

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290318

(P2005-290318A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

|                                      |                |             |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>           | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>C08G 73/06</b>                    | C08G 73/06     | 4F071       |
| <b>C08J 5/22</b>                     | C08J 5/22      | 4J043       |
| <b>C25B 13/08</b>                    | C25B 13/08 301 | 5G301       |
| <b>H01B 1/06</b>                     | H01B 1/06 A    | 5H026       |
| <b>H01M 8/02</b>                     | H01M 8/02 P    |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く |                |             |

|           |                              |            |                                |
|-----------|------------------------------|------------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-111047 (P2004-111047) | (71) 出願人   | 000003001                      |
| (22) 出願日  | 平成16年4月5日 (2004. 4. 5)       |            | 帝人株式会社                         |
|           |                              |            | 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号      |
|           |                              | (74) 代理人   | 100099678                      |
|           |                              |            | 弁理士 三原 秀子                      |
|           |                              | (72) 発明者   | 豊開 真之                          |
|           |                              |            | 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式        |
|           |                              |            | 会社岩国研究センター内                    |
|           |                              | (72) 発明者   | 桑原 広明                          |
|           |                              |            | 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式        |
|           |                              |            | 会社岩国研究センター内                    |
|           |                              | (72) 発明者   | 松村 俊一                          |
|           |                              |            | 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式        |
|           |                              |            | 会社岩国研究センター内                    |
|           |                              | F ターム (参考) | 4F071 AA58 AH15 FA03 FB07 FD02 |
|           |                              |            | 最終頁に続く                         |

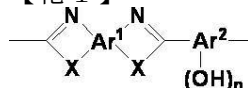
(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質

(57) 【要約】

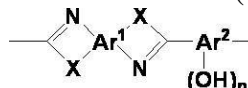
【課題】 イオン伝導性および耐酸化性に優れた剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質を提供する。

【解決手段】 下記式 (A) 及びまたは (B)

【化 1】



(A)



(B)

(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位、及び下記式 (C) 及びまたは (D)

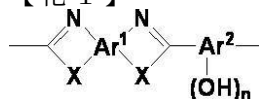
【化 2】

## 【特許請求の範囲】

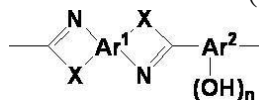
## 【請求項 1】

下記式 (A) 及びまたは (B)

## 【化 1】



(A)

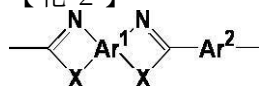


(B)

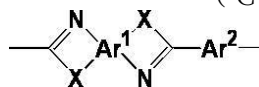
(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位、及び下記式 (C) 及びまたは (D)

## 【化 2】



(C)



(D)

(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位とからなり、下記式 (1)

$$0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 1 \quad (1)$$

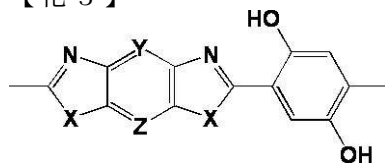
(aは上記式 (A) のモル数を表し、bは上記式 (B) のモル数を表し、cは上記式 (C) のモル数を表し、dは上記式 (D) のモル数を表す。)

を満たし、かつ0.5g/100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200dl/gである剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質。

## 【請求項 2】

上記式 (A) で表わされる繰り返し単位が下記式 (A-1)

## 【化 3】



(A-1)

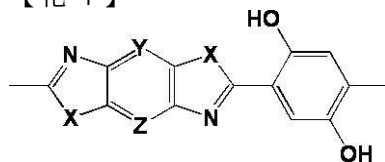
(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

である請求項 1 記載の剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質。

## 【請求項 3】

上記式 (B) で表わされる繰り返し単位が下記式 (B-1)

## 【化 4】



(B-1)

(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

である請求項1記載の剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の固体高分子電解質からなる燃料電池用固体高分子電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質、及び燃料電池用固体高分子電解質膜に関する。 10

【背景技術】

【0002】

固体高分子電解質は高分子鎖中に電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合して、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されている。

【0003】

燃料電池はプロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、水素ガスやメタノールなどを燃料として一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として他方の電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。 20

【0004】

ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）の商品名で知られる高いプロトン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸膜に代表されるふっ素系電解質膜は化学的安定性に優れていることから燃料電池や水電解等の固体高分子電解質膜として、広く使用されている。

【0005】

また、食塩電解は固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウム、塩素と水素を製造するものである。この場合、固体高分子電解質膜は塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液にさらされるので、これらに対する耐性の乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に、塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐性があり、さらに、発生するイオンの逆拡散を防ぐために表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。 30

【0006】

ところで、パーフルオロスルホン酸膜に代表されるふっ素系電解質は、C-F結合を有しているために化学的安定性が非常に大きく、上述した燃料電池用、水電解用、あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜の他、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられ、さらにはプロトン伝導性を利用して、湿度センサー、ガスセンサー、酸素濃縮器等にも広く応用されている。 40

【0007】

しかしながら、ふっ素系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、ふっ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、限られた用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用を困難なものとしていた。

【0008】

そこで、安価な固体高分子電解質膜として、エンジニアリングプラスチックに代表され 50

る芳香族炭化水素系高分子をスルホン酸化した電解質膜が提案された。(例えば、特許文献1、2、3、4、5参照)。これらエンジニアリングプラスチックをスルホン酸化した芳香族炭化水素系電解質膜をナフィオンに代表されるふっ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある。しかし、耐酸化性という面で非常に弱いという欠点も有している。

#### 【0009】

非特許文献1によると、例えばスルホン酸化ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホンではスルホン酸に隣接したエーテル部位から劣化すると報告している。このことから、スルホン酸の近傍に電子供与性基が存在すると、そこから酸化劣化が開始すると考えられる。そこで耐酸化性の向上を目的として、特許文献6に主鎖が電子吸引性基と芳香族環のみからなるスルホン酸化ポリフェニレンスルホンが、非特許文献2にスルホン基の隣接部位にスルホン酸を導入したスルホン酸化ポリスルホンが提案された。

10

#### 【0010】

だが、特許文献7によると、芳香族炭化水素系電解質膜の劣化は酸化劣化以外にも、芳香族環に直接結合しているプロトン伝導性置換基であるスルホン酸基が、強酸、高温下において脱離してイオン伝導率が低下することの一因として考えられ、特許文献6や非特許文献2にあるようなスルホン酸化ポリフェニレンスルホンやスルホン酸化ポリスルホンではスルホン酸の脱離による劣化が避けられない。従って、プロトン伝導性置換基がスルホン酸であることは望ましくなく、特許文献7ではスルホン酸の代わりにアルキルスルホン酸を用いることを提案している。こちらはスルホン酸の脱離によるイオン伝導率の低下の改善には有効だが、使用する芳香族高分子の主鎖に電子供与性基が含まれ、耐酸化性に劣っている。

20

#### 【0011】

一方、アゾール系ポリマーは耐熱性、耐薬品性に優れたポリマーとして燃料電池用固体電解質膜として期待される。

#### 【0012】

プロトン導電性を有するアゾール系ポリマーとして例えばスルホン化されたアゾール系ポリマーが報告されている(特許文献8)。しかしながら、上述のとおりポリマーを原料として芳香環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

30

#### 【0013】

水酸基を有するアゾール系ポリマー及びその製造方法としては例えば非特許文献3に報告されている。また水酸基を有するアゾールポリマーフィルム of イオンインプランテーション品の伝導度測定 of 報告例がある(非特許文献4)。

#### 【0014】

しかしながら、これらのいずれにおいても水酸基をイオン伝導させる官能基として着目しているものはなく、いずれも燃料電池と使用する条件において十分耐久性を例示するものではなかった。

#### 【0015】

【特許文献1】特開平6-93114号公報

40

【特許文献2】特開平9-245818号公報

【特許文献3】特開平11-116679号公報

【特許文献4】特表平11-510198号公報

【特許文献5】特表平11-515040号公報

【特許文献6】特開2000-80166号公報

【特許文献7】特開2002-110174号公報

【特許文献8】特開2002-146018号公報

【非特許文献1】高分子論文集 Vol. 59、No. 8、460~473頁

【非特許文献2】Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34、2421-2438 (1996)

50

)

【非特許文献 3】 Polymer, 35, (1994) 3091

【非特許文献 4】 Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 64, 171-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

特定の剛直系複素環高分子からなる、イオン伝導性および耐酸化性に優れた固体高分子電解質を提供する。

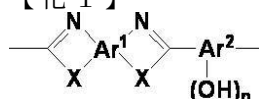
【課題を解決するための手段】

【0017】

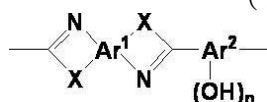
10

本発明は下記式 (A) 及びまたは (B)

【化 1】



(A)



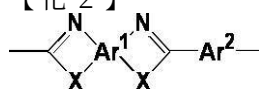
(B)

20

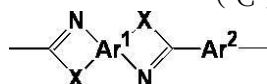
(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位、及び下記式 (C) 及びまたは (D)

【化 2】



(C)



(D)

30

(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位とからなり、下記式 (1)

$$0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 1 \quad (1)$$

(aは上記式 (A) のモル数を表し、bは上記式 (B) のモル数を表し、cは上記式 (C) のモル数を表し、dは上記式 (D) のモル数を表す。)

を満たし、かつ0.5 g / 100 ml の濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200 dl / gである剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質である。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明により燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサー、ガスセンサー等に用いられる電解質膜等に好適な耐酸化性等に優れた低コスト高耐久性固体高分子電解質を得ることができる。そして該固体高分子膜を用いた燃料電池用固体高分子電解質膜を得ることができる。

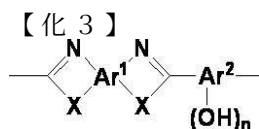
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

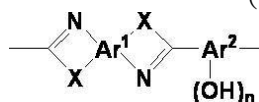
&lt;剛直系複素環高分子&gt;

本発明の固体高分子電解質を構成する剛直系複素環高分子は下記式 (A) 及びまたは (B)

50

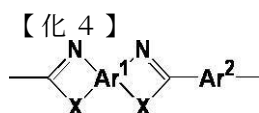


(A)

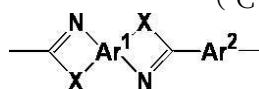


(B)

(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す) 10  
で表わされる繰り返し単位、及び下記式(C)及びまたは(D)



(C)



(D)

(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す) 20  
で表わされる繰り返し単位とからなり、下記式(1)

$$0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 1 \quad (1)$$

((a)は(A)のモル数を表し、(b)は(B)のモル数を表し、(c)は(C)のモル数を表し、(d)は(D)のモル数を表す。)

を満たし、かつ0.5g/100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200dl/gである剛直系複素環高分子である。

【0020】

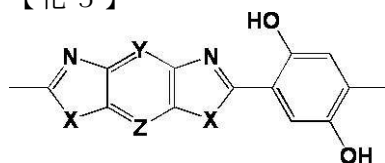
上記式(A)～(D)において、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基であり、1～2個の窒素原子を含んでも良い。 30

上記式(A)、(B)中、XはO、S、NHいずれかを表し、好ましくはSあるいはOのいずれかひとつから選ばれるものである。

【0021】

上記式(A)で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の(A-1)

【化 5】



(A-1)

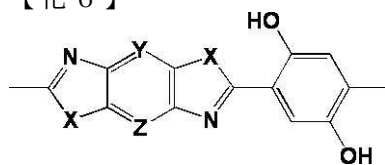
(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

【0022】

また上記式(B)で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の(B-1)

## 【化 6】



(B-1)

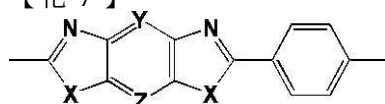
(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

## 【0023】

上記式(C)で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の(C-1)

## 【化 7】



(C-1)

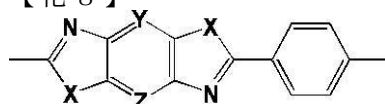
(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

## 【0024】

上記式(D)で表わされる繰り返し単位のなかで好ましいものとしては以下の(D-1)

## 【化 8】



(D-1)

(XはO、S、NHいずれかを表す。Y、Zはそれぞれ独立にNまたはCHいずれかを表す。)

で表わされる繰り返し単位が挙げられる。

## 【0025】

上記式(A-1)、(B-1)、(C-1)、および(D-1)中、XはO、S、NHいずれかを表し、好ましくはSあるいはOのいずれかひとつから選ばれるものである。

## 【0026】

本発明の剛直系複素環高分子の還元粘度は0.5 g / 100 mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した値が0.05 ~ 200 dl / gの範囲のものである。

本発明の剛直系複素環高分子の還元粘度の好ましい範囲は1.0以上100以下、さらに好ましくは10以上80以下である。

## 【0027】

上記(A)、(B)、(C)、および(D)の好ましい組成は下記式(1)

$$0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 1 \quad (1)$$

(上記式(1)において、(a)は(A)のモル数を表し、(b)は(B)のモル数を表し、(c)は(C)のモル数を表し、(d)は(D)のモル数を表す。)

を満たすものである。

## 【0028】

(c + d) / (a + b) が1より大きいと所定の効果を得る事が出来ない。また(c + d) / (a + b) が0のとき実質的に(A)及びまたは(B)からなる剛直系複素環高分子となる。

## 【0029】

10

20

30

40

50

すなわち本願発明は (A) 及び (B) のみからなる剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質をも含有する。

【0030】

(c + d) / (a + b) のさらに好ましい組成は  $0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 0.5$  であり、さらには  $0 \leq (c + d) / (a + b) \leq 0.3$  である。

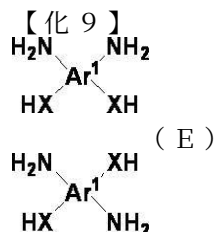
【0031】

(全芳香族縮合系高分子の製造方法について)

上記の如き全芳香族縮合系高分子 (A)、(B) は、Polymer, 35, (1994) 3091に報告されるような従来公知の技術によって良好な生産性で工業的に製造することができる。

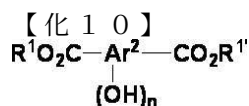
【0032】

すなわち下記式 (E)、(F)



(F)

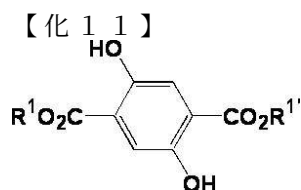
(XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup>は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わす。) で表わされる芳香族アミン誘導体およびその塩酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、下記式 (G)



(G)

(R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>は各々独立に水素あるいは炭素数6～20の芳香族基であり、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す。)

で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも1種、さらに好ましくは下記式 (G-1)



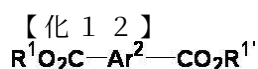
(G-1)

(R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>は各々独立に水素あるいは炭素数6～20の芳香族基を表す。)

で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも1種とを反応させる方法が挙げられる。

【0033】

及び下記式 (H)



(H)

(R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>は各々独立に水素あるいは炭素数6～20の芳香族基であり、Ar<sup>2</sup>は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す。)

で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも1種、さらに好ましくは下記式 (H-1)

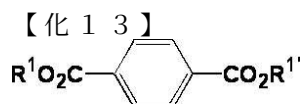
10

20

30

40





(H-1)

( $R^1$ ,  $R^1$ ' は各々独立に水素あるいは炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を表す。) で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 種とを反応させる方法が挙げられる。

## 【0034】

上記式 (E)、(F) における  $Ar^1$  は全芳香族アゾールの組成に関して説明した  $Ar^1$  と同じであり、また、一般式 (G)、(H) における  $R^1$ ,  $R^1$ ' は各々独立に、水素あるいは炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族基を表わし、芳香族基の具体例はフェニレン基、ナフタレン基、ビフェニレン基、イソプロピリデンジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基等である。これらの芳香族基の水素原子のうち 1 つまたは複数が各々独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等で置換されていてもよい。

## 【0035】

各モノマー（反応成分）のモル数が上記数式 (2)、(3)

$$0.8 \leq (e + f) / (g + h) \leq 1.2 \quad (2)$$

$$0 \leq h / g \leq 1 \quad (3)$$

(e は上記式 (E) で表される芳香族アミン誘導体、f は上記式 (F) で表される芳香族アミン誘導体、g は上記式 (G) で表される芳香族ジカルボン酸誘導体、h は上記式 (H) で表される芳香族ジカルボン酸誘導体の各仕込みモル数である。)

を同時に満たすことが好ましい。(e + f) / (g + h) が 0.8 より小さい場合や 1.2 より大きい場合には、重合度の十分なポリマーを得ることが困難である場合がある。(e + f) / (g + h) の下限としては、0.9 以上が適当であり、より好ましくは 0.93 以上、さらに好ましくは 0.95 以上である。また、(e + f) / (g + h) の上限としては、1.1 以下が適当であり、より好ましくは 1.07 以下、さらに好ましくは 1.05 以下である。従って、本発明における (e + f) / (g + h) の最適範囲は  $0.95 \leq (e + f) / (g + h) \leq 1.05$  といえることができる。

## 【0036】

(E)、(F) はそれぞれ単独で用いても、併用してもよく、(E) : (F) のモル比は 0 : 100 ~ 100 : 0 の任意の比率で適宜選択できる。

## 【0037】

反応は、溶媒中で行う反応、無溶媒の加熱溶融反応のいずれも採用できるが、例えば、後述する反応溶媒中で攪拌下に加熱反応させるのが好ましい。反応温度は、50℃から 500℃が好ましく、100℃から 350℃がさらに好ましい。50℃より温度が低いと反応が進まず、500℃より温度が高いとあるいは分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は 1 時間から数十時間である。反応は加圧下から減圧下で行うことができる。

## 【0038】

$h / g$  が 1 より大きいと所定の効果を得る事が出来ない。また  $h / g$  が 0 のとき実質的に (A) 及びまたは (B) からなる剛直系複素環高分子となる。

すなわち本願発明は (A) 及び (B) のみからなる剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質の製造方法をも含有する。

$h / g$  のさらに好ましい組成は  $0 \leq h / g \leq 0.5$  であり、さらには  $0 \leq h / g \leq 0.3$  である。

## 【0039】

反応は、通常、無触媒でも進行するが、必要に応じてエステル交換触媒を用いてもよい。本発明で用いるエステル交換触媒としては三酸化アンチモンといったアンチモン化合物、酢酸第一錫、塩化錫、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテートといった錫化合物、酢酸カルシウムのようなアルカリ土類金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属塩等、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸を例示することができる。

#### 【0040】

反応に際しては、必要に応じて溶媒を用いることが出来る。好ましい溶媒としては1-メチルー2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、りん酸、ポリりん酸等を挙げることが出来るがこれに限定されるものではない。

10

#### 【0041】

剛直系複素環高分子の分解及び着色を防ぐため、反応は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

#### 【0042】

このようにして製造される剛直系複素環高分子の還元粘度は、0.5 g / 100 ml の濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した値が0.05~200 dl / g の範囲のものである。剛直系複素環高分子の還元粘度の好ましい範囲は1.0以上100以下、さらに好ましくは10以上80以下である。

20

#### 【0043】

(成型方法について)

本発明で用いられる高分子電解質を燃料電池用として使用する際には、通常膜の状態で使用される。水酸基含有アゾールポリマーを膜へ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)が好ましく利用できる。具体的に溶液キャスト法については、例えばポリマー溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する。製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解し、その後除去し得るものであるならば特に制限はなく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、N-メチルー2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

30

#### 【0044】

これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1~30重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

#### 【0045】

また上記記載のポリマーは溶媒中でリオトロピック液晶を形成する事がありこの液晶性を示すポリマードープを成型に使用することも好ましく利用できる。

#### 【0046】

また、後酸化法に付いては、溶液キャスト法で製膜した水酸基含有アゾールポリマーを酸化剤を溶かした溶液に含浸することで酸化する。ここで用いられる酸化剤には特に制限はなく、オキソン(DuPont社製)、過酢酸、過酸化水素、次亜塩素酸塩、硫酸、塩素、塩化チオニル、二酸化窒素、三酸化クロム、過マンガン酸アルカリ、硝酸、有機酸化物などが使用される。

40

#### 【0047】

該高分子電解質膜の厚みは特に制限はないが10~200 μmが好ましい。特に30~100 μmが好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10 μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能向上のためには200 μmより薄い方が好ましい。溶液キャスト法の場合、膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態

50

より製膜する場合、膜厚は溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等で得た所定厚さのフィルムを所定の倍率に延伸することで膜厚を制御できる。

#### 【0048】

触媒電極層は、水酸基含有アゾールポリマーを電解質膜作成に使用した溶媒に溶解させ、これを用いて触媒電極同士を接合することで作成する。

#### 【0049】

ここでの触媒電極は、触媒金属の微粒子を導電材に担持することで作成できる。触媒電極に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。特に白金が多くの場合用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は10～300オングストロームである。これらの触媒はカーボン等の担体に付着させた方が触媒の使用量が少なくコスト的に有利である。触媒の担持量は電極が成形された状態で0.01～10mg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

10

#### 【0050】

導電材としては、電子伝導性物質であればいずれのものでも良く、例えば各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。

#### 【0051】

これら導電材に触媒金属を担持させる方法としては、触媒金属を還元法により導電材（主に炭素材料の場合に使用）の表面に析出させる方法や、溶剤に触媒金属を懸濁させ、これを導電材表面に塗布する方法などがある。

20

#### 【0052】

膜／電極接合体は、スぺーサー構造を挟んだスルホン酸もしくはスぺーサー構造を挟んだスルホンアミド化スルホン酸を導入したPPSO系高分子を電解質膜作成に使用した溶媒に溶解させた溶液を触媒電極層に塗布し、電解質膜と接合させることで作成する。

#### 【0053】

燃料電池は、以上のように形成された膜／電極接合体の外側にセパレータと呼ばれる燃料流路もしくは酸化剤流路を形成する溝付きの集電体を配したものを単セルとし、この様な単セルを複数個、冷却板等を介して積層することにより構成される。燃料電池は高い温度で作動させる方が電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少するため望ましいが、電解質膜は水分がないと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。燃料電池の作動温度の好ましい範囲は室温～100℃である。

30

#### 【実施例】

#### 【0054】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによっていささかも限定されるものではない。なお、以下の実施例における各測定値は次の方法により求めた値である。

#### 〔還元粘度〕

0.5g／100mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した値である。

40

#### 〔イオン伝導度測定〕

本発明の電解質膜を、電気化学インピーダンス測定装置（ソーラトロン製、SI1287）を用いて周波数0.1Hz～65kHzの領域で4端子インピーダンス測定をし、イオン伝導度を測定した。なお、上記測定で電解質膜は水蒸気雰囲気下、75℃にて保存された。

#### 〔耐酸化性試験〕

本発明の電解質膜を、30%過酸化水素水20mlに硫酸鉄7水和物1.9mgを加えることからなる60℃に加熱したフェントン試薬（鉄40ppmを含む）に浸漬させ、電解質膜がフェントン試薬に溶解するに至る時間を求めた。

50

## 【0055】

## ＜参考例1＞（モノマーの合成）

4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール二塩酸塩7重量部を、窒素で脱気した水33重量部に溶解した。2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸6. 180重量部を、1M水酸化ナトリウム水溶液64重量部に溶解し窒素で脱気した。4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール二塩酸塩水溶液を、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸二ナトリウム塩水溶液に10分間かけて滴下し、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール／2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸塩の白色沈殿を形成させた。この際、反応温度は90℃に維持した。得られた塩を、ろ過し、窒素で脱気した水3000重量部に分散混合し、再度ろ過を行った。この分散混合、ろ過操作を3回繰り返し行った。

10

## 【0056】

## ＜参考例2＞（モノマー合成2）

4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール二塩酸塩7重量部を、窒素で脱気した水33重量部に溶解した。テレフタル酸5. 3重量部を、1M水酸化ナトリウム水溶液64重量部に溶解し窒素で脱気した。4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール二塩酸塩水溶液を、テレフタル酸二ナトリウム塩水溶液に10分間かけて滴下し、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール／テレフタル酸塩の白色沈殿を形成させた。この際、反応温度は90℃に維持した。得られた塩を、ろ過し、窒素で脱気した水3000重量部に分散混合し、再度ろ過を行った。この分散混合、ろ過操作を3回繰り返し行った。

20

## 【0057】

## ＜参考例3＞（ポリマーの重合）

参考例1にて得られた4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオールの2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸塩13. 1重量部にポリりん酸43. 3重量部、5酸化りん15. 0重量部、塩化スズ0. 1重量部を加え80℃にて1時間攪拌混合した。その後2時間かけ150℃に昇温し150℃にて6時間攪拌を行った。その後1時間かけて200℃に昇温し200℃にて1時間反応を行い、ポリマードープを得た。偏光顕微鏡による測定の結果、このポリマードープは液晶性を示した。このドープを水にて再沈殿し洗浄する事によってポリマーを得た。得られたポリマーの還元粘度は15dl/gであった。

## 【0058】

## ＜参考例4＞（ポリマーの重合）

参考例1にて得られた4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオールの2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸塩10. 55重量部、参考例2にて得られた4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジオール／テレフタル酸塩2. 39重量部にポリりん酸43. 3重量部、5酸化りん15. 0重量部、塩化スズ0. 1重量部を加え80℃にて1時間攪拌混合した。その後2時間かけ150℃に昇温し150℃にて6時間攪拌を行った。その後1時間かけて200℃に昇温し200℃にて1時間反応を行い、ポリマードープを得た。偏光顕微鏡による測定の結果このポリマードープは液晶性を示した。このドープを水にて再沈殿し洗浄する事によってポリマーを得た。得られたポリマーの還元粘度は28dl/gであった。

30

## 【0059】

## 〔実施例1〕（キャストフィルムの作成）

参考例3のポリマーを0. 5g/dlの濃度でメタンスルホン酸に溶かしテフロン（登録商標）フィルム上に流延し水洗する事で膜厚12μmのキャストフィルムを得た。このフィルムのイオン伝導度測定、及び耐酸化性試験の結果を表1に示す。

40

## 【0060】

## 〔実施例2〕（ペレットの作成）

参考例3のポリマーをIR錠剤機にて500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を1分間印加してペレットに成型した。このペレットのイオン伝導度測定、及び耐酸化性試験の結果を表1に示す。

## 【0061】

50

〔実施例 3〕（ペレットの作成）

参考例 4 のポリマーを I R 錠剤機にて  $500\text{ kg f/cm}^2$  の圧力を 1 分間印加してペレットに成型した。このペレットのイオン伝導度測定、及び耐酸化性試験の結果を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

|       | イオン伝導度測定<br>(S/cm) | 耐酸化性試験<br>(分) |
|-------|--------------------|---------------|
| 実施例 1 | 0.021              | 30            |
| 実施例 2 | 0.0015             | 溶解せず          |
| 実施例 3 | 0.0009             | 溶解せず          |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H O 1 M 8/10

// C O 8 L 79:04

F I

H O 1 M 8/10

C O 8 L 79:04

テーマコード (参考)

Z

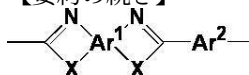
Fターム(参考) 4J043 PA04 QB15 QB45 RA52 SA06 SA71 SB01 TA03 TA12 TB01

UA121 UA122 VA011 VA012 VA042 VA051 XA03 XA08 ZA44 ZB14

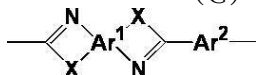
5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX04 EE18 HH00 HH05 HH08

【要約の続き】



(C)



(D)

上記式 (A)、(B) において、XはO、S、NHいずれかを表し、Ar<sup>1</sup> は炭素数4～20の4価の芳香族基を表わし、Ar<sup>2</sup> は炭素数6～20の芳香族基、nは1～4を表す)

で表わされる繰り返し単位とからなり、下記式 (1)

$$0 \leq (c+d) / (a+b) \leq 1 \quad (1)$$

(aは上記式 (A) のモル数を表し、bは上記式 (B) のモル数を表し、cは上記式 (C) のモル数を表し、dは上記式 (D) のモル数を表す。)

を満し、かつ0.5 g/100 mlの濃度のメタンスルホン酸溶液で25℃にて測定した還元粘度が0.05～200 dl/gである剛直系複素環高分子からなる固体高分子電解質。

【選択図】 なし