(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150762 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01)
B01J 39/12 (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01)
B01J 47/12 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
C25B 13/08 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060505

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 22 日(22.06.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-149664 2009 年 6 月 24 日(24.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 **(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)** [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜２丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 明石　真由美 **(AKASHI, Mayumi)** [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田２丁目１番１号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 中瀬　勝貴 **(NAKASE, Katsuki)** [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田２丁目１番１号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 香山　晴彦 **(KOUYAMA, Haruhiko)** [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田２丁目１番１号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。（規則 48.2(h)）

(54) **Title**: SOLID POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITION, ION-EXCHANGE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称 : 固体高分子電解質組成物、及びイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池

(57) **Abstract**: Provided is a solid polymer electrolyte composition with improved oxidation resistance without a reduction in proton conductivity or a dissolution of added components. Also provided are a membrane electrode assembly, a fuel cell, and an ion-exchange membrane using said composition. A solid polymer electrolyte composition that does not cause a reduction in proton conductivity or a dissolution of added components and that has excellent oxidation resistance can be obtained by mixing an aromatic hydrocarbon polymer electrolyte, a phosphorous-containing polymer compound, and a metal element.

(57) 要約: 【課題】プロトン伝導性の低下や、添加成分の溶出などを起こすことなく、耐酸化性を向上することができる固体高分子電解質組成物、該組成物を用いたイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池の提供。【解決手段】芳香族炭化水素系高分子電解質と、含燐高分子化合物と金属元素とを混合することにより、プロトン伝導性の低下や、添加成分の溶出などを起こすことなく、耐酸化性に優れた固体高分子電解質組成物を得ることが出来る。

WO 2010/150762 A1

明　細　書

発明の名称 ：

固体高分子電解質組成物、及びイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、耐久性に優れた固体高分子電解質組成物、該電解質組成物を用いたイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも高分子固体電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有するため、電気自動車や分散発電などの電源装置としての開発が進んできている。

[0003] 高分子固体電解質膜には通常プロトン伝導性のイオン交換膜が使用される。高分子固体電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素などの透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような高分子固体電解質膜としては、例えば米国デュポン社製ナフィオン（登録商標）に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを含む膜が知られている。

[0004] パーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜は、燃料電池の電解質膜としてバランスの良い特性を示すものの、コストや性能などで、より優れた膜が求められている。また、パーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜などのフッ素系イオン交換膜は、燃料電池に使用した場合、運転条件によっては有害なフッ酸が排気ガス中へ混入することや、廃棄時に環境へ大きな負荷を与えることなどの問題も有している。そのため、炭化水素系イオン交換膜の開発が現在盛んに行われている。

[0005] 一方、水素を燃料として用いる燃料電池では、副反応によってラジカルが生成し、イオン交換膜の分解を引き起こす。炭化水素系イオン交換膜は、パ

ーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜よりも耐ラジカル性が劣るという問題点がある。耐酸化性が低い理由は、炭化水素化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素骨格を有する電解質はラジカルによる劣化反応（過酸化物ラジカルによる酸化反応）を起こしやすいためと考えられている。

[0006] そこで、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供することを目的として、様々な方法が提案されている。この中で、高分子電解質に添加剤を加えることで耐久性を向上させる方法は、既存の高分子電解質にも適用でき簡便な方法として有効な方法である。これまでに炭化水素部を有する高分子化合物からなり、燐を含む官能基を導入した高耐久性固体高分子電解質（下記特許文献１および２
）、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物
と、含燐高分子化合物とを混合することにより得られる高耐久性固体高分子電解質組成物（下記特許文献３および４）などが提案されている。

[0007] しかしながら、燐を含む官能基を導入する方法は、電解質ポリマーの重合が複雑となる、適応できる電解質ポリマーの構造が限定されるといった欠点がある。また電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、含燐高分子化合物とを混合する方法では、含燐高分子化合物が燃料電池の運転条件において溶出する可能性がある。

[0008] 含燐高分子化合物の溶出を抑制する方法として、非水溶性の化合物を用いる方法が考えられ、非水溶性の含燐高分子化合物として燐を含む官能基を導入した芳香族系高分子化合物（下記特許文献５、６）が提案されている。しかしながら、これらの場合、燐を含む高分子化合物中の燐の密度が低く、十分な耐酸化性を得るためには多量の含燐高分子化合物の添加が必要となるため、プロトン伝導性の低下やコストの上昇が懸念される。

[0009] 一方、燐酸が多くの金属と不溶性あるいは難溶性の塩を作ることが知られている。耐酸化性に優れた固体高分子電解質組成物として、炭化水素系固体

高分子電解質とキレート性官能基を有するホスホン酸ジルコニウム化合物との複合体（下記特許文献７）が出願されている。ホスホン酸基を備えたキレート性官能基の水への溶解性はＺｒと複合化することにより低下するが、その溶解性の低下は十分でない。またホスホン酸基を備えたキレート性官能基は、過酸化物の分解触媒となる金属イオンを捕捉することにより耐酸化性を向上させるので、過酸化物ラジカルに対する耐久性は十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２０００－１１７５５号公報

特許文献2：特開２００４－７９２５２号公報

特許文献3：特開２０００－１１７５６号公報

特許文献4：特開２００４－１３４２６９号公報

特許文献5：特開２００３－２３８６７８号公報

特許文献6：特開２００４－１７５９９７号公報

特許文献7：特開２００２－３４３１３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は従来技術の課題を背景になされたもので、プロトン伝導性の低下や、添加成分の溶出などを起こすことなく、耐酸化性を向上することができる耐久性に優れた固体高分子電解質組成物と、該電解質組成物を用いたイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池の提供を課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る固体高分子電解質組成物は、芳香族炭化水素系高分子電解質９０～９９．９５質量部と含燐高分子化合物０．０５～１０質量部と金属元素１０～５０００ｐｐｍを含むことを要旨とするものであり、この電解質組成物が上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 本発明において、芳香族炭化水素系高分子電解質とは、主な構造が酸素原

子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい芳香族炭化水素系高分子から主になっており、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、カルボキシル基などの酸性のイオン性基を有するものをいう。また前記芳香族炭化水素系高分子電解質が親水性セグメントと疎水性セグメントを有するブロック共重合ポリマーであるとイオン交換容量が高くても熱水に対する膨潤性が少なく耐久性が高いため好ましい。

[0014] 含燐高分子化合物には、３価の燐を含む官能基及び／又は５価の燐を含む官能基が含まれる種々の化合物が含まれる。また、含燐高分子化合物としては、ホスホン酸基を有する化合物が好ましく、その中でもアルキルホスホン酸系化合物が特に好ましい。また、特にポリビニルホスホン酸が好ましく例示される。

[0015] 金属元素としては、Ｐ－ＯＨ構造もしくはＰ－ＯＨ構造とＳ－ＯＨ構造と相互作用して含燐高分子化合物を非水溶性あるいは難溶性にするものが望ましく、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類元素等が挙げられる。特にＭｇ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｃｅが好ましい。

[0016] 本発明においては、芳香族炭化水素系高分子電解質に対し、燐を含む官能基が導入されているので、燐を含む官能基により、高分子電解質の酸化劣化反応が抑制される。さらに、金属元素の添加により含燐高分子化合物の溶出を抑制することが出来る。これにより、実用上十分な耐酸化性を有する固体高分子電解質組成物を得ることが可能となる。

発明の効果

[0017] 本発明に係る固体高分子電解質組成物は、芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物と金属元素を含むことにより、含燐高分子化合物の溶出が抑制され、耐酸化性が長時間持続するという効果がある。

発明を実施するための形態

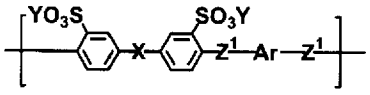
[0018] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る耐久性に優れた固体高分子電解質組成物は、芳香族炭化水素系高分子電解質と、含燐高分子化合物と金属元素とを混合することにより得られるものである。

[0019] 本発明における芳香族炭化水素系高分子電解質は、０．５～３．０ｍｅｑ／ｇのイオン交換容量を有するとが必要であり、１．０～２．５ｍｅｑ／ｇのイオン交換容量を有することが好ましい。

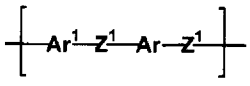
[0020] 芳香族炭化水素系高分子電解質とは、主な構造が酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい芳香族炭化水素系高分子から主になっており、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、カルボキシル基などの酸性のイオン性基を有するものをいう。イオン性基としては、スルホン酸基やスルホンイミド基などの強酸基であるとプロトン伝導性が高くなるため好ましく、ホスホン酸基やリン酸基では、高温低湿度の状態でもプロトン伝導性を示すため好ましい。

[0021] 本発明における芳香族炭化水素系高分子電解質は、下記化学式１で表される構造から選ばれる１種以上の構造、及び下記化学式２で表される構造から選ばれる１種以上の構造を有する１種以上のポリマーを含む高分子電解質である。化学式１及び２において、Ｘは－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－基を、ＹはＨ又は１価の陽イオンを、Ａｒ^{1}は電子吸引性基を有する１種以上の芳香族基を、Ｚ^{1}は酸素原子又は硫黄原子のいずれかを、Ａｒは二価の芳香族基又は二価の脂肪族基からなる群より選ばれる１種以上の基を、それぞれ表す。

[0022] [化2]



（化学式１）



（化学式２）

[0023] 本発明における芳香族炭化水素系高分子電解質は、化学式１又は２で表される構造の範囲内において複数の構造を含んでいてもよい。また、化学式１で表される構造と、化学式２で表される構造との結合様式は特に限定されるものではなく、ランダムに結合していてもよいし、化学式及び化学式２で表されるうちのいずれか構造が連続したブロック構造や、化学式１で表される構造が連続したブロックと化学式２で表される構造が連続したブロック構造

とが結合した形態であってもよく、化学式１で表される構造と化学式２で表される構造が交互に結合していてもよい。芳香族炭化水素系高分子電解質がブロック構造の場合、高いプロトン伝導性を得るためにイオン交換容量を高くしても、熱水に対する膨潤性が抑えられ、耐久性に優れるため好ましい。

[0024] 化学式１、化学式２がブロック構造をとった場合の分子量は特に限定されないが、数平均分子量がそれぞれ１０００以上５００００以下が好ましく、さらに好ましくは３０００以上、２００００以下である。

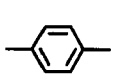
[0025] 化学式１におけるＸは－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－基であると溶剤への溶解性が向上するため好ましい。Ｘが－Ｃ（＝Ｏ）－基であると、ポリマーの軟化温度を下げて電極との接合性を高めたり、電解質膜に光架橋性を付与したりすることができるため好ましい。高分子電解質膜として用いる場合には、ＹはＨ原子であることが好ましい。ただし、ＹがＨ原子であると、熱などによって分解しやすくなるので、電解質膜の製造などの加工時にはＹをＮａやＫなどのアルカリ金属塩としておき、加工後に酸処理によってＹをＨ原子に変換して高分子電解質膜を得ることもできる。Ｚ^{1}はＯであるとポリマーの着色が少なかったり、原料が入手しやすかったりするなどの利点があり好ましい。Ｚ^{1}がＳであると耐酸化性が向上するため好ましい。

[0026] 化学式１及び２におけるＡｒは２価の二価の芳香族基又は二価の脂肪族基からなる群より選ばれる１種以上の基である。Ａｒの例としては、ベンゼン環、ピリジン環などの芳香環、ナフタレン環、アントラセン環などの縮合多環芳香族基や、芳香族基が、直接結合、脂肪族基、スルホン基、エーテル基、スルフィド基、パーフルオロアルキル基、及び芳香族基を含む脂肪族基で複数連結した基や、脂肪族基、及び芳香族基を含む脂肪族基などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。化学式１及び２におけるＡｒは、複数の構造からなっていてもよい。

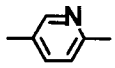
[0027] 化学式１及び２におけるＡｒの例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0028]

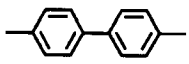
[化3]

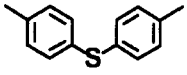

（化学式３Ａ）

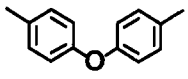

（化学式３Ｂ）

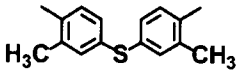

（化学式３Ｃ）

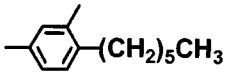

（化学式３Ｄ）

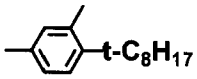

（化学式３Ｅ）

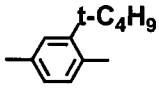

（化学式３Ｆ）

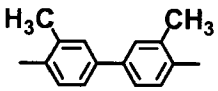

（化学式３Ｇ）

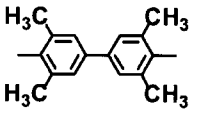

（化学式３Ｈ）

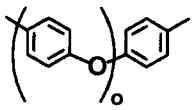

（化学式３Ｉ）

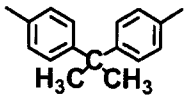

（化学式３Ｊ）

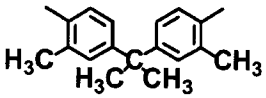

（化学式３Ｋ）

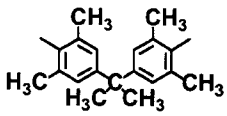

（化学式３Ｌ）

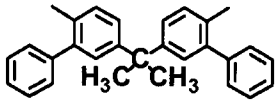

（化学式３Ｍ）

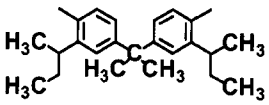

（化学式３Ｎ）

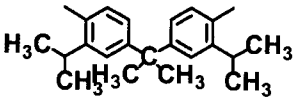

（化学式３Ｏ）

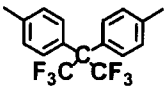

（化学式３Ｐ）

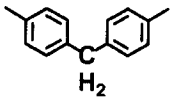

（化学式３Ｑ）

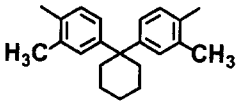

（化学式３Ｒ）


（化学式３Ｓ）


（化学式３Ｔ）

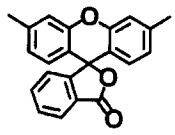

（化学式３Ｕ）

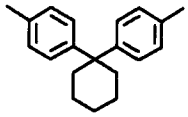

（化学式３Ｖ）

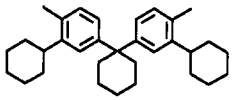

（化学式３Ｗ）

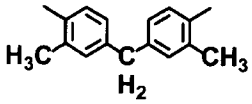
[0029]

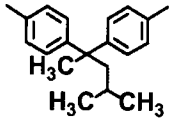
[化4]

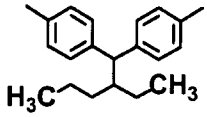

(化学式３Ｘ)

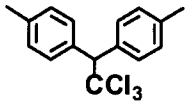

(化学式３Ｙ)

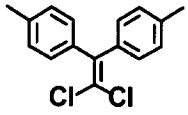

(化学式３Ｚ)

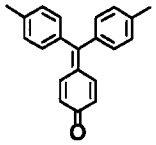

(化学式３ＡＡ)

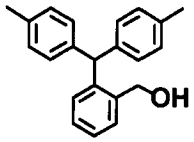

(化学式３ＡＢ)

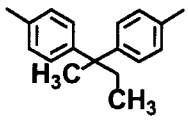

(化学式３ＡＣ)

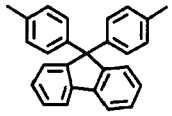

(化学式３ＡＤ)

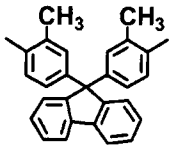

(化学式３ＡＥ)

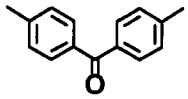

(化学式３ＡＦ)

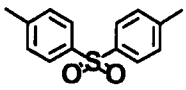

(化学式３ＡＧ)

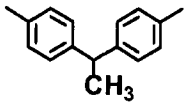

(化学式３ＡＨ)

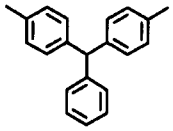

(化学式３ＡＩ)

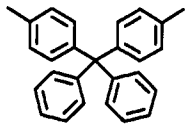

(化学式３ＡＪ)


(化学式３ＡＫ)


(化学式３ＡＬ)

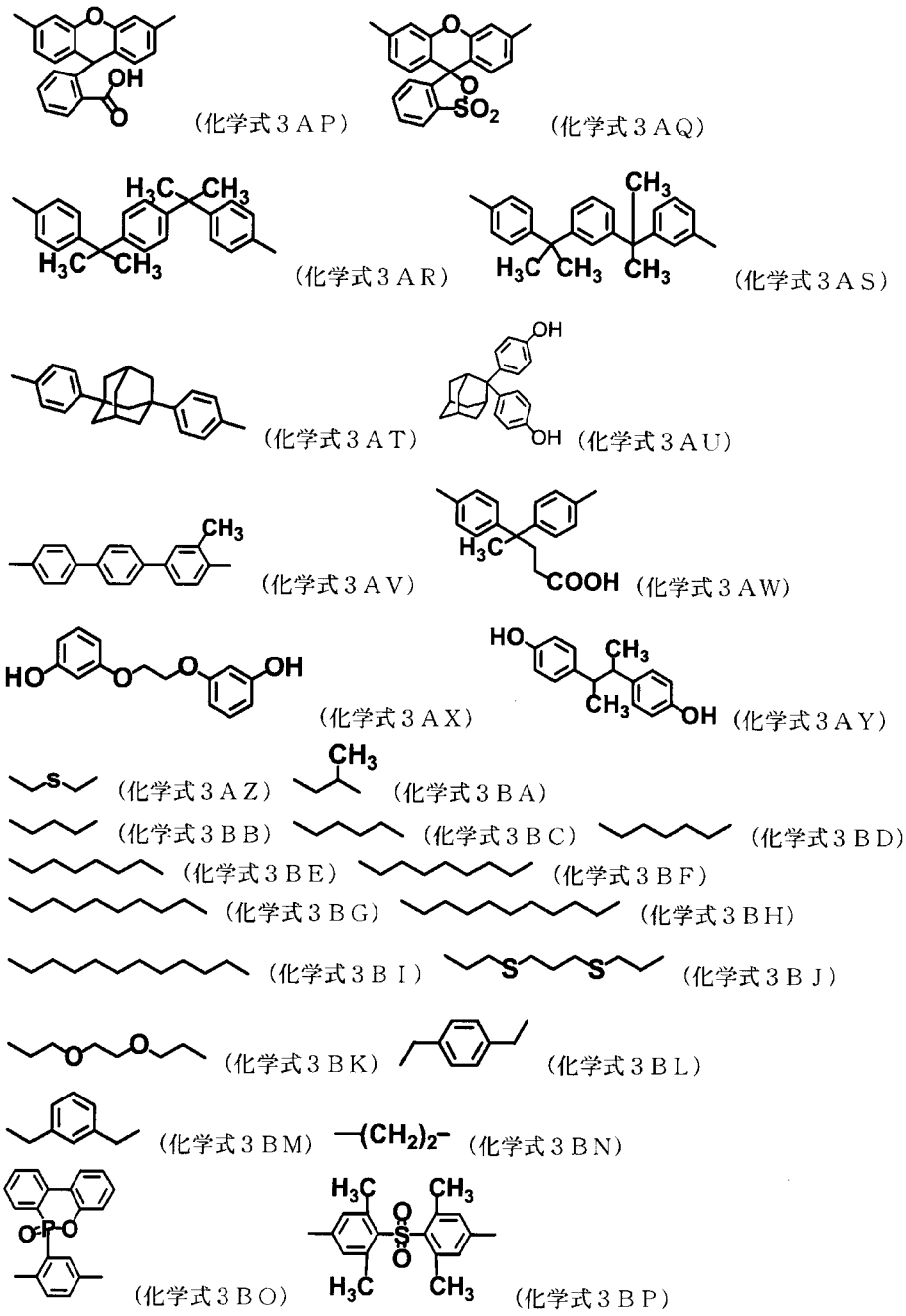

(化学式３ＡＭ)


(化学式３ＡＮ)


(化学式３ＡＯ)

[0030]

[化5]



[0031] 化学式１及び２におけるＡｒの例として記した上記の構造の中でも、化学式３Ｅ、３ＡＶの構造は高分子電解質膜の膨潤を抑制するため好ましい。また、化学式３Ｆ、３Ｇ、３Ｎ、３Ｏ、３Ｕ、３Ｙなどの構造は高分子電解質膜の軟化温度を低下させるため電極触媒層との接合性が向上し好ましい。化学式３ＡＸ、３ＡＹで表される構造も高分子電解質膜の軟化温度を低下させ

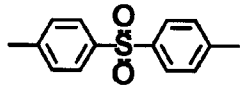
るため電極触媒層との接合性が向上し好ましい。さらに化学式３ＡＹ～３ＢＮで表される構造は、電極触媒層との接合性が向上すると共に耐久性を向上させるため好ましい、また、化学式３ＡＯ、３ＡＩ、３ＡＮ、３ＡＱ、３Ｘで表される構造は、メタノール透過性を抑制するため好ましい。また、化学式３Ｉ、３Ｊ、３Ｋで表される構造は、燃料電池におけるフラッディングを抑制するため好ましい。また、化学式３ＢＯで表される構造は、高分子電解質膜の耐久性を向上させるため好ましい。なお、Ａｒが化学式３ＡＹ～３ＢＮで表される構造の場合は、化学式１及び２におけるZ^1が硫黄原子であることが好ましい。化学式３Ｎにおけるｏは２～１０の整数を表す。

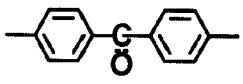
[0032] 化学式１及び２におけるＡｒは複数の基から構成されていてもよいが、好ましい組み合わせとしては、化学式３Ｅで表される構造と、化学式３Ｆ、３Ｇ、３Ｎ、３Ｏ、３Ｕ、３Ｙ、３ＡＸ、３ＡＹ、３ＡＹ～３ＢＮで表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造との組み合わせ、化学式３Ｆ、３Ｇ、３Ｎ、３Ｏ、３Ｕ、３Ｙで表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造と、３ＡＹ～３ＢＮで表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造との組み合わせ、化学式３ＡＯ、３ＡＩ、３ＡＮ、３ＡＱ、３Ｘで表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造と、及び、３ＡＹ～３ＢＮで表される構造から群より選ばれる１種以上の構造との組み合わせが好ましい。また、前記の好ましい構造、及び好ましい構造の組み合わせに、化学式３Ｉ、３Ｊ、３Ｋをさらに組み合わせることによってフラッディング抑制効果を、化学式３ＢＯで表される構造をさらに組み合わせることによって耐久性向上効果を、それぞれ得ることができる。

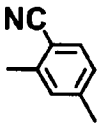
[0033] 化学式２におけるAr^1は、電子吸引性基を有する２価の芳香族基がこのましいである。電子吸引性基とは、例えばスルホン基、スルホニル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸アミド基、スルホン酸イミド基、カルボキシル基、カルボニル基、カルボン酸エステル基、シアノ基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基、ニトロ基などを挙げることができるが、これらに限定されず、公知の任意の電子吸引性基であればよい。

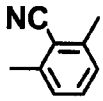
[0034] 化学式２におけるAr^1の構造の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

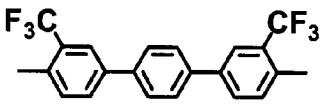
[0035] [化6]

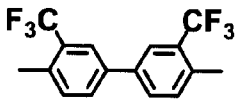

(化学式４Ａ)

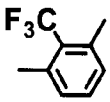

(化学式４Ｂ)

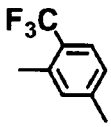

(化学式４Ｃ)

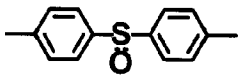

(化学式４Ｄ)

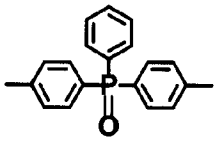

(化学式４Ｅ)

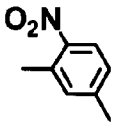

(化学式４Ｆ)

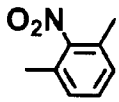

(化学式４Ｇ)

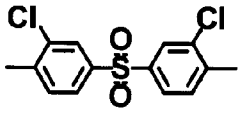

(化学式４Ｈ)

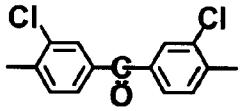

(化学式４Ｉ)

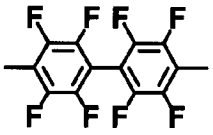

(化学式４Ｊ)

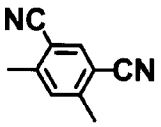

(化学式４Ｋ)

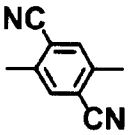

(化学式４Ｌ)


(化学式４Ｍ)


(化学式４Ｎ)


(化学式４Ｏ)


(化学式４Ｐ)


(化学式４Ｑ)

[0036] 化学式２におけるAr^1の好ましい構造は、化学式４Ａ～４Ｄで表される構造であり、中でも化学式４Ｃ及び４Ｄで表される構造がより好ましく、さらに化学式４Ｄで表される構造が好ましい。化学式４Ａの構造はポリマーの溶解性を高めることができ好ましい。化学式４Ｂの構造はポリマーの軟化温度を下げて電極との接合性を高めたり、光架橋性を付与したりするので好ましい。化学式４Ｃ又は４Ｄの構造はポリマーの膨潤を少なくできるので好まし

く、化学式４Ｄの構造がより好ましい。化学式２におけるＡｒ１は、複数の構造からなっていてもよく、複数の構造から構成される場合には、化学式４Ａ～４Ｄからなる群より選ばれる２種以上の構造や、化学式４Ａ～４Ｄからなる群より選ばれる１種以上の構造と化学式４Ｅ～４Ｑからなる群より選ばれる１種以上の構造の組み合わせが好ましい。

[0037] 本発明における高分子電解質を構成するポリマーは、例えば、電子吸引性基で活性化された芳香族ジハロゲン化合物や芳香族ジニトロ化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、ビスフェノール化合物、ビスチオフェノール化合物、アルキルジチオール化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物とを、塩基性化合物の存在下、加熱することによって、芳香族求核置換反応により重合することができる。

[0038] モノマー中の、反応性のハロゲン基又はニトロ基と、反応性のヒドロキシ基又はメルカプト基のモル比は任意のモル比にすることで、得られるポリマーの重合度を調整することができるが、好ましくは０．８～１．２であり、より好ましくは０．９～１．１であり、０．９５～１．０５であるとさらに好ましく、１であると最も高重合度のポリマーを得ることができる。

[0039] 電子吸引性基で活性化された芳香族ジハロゲン化合物のうち、イオン性基を有するものとしては、３，３’－ジスルホ－４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホ－４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホ－４，４’－ジクロロジフェニルケトン、３，３’－ジスルホ－４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、及びそれらのスルホン酸基が１価陽イオン種との塩になったもの等が挙げられる。１価陽イオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限されるわけではない。スルホン酸基が塩になっている化合物の例としては、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジクロロジフェニルケトン、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４

’－ジフルオロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジフルオロジフェニルケトン、３，３’－ジスルホン酸カリウム４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸カリウム４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸カリウム４，４’－ジクロロジフェニルケトン、３，３’－ジスルホン酸カリウム４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸カリウム４，４’－ジフルオロジフェニルケトンなどを挙げることができ、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、３，３’－ジスルホン酸ナトリウム－４，４’－ジフルオロジフェニルスルホンが好ましい。

[0040] イオン性基を含有しない、活性化芳香族ジハロゲン化合物としては、２，６－ジクロロベンゾニトリル、２，４－ジクロロベンゾニトリル、２，６－ジフルオロベンゾニトリル、２，４－ジフルオロベンゾニトリル、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４’－ジフルオロベンゾフェノン、４，４’－ジクロロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジクロロビフェニル、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）－ｐ－ターフェニル、等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。中でも好ましいのは、２，６－ジクロロベンゾニトリル、２，４－ジクロロベンゾニトリル、２，６－ジフルオロベンゾニトリル、２，４－ジフルオロベンゾニトリルであり、２，６－ジクロロベンゾニトリル、２，６－ジフルオロベンゾニトリルがさらに好ましい。

[0041] ビスフェノール化合物又はビスチオフェノール化合物の例としては、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、４，４’－ビフェノール、４，４’－ジメルカプトビフェニル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン

、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシー３，５－ジメチルフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシー３，５－ジメチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシー２，５－ジメチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、４－ヘキシルレゾルシノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、４，４’－チオジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、１，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）アダマンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）アダマンタン、４，４’－チオビスベンゼンチオール、１，３－ベンゼンジチオール、１，４－ベンゼンジチオール、１０－（２，５－ジヒドロキシフェニル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－フォスファフェナントレンー１０－オキサイド、４，４’－ビフェノール、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、１，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）アダマンタン、４，４’－チオジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、４，４’－チオビスベンゼンチオール、４－エチルレゾルシノール、４－ヘキシルレゾルシノール、２－ヘキシルハイドロキノン、２－オクチルハイドロキノン、２－オクダデシルハイドロキノン、２－ターシャリーブチルハイドロキノン、２，５－ジターシャリーブチルハイドロキノン、２，５－ジターシャリーアミルハイドロキノン、２，２’－ジヘキシルー４，４’－ジヒドロキシビフェニル、１－オクチルー２，６－ジヒドロキシナフタレン、２－ヘキシルー１，５－ジヒドロキシナフタレン、などが挙げられるがこれらに限定されることなく、上記の電子吸引性基で活性化された芳香族ジハロゲン化合物や芳香族ジニトロ化合物と反応し得る化合物であれば用いることができる。

[0042] アルキルジチオール化合物の例としては、１，２－エタンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ジヒドロキシー１，４－ブタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，７－ヘプタンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，９－ノナンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，１１－ウンデカンジチオール、１，１２－ドデカンジチオール、１，１３－トリデカンジチオール、１，１４－テトラデカンジチオール、１，１５－ペンタデカンジチオール、１，１６－ヘキサデカンジチオール、１，１７－ヘプタデカンジチオール、１，１８－オクタデカンジチオール、１，１９－ノナデカンジチオール、１，２０－イコサンジチオール、３，６－ジオキサー１，８－オクタンジチオール、３，７－ジチアー１，９－ノナンジチオール、３－チアー１，５－ペンタンジチオール、２，３－ジヒドロキシー１，４－ブタンジチオール、１，４－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２－ビス（メルカプトメチル）ベンゼンなどが挙げられるがこれらに限定されることなく、上記の電子吸引性基で活性化された芳香族ジハロゲン化合物や芳香族ジニトロ化合物と反応し得る化合物であれば用いることができる。

[0043] 重合は、０～３５０℃の温度範囲で行うことができるが、５０～２５０℃の温度であることが好ましい。０℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、３５０℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、Ｎ－メチルー２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも２種以上の混合物として使用されても良い。

[0044] また、上記重合反応において、塩基性化合物を用いずに、ビスフェノール

化合物、ビスチオフェノール化合物、及びアルキルジチオール化合物を、フェニルイソシアネートなどのイソシアネート化合物と反応させてカルバモイル化したものと、活性化ジハロゲン芳香族化合物やジニトロ芳香族化合物とを直接反応させることもできる。

[0045] 塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられるが、芳香族ジオール類や芳香族ジメルカプト化合物を活性なフェノキシド構造にしうるものであれば、これらに限定されず使用することができる。塩基性化合物は、ビスフェノール化合物、ビスチオフェノール化合物、及びアルキルジチオール化合物の、水酸基及びメルカプチト基に対して、アルカリ金属として１００モル%以上の量を用いると良好に重合することができ、好ましくは、ビスフェノール化合物、ビスチオフェノール化合物、及びアルキルジチオール化合物の、水酸基及びメルカプチト基に対して、アルカリ金属として１０５～１２５モル%の範囲である。塩基性化合物の量が多くなりすぎると、分解などの副反応の原因となるので好ましくない。

[0046] 芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として５～５０重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。５重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、５０重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。また副生する塩類を濾過によって取り除いてポリマー溶液を得ることもできる

。

[0047] 本発明の固体高分子電解質は、化学式１及び化学式２で表されるうちのいずれか構造が連続したブロック構造や、化学式１で表される構造が連続したブロックと化学式２で表される構造が連続したブロック構造とが結合した形態であってもよいが、そうしたブロック構造の形成方法は特に限定されない。例えば、化学式１で表されるセグメントを有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーと、化学式２で表されるセグメントを有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーとを組み合わせて反応させることにより製造し得る。

[0048] 例えば、ａ．両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有するポリマーとを塩基の作用下に芳香族求核置換反応で縮合させる方法、ｂ．両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有するポリマーと両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有する別のポリマーとを塩基の作用下に芳香族求核置換反応で縮合させる方法、ｃ
．両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にヒドロキシ基を有する別のポリマーとを４，４’－ジフルオロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、４
，４’－ジフルオロジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いて結合させる方法、ｄ．両末端にハロゲノ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有する別のポリマーとを４
、４’－ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールＡ、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、４、４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いるか、脱ハロゲン縮合反応により結合させる方法などが例示される。また、上記反応と同様の素反応が起こりうる反応性基を有するポリマーおよびモノマーを重合反応させる方法も用いることが出来る。

[0049] また、本発明の複合高分子電解質膜に用いる芳香族炭化水素系高分子電解質は、後で述べる方法により測定した対数粘度が０．１ｄＬ／ｇ以上であることが好ましい。対数粘度が０．１ｄＬ／ｇよりも小さいと、高分子電解質膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。対数粘度は、０．３ｄＬ／ｇ以上であることがさらに好ましい。一方、対数粘度が５ｄＬ／ｇを超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にＮ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

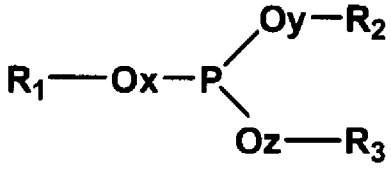
[0050] 本発明における複合高分子電解質膜は任意の厚みにすることができるが、５μｍ以下だと所定の特性を満たすことが困難になるので５μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。また、３００μｍ以上になると製造が困難になるため、３００μｍ以下であることが好ましい。

[0051] 本発明における複合高分子電解質膜組成物は、その他のポリマーを含んでいてもよい。そのようなポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン６、ナイロン６，６、ナイロン６，１０、ナイロン１２などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾー

ル、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリジンなどの塩基性ポリマーとの樹脂組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせといえる、これらの塩基性ポリマー中に、さらにスルホン酸基を導入しておくと、組成物の加工性がより好ましいものとなる。本発明の高分子電解質膜には、プロトン伝導性ポリマーが全体の５０質量%以上１００質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは７０質量%以上１００質量%未満である。５０重量%未満の場合には、高分子電解質膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の高分子電解質膜は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいても良い。

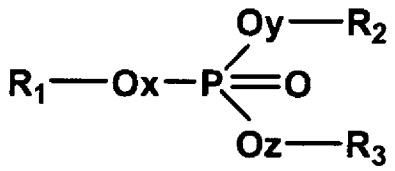
[0052] 本発明において、含燐高分子化合物とは、燐を含む官能基が含まれている高分子化合物をいい、主鎖もしくは側鎖中に燐を含む官能基を有する高分子化合物が該当する。また、燐を含む官能基には、３価の燐を含む官能基と、５価の燐を含む官能基とがあるが、本発明でいう「燐を含む官能基」には、３価及び５価の官能基の双方が含まれる。これらの燐を含む官能基は、次の化７の式（３価の燐を含む官能基）、及び化８の式（５価の燐を含む官能基）に示すような一般式で表すことができる。

[0053] [化7]



[0054]

[化8]



[0055] なお、化７の式及び化８の式において、ｘ、ｙ、及びｚは、０又は１の値をとる。また、化７の式及び化８の式において、R_1は、一般式ＣｍＨｎで表される直鎖、環状、もしくは分岐構造のある炭化水素化合物を表し、又はＲ２及びＲ３はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子もしくは水素原子または１価の有機基である。さらに、化７の式及び化８の式において、ｙ又はｚが１の場合には、R_2又はR_3は、金属原子でもよい。

[0056] 燐を含む官能基の具体例としては、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスファイト基、リン酸、リン酸エステル等が挙げられる。中でも、ホスホン酸基は、安価であり、炭化水素部を有する高分子化合物に対し高い耐酸化性を付与することができるので、燐を含む官能基として特に好適である。

[0057] また、含燐高分子化合物の具体例としては、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルホスホン酸を含む共重合体、あるいはホスホン酸基等を導入したポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ（トリフルオロスチレン）樹脂、架橋型（トリフルオロスチレン）樹脂、ポリ（２、３－ジフェニル－１、４－フェニレンオキシド）樹脂、ポリ（アリルエーテルケトン）樹脂、ポリ（アリレンエーテルスルホン）樹脂、ポリ（フェニルキノサンリン）樹脂、ポリ（ベンジルシラン）樹脂、ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレンーグラフトーポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレンーグラフトーテトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。

[0058] 芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物との混合方法は、特に

限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。例えば、溶液によるドープ又はブレンドでもよい。また、芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物の双方が熱溶融するものである場合には、熱溶融によるブレンドでもよい。

[0059] また、芳香族炭化水素系高分子電解質と、含燐高分子化合物とを均一に混合することにより、固体高分子電解質全体に含燐高分子化合物を均一に分散させた構造としてもよい。あるいは、芳香族炭化水素系高分子電解質のみで固体高分子電解質の主要部を構成し、耐酸化性が要求される部分のみを芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物との混合物で構成してもよい。

[0060] 例えば、固体高分子電解質膜を過酸化物溶液に浸漬した状態で加熱する場合のように、膜中でラジカルがランダムに生成するような環境では、芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物とを均一に混合し、含燐高分子化合物を固体高分子電解質膜中に均一に分散させた構造が有効である。

[0061] 一方、水電解用あるいは燃料電池用の電解質膜のように膜表面の触媒層で過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こす環境では、含燐高分子化合物が膜中に均一に分散している必要はない。この場合には、芳香族炭化水素系高分子電解質に対して含燐高分子化合物をドープすることにより、酸化劣化反応の最も激しい膜の表面部分のみを芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物の混合物とすればよい。

[0062] あるいは、芳香族炭化水素系高分子電解質と含燐高分子化合物の混合物からなる膜状成形物を、芳香族炭化水素系高分子電解質のみからなる電解質と電極の間に挿入する方法も、電解質膜の性能維持のために有効と考えられる。

[0063] また、芳香族炭化水素系高分子電解質に導入する電解質基の種類及び量、あるいは、含燐高分子化合物と、芳香族炭化水素系高分子電解質との混合比率は、導電率、耐酸化性等、固体高分子電解質に要求される特性に応じて調

整すればよい。

[0064] すなわち、含燐高分子化合物の導入量が多くなるほど、耐酸化性は向上する。しかし、燐を含む官能基は弱酸性基であるために、導入量が増大するに伴い、材料全体の導電率が低下する。従って、耐酸化性のみを問題とし、高い導電率が要求されないような用途に用いられる場合には、芳香族炭化水素系高分子電解質に対する、含燐高分子化合物の混合比率を増大させればよい。

[0065] 一方、燃料電池や水電解のように、高い耐酸化性に加え、高い導電率特性が要求される場合には、含燐高分子化合物と、スルホン酸基等の強酸基を導入した芳香族炭化水素系高分子電解質とを所定の比率で混合すればよい。また、食塩電解のように、塩素や高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する高い耐性が要求されると同時に、イオンの逆拡散を防ぐ必要がある場合には、含燐高分子化合物と、スルホン酸基及びカルボン酸基を導入した芳香族炭化水素系高分子電解質とを所定の比率で混合すればよい。

[0066] 但し、燐を含む高分子化合物の導入量が高分子電解質組成物の０．０５質量部未満になると、耐酸化性向上効果が十分ではなくなる。従って、燐を含む高分子化合物の導入量は、全電解質基の０．０５質量部以上とする必要がある。特に、燃料電池、水電解、食塩電解等、過酷な条件下で使用される固体高分子電解質の場合には、燐を含む官能基は０．３質量部以上が好適である。また含燐高分子化合物の導入量が高分子電解質組成物の１０質量部を超えるとプロトン伝導性等の電解質高分子の物性が低下する恐れがある。従って、含燐高分子化合物の導入量は全電解質の１０質量部以下とする必要がある。

[0067] 本発明においては、高分子電解質膜組成物が金属元素を１０～５０００ｐｐｍ含有することを特徴とするが、好ましい金属元素としては、Ｐ－ＯＨ構造もしくはＰ－ＯＨ構造とＳ－ＯＨ構造と相互作用して含燐高分子化合物を非水溶性あるいは難溶性にするものが望ましく、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類元素等が挙げられる。特にＭｇ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｓｒ

、Ｚｒ、Ｂａ、Ｃｅが好ましい。

[0068] 本発明における複合高分子電解質膜組成物は上述した金属元素のいずれか１つのみを含むものであっても良く、あるいは、２種以上の金属元素を含むものであっても良い。

[0069] 金属元素の量は、電解質組成物に対し１０ｐｐｍ以上含有させないと、含燐高分子化合物の溶出抑制効果が十分でなく、５０００ｐｐｍを超えるとプロトン伝導性が低下するなど燃料電池膜の電解質としての特性が低下するため好ましくない。好ましい含有量は５０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ未満であり、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以上１０００ｐｐｍ未満である。

[0070] 金属元素を添加した効果として、先に言及しているように含燐高分子化合物の水への溶出を抑制することが上げられるが、上記の量の金属元素を含有させることにより、含燐高分子化合物の水への溶出は、８０℃で４８時間浸漬した場合でも１０質量%以下である。

[0071] 金属元素の混合方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。例えば、固体高分子電解質膜若しくはその前駆体、触媒層、若しくは拡散層、又は、その表面に触媒層が形成された固体高分子電解質膜若しくはその前駆体、拡散層、若しくはポリエチレンテレフタレート等の基材を、金属元素を含む水溶性の塩若しくは有機金属錯体を含む第１溶液、又は含燐高分子化合物を含む第２溶液のいずれか一方に接触させ、次いで、他方に接触させる方法である。あるいは、芳香族炭化水素系固体高分子電解質と含燐高分子化合物の混合物の電解質膜若しくはその前駆体、触媒層、若しくは拡散層、又は、その表面に触媒層が形成された含燐高分子化合物の混合物の電解質膜若しくはその前駆体、拡散層、若しくはポリエチレンテレフタレート等の基材を、金属元素を含む水溶性の塩若しくは有機金属錯体を含む溶液に接触させる方法である。また含燐高分子化合物あるいはその溶液と金属元素を含む水溶性の塩若しくは有機金属錯体あるいはその溶液を混合して含燐高分子と金属の複合物を作成した後、芳香族炭化水素系高分子電解質と混合する方法でもよい。

[0072] 高分子電解質膜のスルホン酸基が陽イオン種と塩を形成している状態で含燐高分子化合物あるいは金属元素をドープ、混合しても良く、酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換した状態で含燐高分子化合物あるいは金属元素をドープ、混合しても良い。

[0073] 金属元素を含む塩は、水溶性であれば良く、その種類は、特に限定されるものではない。水溶性の塩としては、具体的には、希土類元素等の金属元素の酢酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、硫酸鉛、塩化物等が好適な一例として挙げられる。

[0074] また、有機金属錯体は、常温において液体であるか、あるいは、適当な溶媒に可溶なものであればよい。有機金属錯体としては、具体的には、希土類元素等の金属元素のｔｅｒｔ
－ブトキサイド（（ＣＨ３）３ＣＯ－）、エチルヘキサノネート、オクタンジオネート、イソプロポキサイド（（ＣＨ３）２ＣＨＯ－）等が好適な一例として挙げられる。

[0075] また、含燐高分子化合物あるいは金属元素をドープ、混合した後、過剰な含燐高分子化合物あるいは金属元素を除くために、任意の段階でイオン交換水による洗浄を行ってもよい。この時、必要に応じて熱をかけてもよい。

[0076] なお、いずれの方法による場合でも、過剰の含燐高分子化合物あるいは金属元素の残留、溶出等が問題とならない時には、イオン交換水による洗浄を省略しても良い。また、金属元素を含む水溶性の塩若しくは有機金属錯体の溶液は、そのまま用いても良いが、水溶性の塩又は有機金属錯体を安定化させるために、必要に応じてクエン酸（$C_6H_8O_7$）等の錯化剤を加えても良い。

[0077] 本発明の高分子電解質膜を製造するための溶液組成物に用いることのできる溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホンアミド、Ｎ－モルフォリンオキサイドなどの非プロトン性有機極性溶媒や、メタノール、エタノールなどの

アルコール系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒などの極性溶媒、及びこれらの有機溶媒の混合物、並びに水との混合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0078] 溶液組成物における高分子電解質の濃度は０．１～５０重量%の範囲が好ましく、５～５０重量%の範囲にあることがより好ましく、１０～４０重量%の範囲がさらに好ましい。

[0079] 本発明の高分子電解質膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液組成物からのキャストであり、キャストした溶液組成物から上記のように溶媒を除去して高分子電解質膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥によることが高分子電解質膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下できるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液組成物の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液組成物の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液組成物の厚みは特に制限されないが、１０～２０００μｍであることが好ましい。より好ましくは５０～１５００μｍである。溶液組成物の厚みが１０μｍよりも薄いと高分子電解質膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、２０００μｍよりも厚いと不均一な膜ができやすくなる傾向にある。溶液組成物のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にしたりして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液組成物は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液組成物を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。加工において、加熱を伴う場合、プロトン伝導性ポリマー中のスルホン酸基がカチオンと塩を形成していると、安定性が向上するため好ましい。ただし、高分子電解質膜として使用するためには、

適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことが効果的である。

[0080] 本発明の膜／電極接合体は、本発明の複合高分子電解質膜を電極触媒層と接合することによって得ることができる。

電極は、電極材料と、その表面に形成された触媒を含む層（電極触媒層）とからなり、電極材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスなど、導電性の多孔質材料を用いることができるが、それらに限定されるものではない。カーボンペーパーやカーボンクロスなど、導電性の多孔質材料は、撥水処理、親水処理などの表面処理がされたものを用いることもできる。触媒には、公知の材料を用いることができる。例えば、白金、白金とルテニウムなどの合金などを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

触媒は公知の任意の形態で用いることができ、例えば触媒微粒子を坦持させたカーボン粒子を用いることができるが、それらに限定されるものではない。

触媒や触媒を坦持した粒子を含む電極触媒層には、接着剤を用いることができ、接着剤としては、プロトン伝導性を有する樹脂を用いることができる。

[0081] この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布し複合高分子電解質膜と電極とを接着する方法、複合高分子電解質膜と、予め電極に触媒を含むペーストを塗布して作製しておいた電極触媒層とを加熱加圧する方法、別のシートに作製した触媒層を複合高分子電解質膜に転写した後、電極を取り付ける方法、複合高分子電解質膜の表面に触媒及び導電性粒子などを含む分散液を、スプレー、印刷などでコートしてから電極を接合する方法等があるが、これらに限定されるものではない。接着剤としては、ナフィオン（商品名）溶液など公知のものを用いてもよいし、本発明における高分子電解質を構成するポリマー

と同種のポリマー組成物を主成分としたものを用いてもよいし、他の炭化水素系プロトン伝導性ポリマーを主成分とするものを用いてもよい。電極反応に必要な白金、白金ールテニウム合金などの触媒は、カーボンなどの導電性粒子に坦持させたものを、上記接着剤中に分散させておくことで、電極触媒層を得ることができる。

[0082] 本発明の燃料電池は、本発明の複合高分子電解質膜又は膜／電極接合体を用いて作製することができる。本発明の燃料電池は、例えば酸素極と、燃料極と、それぞれの極に挟まれて配置された高分子電解質膜と、酸素極側に設けられた酸化剤の流路と、燃料極側に設けられた燃料の流路を有するものである。このような一つの単位セルを導電性のセパレーターで連結することによって燃料電池スタックを得ることができる。

[0083] 本発明の複合高分子電解質膜は、固体高分子形燃料電池に適している。本発明の固体高分子電解質組成物は、含燐高分子化合物により耐酸化性に優れると共に、含燐高分子化合物の溶出を抑制することで長期の耐久性に優れる。本発明の複合高分子電解質膜は、燃料にメタノール、ジメチルエーテル、ギ酸などの液体を用いる燃料電池に用いることができるが、水素などの気体などを用いる燃料電池に特に好適に用いることができる。また、電解膜、分離膜など、高分子電解質膜としても公知の任意の用途に用いることができる。

実施例

[0084] 以下本発明を、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

[0085] ＜溶液粘度＞

ポリマー粉末を０．５ｇ／ｄＬの濃度でＮ－メチル－２－ピロリドン（略号：ＮＭＰ）に溶解し、３０℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度（ｌｎ［ｔａ／ｔｂ］）／ｃで評価した（ｔａは試料溶液の落下秒数、ｔｂは溶媒のみの落下秒数、ｃはポリマー濃度を表す）。

[0086] ＜プロトン伝導性＞

自作測定用プローブ（テフロン（登録商標）製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：０．２ｍｍ）を押しあて、８０℃９５％ＲＨの恒温・恒湿オーブン（株式会社ナガノ科学機械製作所、ＬＨ－２０－０１）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをＳＯＬＡＲＴＲＯＮ社１２５０ＦＲＥＱＵＥＮＣＹ　ＲＥＳＰＯＮＳＥ　ＡＮＡＬＹＳＥＲにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とＣ－Ｃプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率［Ｓ／ｃｍ］＝１／膜幅［ｃｍ］×膜厚［ｃｍ］×抵抗極間勾配［Ω／ｃｍ］

[0087] ＜発電評価＞

デュポン社製２０％ナフィオン（商品名）溶液に、市販の４０％Ｐｔ触媒担持カーボン（田中貴金属工業株式会社　燃料電池用触媒　ＴＥＣ１０Ｖ４０Ｅ）と、少量の超純水及びイソプロパノールを加えた後、均一になるまで撹拌し、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパーＴＧＰＨ－０６０に白金の付着量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように均一に塗布・乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作製した。上記の電極触媒層付きガス拡散層の間に、高分子電解質膜を、電極触媒層が膜に接するように挟み、ホットプレス法により１６０℃、１０ＭＰａにて３分間加圧、加熱することにより、膜－電極接合体とした。この接合体をＥｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ社製の評価用燃料電池セルＦＣ２５－０２ＳＰに組み込んでセル温度８０℃で、アノード及びカソードにそれぞれ７５℃で加湿した水素と空気を供給して発電特性を評価した。電流密度が０．５Ａ／ｃｍ^{2}における出力電圧を電力（Ｖ）とした。

[0088] ＜ＮＭＲ測定＞

ポリマー（スルホン酸基はＮａもしくはＫ塩）を溶媒に溶解し、ＶＡＲＩＡＮ社製ＵＮＩＴＹ－５００を用いて^{1}Ｈ－ＮＭＲは室温で、^{13}Ｃ－ＮＭＲは

７０℃でそれぞれ測定を行った。溶媒にはＮＭＰと重ジメチルスルホキシドの混合溶媒（８５／１５　ｖｏｌ．／ｖｏｌ．）を用いた。ブロックポリマーの親水性セグメント及び疎水性セグメントをそれぞれ構成する親水性オリゴマー及び疎水性オリゴマーは、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定し、末端基由来のピークと骨格部分のピークのそれぞれの積分比から、数平均分子量を求めた。また、ブロックポリマーについては、親水性セグメントと疎水性セグメントの組成比を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析した。

[0089]　＜膨潤性評価＞

２３℃５０％ＲＨの室内に１日放置しておいたプロトン交換膜を５０ｍｍ四方に切り出した後、８０℃の熱水に２４時間浸漬した。浸漬後、膜の寸法及び重量をすばやく測定した。膜は１２０℃で３時間乾燥させ、乾燥重量を測定した。以下の式に従って、吸水率及び面積膨潤率を算出した。膜の寸法は特定の頂点に結合した直交する２辺の長さを測定した。

吸水率（％）＝｛浸漬後の重量（ｇ）－乾燥重量（ｇ）｝÷乾燥重量（ｇ）×１００

面積膨潤率（％）＝｛浸漬後の辺の長さＡ（ｍｍ）×浸漬後の辺の長さＢ（ｍｍ）｝÷｛５０×５０｝×１００－１００

[0090]　＜燐の定量分析＞

プロトン交換膜を真空乾燥器（１１０℃）で８時間乾燥させた後、デシケーター中で室温まで放冷した。試料の一部を５０ｍｌ三角フラスコに秤量し、硫酸（９７％、精密分析用）３ｍｌ、硝酸（６０％、精密分析用）３．５ｍｌ、過塩素酸（６０％、精密分析用）０．５ｍｌを加えて、ホットプレート上で除々に昇温し、酸分解した。最終的には、硫酸白煙が確認されるまで加熱を続け、硝酸、過塩素酸を除去した。アンモニア水を用いて中和処理を行い、モリブデン酸と分解液中のリン酸を反応させ、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生じるヘテロポリ青の８３０ｎｍにおける吸光度を測定して定量した。定量に際しては、別途、リン標準溶液を用いて求めた検量線を用いて行った。

[0091] ＜ジルコニウム、カルシウムの定量分析＞

プロトン交換膜を真空乾燥器(１１０℃)で８時間乾燥させた後、デシケーター中で室温まで放冷した。試料の一部を白金るつぼに秤量し、ホットプレート上で加熱、炭化し、炭化後に電気炉(５５０℃)で一晩加熱し、灰化した。灰化残渣に塩酸(６Ｍ)５ｍｌおよびフッ化水素酸(５０%)数滴を添加し、ホットプレート上で加熱処理(１００℃)を行った。酸が揮発した後、塩酸(１．２Ｍ)２０ｍｌを添加し、一晩静置し、無機物を完全に溶解させた。溶解液中のジルコニウム量、カルシウム量については、ＩＣＰ発光分析装置を用いて検量線法により求めた。

[0092] ＜セリウムの定量分析＞

試料を真空乾燥器(１１０℃)で８時間乾燥させた後、デシケーター中で室温まで放冷した。試料の一部を密閉系酸分解用のテフロン（登録商標）製容器に秤量し、硝酸(６０%、精密分析用)４ｍｌを加えて、マイクロ波分解装置内で加熱酸分解を行った。完全分解後を確認した後、精製水を用いて３０ｍｌに希釈定容したものを測定液とした。測定液中のセリウム量については、ＩＣＰ発光分析装置を用いて検量線法により求めた。

[0093] ＜含燐化合物の溶出試験＞

プロトン交換膜を重量で５００倍以上の過剰量の水に浸漬し、８０℃のオーブンで４８時間加熱した。試料を取り出し、風乾させた後、燐の定量分析を行った。含燐化合物の溶出量は以下の式より求めた。

溶出量（%）=（溶出試験前の燐の量－溶出試験後の燐の量）／溶出試験前の燐の量×１００

[0094] ＜フェントン試験＞

硫酸第一鉄（７水和物）０．１４９ｇを１Ｌの水に溶解し、３０ｐｐｍのＦｅ水溶液を調整した。３０ｐｐｍのＦｅ水溶液５０ｍｌに３０% 過酸化水素水５０ ｇ を加え、さらに水を加えてよく攪拌し全量を５００ｍｌとしてフェントン試薬を調整した。予め１００℃で１時間乾燥した後で重量を測定しておいたプロトン交換膜５２ｍｇを、試薬瓶に入れたフェントン試薬２９

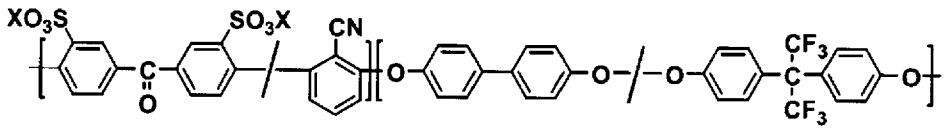
ｍｌに浸漬し、６０℃
で３時間または４時間処理し、膜を取り出して水洗し、１００℃ で１ 時間乾燥した後重量を測定した。膜が形状をとどめていない場合は、残渣をガラスフィルターで濾過し、１００℃で１時間乾燥した後重量を測定した。処理前の重量に対する処理後の重量の残存%を求めた。

[0095] ＜過酸化水素分解試験＞
予め１００ ℃で１時間乾燥した後で重量を測定しておいたプロトン交換膜５２ｍ ｇ を、試薬瓶に入れた１０%過酸化水素水２９ｍｌに浸漬し、８０℃ で３時間または４時間処理し、膜を取り出して水洗し、１００℃で１時間乾燥した後重量を測定した。

[0096] 高分子電解質の合成に関して以下に示す。

[0097] ＜製造例１：高分子電解質（Ｐ１）の合成＞
４，４’－ジクロロベンゾフェノン－３，３－ジスルホン酸ナトリウム８６．９０ｇ（１９０．９ｍｍｏｌ）、２，６－ジクロロベンゾニトリル（略号：ＤＣＢＮ）４１．９１ｇ（２４２．９ｍｍｏｌ）、４，４’－ビフェノール（略号：ＢＰ）６５．１４ｇ（３５３．６ｍｍｏｌ）、２，２－ビス(４－ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン（略号：６Ｆ－ＢｉｓＡ）２６．８１ｇ（８０．２ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム６５．９５ｇ（４７７．２ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ５００ｍｌ、トルエン１００ｍｌを、窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた１０００ｍｌ枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を１４０℃で行なった後、トルエンをすべて留去した。その後、２００℃に昇温し、５時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後、３０００ｍｌの純水に注ぎオリゴマーを固化させ、さらに純水で５回洗浄して、ＮＭＰ及び無機塩を除去した。濾別した後、１２０℃で１６時間減圧乾燥してランダム共重合体の高分子電解質（Ｐ１）を得た。以下、概高分子電解質を（Ｐ１）と略記する。Ｐ１の化学構造を以下に示す。Ｐ１の対数粘度は、１．２ｄＬ／ｇだった。

[0098] [化9]

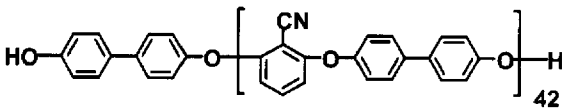


[上記式中XはＮａイオン又はＫイオンを表す。]

[0099] ＜製造例２：疎水性オリゴマーの合成＞

２，６－ジクロロベンゾニトリル（略号：ＤＣＢＮ）３０．００ｇ（１７３．９ｍｍｏｌ）、４，４’－ビフェノール（略号：ＢＰ）３２．８７ｇ（１７６．４ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム２９．２５ｇ（２１１．７ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ４４０ｍｌを窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた１０００ｍｌ枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。２００℃に昇温し、４時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、３０００ｍｌの純水に注ぎオリゴマーを固化させ、さらに純水で３回洗浄して、ＮＭＰ及び無機塩を除去した。水洗したオリゴマーは、濾別した後、１２０℃で１６時間減圧乾燥して疎水性オリゴマーを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定による数平均分子量は１２１６９だった。化学構造を以下に示す。

[0100] [化10]

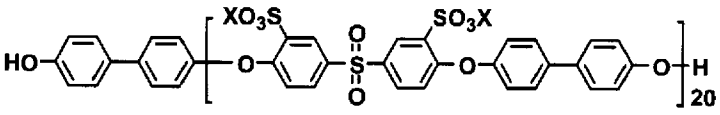


[0101] ＜製造例３：親水性オリゴマーの合成＞

４，４’－ジクロロジフェニルスルホン－３，３’－ジスルホン酸ソーダ（略号：Ｓ－ＤＣＤＰＳ）２５０．０ｇ（５０８．９ｍｍｏｌ）、ＢＰ９８．６３ｇ（５２９．７ｍｍｏｌ）、炭酸ナトリウム６６．２３ｇ（６２４．９ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ６５０ｍｌ、トルエン１５０ｍｌを、窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた２０００ｍｌ枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を１４０℃で行なった後、トルエンをすべて留去した

。その後、２００℃に昇温し、１６時間加熱した。続いて、ＮＭＰ５００ｍｌを投入し、攪拌しながら室温まで冷却した。得られた溶液を、２５Ｇ２ガラスフィルターで吸引濾過したところ、黄色の透明な溶液が得られた。得られた溶液を３Ｌのアセトンに滴下してオリゴマーを固化させた。オリゴマーはさらにアセトンで３回洗浄した後、濾別して減圧乾燥し親水性オリゴマーを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定による数平均分子量は１２４６０であった。親水性オリゴマーの化学構造を以下に示す。

[0102] [化11]



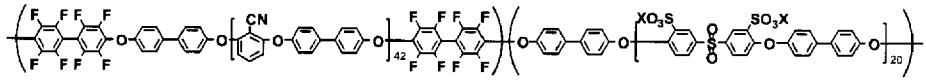
[上記式中ＸはＮａイオン又はＫイオンを表す。]

[0103] ＜製造例４：高分子電解質（Ｐ２）の合成＞

親水性オリゴマー　６．９５ｇ、疎水性オリゴマー　５．００ｇ、ＮＭＰ１１０ｍｌを、窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた２００ｍｌ枝付きフラスコに入れ、窒素気流下７０℃のオイルバス中で攪拌し溶解させた。その後、デカフルオロビフェニル(ＤＦＢ)０．２７ｇ、炭酸カリウム０．１２ｇを加え、１１０℃まで加熱し、１０時間反応させた。反応溶液の固形分濃度は１０重量%とした。その後、室温まで冷却し、１Ｌの純水中に滴下してポリマーを固化させた。純水で３回洗浄した後、純水に浸漬したまま８０℃で５時間処理した。さらに水を除去したポリマーを、１０００ｍｌのイソプロパノールと５００ｍｌの水との混合溶媒に室温で１６時間浸漬し、ポリマーを取り出し洗浄を行った。同じ操作をもう一度行った。その後、濾過でポリマーを濾別し、１２０℃で１２時間減圧乾燥して高分子電解質（Ｐ２）を得た。Ｐ２の対数粘度は、２．１ｄＬ／ｇだった。ＮＭＲから求めた親水性セグメントと疎水性セグメントの組成比は３２／６８だった。化学構造を以下に示す。

[0104]

[化12]

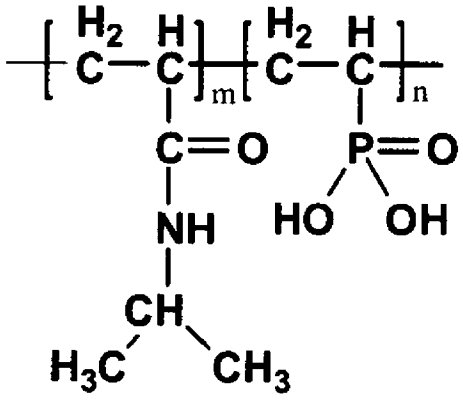


[上記式中XはＮａイオン又はＫイオンを表す。]

[0105] ビニルホスホン酸（ＶＰ）とＮ－イソプロピルアクリルアミド（ＮＩＰＡＡｍ）の共重合体の合成に関して以下に示す。

[0106] Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｏｌｙ．ｓｃｉ．，７０　１９４７（１９９８）の記載に準拠し、下記で表される単位構造を有するランダムポリマー（ＶＰ－Ｎ）を得た。燐量の分析より、このポリマーの燐量はポリマー１ｇあたり０．１１ｇだった。

[0107] [化13]



[0108] 実施例１

Ｐ１の１０％ＮＭＰ溶液２０ｇとポリビニルホスホン酸（略号：ＰＶＰＡ、アルドリッチ製）の５％ＮＭＰ／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液５００ｍｇを混合した。その後、アプリケーターを用いてガラス板上に４００μｍの厚みでキャストし、１００℃で２時間加熱して乾燥した。その後、ガラス板を室温付近まで放冷し、膜ごと水につけて膜を剥離した。剥離した膜を純水に浸漬した後、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$の０．０１５ｗｔ％水溶液に一晩浸漬した。その後、膜を純水に浸漬して洗浄し、１Ｎ硫酸に１時間浸漬して、スルホン酸基を酸型に変換し、純水で洗浄して遊離の硫酸を除き、

風乾してプロトン交換膜を得た。

[0109] 実施例２

Ｐ１の代わりにＰ２を用いた以外は、実施例１と同様にしてプロトン交換膜を得た。

[0110] 実施例３

ＰＶＰＡの５％ＮＭＰ／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液を８０ｍｇとし、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$水溶液の濃度を０．００５ｗｔ％とした以外は実施例２と同様にしてプロトン交換膜を作成した。

[0111] 実施例４ＰＶＰＡの５％ＮＭＰ／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液のかわりにＰＶＰＡの１０％ＮＭＰ／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液を１８００ｍｇとし、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$水溶液の濃度を０．１ｗｔ％とした以外は実施例２と同様にしてプロトン交換膜を作成した。

[0112] 実施例５

ＰＶＰＡのかわりに、ＶＰ－Ｎの１０％メタノール溶液５００ｍｇを用いた以外は実施例２と同様にしてプロトン交換膜を得た。

[0113] 実施例６

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$の０．０１５ｗｔ％水溶液のかわりに、$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$の０．０２ｗｔ％水溶液を用いた以外は実施例２と同様にしてプロトン交換膜を作成した。

[0114] 実施例７

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$の０．０１５ｗｔ％水溶液のかわりに、$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$の０．０１ｗｔ％水溶液を用いた以外は実施例２と同様にしてプロトン交換膜を作成した。

[0115] 実施例８

Ｐ１を１Ｎ硫酸に一晩浸漬して、スルホン酸基を酸型に変換し、純水で洗浄して遊離の硫酸を除き、１１０℃で８時間減圧乾燥した。得られた酸型のＰ１の１０％ＮＭＰ溶液２０ｇとＰＶＰＡの１０％ＮＭＰ／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液２５０ｍｇと$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$の０．０１５ｗｔ％水溶

液３５０ｍｇを混合した。その後、アプリケーターを用いてガラス板上に４００μｍの厚みでキャストし、１００℃で２時間加熱して乾燥した。その後、ガラス板を室温付近まで放冷し、膜ごと水につけて膜を剥離した。剥離した膜を純水で洗浄して残留ＮＭＰを除き、風乾してプロトン交換膜を得た。

[0116] 比較例１

Ｐ１の１０%ＮＭＰ溶液２０ｇをアプリケーターを用いてガラス板上に４００μｍの厚みでキャストし、１００℃で２時間加熱して乾燥した。その後、ガラス板を室温付近まで放冷し、膜ごと水につけて膜を剥離した。剥離した膜は純水に浸漬した後、１Ｎ硫酸に１時間浸漬して、スルホン酸基を酸型に変換し、純水で洗浄して遊離の硫酸を除き、風乾してプロトン交換膜を得た。

[0117] 比較例２

Ｐ１のかわりにＰ２を用いた以外は比較例１と同様にしてプロトン交換膜を作成した。

[0118] 比較例３

Ｐ２の１０%NMP溶液２０ｇとポリビニルホスホン酸（略号：ＰＶＰＡ、アルドリッチ製）の５%NMP／水＝１５／８５（ｗｔ／ｗｔ）溶液５００ｍｇを混合した。その後、アプリケーターを用いてガラス板上に４００μｍの厚みでキャストし、１００℃で２時間加熱して乾燥した。その後、ガラス板を室温付近まで放冷し、膜ごと水につけて膜を剥離した。剥離した膜は純水に浸漬した後、１Ｎ硫酸に１時間浸漬して、スルホン酸基を酸型に変換し、純水で洗浄して遊離の硫酸を除き、風乾してプロトン交換膜を得た。

[0119] 比較例４

比較例２で得られたプロトン交換膜０．４ｇを$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$の４ｗｔ%水溶液１００ｍｌに浸漬し、２時間加熱還流した。その後、膜を取り出して、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）（キレスト株式会社）の５０%水溶液に一晩浸漬した。膜を純水で洗浄して遊離の酸を除き、風乾してプロトン交換膜を得た。

[0120] 実施例及び比較例で得られたプロトン交換膜のプロトン伝導性を表１に示す。

[0121] [表1]

	高分子電解質		含燐化合物		金属元素		吸水率（%）	面積膨潤率（%）	プロトン伝導性(S/cm)
		質量部		質量部		ppm			
実施例１	Ｐ１	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	Ｚｒ	２２０	７３	３０	０．２０
実施例２	Ｐ２	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	Ｚｒ	１８０	５０	６	０．２１
実施例３	Ｐ２	９９．８	ＰＶＰＡ	０．２	Ｚｒ	５０	５５	５	０．２３
実施例４	Ｐ２	９１．７	ＰＶＰＡ	８．３	Ｚｒ	２２００	４６	４	０．１６
実施例５	Ｐ２	９７．６	ＶＰ－Ｎ	２．４	Ｚｒ	２１０	４９	５	０．２０
実施例６	Ｐ２	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	Ｃｅ	９９	５２	７	０．１９
実施例７	Ｐ２	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	Ｃａ	２５０	５４	５	０．１９
実施例８	Ｐ１	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	Ｚｒ	６２０	５３	６	０．１７
比較例１	Ｐ１	１００	－	－	－	－	７５	３２	０．２２
比較例２	Ｐ２	１００	－	－	－	－	５７	６	０．２３
比較例３	Ｐ２	９８．８	ＰＶＰＡ	１．２	－	－	５５	６	０．２４
比較例４	Ｐ２	９９．８	ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)	０．２	Ｚｒ	１１００	５２	５	０．２３

含燐化合物の添加によるプロトン伝導性の低下はほとんど見られなかった。金属元素の添加によりプロトン伝導性の低下が見られたが、実用上許容できる範囲であった。

[0122] 実施例及び比較例で得られたプロトン交換膜について、フェントン試験を行った。結果を表２に示す。

[0123]

[表2]

	フェントン試験時間	
	3時間	4時間
	残重量（%）	
実施例1	100	98
実施例2	100	100
実施例3	100	70
実施例4	100	100
実施例5	100	95
実施例6	100	99
実施例7	100	100
実施例8	100	97
比較例1	95	3
比較例2	76	56
比較例3	100	99
比較例4	100	82

比較例１のランダムポリマーのプロトン交換膜は３時間で膜がかなり脆い状態となり、４時間ではほとんど形状を留めていなかった。比較例２のブロック共重合体ポリマーのプロトン交換膜は４時間で親水性セグメントが完全に脱落し、疎水部のみが残留した状態であった。実施例１～８及び比較例３、４の含燐化合物を添加したプロトン交換膜は重量変化が小さく、含燐化合物の添加によりフェントン耐性が上がることを確認した。

[0124] 実施例及び比較例で得られたプロトン交換膜について、過酸化水素分解試験を行った。結果を表３に示す。

[0125] [表3]

	過酸化水素分解試験時間	
	３時間	４時間
	残重量（%）	
実施例２	１００	１００
実施例３	１００	１００
比較例２	６５	５６
比較例４	７０	６７

含燐化合物を添加していない比較例２のブロック共重合体ポリマーのプロトン交換膜は４時間で親水性セグメントが完全に脱落し、疎水部のみが残留した状態であった。低分子量の含燐化合物を添加した比較例４は、比較例２より過酸化水素耐性が上がったものの、その効果は不十分であった。ＰＶＰＡを添加した実施例２、３は高い過酸化水素耐性を示した。

[0126] 実施例及び比較例で得られたプロトン交換膜について、含燐化合物の溶出試験および溶出試験後の膜のフェントン試験を行った。結果を表４に示す。

[0127]

[表4]

	試験前		試験後	試験後	フェントン試験時間３時間の残重量（%）
	金属量（mg／kg）	P 量（mg／kg）	P 量（mg／kg）	ＰＶＰＡ溶出量（%）	
実施例１	２２０	２０００	１９６０	2	９６
実施例２	１８０	１９００	１８４０	3	９５
実施例３	５０	３５０	３４５	1	８８
実施例４	２２００	１４６００	１４１００	3	９９
実施例５	２１０	２４００	２３００	4	９３
実施例６	９９	１８８０	１８３０	3	９６
実施例７	２５０	２１００	２０００	5	９７
実施例８	６２０	２３００	２１９０	5	９６
比較例３	—	１９００	７６０	６０	７５
比較例４	１１００	７３０	６００	１８	７８

８０℃の水に４８時間浸漬することにより、含燐高分子化合物のみを添加した比較例３では燐の溶出が見られたが、含燐高分子化合物と金属元素を添加した実施例１～８では燐の溶出が抑制されていた。また低分子量の含燐化合物と金属元素を添加した比較例４では燐の溶出の抑制が不十分であった。溶出試験後の膜のフェントン試験を行ったところ、金属元素を添加した実施例１～８は金属元素を添加していない比較例３および溶出の抑制が不十分な比較例４より高いフェントン耐性を示し、金属元素の添加により含燐高分子化合物の溶出を抑制することで長期にわたる高い耐酸化性が得られると考えられる。

[0128] 実施例及び比較例で得られたプロトン交換膜について、発電試験を行った。結果を表５に示す。

[0129]

[表5]

	電力（V）
実施例２	０．７３
比較例２	０．７１

電力は、実施例２と比較例２で同等であり、含燐高分子化合物の添加による電池性能の低下は見られなかった。

[0130] 以上の結果より、高分子電解質に含燐高分子化合物を混合することにより耐酸化性が向上することが明らかになった。また含燐高分子化合物に加えて金属元素を添加することにより、含燐高分子化合物の溶出が抑制されることが明らかになった。以上のことから、高分子電解質のプロトン伝導性を損なわずに長期にわたる耐酸化性を向上させた固体高分子電解質組成物を得ることが出来る。

産業上の利用可能性

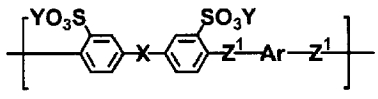
[0131] 本発明は、プロトン伝導性の低下や、添加成分の溶出などを起こすことなく、耐酸化性を向上することができる耐久性に優れた固体高分子電解質組成物と、該電解質組成物を用いたイオン交換膜、膜／電極接合体、燃料電池の提供するものであり、産業界に寄与することが大である。

請求の範囲

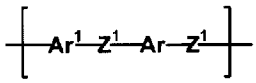
[請求項1] 芳香族炭化水素系高分子電解質９０～９９．９５質量部と含燐高分子化合物０．０５～１０質量部と金属元素１０～５０００ｐｐｍを含む固体高分子電解質組成物。

[請求項2] 前記芳香族炭化水素系高分子電解質が、下記化学式１で表される構造単位の少なくとも１種と、下記化学式２で表される構造単位の少なくとも１種とを有するポリマーからなる請求項１に記載の高分子電解質組成物。

[化1]



（化学式１）



（化学式２）

化学式１及び２において、Ｘは－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－基又は－Ｃ（＝Ｏ）－基を、ＹはＨ又は１価の陽イオンを、Ａｒ^{1}は電子吸引性基を有する１種以上の芳香族基を、Ｚ^{1}は酸素原子又は硫黄原子のいずれかを、Ａｒは二価の芳香族基又は二価の脂肪族基からなる群より選ばれる１種以上の基を、それぞれ表す。

[請求項3] 前記芳香族炭化水素系高分子電解質が親水性セグメントと疎水性セグメントを有するブロック共重合ポリマーであることを特徴とする請求項１又は２のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物。

[請求項4] 前記含燐高分子化合物がホスホン酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物。

[請求項5] 前記固体高分子電解質組成物を８０℃の水に４８時間浸漬したときの前記含燐高分子化合物の溶出量が前記含燐高分子化合物の含有量に対して１０質量%以下である請求項１～４のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物。

[請求項6] 前記含燐高分子化合物が、ポリビニルホスホン酸であることを特徴

とする請求項１～５のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物。

[請求項7] 前記金属元素がＭｇ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｃｅからなる群より選ばれる少なくとも１種以上の金属元素であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物からなるイオン交換膜。

[請求項9] 請求項８のイオン交換膜を用いた膜／電極接合体。

[請求項10] 請求項１～７のいずれかに記載の固体高分子電解質組成物を用いた電極触媒層を有する膜／ 電極接合体。

[請求項11] 請求項９又は１０に記載の膜／ 電極接合体を用いた燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B1/06(2006.01)i, *B01J39/12*(2006.01)i, *B01J39/20*(2006.01)i, *B01J47/12*(2006.01)i, *C08K3/08*(2006.01)i, *C08L101/02*(2006.01)i, *C08L101/12*(2006.01)i, *C25B13/08*(2006.01)i, *H01M4/86*(2006.01)i, *H01M8/02*(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B1/06, B01J39/12, B01J39/20, B01J47/12, C08K3/08, C08L101/02, C08L101/12, C25B13/08, H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-11756 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 14 January 2000 (14.01.2000), entire text (Family: none)	1-11
Y	JP 2007-188706 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), entire text (Family: none)	1-11
Y	JP 2008-123974 A (Toyobo Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), entire text (Family: none)	2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 01 October, 2010 (01.10.10)	Date of mailing of the international search report 19 October, 2010 (19.10.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-528212 A (VICTREX MANUFACTURING LTD.), 24 September 2003 (24.09.2003), entire text & US 7125935 B2 & EP 1275164 A & WO 01/71839 A2	1-11
A	JP 2001-223015 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 17 August 2001 (17.08.2001), entire text & US 2001/38937 A1 & EP 1110992 A1	1-11
A	JP 2002-343132 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 29 November 2002 (29.11.2002), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2007-194121 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text & WO 2007/83229 A2	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060505

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01M8/10(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６０５０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06(2006.01)i, B01J39/12(2006.01)i, B01J39/20(2006.01)i, B01J47/12(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L101/02(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i, C25B13/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06, B01J39/12, B01J39/20, B01J47/12, C08K3/08, C08L101/02, C08L101/12, C25B13/08, H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2000-11756 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2007-188706 A (旭硝子株式会社) 2007.07.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2008-123974 A (東洋紡績株式会社) 2008.05.29, 全文 (ファミリーなし)	2-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．１０．２０１０	国際調査報告の発送日 １９．１０．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９０６２ 原　賢一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-528212 A（ビクトレックス　マニュファクチャリング　リミテッド）2003.09.24, 全文&US 7125935 B2&EP 1275164 A &WO 01/71839 A2	1-11
A	JP 2001-223015 A（株式会社豊田中央研究所）2001.08.17, 全文 &US 2001/38937 A1&EP 1110992 A1	1-11
A	JP 2002-343132 A（株式会社豊田中央研究所）2002.11.29, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2007-194121 A（株式会社豊田中央研究所）2007.08.02, 全文 &WO 2007/83229 A2	1-11