変換することにより合成することができる。

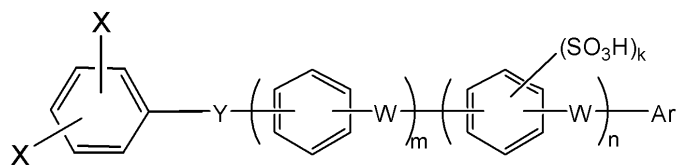
20

【0056】

[モノマー（A'）]

モノマー（A'）は、下記一般式（A'）で表される構造中、スルホン基がエステル化された化合物であり、スルホン化ポリアリーレン中の前記一般式（2）又は（4）で表される構造を誘導する。

【化13】



30

・・・(A')

【0057】

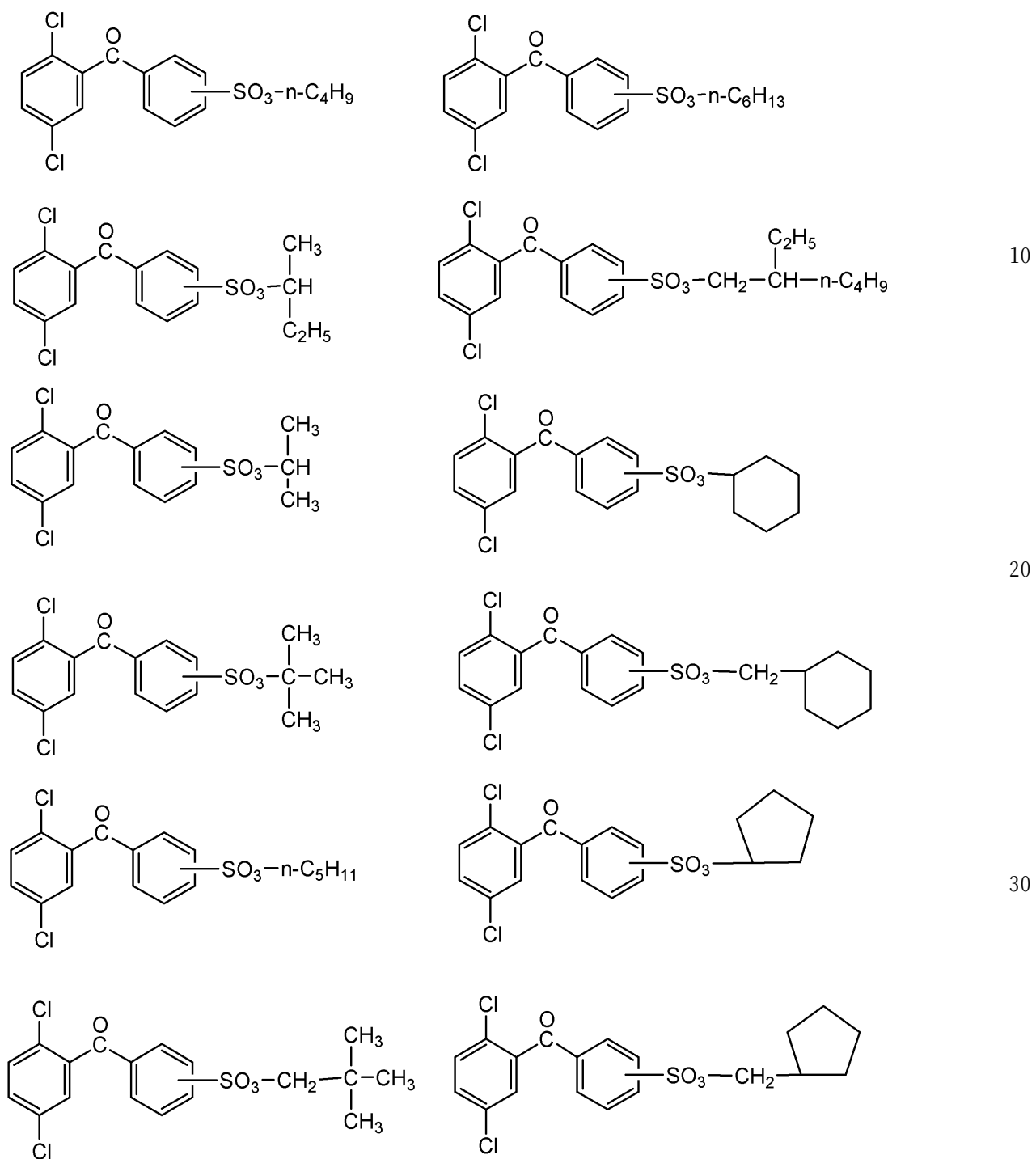
式（A'）中、Y、W、Ar、m、n、及びkは、上記式（2）の場合と同様である。Xは、塩素原子、臭素原子、及びOSO₂Rb（ここで、Rbはアルキル基、フッ素置換アルキル基、又はアリアル基を示す）からなる群より選ばれる原子又は基を示す。

【0058】

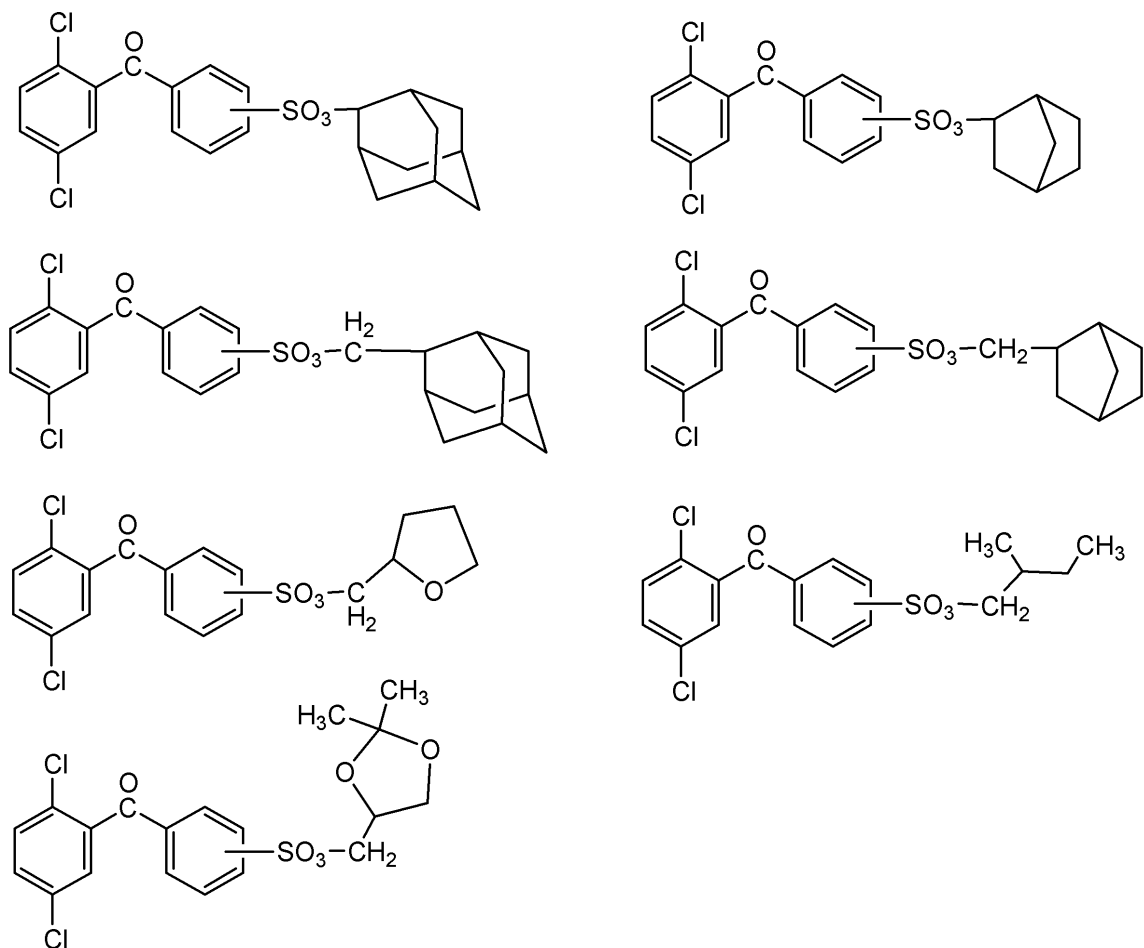
一般式（A'）で表される構造中、スルホン基がエステル化された化合物の具体的な例としては、下記一般式で表される化合物、特開2004-137444号公報、特開2004-345997号公報、特開2004-346163号公報に記載されているスルホン酸エステル類が挙げられる。

40

【化 1 4】



【化 1 5】



【0059】

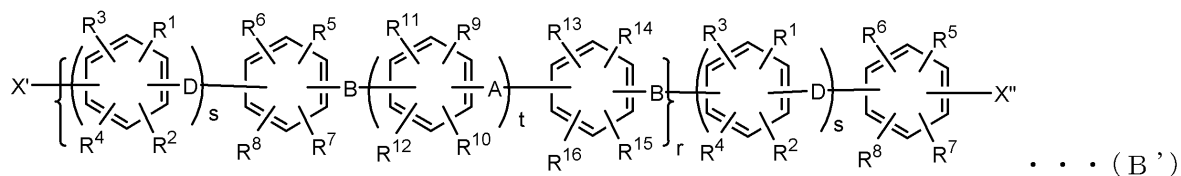
一般式（A'）で表される構造中、スルホン基がエステル化された化合物において、スルホン酸エステル構造は、通常、芳香族環のメタ位に結合している。

【0060】

〔モノマー（B'）〕

モノマー（B'）は、下記一般式（B'）で表される構造を有する化合物であり、スルホン化ポリアリーレン中の前記式（5）で表される構造を誘導する。

【化 1 6】



【0061】

式（B'）中、X'及びX''は、塩素原子、臭素原子、及びOSO₂Rb（ここで、Rbは、アルキル基、フッ素置換アルキル基、又はアリール基を示す）からなる群より選ばれる原子又は基を示す。R¹～R¹⁶、A、B、D、s、t、及びrは、前記一般式（B）の場合と同じである。

【0062】

モノマー（B'）の具体例としては、一般式（B'）におけるrが0の場合には、例えば4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、2,2-ビス（4-クロロフェニル）ジフルオロメタン、2,2-ビス（4-クロロフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニ

10

20

30

40

50

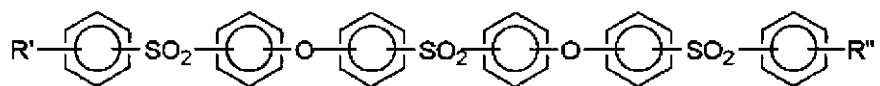
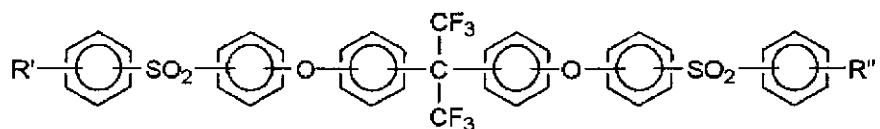
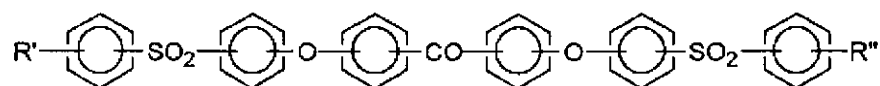
ルエステル、ビス（４－クロロフェニル）スルホキシド、ビス（４－クロロフェニル）スルホン、２，６－ジクロロベンゾニトリルが挙げられる。これらの化合物において、塩素原子が臭素原子又はヨウ素原子に置換された化合物等が挙げられる。

【００６３】

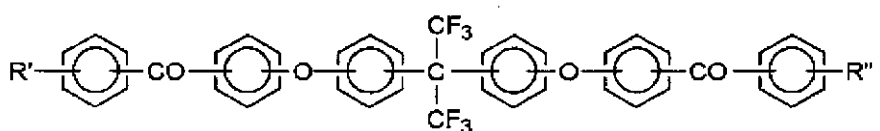
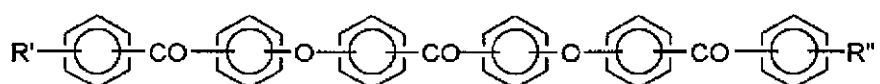
また、一般式（Ｂ'）における r が １ の場合には、下記の化合物の他、特開 ２００３－１１３１３６ 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【００６４】

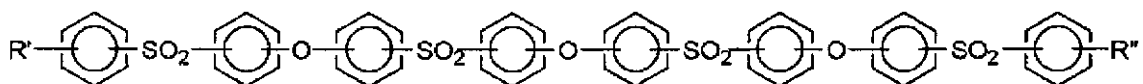
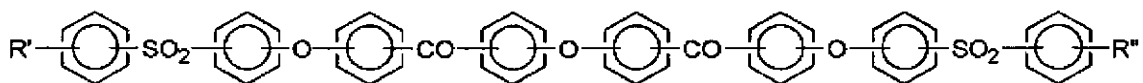
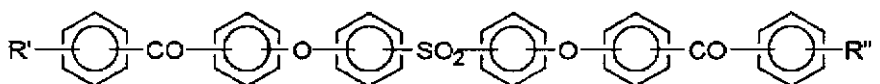
【化 1 7】



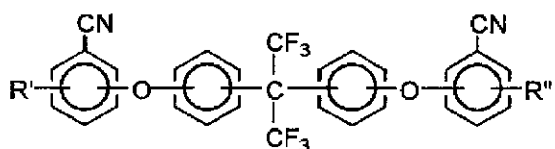
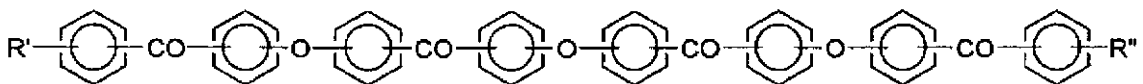
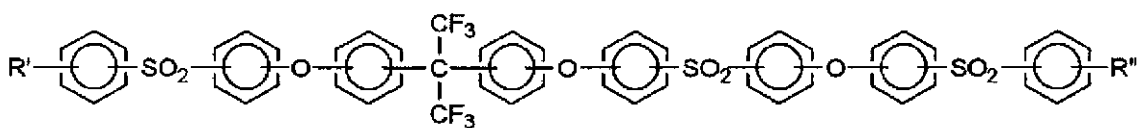
10



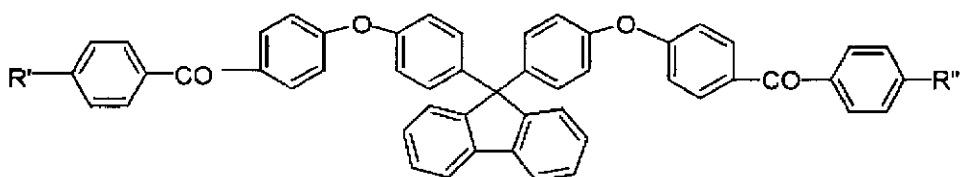
20



30



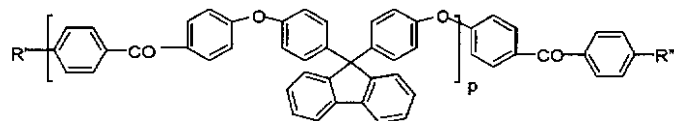
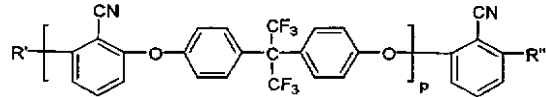
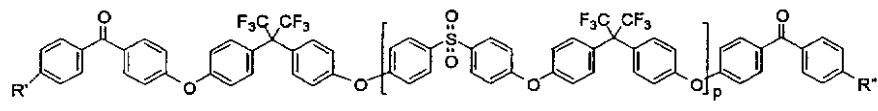
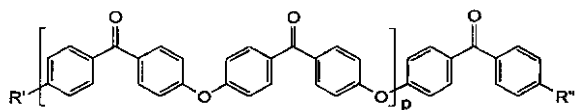
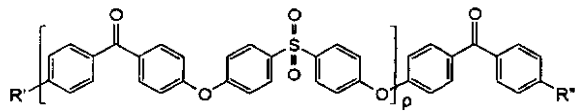
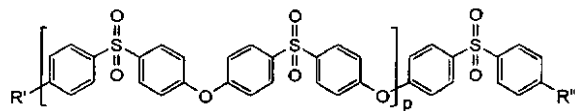
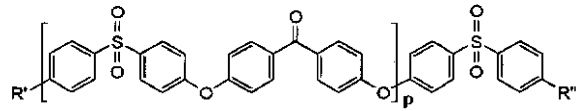
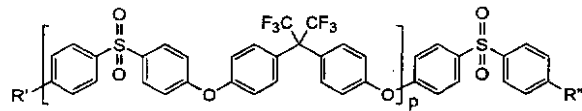
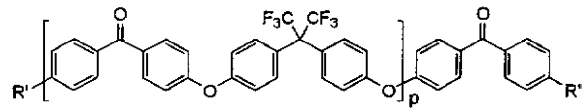
40



【0065】

また、一般式 (B') における r が、 $r \geq 2$ の場合には、例えば下記の構造の化合物を挙げることができる。

【化 18】

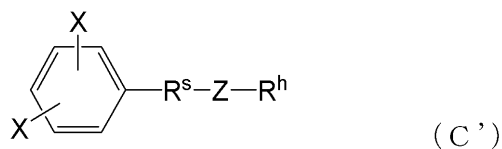


【0066】

〔モノマー (C')〕

モノマー (C') は、下記一般式 (C') で表される構造を有する化合物であり、スルホン化ポリアリーレン中の前記式 (1) 又は (3) で表される構造を誘導する。

【化 19】



【0067】

式 (C') 中、X はフッ素を除くハロゲン原子、及び $-\text{OSO}_2\text{R}^b$ (ここで、 R^b はアルキル基、フッ素置換アルキル基、又はアリール基を示す) からなる群より選ばれる原子又は基を示す。また、Z、 R^s 、及び R^h は前記した通りである。

【0068】

式 (C') で表される含窒素芳香族化合物の具体例として、下記の化合物を挙げることができる。

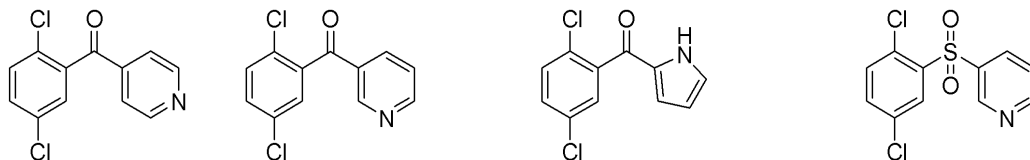
10

20

30

40

【化 20】



【0069】

さらに、上記化合物において、塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体を挙げることができる。また、 $-CO-$ 結合が、 $-SO_2-$ 結合に置き換わった化合物を挙げることができる。

10

【0070】

上記含窒素芳香族化合物を合成する方法としては、例えば以下のような方法を挙げることができる。

【0071】

モノマー (C') は、いくつかの一般的な合成反応を用いて合成することができる。含窒素複素環の酸塩化物とジハロゲン化ベンゼン、又はジハロゲン化ベンゾイルクロリドと含窒素複素環とのフリーデルクラフツ反応を用いる方法、ハロゲン化含窒素複素環化合物とチオールとの求核置換反応によるチオエーテル化と過酸化物による酸化を用いる方法が挙げられる。

【0072】

20

含窒素複素環の酸塩化物とジハロゲン化ベンゼンのフリーデルクラフツ反応を用いる場合、出発物質となる含窒素複素環の酸塩化物は、該当するカルボン酸置換された含窒素複素環を、塩化チオニルで酸塩化物に変換して用いる。このとき、当該酸塩化物は塩酸塩となっても次の反応を阻害することはない。

【0073】

フリーデルクラフツ反応を用いる製造方法について、以下に一般的な例を記載する。溶媒としては、一般的なハロゲン化炭化水素を用いることができるが、ジクロロベンゼン等の融点が高いものの場合、融点以上に加温して溶解させ、無溶媒で反応させることもできる。

【0074】

30

これらの溶液にルイス酸を加えて反応させるが、ルイス酸としては塩化アルミニウムを用いるのが一般的で好ましい。塩化鉄、塩化亜鉛等の他のルイス酸でも可能であるが、やや反応性がマイルドであるため、反応に時間がかかる場合がある。

【0075】

反応温度は、 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で、反応基質、溶媒の種類に応じて適宜選択される。あまり高温にすると、出発物質の蒸発や分解等で収率が低下することがある。

【0076】

反応後の生成物の回収は、含窒素複素環構造を有するため、酸-塩基相互作用を利用した方法を用いることができる。反応液を pH 1 以下の酸性の水に注ぎ、過剰のルイス酸を失活、溶解させる。このとき、含窒素複素環は塩基性のため、pH 1 以下にすると水層に溶解する。反応溶媒や過剰の有機基質については、ここで分離することができる。水層をアルカリで中和して pH 3~4 に調整し、有機溶媒で生成物を抽出し、有機層を分離、濃縮することで目的の生成物を得ることができる。このとき pH を高くしすぎると、水酸化アルミニウム等が析出してしまい、分離が困難となり易い。また、抽出溶媒は水と分離できればよく、特に限定されない。

40

【0077】

次に、ハロゲン化含窒素複素環化合物とチオールの求核置換反応によるチオエーテル化と過酸化物による酸化を用いる方法について具体的に記載する。まず、フェノール性チオール基を有する構造体を、対応するアルカリ金属塩とする。このために、誘電率の高い極性溶媒中で、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、又は、水素化アルカリ

50

金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩等のアルカリ金属化合物を加える。上記誘電率の高い極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられる。上記アルカリ金属は、フェノール性水酸基に対して、通常1.1~2倍当量、好ましくは1.2~1.5倍当量で用いる。

【0078】

次いで、水と共沸する溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等を共存させて、生成する水を共沸により抜きながら、上記アルカリ金属塩と、ハロゲン化含窒素複素環とを縮合反応させる。反応性の観点から、ハロゲンはフッ素であることが好ましい。また、反応温度は60℃~300℃、好ましくは80℃~250℃の範囲である。反応時間は15分~100時間、好ましくは1時間~24時間の範囲である。

【0079】

反応後、前述のフリーデルクラフツ反応と同様の方法で生成物を回収できる。回収した生成物を極性溶媒中で活性な酸素を発生する過酸化物と反応させ、チオエーテル部分をスルホンに酸化する。過酸化物としては、過酸化水素水や過ホウ酸ナトリウム等を用いることができる。反応剤の種類、反応温度、反応時間の調整により、酸化をスルホキシドで止めることもできるが、本発明の効果をj得るためにはスルホンまで酸化することが好ましい。

【0080】

〔重合反応〕

本発明の重合体を得るためには、先ず、上記モノマー(A')、モノマー(B')、及びモノマー(C')を共重合させて前駆体を得る。共重合は触媒の存在下で行われるが、この際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系である。この触媒系としては、(1)遷移金属塩、及び配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という)又は配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、並びに(2)還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために「塩」を添加してもよい。

【0081】

これらの触媒成分の具体例、各成分の使用割合、反応溶媒、濃度、温度、時間等の重合条件としては、特開2001-342241号公報に記載の化合物及び条件を採用することができる。

【0082】

例えば、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル等が好適に使用される。また、配位子となる化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリー-ó-トリルホスフィン、トリー-m-トリルホスフィン、トリー-p-トリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリー-tert-ブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、2,2'-ビピリジン等が好適に使用される。さらに、予め配位子が配位された遷移金属(塩)としては、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好適に使用される。還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム等が挙げられるが、これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。「塩」としては、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。反応には重合溶媒を使用してもよく、具体的には、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等が好適に使用される。

【0083】

触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩又は配位子が配位された遷移金属(塩)が、モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。この範囲にあれば、触媒活性が高く、高分子量の重合体を得るこ

とができる。触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、モノマーの総計 1 モルに対し、通常、0.001～100 モル、好ましくは 0.01～1 モルである。かかる範囲であれば、重合速度を上げる効果が充分となる。重合溶媒中におけるモノマーの総計の濃度は、通常、1～90 質量%、好ましくは 5～40 質量%である。また、本発明の重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは 50～100℃である。重合時間は、通常、0.5～100 時間、好ましくは 1～40 時間である。

【0084】

次いで、得られた重合体を加水分解して、構成単位中のスルホン酸エステル基 ($-\text{SO}_3\text{R}$) をスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) に転換する。加水分解は、(1) 少量の塩酸を含む過剰量の水又はアルコールに、上記スルホン酸エステル基を有する重合体を投入し、5 分間以上攪拌する方法、(2) トリフルオロ酢酸中で上記スルホン酸エステル基を有する重合体を 80～120℃程度の温度で 5～10 時間程度反応させる方法、(3) 重合体中のスルホン酸エステル基 ($-\text{SO}_3\text{R}$) 1 モルに対して、1～3 倍モルのリチウムブロマイドを含む溶液、例えば N-メチルピロリドン等の溶液中で上記スルホン酸エステル基を有する重合体を 80～150℃程度の温度で 3～10 時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法等により行うことができる。

【0085】

[B 法]

例えば、特開 2001-342241 号公報に記載の方法と同様に、上記一般式 (A') で表される骨格を有し、且つスルホン酸基、スルホン酸エステル基を有しないモノマーと、上記モノマー (B') と、上記モノマー (C') とを共重合させて得られた重合体を、スルホン化剤を用いてスルホン化することにより合成することもできる。

【0086】

B 法において用いることのできる、上記一般式 (A') で表される構造単位となりうるスルホン酸基、又はスルホン酸エステル基を有しないモノマーの具体的な例として、特開 2001-342241 号公報、特開 2002-293889 号公報に記載されているジハロゲン化物を挙げることができる。

【0087】

[C 法]

一般式 (A') において、 Ar が $-\text{O}(\text{CH}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ 又は $\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基を有する芳香族基である場合には、例えば、特開 2005-606254 号公報に記載の方法と同様に、上記一般式 (A') で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーと、上記一般式 (B') で表される構造単位となりうるモノマー、又はオリゴマーと、上記一般式 (C') で表される構造単位となるモノマーを共重合させ、次いでアルキルスルホン酸又はフッ素置換されたアルキルスルホン酸を導入する方法で合成することもできる。

【0088】

C 法において用いることのできる、上記一般式 (A') で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーの具体的な例として、特開 2005-36125 号公報に記載されているジハロゲン化物を挙げることができる。具体的には、2,5-ジクロロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジクロロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、2,6-ジクロロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジクロロ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを挙げることができる。また、これらの化合物のヒドロキシル基をテトラヒドロピラニル基等で保護した化合物を挙げることができる。また、ヒドロキシル基がチオール基に置き換わったもの、塩素原子が、臭素原子、ヨウ素原子に置き換わったものも挙げることができる。

【0089】

C 法では、前駆体の重合体 (スルホン酸基を有さない) にアルキルスルホン酸基を導入する方法、例えば特開 2005-60625 号公報に記載の方法で、前駆体の重合体のヒドロキシル基と、プロパンスルトン、ブタンスルトン等を反応させることで導入すること

ができる。

【0090】

<プロトン伝導膜及びその製造方法>

本発明で用いられるプロトン伝導膜は、上記スルホン化ポリアリーレンを含有してなる。好ましくは、本発明で用いられるプロトン伝導膜は、スルホン化ポリアリーレンを有機溶剤に溶解した溶液を基材上にキャストしてキャスト膜を調製し、このキャスト膜を水で洗浄して残存溶剤を取り除いた後、乾燥することにより得られる。プロトン伝導膜の膜厚は、通常、5～200 μm 、好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは10～50 μm である。

【0091】

本発明で用いられるプロトン伝導膜を製造する方法としては特に限定されるものではないが、上記スルホン化ポリアリーレン重合体を、有機溶媒に溶解し、基体上にキャストして溶媒を除去した後、乾燥させるキャスト法が主に用いられる。

【0092】

このような製膜方法において用いられる基体としては、通常の溶液キャスト法に用いられる基体であれば特に限定されない。例えば、プラスチック製又は金属製等の基体を用いられ、好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等の熱可塑性樹脂からなる基体を用いられる。

【0093】

これらの製膜方法で用いられる溶媒としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン系極性溶剤が挙げられる。これらの中では、溶解性及び溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」ともいう)が特に好ましい。上記非プロトン系極性溶剤は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0094】

また、上記溶媒として、上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物を用いてもよい。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、i s o-プロピルアルコール、s e c-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等が挙げられる。これらの中では、幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があることから、メタノールが特に好ましい。アルコールは、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0095】

上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物を用いる場合には、非プロトン系極性溶剤が95～25質量%、好ましくは90～25質量%であり、アルコールが5～75質量%、好ましくは10～75質量%である(ただし、合計は100質量%)。アルコールの量が上記範囲内にることにより、溶液粘度を下げる効果に優れる。

【0096】

また、上記アルコールの他に、硫酸、リン酸等の無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水等を併用してもよい。

【0097】

製膜する際の溶液のポリマー濃度は、通常5～40質量%、好ましくは7～25質量%である。ポリマー濃度が5質量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすい傾向にある。一方、ポリマー濃度が40質量%を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、表面平滑性に欠けることがある。

【0098】

なお、溶液粘度は、通常2,000～100,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは3,000～50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。溶液粘度が2,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満では、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、溶液粘度が100,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、粘度が高過ぎるため、ダイからの押し出しができず、流延法によ

10

20

30

40

50

るフィルム化が困難となることがある。

【0099】

上記のようにして製膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬すると、未乾燥フィルム中の有機溶剤を水と置換することができ、得られるプロトン伝導膜の残留溶媒量を低減することができる。なお、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを予備乾燥してもよい。予備乾燥は、未乾燥フィルムを、通常50～150℃の温度で、0.1～10時間保持することにより行われる。

【0100】

未乾燥フィルム（予備乾燥後のフィルムも含む。以下同じ。）を水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式でもよく、基板フィルム（例えば、PET）上に製膜された状態の積層フィルムのまま、又は基板から分離した膜を水に浸漬させて、巻き取っていく連続方式でもよい。バッチ方式の場合には、処理後のフィルム表面に皺が形成されるのを抑制するために、未乾燥フィルムを枠にはめる等の方法で、水に浸漬させることが好ましい。

【0101】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の使用量は、未乾燥フィルム1質量部に対して、10質量部以上、好ましくは30質量部以上、より好ましくは50質量部以上の割合である。水の使用量が上記範囲であれば、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を少なくすることができる。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を低減するうえで有効である。さらに、プロトン伝導膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることが効果的である。

【0102】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の温度は、置換速度及び取り扱い易さの点から、通常5～80℃、好ましくは10～60℃の範囲である。高温であるほど有機溶媒と水との置換速度は速くなるが、フィルムの吸水量も大きくなるので、乾燥後に得られるプロトン伝導膜の表面状態が悪化することがある。また、フィルムの浸漬時間は、初期の残存溶媒量、水の使用量、及び処理温度にもよるが、通常10分～240時間、好ましくは30分～100時間の範囲である。

【0103】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを30～100℃、好ましくは50～80℃で、10～180分、好ましくは15～60分乾燥し、次いで、50～150℃で、好ましくは500mmHg～0.1mmHgの減圧下において、0.5～24時間真空乾燥することにより、プロトン伝導膜を得ることができる。

【0104】

上記のようにして得られたプロトン伝導膜の残存溶媒量は、通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下にまで低減することができる。

【0105】

なお、本発明の方法により得られるプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常10～100μm、好ましくは20～80μmである。

【0106】

<電極>

本発明の固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体の電極は、触媒金属粒子又は触媒金属粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒と、電極電解質とからなり、必要に応じて炭素繊維、分散剤、撥水剤等の他の成分を含んでもよい。

【0107】

触媒金属粒子としては、触媒活性を有するものであれば特に限定されないが、白金ブラック等の貴金属微粒子そのものからなるメタルブラックを使用することができる。触媒金属粒子を担持させる導電性担体としては、導電性と適度な耐食性を備えていれば特に限定

10

20

30

40

50

されないが、触媒金属粒子を高分散させるための十分な比表面積を有し、且つ十分な電子伝導性を有することから、カーボン（炭素）を主成分とするものを使用することが望ましい。電極を構成する触媒担体は、触媒金属粒子を担持するだけでなく、電子を外部回路に取り出す、あるいは外部回路から取り入れるための集電体としての機能を果たさなければならない。触媒担体の電気抵抗が高いと電池の内部抵抗が高くなり、結果として電池の性能を低下させることになる。このため、電極に含まれる触媒担体の電子導電率は十分に高くなければならない。つまり、電極触媒担体として十分な電子導電性を持っていれば利用可能で、好適には細孔の発達したカーボン材料が用いられる。細孔の発達したカーボン材料としては、カーボンブラックや活性炭等が好ましく使用できる。カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。活性炭は、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理して得られる。また、電子導電性を有する金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物や高分子化合物を含むことも可能である。なお、ここで言う主成分とは、60質量%以上の炭素質を含有することを意味する。

【0108】

また、導電性担体に担持させる触媒金属粒子としては、白金又は白金合金が用いられるが、白金合金を使用すると、電極触媒としての安定性や活性をさらに付与させることもできる。白金合金としては、白金以外の白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、コバルト、鉄、チタン、金、銀、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上と白金との合金が好ましく、該白金合金には白金と合金化される金属との金属間化合物が含有されていてもよい。

【0109】

白金又は白金合金の担持率（担持触媒全質量に対する白金又は白金合金の質量の割合）は、20～80質量%、特に30～55質量%が好ましい。この範囲であれば、高い出力を得られる。担持率が20質量%以上であると、十分な出力が得られ、80質量%以下であると、白金又は白金合金の粒子を分散性よく担体となるカーボン材料に担持できる。

【0110】

また、白金又は白金合金の一次粒子径は、高活性なガス拡散電極を得るためには1～20nmであることが好ましく、特に、反応活性の点で白金又は白金合金の表面積を大きく確保できる2～5nmであることが好ましい。

【0111】

電極電解質としては、スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質（イオン伝導性バインダー）が好適に用いられる。通常、担持触媒は当該電解質により被覆されており、この電解質の繋がっている経路を通してプロトン（ H^+ ）が移動する。

【0112】

スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質としては、特に、Nafion（登録商標）やFlemion（登録商標）、Aciplex（登録商標）に代表されるパーフルオロカーボン重合体が好適に用いられる。なお、パーフルオロカーボン重合体だけでなく、ポリスチレンスルホン酸等のビニル系モノマーのスルホン化物、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン等の耐熱性高分子に、スルホン酸基又はリン酸基を導入したポリマーや、本明細書で記載されている、スルホン化ポリアリーレン等の芳香族系炭化水素化合物を主とするイオン伝導性高分子電解質を用いてもよい。

【0113】

また、前記イオン伝導性バインダーは、触媒粒子に対し、質量比で0.1～3.0の割合で含有することが好ましく、特に0.3～2.0の割合で含有することが好ましい。イオン伝導性バインダー比が0.1以上であると、プロトンを電解膜に伝達することができ、十分な出力が得られ、また、3.0以下であると、イオン伝導性バインダーが触媒粒子を完全に被覆することがないため、ガスが白金に到達でき、十分な出力が得られる。

【0114】

必要に応じて添加することのできる炭素繊維としては、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維、リグニンポリアル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維等を用いることができ、これらの中では気相成長炭素繊維が好ましい。炭素繊維を含んでいると、電極触媒層中の細孔容積が増加するため、燃料ガスや酸素ガスの拡散性が向上し、また、生成する水によるフラiddiing等を改善でき、発電性能が向上する。なお、炭素繊維は、アノード側、カソード側の電極触媒層のいずれか一方又は双方に含まれていてもよい。

【0115】

分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等をあげることができる。上記分散剤は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中では、好ましくは塩基性基を有する界面活性剤であり、より好ましくはアニオン性もしくはカチオン性の界面活性剤であり、さらに好ましくは分子量5000～30000の界面活性剤である。電極触媒層を形成する際に使用される電極用ペースト組成物に上記分散剤を添加すると、保存安定性及び流動性に優れ、塗工時の生産性が向上する。

10

【0116】

本発明における膜－電極構造体は、アノードの触媒層、プロトン伝導膜、及びカソードの触媒層のみからなってもよいが、アノード、カソードともに触媒層の外側にカーボンペーパーやカーボンクロスのような導電性多孔質基材からなるガス拡散層が配置されるとさらに好ましい。ガス拡散層は集電体としても機能するので、本明細書ではガス拡散層を有する場合はガス拡散層と触媒層とを合わせて電極というものとする。

20

【0117】

本発明の膜－電極構造体を備える固体高分子型燃料電池では、カソードには酸素を含むガス、アノードには水素を含むガスが供給される。具体的には、例えばガスの流路となる溝が形成されたセパレータを膜－電極構造体の両方の電極の外側に配置し、ガスの流路にガスを流すことにより膜－電極構造体に燃料となるガスを供給する。

【0118】

本発明の膜－電極構造体を製造する方法としては、プロトン伝導膜の上に触媒層を直接形成し必要に応じガス拡散層で挟み込む方法、カーボンペーパー等のガス拡散層となる基材上に触媒層を形成しこれをイオン交換膜と接合する方法、及び平板上に触媒層を形成しこれをプロトン伝導膜に転写した後平板を剥離し、さらに必要に応じガス拡散層で挟み込む方法等の各種の方法が採用できる。

30

【0119】

触媒層の形成方法としては、担持触媒と、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体と、を分散媒に分散させた分散液を用いて（必要に応じて撥水剤、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒等を加え）、プロトン伝導膜、ガス拡散層、又は平板上に形成させる公知の方法が採用できる。

【0120】

上記電極ペースト組成物の形成方法としては、刷毛塗り、筆塗り、バーコーター塗布、ナイフコーター塗布、ドクターブレード法、スクリーン印刷、スプレー塗布等が挙げられる。

40

【0121】

触媒層をプロトン伝導膜上に直接形成しない場合は、触媒層とプロトン伝導膜とは、ホットプレス法、接着法（特開平7-220741参照）等により接合することが好ましい。

【実施例】

【0122】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例における各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0123】

50

[スルホン化重合体の評価]

後述の実施例 1～4、及び比較例 1～4 にて得られたスルホン化重合体を、下記手法にてキャスト膜を調製し、各種物性を評価した。スルホン酸当量及びプロトン伝導度の評価結果を表 1 に、耐熱性及び化学耐久性の結果を表 2 に示した。

【0124】

<スルホン酸当量>

得られたスルホン化重合体を、1 N 塩酸水で洗浄後、フリーに残存している酸を除去するため、水洗水が中性になるまでイオン交換水で十分に洗浄した。洗浄後、乾燥させて所定量を秤量し、T H F / 水の混合溶剤に溶解したフェノールフタレインを指示薬とし、N a O H の標準液を用いて滴定を行い、中和点からスルホン酸当量を求めた。

10

【0125】

<分子量の測定>

スルホン化重合体の分子量、又は耐熱試験後のスルホン化重合体の分子量を、臭化リチウム 7.83 g、リン酸 3.3 ml、及び N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 2 L からなる混合溶液を溶離液として用い、GPC 測定によるポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0126】

<プロトン伝導度の測定>

プロトン伝導膜を 5 mm 幅の短冊状に切り出して測定試料とし、交流抵抗は、膜試料の表面に、白金線 ($\phi = 0.5 \text{ mm}$) を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。即ち、85℃、相対湿度 90% 及び 50% の環境下で、交流 10 kHz におけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、(株) NF 回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、(株) ヤマト科学製の JW241 を使用した。白金線は、5 mm 間隔に 5 本押し当てて、線間距離を 5～20 mm に変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗 R を算出し (数式 (1) 参照)、比抵抗 R の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導率を算出した。

20

【数 1】

比抵抗 $R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{抵抗線間勾配} (\Omega / \text{cm})$
 …… 数式 (1)

30

【0127】

<耐熱性の評価>

膜厚約 40 μm の各フィルムを、160℃ オープン中に 24 時間入れた。耐熱試験前後のサンプルを、上記の NMP 系の GPC 溶離液 99.8 質量部に対し、0.2 質量部相当採取して浸漬、溶解させた後、不溶分を除去して GPC 測定を行った。耐熱試験前後の GPC チャートの溶出ピーク面積比から不溶分含量を求めた。

【0128】

<化学耐久性の評価>

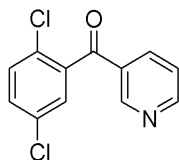
耐圧ガラス製の 2 重セルの外側セルに、濃度定量した 5 質量% 過酸化水素水を入れ、25℃、50% Rh で 8 時間以上、状態調節した上記各種スルホン化重合体の膜から、2×3 cm に切出したサンプルを秤量し、内側のセルに入れて密閉した。このセルを、オープンを用いて 85℃ で 24 時間加熱し、膜サンプルを過酸化水素蒸気に暴露させた後、セルを取出し放冷した。取り出したサンプルをイオン交換水ですすぎ、25℃、50% Rh で 8 時間以上、状態調節した上で秤量し、試験前後の重量変化を求めた。また、試験前後のサンプルの分子量を GPC により測定し、分子量変化率を求めた。

40

【0129】

[合成例 1：3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ピリジンの合成]

【化 2 1】



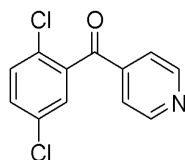
【0 1 3 0】

攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた 1 L 容の 3 口フラスコに、1, 4-ジクロロベンゼン 183.8 g (1.25 mol) を量りとり、窒素雰囲気下でオイルバスを用いて 60℃ で加熱し、溶解させた。その後、塩化アルミニウム 160.1 g (1.20 mol) を加え、攪拌下、ニコチン酸クロリド塩酸塩 89.0 g (0.5 mol) を、約 1 時間かけて少量ずつ添加した。添加終了後、内温を 90～100℃ まで昇温し、反応させた。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、反応液を約 70℃ まで放冷後、150 ml の MIBK (メチルイソブチルケトン) を加えて希釈した。この溶液を室温まで放冷後、反応液を 1 L の 2 N 塩酸に徐々に加え、生成物を酸性水中に抽出した後、有機層を分液して過剰の 1, 4-ジクロロベンゼンを取り除いた。水層が pH 3～4 になるまで、4 mol/l の水酸化ナトリウム溶液を徐々に加え、MIBK により生成物を抽出した。有機層を水、食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去した。粗収量は 130 g であった。粗生成物をヘキサン/酢酸エチル溶媒を展開溶媒にカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を無色透明で粘ちょうな液体として 110 g、収率 87% で得た。得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 1 に示した。

【0 1 3 1】

[合成例 2：4-(2, 5-ジクロロベンゾイル)ピリジンの合成]

【化 2 2】



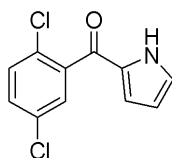
【0 1 3 2】

合成例 1 におけるニコチン酸クロリド塩酸塩 89.0 g (0.5 mol) の代わりに、イソニコチン酸クロリド塩酸塩を用いた以外は合成例 1 と同様に行い、粗生成物 130 g を得た。これをブタノールから再結晶し、目的物を白色固体として 100.5 g、収率 79% で得た。得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 2 に示した。

【0 1 3 3】

[合成例 3：2-(2, 5-ジクロロベンゾイル)ピロールの合成]

【化 2 3】



【0 1 3 4】

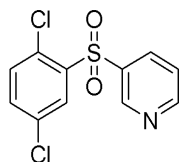
攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管を取り付けた 1 L 容の 3 口フラスコに、ジクロロメタン 200 ml を入れ、塩水浴で 0℃ まで冷却した後、塩化アルミニウム 80.4 g (0.6 mol)、ピロール 40.3 g (0.6 mol) を加えた。次いで、2, 5-ジクロロベンゾイルクロリド 104.7 g (0.50 mol) をジクロロメタン 100 ml に溶解させたものを、滴下ロートを用いてゆっくりと滴下した。滴下終了後、氷水浴で 5～10℃ を保ちながら 3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィーにより、原料の消失を

確認した後、反応液を1 Lの2 N塩酸に徐々に加え、過剰の塩化アルミニウムを溶解させ除去した。有機層を5 %重曹水、水、食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去した。粗収量は120 gであった。粗生成物をヘキサン／酢酸エチルから再結晶し、乳白色固体の目的物を95 g、収率79 %で得た。

【0135】

[合成例4：3-(2,5-ジクロロベンゼンスルホニル)ピリジンの合成]

【化24】



10

【0136】

攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた2 L容の3口フラスコに、2,5-ジクロロベンゼンチオール89.5 g (0.500 mol)、3-フルオロピリジン53.4 g (0.55 mol)、炭酸カリウム82.9 g (0.60 mol)、脱水N,N'-ジメチルアセトアミド550 mlを量りとった。反応溶液を、窒素雰囲気下でオイルバスを用いて100 °Cで3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、反応液を室温まで放冷した。その後、反応液を3 Lの水に徐々に加え、生成物を凝固させ、ろ過した。ろ過により得られた生成物をトルエン2.5 Lに溶解させた後、分液漏斗を用いて、水層が中性になるまで食塩水により洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去し、中間体である2,5-ジクロロフェニルピリジルスルフィドを粗収量129 gで得た。

20

【0137】

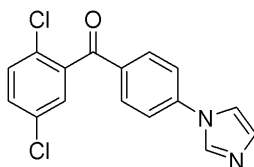
攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた2 L容の3口フラスコに、上記中間体の組成生物129 g、過ホウ酸ナトリウム四水和物461.6 g (3.0 mol)、酢酸500 mlを量り取った。反応溶液を、窒素雰囲気下でオイルバスを用いて60 °Cで5時間加熱した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、減圧蒸留により酢酸を留去し、酢酸エチルを加えて溶解させた。これを、水、5 %重曹水、食塩水で十分に洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去し、粗生成物130 gを得た。これをエタノールから再結晶し、白色固体115 g、収率80 %で得た。

30

【0138】

[合成例5：2,5-ジクロロ-4'-(1-イミダゾリル)ベンゾフェノンの合成(比較合成例)]

【化25】



40

【0139】

攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた2 L三口フラスコに、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン150.7 g (0.560 mol)、イミダゾール114.4 g (1.68 mol)、炭酸カリウム100.6 g (0.728 mol)、N,N'-ジメチルアセトアミド840 mlを量りとった。反応溶液を、窒素雰囲気下でオイルバスを用いて110 °Cで2時間加熱した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、反応液を室温まで放冷した。その後、反応液を3 Lの水に徐々に加え、生成物を凝固させ、ろ過した。ろ過により得られた生成物をTHF(1.2 L)で溶かし、トル

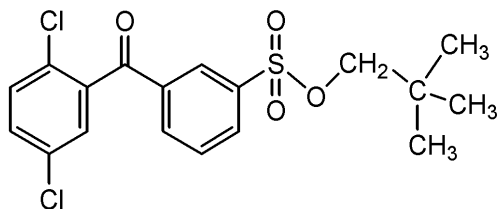
50

エン（４Ｌ）を加えた後、水層が中性になるまで食塩水により洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去した。粗収量は１８０ｇであった。８０℃に加熱したトルエン１Ｌとメタノール２０ｍｌとの混合溶媒を用いて再結晶単離操作を行い、白色固体１５５ｇを収率８７％で得た。

【０１４０】

[合成例６：スルホン酸基を有するモノマーである３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの合成]

【化２６】



10

【０１４１】

攪拌機、冷却管を備えた３Ｌ容の３口フラスコに、クロロスルホン酸（２３３．０ｇ、２モル）を加え、続いて２，５－ジクロロベンゾフェノン（１００．４ｇ、４００ミリモル）を加え、１００℃のオイルバスで８時間反応させた。所定時間後、反応液を碎氷（１０００ｇ）にゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、淡黄色の粗結晶（３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸クロリド）を得た。粗結晶は精製せず、そのまま次工程に用いた。

20

【０１４２】

２，２－ジメチルー１－プロパノール（ネオペンチルアルコール）（３８．８ｇ、４４０ミリモル）をピリジン３００ｍｌに加え、約１０℃に冷却した。ここに、上記で得られた粗結晶を約３０分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに３０分攪拌して反応させた。反応後、反応液を塩酸水１０００ｍｌ中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、目的物である３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの白色結晶を得た。

30

【０１４３】

[合成例７：疎水性ユニットに相当する化合物の合成１]

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた１Ｌ容の３口フラスコに、２，６－ジクロロベンズニトリル４９．４ｇ（０．２９モル）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン８８．４ｇ（０．２６モル）、炭酸カリウム４７．３ｇ（０．３４モル）を量りとった。窒素置換後、スルホラン３４６ｍｌ、トルエン１７３ｍｌを加えて攪拌した。フラスコをオイルバスにつけ、１５０℃に加熱還流させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約３時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を徐々に上げながら大部分のトルエンを除去した後、２００℃で３時間反応を続けた。次に、２，６－ジクロロベンズニトリル１２．３ｇ（０．０７２モル）を加え、さらに５時間反応した。

40

【０１４４】

得られた反応液を放冷後、トルエン１００ｍｌを加えて希釈した。副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を２Ｌのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフラン２５０ｍｌに溶解した。これをメタノール２Ｌに再沈殿し、目的の化合物１０７ｇを得た。

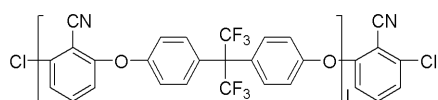
【０１４５】

得られた目的の化合物のＧＰＣ（ＴＨＦ溶媒）で求めたポリスチレン換算の数平均分子

50

量は 7300 であった。得られた化合物は、下記構造式で表されるオリゴマーであった。

【化 27】



【0146】

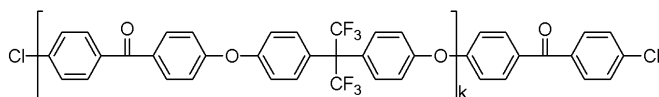
[合成例 8：疎水性ユニットに相当する化合物の合成 2]

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark 管、窒素導入の三方コックを取り付けた 1 L 容の 3 口フラスコに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 67.3 g (0.20 モル)、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン(4, 4'-DCBP) 60.3 g (0.24 モル)、炭酸カリウム 71.9 g (0.52 モル)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 300 mL、トルエン 150 mL を量りとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱して攪拌し、130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark 管で系外に除去しながら反応させると、約 3 時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を 130℃から徐々に 150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に 150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で 10 時間反応を続けた後、4, 4'-DCBP 10.0 g (0.040 モル) を加え、さらに 5 時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を 4 L のメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフラン 300 mL に溶解した。これをメタノール 4 L に再沈殿し、目的の化合物 95 g (収率 85%) を得た。

【0147】

得られた重合体の GPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 11,200 であった。得られた化合物は下記構造式で表されるオリゴマーであった。

【化 28】

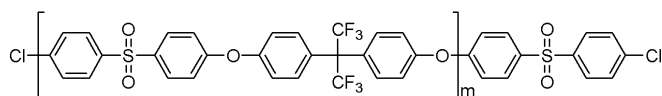


【0148】

[合成例 9：疎水性ユニットに相当する化合物の合成 3]

前記合成例 7 において、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンの代わりとして、ビス(4-クロロフェニル)スルホン(BCPS)を使用し、その最初の仕込み量を 53.5 g (0.214 mol) とし、後添加する仕込み量を 3.3 g (0.0133 mol) としたこと、また炭酸カリウムの使用量を 58.0 g (0.42 mol) に変えた以外は、合成例 7 と同様にして重合を行った。その結果、目的の化合物が 96% の収率で 120 g 得られた。得られた目的の化合物の GPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 7,600 であった。得られた化合物は、下記構造式で表されるオリゴマーであった。

【化 29】



【0149】

[実施例 1：含窒素複素環基含有スルホン化重合体 P1A]

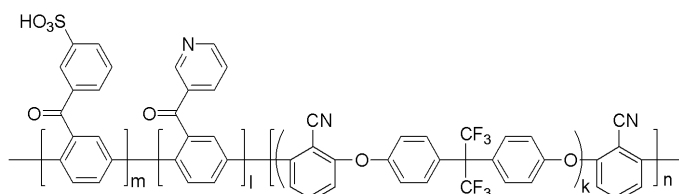
攪拌機、温度計、窒素導入管を接続した 1 L 容の 3 口フラスコに、乾燥した N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 166 mL を、合成例 6 で合成した 3-(2, 5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 37.6 g (93.7 mmol) と、

合成例 7 で合成した化合物 13.4 g (1.8 mmol)、合成例 1 で得られた 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ピリジン 1.18 g (4.7 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 2.62 g (4.0 mmol)、トリフェニルホスフィン 10.5 g (40.1 mmol)、ヨウ化ナトリウム 0.45 g (3.0 mmol)、亜鉛 15.7 g (240.5 mmol) の混合物中に窒素下で加えた。

【0150】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には 82℃まで加温)、3 時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液を DMAc 175 mL で希釈し、30 分攪拌し、セライトを濾過助剤に用いて濾過した。攪拌機を取り付けた 1 L 容の 3 口で、この濾液に臭化リチウム 24.4 g (281 mmol) を 1/3 ずつ 3 回に分けて 1 時間間隔で加え、内温 120℃で 5 時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、アセトン 4 L に注ぎ、凝固させた。凝固物を濾集、風乾後、ミキサーで粉碎し、1 N 硫酸 1500 mL で攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液の pH が 5 以上となるまで、イオン交換水で洗浄後、80℃で一晩乾燥し、目的のスルホン化ポリマー 38.0 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 63000$ 、 $M_w = 194000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は、2.30 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物(ポリマー P1A)であった。

【化 30】



【0151】

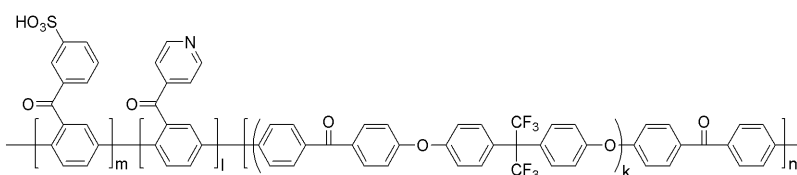
得られたポリマー P1A を 13~17 質量%の濃度でメタノール/NMP = 50/50 の混合溶媒に溶解した溶液をキャスト法により製膜した。これを大量の蒸留水に一晩浸漬し、膜中の残存 NMP を希釈により取り除いた後、乾燥し、プロトン伝導膜を得た。膜厚は 40 μm であった。

【0152】

[実施例 2: 含窒素複素環基含有スルホン化重合体 P2B]

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 37.8 g (94.3 mmol)、合成例 8 で合成した化合物 13.4 g (1.2 mmol)、合成例 2 で得られた 4-(2,5-ジクロロベンゾイル)ピリジン 1.19 g (4.7 mmol) とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 37.5 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 62000$ 、 $M_w = 184000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は、2.30 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物(ポリマー P2B)であった。また、ポリマー P1A に替えてポリマー P2B を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

【化 31】



【0153】

10

20

30

40

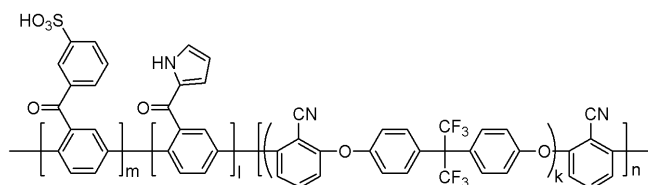
50

〔実施例 3：含窒素複素環基含有スルホン化重合体 P 3 A〕

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-（2，5-ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 37.6 g（93.7 mmol）と、合成例 7 で合成した化合物 13.4 g（1.8 mmol）、合成例 3 で得られた 2-（2，5-ジクロロベンゾイル）ピロール 1.13 g（4.7 mmol）、とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 36.5 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 58,000$ 、 $M_w = 192,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.32 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物（ポリマー P 3 A）であった。また、ポリマー P 1 A に替えてポリマー P 3 A を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

10

【化 3 2】



【0154】

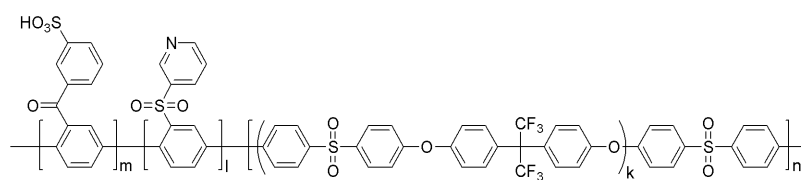
〔実施例 4：含窒素複素環基含有スルホン化重合体 P 4 C〕

20

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-（2，5-ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 37.6 g（93.8 mmol）と、合成例 9 で合成した化合物 13.1 g（1.7 mmol）、合成例 4 で得られた 3-（2，5-ジクロロベンゼンスルホニル）ピリジン 1.35 g（4.7 mmol）とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 38.0 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 55,000$ 、 $M_w = 182,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.32 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物（ポリマー P 4 C）であった。また、ポリマー P 1 A に替えてポリマー P 4 C を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

30

【化 3 3】



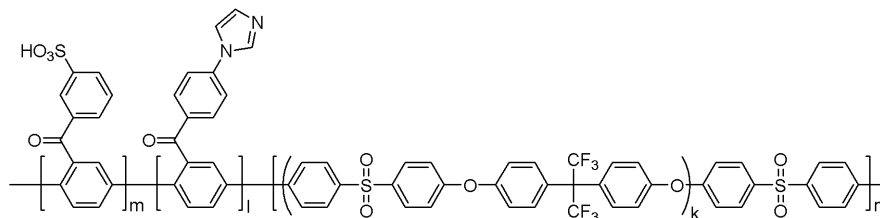
【0155】

〔比較例 1：含窒素複素環基含有スルホン化重合体 P 6 C〕

40

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-（2，5-ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 37.6 g（93.7 mmol）と、合成例 9 で合成した化合物 13.1 g（1.7 mmol）、合成例 5 で得られた 2，5-ジクロロ-4'-（1-イミダゾリル）ベンゾフェノン 1.49 g（4.7 mmol）とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 36.0 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 63,000$ 、 $M_w = 202,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.23 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物（ポリマー P 6 C）であった。また、ポリマー P 1 A に替えてポリマー P 6 C を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

【化 3 4】

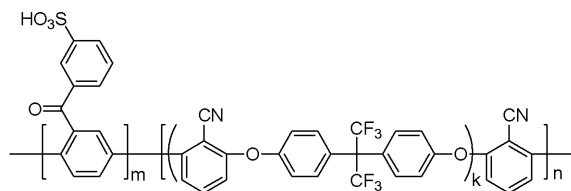


【0156】

[比較例 2：スルホン化重合体 PA]

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 39.4 g (98.2 mmol) と、合成例 7 で合成した化合物 15.0 g (2.1 mmol) とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 40.0 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 54,000$ 、 $M_w = 188,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.31 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物 (ポリマー PA) であった。また、ポリマー P1A に替えてポリマー PA を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

【化 3 5】

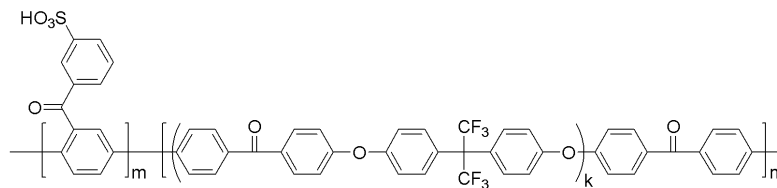


【0157】

[比較例 3：スルホン化重合体 PB]

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 39.7 g (98.9 mmol) と、合成例 8 で合成した化合物 15.2 g (1.4 mmol) とした以外は同様に行い、目的のスルホン化ポリマー 41.2 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 62,000$ 、 $M_w = 200,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.30 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物 (ポリマー PB) であった。また、ポリマー P1A に替えてポリマー PB を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

【化 3 6】



【0158】

[比較例 4：スルホン化重合体 PC]

実施例 1 において、ネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体を合成するために用いたモノマーを、合成例 6 で合成した 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 39.4 g (98.2 mmol) と、合成例 9 で合成した化合物 15.2 g (2.0 mmol) とした以外は同様に行い、目的のスルホン化

10

20

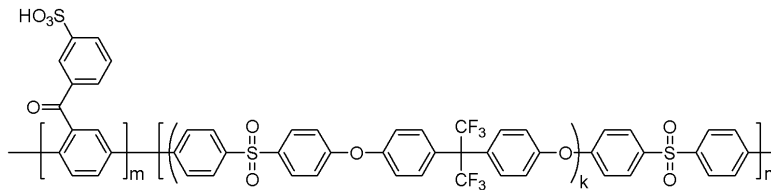
30

40

50

ポリマー 39.4 g を得た。この脱保護後のスルホン化ポリマーの分子量は、 $M_n = 57,000$ 、 $M_w = 190,000$ であった。このポリマーのイオン交換容量は 2.30 meq/g であった。得られたスルホン酸基を有するポリマーは、下記構造式で表される化合物（ポリマー PC）であった。また、ポリマー P1A に替えてポリマー PC を用いた他は、実施例 1 と同様にして、プロトン伝導膜を調製した。

【化 37】



10

【0159】

＜膜－電極構造体の作製＞

平均径 50 nm のカーボンブラック（ファーンズブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金 = $1:1$ の質量比で担持させ、触媒粒子を作製した。次に、イオン伝導性バインダーとしてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（DuPont 社製 Nafion（商品名））溶液に、前記触媒粒子を、イオン伝導性バインダー：触媒粒子 = $8:5$ の質量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

【0160】

20

実施例 1～4、及び比較例 1～4 で得られたポリマーからなるプロトン伝導膜の両面に、前記触媒ペーストを、白金含有量が 0.5 mg/cm^2 となるようにバーコーター塗布して乾燥させることにより、電極塗布膜（Catalyst Coated Membrane、以下 CCM という）を得た。乾燥は、 100°C で 15 分間の乾燥を行なった後、 140°C で 10 分間の二次乾燥を行なった。

【0161】

カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを、カーボンブラック：PTFE 粒子 = $4:6$ の質量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなるガス拡散層を 2 つ作製した。

30

【0162】

前記 CCM を、前記ガス拡散層の下地層側で挟持し、ホットプレスを行なって膜－電極構造体を得た。前記ホットプレスは、 160°C 、 3 MPa で 5 分間の条件で実施した。また、本実施例で得られた膜－電極構造体は、ガス拡散層の上にさらにガス通路を兼ねるセパレーターを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

【0163】

＜発電特性の評価＞

得られた膜－電極構造体を用いて、温度 70°C 、燃料極側／酸素極側の相対湿度を $50\%/73\%$ 、電流密度を 1 A/cm^2 とした発電条件により、発電性能を評価した。燃料極側には純水素を、酸素極側には空気をそれぞれ供給した。さらに、発電耐久性の評価として、この膜－電極構造体を用い、温度 120°C 、燃料極側／酸素極側の相対湿度を $50\%/50\%$ 、OCV の条件下で発電耐久テストを実施し、クロスリークに至るまでの時間を計測した。クロスリークまでの時間が 500 時間以上だったものを良として「○」で表示し、 500 時間未満だったものを不良として「×」で表示した。

40

【0164】

【表 1】

	スルホン化重合体種	スルホン化当量 (meq/g)		含窒素複素環/ 主鎖結合基	プロトン伝導度 (S/cm)		発電性能
		設定値	実測値		90%Rh	50%Rh	
実施例 1	P1A	2.31	2.30	3-ヒリジン/-CO-	0.303	0.030	0.605
実施例 2	P2B	2.31	2.30	4-ヒリジン/-CO-	0.298	0.032	0.608
実施例 3	P3A	2.32	2.32	2-ピロール/-CO-	0.300	0.034	0.610
実施例 4	P4C	2.32	2.32	3-ヒリジン/-SO ₂ -	0.304	0.033	0.611
比較例 1	P6C	2.30	2.23	イミダゾリルベンゼン /-CO-	0.268	0.025	0.603
比較例 2	PA	2.31	2.31	-	0.297	0.032	0.607
比較例 3	PB	2.30	2.30	-	0.300	0.033	0.610
比較例 4	PC	2.30	2.30	-	0.302	0.031	0.605

10

【0165】

【表 2】

	スルホン化重合体種	耐熱性 160℃×24Hr	化学耐久性 5%過酸化水素暴露	発電耐久性
		不要分量(%)	分子量保持率(%)	
実施例 1	P1A	0	64	○
実施例 2	P2B	0	45	○
実施例 3	P3A	0	66	○
実施例 4	P4C	0	70	○
比較例 1	P6C	0	65	○
比較例 2	PA	20	42	○
比較例 3	PB	15	33	×
比較例 4	PC	30	55	×

20

30

【0166】

表 1 及び表 2 に示した通り、電子吸引性基を介して結合した含窒素複素環を有するスルホン化重合体で合成された膜-電極構造体は、低湿度環境下のプロトン伝導性の低下がなく、優れた耐熱性及び化学耐久性を得ることができた。

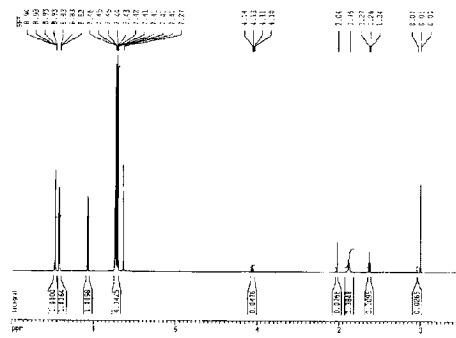
【図面の簡単な説明】

【0167】

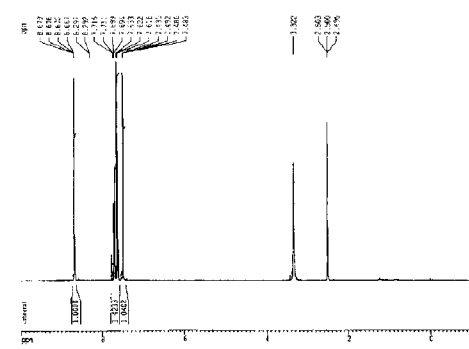
【図 1】合成例 1 で得られた化合物の ¹H-NMR スペクトル図である。

【図 2】合成例 2 で得られた化合物の ¹H-NMR スペクトル図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-109472 (JP, A)
特開2006-344482 (JP, A)
特開2008-288093 (JP, A)
特開2010-13625 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 8/02
H01M 8/10