

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162179号
(P6162179)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8G 61/10 (2006.01)	CO8G 61/10
CO8J 5/22 (2006.01)	CO8J 5/22 1 O 1
HO1M 8/02 (2016.01)	CO8J 5/22 C E W
HO1M 8/10 (2016.01)	HO1M 8/02 P
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1M 8/10

請求項の数 4 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-134000 (P2015-134000)
(22) 出願日	平成27年7月3日(2015.7.3)
(65) 公開番号	特開2017-14423 (P2017-14423A)
(43) 公開日	平成29年1月19日(2017.1.19)
審査請求日	平成29年1月17日(2017.1.17)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(73) 特許権者	312003595 タカハタプレシジョンジャパン株式会社 山梨県笛吹市境川町前間田390
(74) 代理人	100162341 弁理士 濑崎 幸典
(72) 発明者	宮武 健治 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内
(72) 発明者	内田 誠 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電池用電解質膜

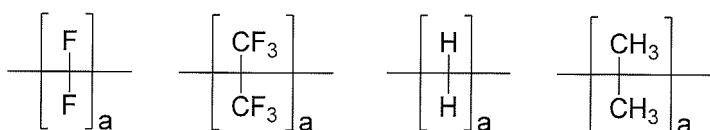
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式のいずれかで表される2価の疎水ユニットと、
単数の芳香環からなる、または、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の窒素含有基、2価のリン含有基、2価の酸素含有基、2価の硫黄含有基、もしくは炭素-炭素結合を介して互いに結合する複数の芳香環からなり、前記芳香環のうち少なくとも1つが陽イオン交換基を有する2価の親水性基が、炭素-炭素結合を介して繰り返される2価の親水ユニットと
を有し、

前記疎水ユニットと前記親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合していることを特徴とする、陽イオン交換樹脂。

【化1】



(式中、aは、4~10の整数を示す。)

【請求項 2】

前記親水性基が、下記式(2')で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置

換されているm-またはp-フェニレン基であることを特徴とする、請求項1に記載の陽イオン交換樹脂。

【化2】



(式中、Alkaは、アルキル基を示し、Ionsは、陽イオン交換基を有する置換基を示し、a'は、0~4の整数を示し、sは、1~4の整数を示す。)

10

【請求項3】

請求項1又は2に記載の陽イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、陽イオン交換膜。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の陽イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、燃料電池用電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電池用電解質膜に関する。

20

【背景技術】

【0002】

陽イオン交換樹脂であるNafion(登録商標)は、高い導電率を有することから、標準的な燃料電池用電解質膜として使用されている(特許文献1~3、非特許文献1~3)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第3,969,285号明細書

30

【特許文献2】米国特許第4,026,783号明細書

【特許文献3】米国特許第4,030,988号明細書

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Chem. Rev. 2004, 104, 4535-4586.

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 8181-8184.

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 15923-15932.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかし、特許文献1に記載された陽イオン交換樹脂には、化学的安定性(耐久性、特に耐ラジカル性)が十分ではないという課題が存在した。また、ガス透過抑制効果が十分でないという課題も存在した。

【0006】

そこで、本発明は、化学的特性(耐久性、溶解性、ガス透過抑制効果)および機械的特性(柔軟性)に優れる陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電池用電解質膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

前記課題を解決するために、本発明の陽イオン交換樹脂は、
下記式のいずれかで表される2価の疎水ユニットと、

単数の芳香環からなる、または、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の窒素含有基、2価のリン含有基、2価の酸素含有基、2価の硫黄含有基、もしくは炭素-炭素結合を介して互いに結合する複数の芳香環からなり、前記芳香環のうち少なくとも1つが陽イオン交換基を有する2価の親水性基が、炭素-炭素結合を介して繰り返される2価の親水ユニットと

を有し、

前記疎水ユニットと前記親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合していることを特徴とする。

10

【化1】



(式中、aは、4~10の整数を示す。)

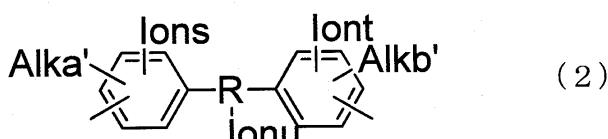
【0008】

本発明の陽イオン交換樹脂では、前記親水性基が、下記式(2)で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されているビスフェノール残基、または下記式(2')で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されているo-、m-またはp-フェニレン基であることが好適であり、前記親水性基が、下記式(2')で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されているm-またはp-フェニレン基であることが特に好適である。

20

【0009】

【化2】



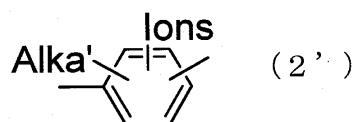
30

(式中、Rは、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されていてよい、炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、酸素含有基、硫黄含有基、芳香族基、または直接結合を示し、Alka'は、互いに同一または相異なって、アルキル基を示し、Ionは、互いに同一または相異なって、陽イオン交換基を有する置換基を示し、a'およびb'は、互いに同一または相異なって、0~4の整数を示し、s、tおよびuは、互いに同一または相異なって、0~4の整数を示すとともに、s、tおよびuの少なくとも一つが、1以上を示す。)

【0010】

40

【化3】



(式中、Alka'は、アルキル基を示し、Ionは、陽イオン交換基を有する置換基を示し、a'は、0~4の整数を示し、sは、1~4の整数を示す。)

【0012】

前記課題を解決するために、本発明の陽イオン交換膜は、上記の陽イオン交換樹脂を含

50

むことを特徴とする。

【0013】

前記課題を解決するために、本発明の燃料電池用電解質膜は、上記の陽イオン交換樹脂を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、化学的特性および機械的特性に優れる陽イオン交換樹脂、ならびにそれを用いた陽イオン交換膜および燃料電池用電解質膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】SPA F膜またはNafion(登録商標)NRE211膜をセルに用いたときのリニアスイープボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【図2】SPA F膜またはNafion(登録商標)NRE211膜をセルに用いたときの電流密度-電圧特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

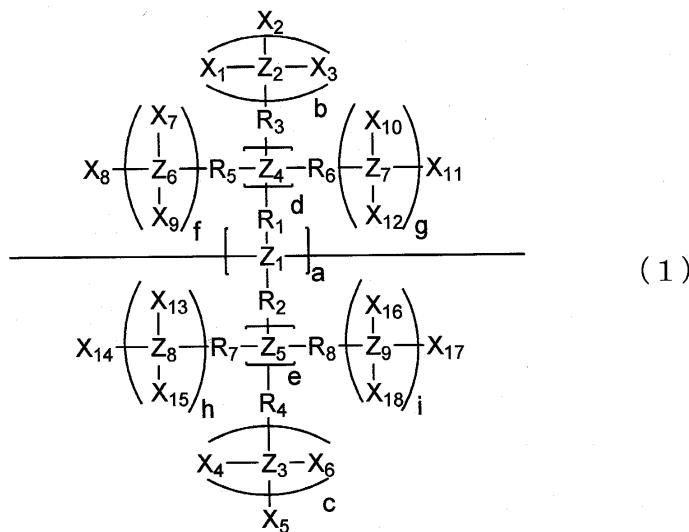
本発明の陽イオン交換樹脂は、2価の疎水ユニットと、2価の親水ユニットとを有する。

【0017】

本発明の陽イオン交換樹脂において、2価の疎水ユニットは、下記式(1)で表される。

【0018】

【化4】



(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ は、互いに同一または相異なって、炭素原子またはケイ素原子を示し、 $R_1 \sim R_8$ は、互いに同一または相異なって、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、酸素含有基、硫黄含有基、または直接結合を示し、 $X_1 \sim X_{18}$ は、互いに同一または相異なって、ハロゲン原子、擬ハロゲン化物、または水素原子を示し、 a は、1以上の整数を示し、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、互いに同一または相異なって、0以上の整数を示す。)

【0019】

上記式(1)において、 $Z_1 \sim Z_9$ は、互いに同一または相異なって、炭素原子またはケイ素原子を示し、好ましくは炭素原子を示す。

【0020】

上記式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ は、互いに同一または相異なって、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、酸素含有基、硫黄含有基、または直接結合を示し、好ましくは

10

20

30

40

50

直接結合を示す。

〔 0 0 2 1 〕

上記式(1)において、 $X_1 \sim X_{18}$ は、互いに同一または相異なって、上記したハロゲン原子もしくは擬ハロゲン化物、または水素原子を示し、好ましくはハロゲン原子または水素原子を示す。なお、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。擬ハロゲン化物としては、トリフルオロメチル基、-CN、-NC、-OCN、-NCO、-ONC、-SCN、-NCS、-SeCN、-NCSe、-TeCN、-NCTe、-N₃が挙げられる。

〔 0 0 2 2 〕

上記式(1)において、 a は、1以上の整数を示し、好ましくは1~20の整数を示し、より好ましくは4~8の整数を示す。

【 0 0 2 3 】

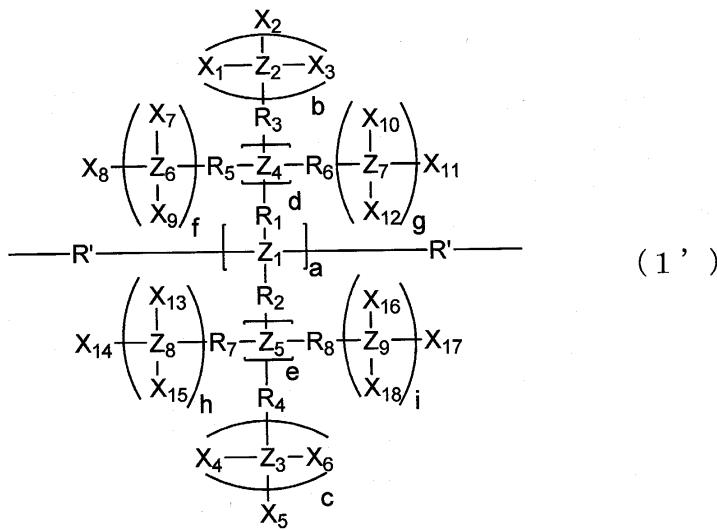
上記式(1)において、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、互いに同一または相異なって、0以上の整数を示し、好ましくは0～10の整数を示し、より好ましくは0～3の整数を示し、さらによい場合は0または1を示す。

〔 0 0 2 4 〕

本発明の陽イオン交換樹脂において、2価の疎水ユニットは、下記式(1')で示されるように、2価の炭化水素基と炭素-炭素結合または炭素-ケイ素結合を介して互いに結合していくてもよい。なお、この場合、2価の炭化水素基まで含めて疎水ユニットとする。

〔 0 0 2 5 〕

【化 5 】



(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 $X_1 \sim X_{1-8}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、上記式(1)の $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 $X_1 \sim X_{1-8}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i と同意義を示し、 R' は、互いに同一または相異なって2価の炭化水素基または直接結合を示す。)

〔 0 0 2 6 〕

2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン(-CH₂-)、エチレン、プロピレン、イソプロピレン(-C(CH₃)₂-)、ブチレン、イソブチレン、sec-ブチレン、ペンチレン(ペンテン)、イソペンチレン、sec-ペンチレン、ヘキシレン(ヘキサメチレン)、3-メチルペンテン、ヘプチレン、オクチレン、2-エチルヘキシレン、ノニレン、デシレン、イソデシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン(以上、2価の飽和炭化水素基)、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン(以上、2価の脂肪族環状炭化水素基)などの炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基、o-、m-またはp-フェニレン基などの炭素数6~20の2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0027】

2価の炭化水素基として、好ましくは、炭素数1～3の2価の飽和炭化水素基、具体的には、メチレン(-CH₂-)、エチレン、プロピレン、イソプロピレン(-C(CH₃)₂-)が挙げられ、より好ましくは、メチレン(-CH₂-)、イソプロピレン(-C(CH₃)₂-)が挙げられ、とりわけ好ましくは、イソプロピレン(-C(CH₃)₂-)が挙げられる。また、2価の炭化水素基として、好ましくは、o-、m-またはp-フェニレン基が挙げられる。

【0028】

2価の炭化水素基は、必要により、ハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基により置換されていてもよい。なお、2価の炭化水素基がハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基により置換される場合において、ハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基の置換数および置換位置は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

10

【0029】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数1～20のシクロアルキル基が挙げられる。

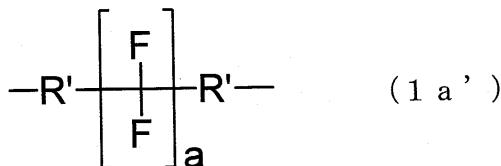
【0030】

20

このような2価の疎水ユニットとして、好ましくは、2価のフッ素化飽和炭化水素基または2価の飽和炭化水素基が挙げられ、より好ましくは、以下の構造を有するものが挙げられる。

【0031】

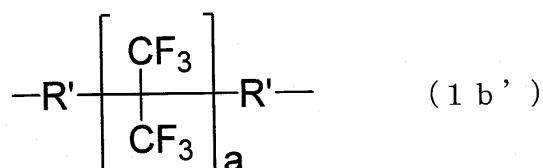
【化6】



30

【0032】

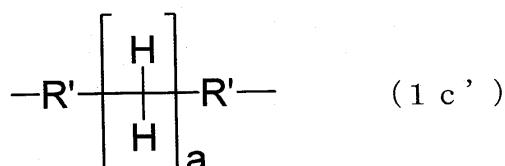
【化7】



【0033】

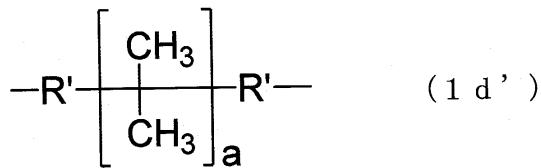
40

【化8】



【0034】

【化9】



【0035】

上記式(1a')、式(1b')、式(1c')、および式(1d')において、R'は、上記式(1')のR' と同意義を示す。

10

【0036】

上記式(1a')、式(1b')、式(1c')、および式(1d')において、aは、1以上の整数を示し、好ましくは1～10の整数を示し、より好ましくは2～6の整数を示す。

【0037】

本発明の陽イオン交換樹脂において、2価の親水ユニットは、2価の親水性基が、炭素-炭素結合を介して繰り返される。2価の親水性基は、単数の芳香環からなる、または、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の窒素含有基、2価のリン含有基、2価の酸素含有基、2価の硫黄含有基、もしくは炭素-炭素結合を介して互いに結合する複数の芳香環からなり、前記芳香環のうち少なくとも1つが陽イオン交換基を有する。

20

【0038】

芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環などの、炭素数6～20の単環または多環芳香族炭化水素、および、アゾール、オキソール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、ピリジンなどの、複素環式化合物が挙げられる。

【0039】

芳香環として、好ましくは、炭素数6～14の単環芳香族炭化水素が挙げられ、より好ましくは、ベンゼン環が挙げられる。

【0040】

また、芳香環は、必要により、ハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基に置換されていてもよい。なお、芳香環がハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基により置換される場合において、ハロゲン原子、アルキル基、擬ハロゲン化物などの置換基の置換数および置換位置は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

30

【0041】

ハロゲン原子に置換された芳香環として、より具体的には、例えば、1～4つのハロゲン原子で置換されたベンゼン環（例えば、1～4つのフッ素で置換されたベンゼン環、1～4つの塩素で置換されたベンゼン環、1～4つの臭素で置換されたベンゼン環、1～4つのヨウ素で置換されたベンゼン環など、1～4のハロゲン原子は、全て同一であっても、相異なっていてもよい）などが挙げられる。

【0042】

40

2価の炭化水素基としては、上記した2価の炭化水素基が挙げられる。

【0043】

また、2価の炭化水素基に結合する芳香環の数は、1つまたは2つであって、好ましくは、2つである。

【0044】

なお、2価の炭化水素基に対して、さらに1つの芳香環が結合する場合には、その炭化水素基は、3価になり、また、さらに2つの芳香環が結合する場合には、その炭化水素基は、4価（炭素数が1の場合には、炭素原子）になる。

【0045】

また、2価の炭化水素基に対して2つの芳香環が結合する場合には、それら芳香環は、

50

例えば、炭素 - 炭素結合を介して結合してもよい。

【0046】

陽イオン交換基は、親水性基において主鎖または側鎖に導入され、具体的には、特に制限されず、スルホン酸基(-SO₃H)、リン酸基(-PO₃H)、カルボン酸(-COOH)など、公知の陽イオン交換基をいずれも採用することができる。陽イオン伝導性の観点から、好ましくは、スルホン酸基が挙げられる。

【0047】

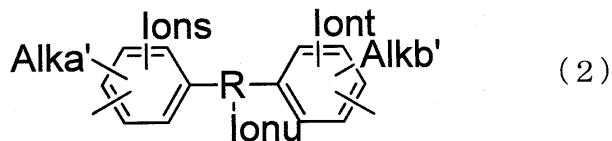
親水性基が複数の芳香環を有する場合には、陽イオン交換基を有する置換基は、それら芳香環の少なくとも1つに置換されていればよく、複数の芳香環に置換されていてもよく、全ての芳香環に置換されていてもよい。また、2価の炭化水素基に対して2つの芳香環が結合する場合には、陽イオン交換基を有する置換基は、それら芳香環の少なくとも1つに置換されていればよく、例えば、側鎖の芳香環の一方に置換されていてもよく、その両方に置換されていてもよい。また、陽イオン交換基を有する置換基は、1つの芳香環に複数個置換されていてもよい。

【0048】

このような親水性基として、好ましくは、下記式(2)で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されているビスフェノール残基、下記式(2')で示される、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されているo-、m-またはp-フェニレン基が挙げられる。

【0049】

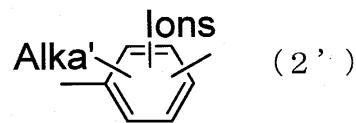
【化10】



(式中、Rは、前記陽イオン交換基を有する置換基で置換されていてもよい、炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、酸素含有基、硫黄含有基、芳香族基、または直接結合を示し、Alka'は、互いに同一または相異なって、アルキル基を示し、Ionは、互いに同一または相異なって、陽イオン交換基を有する置換基を示し、a'およびb'は、互いに同一または相異なって、0~4の整数を示し、s、tおよびuは、互いに同一または相異なって、0~4の整数を示すとともに、s、tおよびuの少なくとも一つが、1以上を示す。)

【0050】

【化11】



(式中、Alka'は、アルキル基を示し、Ionは、陽イオン交換基を有する置換基を示し、a'は、0~4の整数を示し、sは、1~4の整数を示す。)

【0051】

上記式(2)において、Rは、炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、酸素含有基、硫黄含有基、または直接結合を示し、好ましくは、イソプロピレン(-C(CH₃)₂-)を示す。Rは、陽イオン交換基を有する置換基で置換されていてもよい。

【0052】

上記式(2)において、Alka'は、互いに同一または相異なって、アルキル基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i

10

20

30

40

50

-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数1～20のシクロアルキル基が挙げられる。

【0053】

上記式(2)において、Ionは、互いに同一または相異なって、上記した陽イオン交換基を有する置換基を示し、好ましくは、上記したスルホン酸基を示す。

【0054】

上記式(2)において、a'およびb'は、互いに同一または相異なって、0～4の整数を示し、好ましくは、0～2の整数を示し、さらに好ましくは、aおよびbが、ともに0を示す。

10

【0055】

上記式(2)において、s、t、およびuは、互いに同一または相異なって、0～4の整数を示すとともに、s、t、およびuの少なくとも一つが、1以上を示す。

【0056】

なお、上記式(2)において、s、t、および/またはuが、1～3の範囲である場合には、陽イオン交換基を有する置換基の置換位置は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0057】

上記式(2')において、Alkは、互いに同一または相異なって、上記したアルキル基を示す。

20

【0058】

上記式(2')において、Ionは、上記した陽イオン交換基を有する置換基を示し、好ましくは、上記したスルホン酸基を示す。

【0059】

上記式(2')において、a'は、0～4の整数を示し、好ましくは、0～2の整数を示し、さらに好ましくは、0を示す。

【0060】

上記式(2')において、sは、1～4の整数を示す。なお、陽イオン交換基を有する置換基の置換位置は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

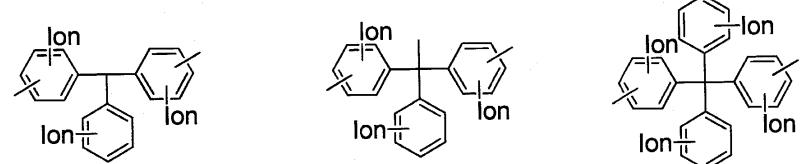
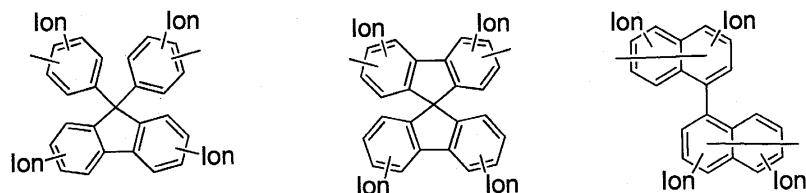
30

【0061】

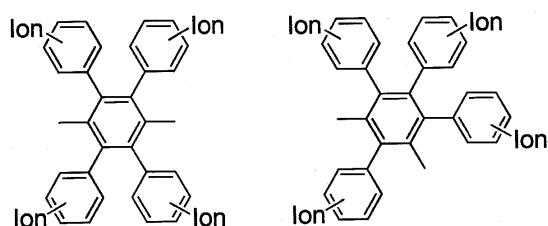
親水性基として、その他にも、以下の構造を有するものが挙げられる。

【0062】

【化12】



10



20

(式中、Ionは、陽イオン交換基を有する置換基または水素原子を示し、少なくとも1つは陽イオン交換基を有する置換基である。また、1つのベンゼン環構造に複数のIonが結合していてもよい。)

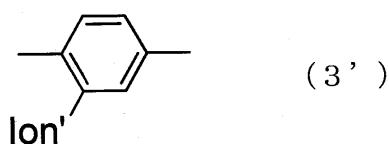
【0063】

このような親水性基として、とりわけ好ましくは、下記式(3')で示されるp-フェニレン基、下記式(3'')で示されるm-フェニレン基が挙げられる。

【0064】

【化13】

30

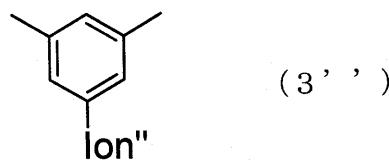


(式中、Ion'は、陽イオン交換基を有する置換基を示す。)

【0065】

【化14】

40



(式中、Ion''は、陽イオン交換基を有する置換基を示す。)

【0066】

本発明の陽イオン交換樹脂において、2価の親水ユニットは、2価の親水性基が、炭素-炭素結合を介して繰り返されて形成されているが、2価の親水性基が炭素-炭素結合を介して繰り返されて形成されていることが好ましい。なお、ユニットとは一般に用いられ

50

るプロック共重合体のプロックに相当する。

【0067】

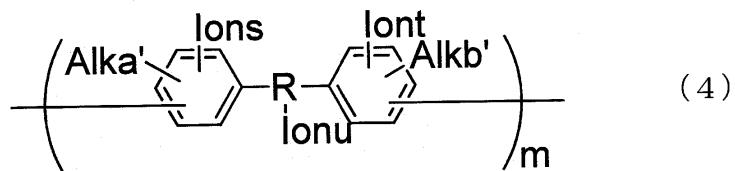
親水ユニットとして、好ましくは、上記式(2)で示される陽イオン交換基を有する置換基で置換されているビスフェノールA残基(親水性基)、および/または、上記式(2')で示される陽イオン交換基を有する置換基で置換されているo-、m-またはp-フェニレン基(親水性基)が炭素-炭素結合を介して互いに結合して形成されるユニットが挙げられる。複数種の親水性基が炭素-炭素結合を介して互いに結合して形成されるユニットでもよい。

【0068】

このような親水ユニットは、例えば、下記式(4)、または下記式(4')で示される。
10

【0069】

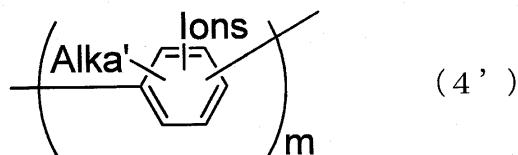
【化15】



(式中、R、Alk、Ion、a'、b'、s、tおよびuは、上記式(2)のR、Alk、Ion、a'、b'、s、tおよびuと同意義を示し、mは、1~200の整数を示す。)
20

【0070】

【化16】



(式中、Alk、Ion、a'およびsは、上記式(2')のAlk、Ion、a'およびsと同意義を示し、mは、1~200の数値を示す。)
30

【0071】

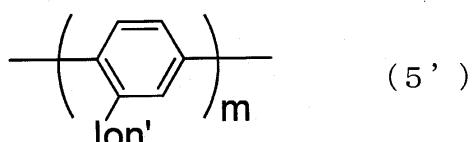
このような親水ユニットとして、とりわけ好ましくは、上記式(3')で示されるp-フェニレンが炭素-炭素結合を介して互いに結合して形成されるユニット、上記式(3')で示されるm-フェニレン基が炭素-炭素結合を介して互いに結合して形成されるユニット、上記式(3')で示されるp-フェニレンおよび上記式(3')で示されるm-フェニレン基が炭素-炭素結合を介して互いに結合して形成されるユニットが挙げられる。

【0072】

このような親水ユニットは、例えば、下記式(5')、下記式(5'')、または下記式(5''')で示される。
40

【0073】

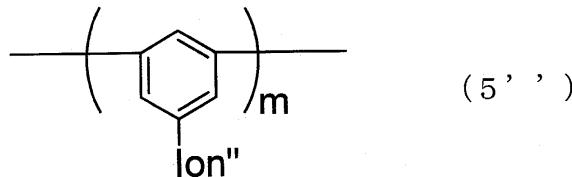
【化17】



(式中、Ion' は、上記式(3')のIon' と同意義を示し、mは、上記式(4')のmと同意義を示す。)

【0074】

【化18】

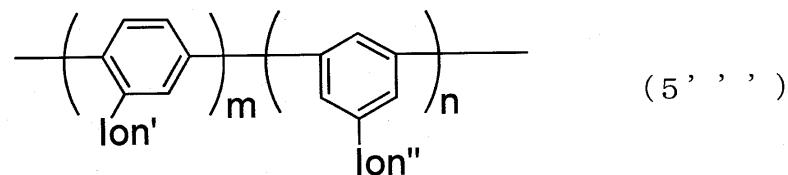


10

(式中、Ion'' は、上記式(3'')のIon'' と同意義を示し、mは、上記式(4')のmと同意義を示す。)

【0075】

【化19】



20

(式中、Ion' およびIon'' は、上記式(3')のIon' および上記式(3'')のIon'' と同意義を示し、mおよびnは、上記式(4')のmと同意義を示す。)

【0076】

本発明の陽イオン交換樹脂では、上記した疎水ユニットと上記した親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合している。特に、上記した疎水ユニットと上記した親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合していることが好ましい。

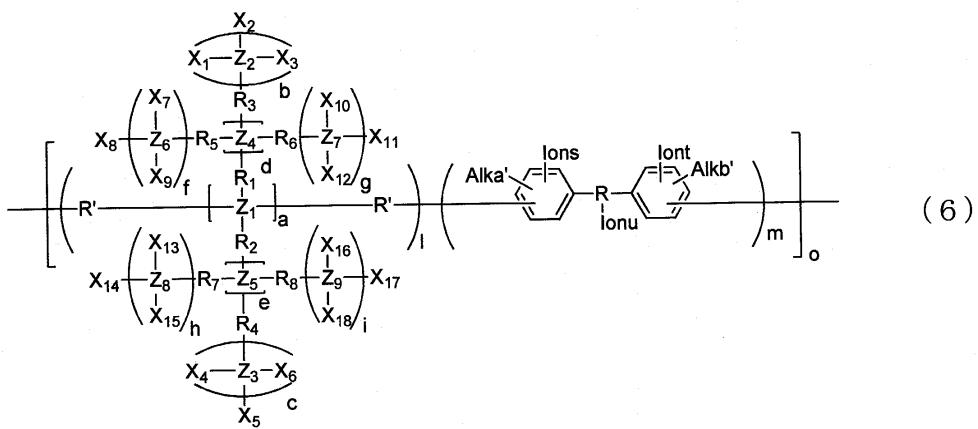
【0077】

陽イオン交換樹脂として、好ましくは、下記式(6)で示されるように、上記式(1')で示される疎水ユニットと、上記式(4)で示される親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合された陽イオン交換樹脂が挙げられる。また、下記式(6')で示されるように、上記式(1')で示される疎水ユニットと、上記式(4')で示される親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合された陽イオン交換樹脂が挙げられる。

30

【0078】

【化20】



40

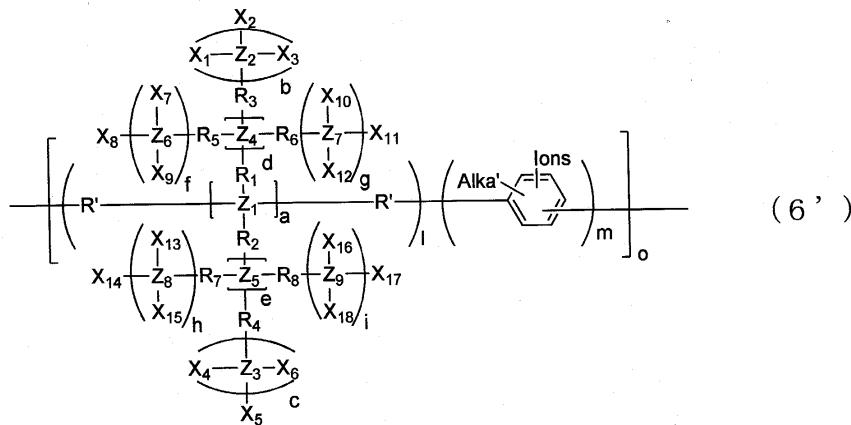
(式中、Z₁ ~ Z₉、R₁ ~ R₈、R'、X₁ ~ X₁₈、a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは、上記式(1')のZ₁ ~ Z₉、R₁ ~ R₈、R'、X₁ ~ X₁₈、a、b、c、d、e、f、g、hおよびiと同意義を示し、R、Alka、Ion、a'、b'、s、tおよびuは、上記式(2)のR、Alka、Ion、a'、b'、s、tおよびuと

50

同意義を示し、 l および m は、配合比を示し、 o は、1~100の整数を示す。)

【0079】

【化21】



(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、上記式(1')の $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i と同意義を示し、 $Alka'$ 、 $Ions$ 、 a' および s は、上記式(2)の $Alka$ 、 Ion 、 a' および s と同意義を示し、 l および m は、配合比を示し、 o は、1~100の整数を示す。)

【0080】

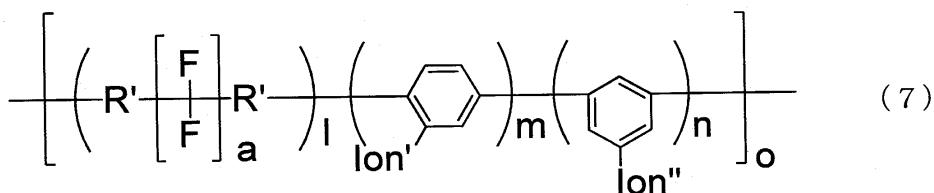
なお、陽イオン交換樹脂の数平均分子量が、10~1000kDa、好ましくは、30~500kDaとなるように、調整される。

【0081】

このような陽イオン交換樹脂として、さらに好ましくは、下記式(7)で示されるように、上記式(1a')で示される疎水ユニットと、上記式(5')で示される親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合された陽イオン交換樹脂が挙げられる。また、下記式(7')で示されるように、上記式(1c')で示される疎水ユニットと、上記式(5')で示される親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合された陽イオン交換樹脂が挙げられる。とりわけ好ましくは、下記式(7')または下記式(7'')で示されるような陽イオン交換樹脂が挙げられる。

【0082】

【化22】



(式中、 R' および a は、上記式(1')の R' および a と同意義を示し、 Ion' および Ion'' は、上記式(3')の Ion' および上記式(3'')の Ion'' と同意義を示し、 l 、 m および n は、配合比を示し、 o は、1~100の整数を示す。)

【0083】

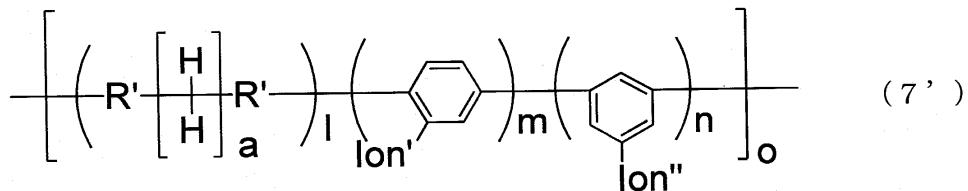
10

20

30

40

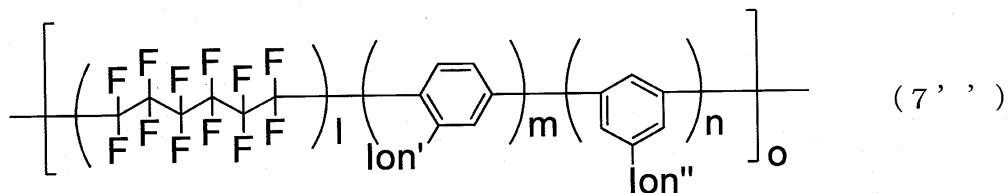
【化 2 3】



(式中、 R' および a は、上記式(1')の R' および a と同意義を示し、 Ion' および Ion'' は、上記式(3')の Ion' および上記式(3'')の Ion'' と同意義を示し、 l 、 m および n は、配合比を示し、 o は、1~100の整数を示す。)

〔 0 0 8 4 〕

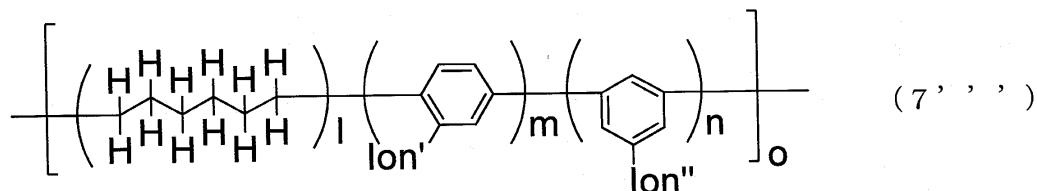
【化 2 4】



(式中、 I_{on} 、および $I_{on'}$ は、上記式(3')の I_{on} および上記式(3'')の $I_{on'}$ と同意義を示し、l、mおよびnは、配合比を示し、oは、1~100の整数を示す。)

(0 0 8 5)

【化 2 5 】



(式中、 I_{on} ’および I_{on}'' は、上記式(3')の I_{on} ’および上記式(3'')の I_{on}'' と同意義を示し、l、mおよびnは、配合比を示し、oは、1～100の整数を示す。)

〔 0 0 8 6 〕

このような陽イオン交換樹脂の数平均分子量は、上記したように、例えば、10~1000 kDa、好ましくは、30~500 kDaである。

【 0 0 8 7 】

陽イオン交換樹脂を製造する方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。好ましくは、重縮合反応による方法が、採用される。

【 0 0 8 8 】

この方法により陽イオン交換樹脂を製造する場合には、例えば、まず、2価の疎水ユニットを形成するためのモノマー（ここでは「第1モノマー」と称する。）と親水ユニットを形成するためのモノマー（ここでは「第2モノマー」と称する。）を重縮合反応により重合させた後、得られる陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーに、陽イオン交換基を有する置換基を導入する。

[0 0 8 9]

重縮合反応については、従来公知の一般的な方法を採用することができる。好ましくは、炭素-炭素直接結合を形成する、ジハロゲン化物同士を反応させるクロスカップリング

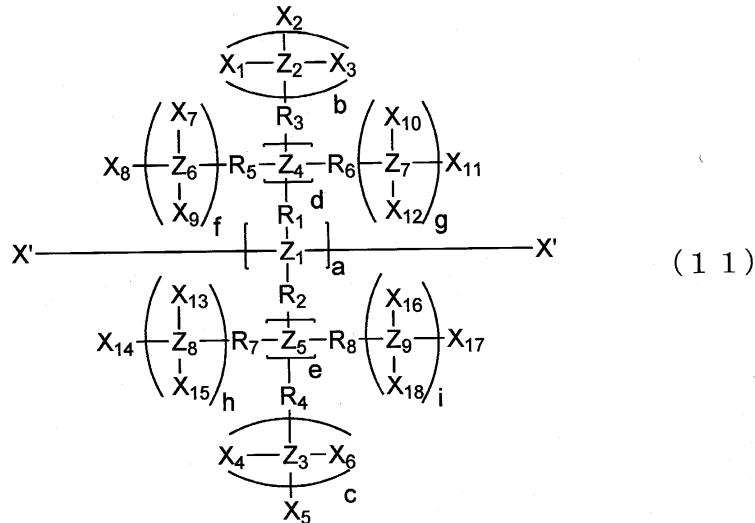
が採用される。

【0090】

2価の疎水ユニットを形成するための第1モノマーは、下記式(11)で示される化合物が挙げられる。

【0091】

【化26】



10

20

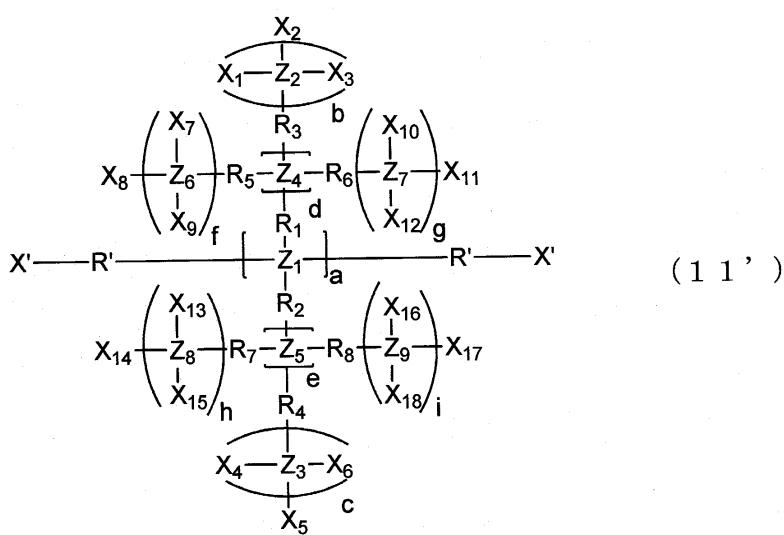
(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、上記式(11)の $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i と同意義を示し、 X' は、互いに同一または相異なって、ハロゲン原子または擬ハロゲン化物を示す。)

【0092】

2価の疎水ユニットを形成するための第1モノマーは、下記式(11')で示されるように、2価の炭化水素基と炭素-炭素結合または炭素-ケイ素結合を介して互いに結合していくてもよい。この場合、2価の炭化水素基まで含めて第1モノマーとする。

【0093】

【化27】



30

40

(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は、上記式(11')の $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i と同意義を示し、 X' は、上記式(11)の X' と同意義を示す。)

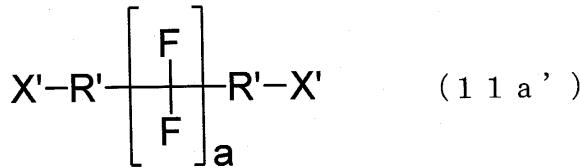
50

【0094】

第1モノマーとして、好ましくは、上記式(1a')に対応した下記式(11a')で示される化合物、上記式(1b')に対応した下記式(11b')で示される化合物、上記式(1c')に対応した下記式(11c')で示される化合物、および上記式(1d')に対応した下記式(11d')で示される化合物が挙げられる。

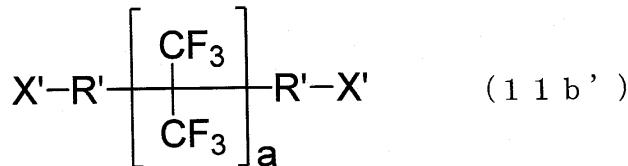
【0095】

【化28】



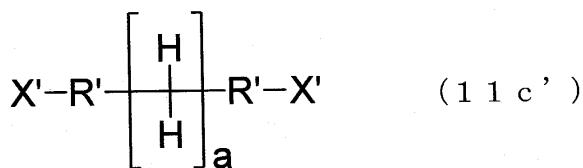
【0096】

【化29】



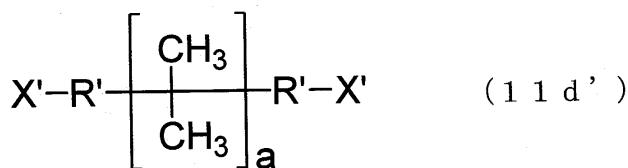
【0097】

【化30】



【0098】

【化31】



【0099】

上記式(11a')、式(11b')、式(11c')、および式(11d')において、R'およびaは、上記式(1a')、式(1b')、式(1c')、および式(1d')のR'およびaと同意義を示し、X'は、上記式(11')のX'を同意義を示す。

【0100】

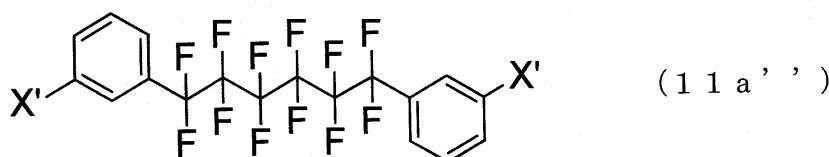
第1モノマーとして、とりわけ好ましくは、下記式(11a'')および下記式(11c'')で示される化合物が挙げられる。

【0101】

30

40

【化32】

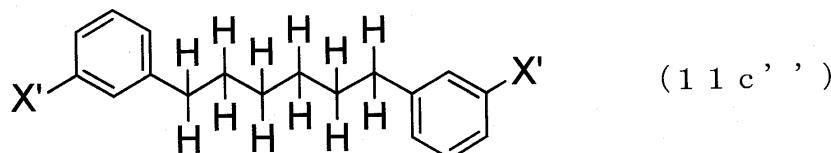


(式中、X'は、上記式(11a')とX'同意義を示す。)

【0102】

【化33】

10



(式中、X'は、上記式(11c')とX'同意義を示す。)

【0103】

親水ユニットを形成するための第2モノマーとしては、単数の芳香環からなる、または、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の窒素含有基、2価のリン含有基、2価の酸素含有基、2価の硫黄含有基、もしくは炭素-炭素結合を介して互いに結合する複数の芳香環からなるジハロゲン化化合物が挙げられる。

20

【0104】

このような親水ユニットを形成するためのジハロゲン化化合物として、好ましくは、上記式(2)に対応する、下記式(12)で示される化合物、および上記式(3')に対応する、下記式(12')で示される化合物が挙げられる。

【0105】

【化34】

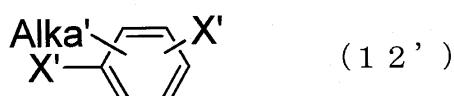
30



(式中、X'は、互いに同一または相異なって、ハロゲン原子または擬ハロゲン化物を示す。)

【0106】

【化35】



40

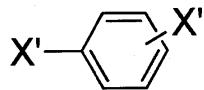
(式中、X'は、互いに同一または相異なって、ハロゲン原子または擬ハロゲン化物を示す。)

【0107】

このような親水ユニットを形成するためのジハロゲン化化合物として、とりわけ好ましくは、下記式(13')で示される化合物が挙げられる。

【0108】

【化36】



(13')

(式中、X'は、上記式(12')のX'同意義を示す。)

【0109】

第1モノマーと第2モノマーとをクロスカップリング反応により重合させる際ににおいて、第1モノマーと第2モノマーの配合量は、それぞれ、得られる陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーにおいて所望の疎水ユニットと親水ユニットの配合比になるように調整される。 10

【0110】

この方法では、第1モノマーと第2モノマーとを、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒に溶解させ、ビス(シクロオクタ-1,5-ジエン)ニッケル(0)などを触媒として、重合する方法など、公知の方法を採用することができる。

【0111】

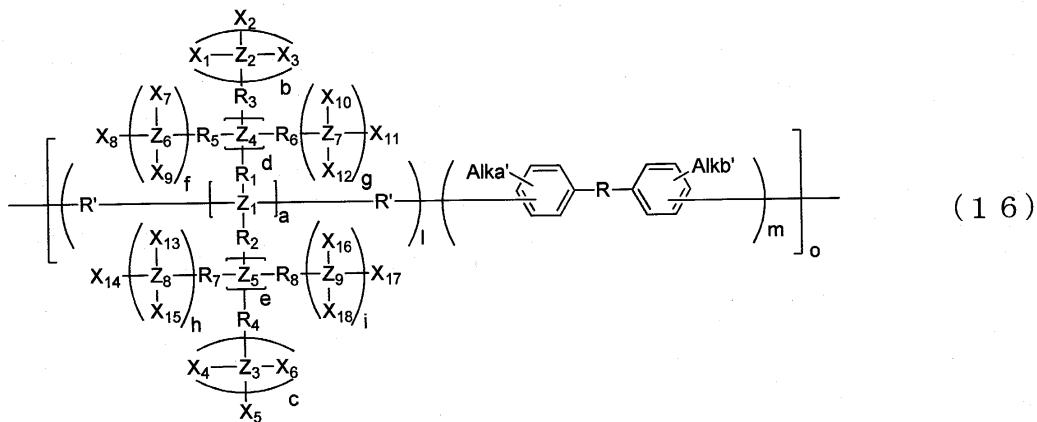
クロスカップリング反応における反応温度は、例えば、-100~300、好ましくは、-50~200であり、反応時間は、例えば、1~48時間、好ましくは、2~5時間である。 20

【0112】

これにより、陽イオン交換樹脂前駆体ポリマー、好ましくは、下記式(16)で示される陽イオン交換樹脂前駆体ポリマー、または、下記式(16')で示される陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーが得られる。

【0113】

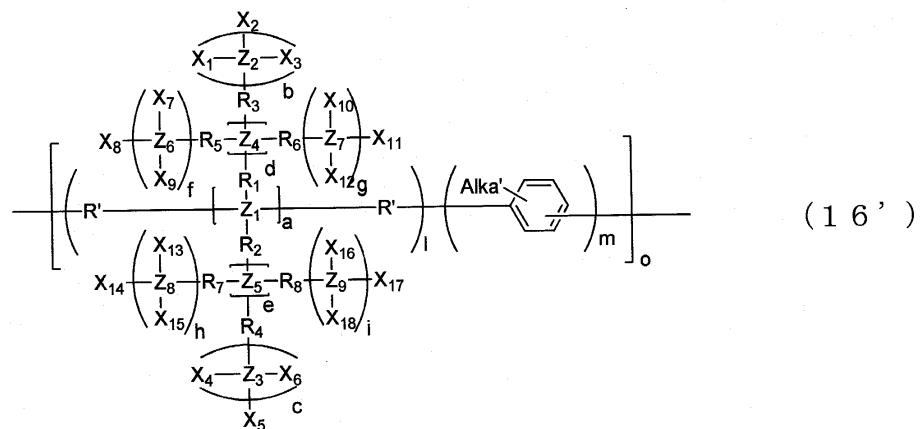
【化37】



(式中、Z₁~Z₉、R₁~R₈、R'、X₁~X₁₈、a、b、c、d、e、f、g、h、i、R、Alk、a'、b'、l、mおよびoは、上記式(6)のZ₁~Z₉、R₁~R₈、R'、X₁~X₁₈、a、b、c、d、e、f、g、h、i、R、Alk、a'、b'、l、mおよびoと同意義を示す。) 40

【0114】

【化 3 8】



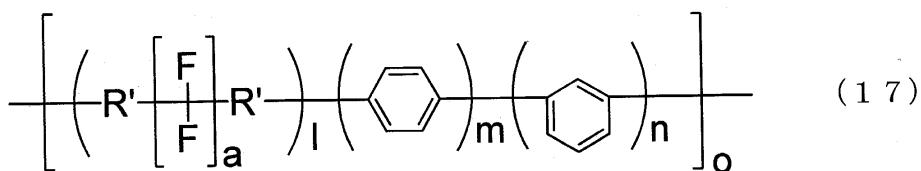
(式中、 $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 Alk 、 a' 、 l 、 m および o は、上記式(6')の $Z_1 \sim Z_9$ 、 $R_1 \sim R_8$ 、 R' 、 $X_1 \sim X_{18}$ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 Alk 、 a' 、 l 、 m および o と同意義を示す。)

【 0 1 1 5 】

また、陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーとして、さらに好ましくは、下記式(17)または下記式(17')で示される陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーが挙げられ、とりわけ好ましくは、下記式(17'')または下記式(17''')で示される陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーが挙げられる。

【 0 1 1 6 】

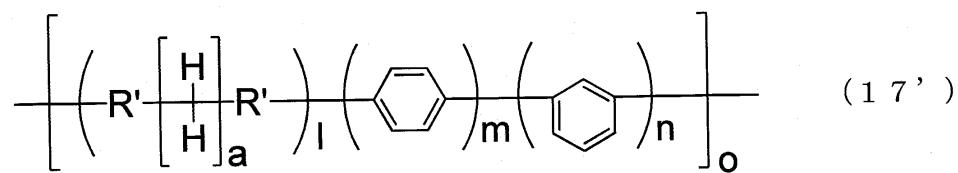
【化 3 9】



(式中、 R' 、 a 、 R'' 、 l 、 m および n は、上記式(7)の R' 、 a 、 R'' 、 l 、 m および n と同意義を示す。)

[0 1 1 7]

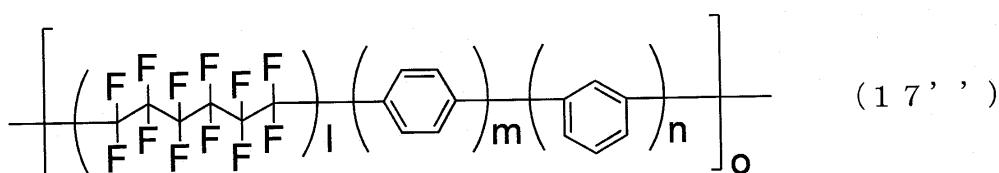
【化 4 0】



(式中、 R' 、 a 、 R'' 、 l 、 m および n は、上記式(7')の R' 、 a 、 R'' 、 l 、 m および n と同意義を示す。)

[0 1 1 8]

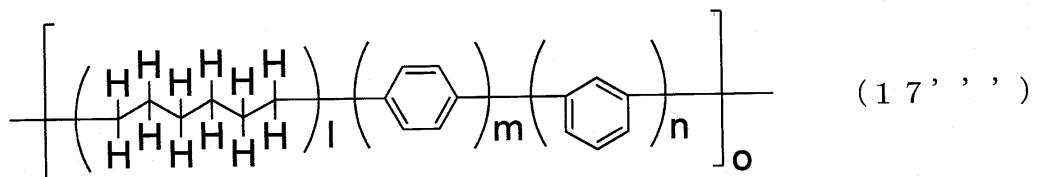
【化 4.1】



(式中、1、mおよびnは、上記式(7')の1、mおよびnと同意義を示す。)

【0119】

【化42】



(式中、1、mおよびnは、上記式(7')の1、mおよびnと同意義を示す。)

10

【0120】

次いで、この方法では、陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーに、陽イオン交換基を有する置換基を導入する。

【0121】

陽イオン交換基を有する置換基を導入する方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【0122】

例えば、芳香族求電子置換反応により、陽イオン交換基を有する置換基を導入する。

【0123】

これにより、上記陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーに、陽イオン交換基を有する置換基が導入され、陽イオン交換樹脂、好ましくは、上記式(6)で示される陽イオン交換樹脂または上記式(6')で示される陽イオン交換樹脂、とりわけ好ましくは、上記式(7)で示される陽イオン交換樹脂または上記式(7')で示される陽イオン交換樹脂が得られる。

20

【0124】

また、陽イオン交換樹脂の陽イオン交換基容量は、例えば、0.1~5.0 meq./g、好ましくは、0.5~4.0 meq./gである。

【0125】

なお、陽イオン交換基容量は、下記式(20)により求めることができる。

[陽イオン交換基容量(meq./g)] = 親水ユニット当たりの陽イオン交換基導入量 × 親水ユニットの繰り返し単位 × 1000 / (疎水ユニットの分子量 × 疎水ユニットの繰り返し単位数 + 親水ユニットの分子量 × 親水ユニットの繰り返し単位数 + 陽イオン交換基の分子量 × 親水ユニット当たりの陽イオン交換基導入量 × 親水ユニットの繰り返し単位数) (20)

30

【0126】

なお、陽イオン交換基導入量とは、単位親水性基あたりの陽イオン交換基の数と定義される。また、陽イオン交換基導入量は、親水性ユニットにおいて主鎖または側鎖に導入された上記陽イオン交換基のモル数(mol)である。

【0127】

そして、このような陽イオン交換樹脂は、上記式(1)で表される2価の疎水ユニットと、単数の芳香環からなる、または、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の窒素含有基、2価のリン含有基、2価の酸素含有基、2価の硫黄含有基、もしくは炭素-炭素結合を介して互いに結合する複数の芳香環からなり、前記芳香環のうち少なくとも1つが陽イオン交換基を有する2価の親水性基が、炭素-炭素結合を介して繰り返される2価の親水ユニットとを有し、前記疎水ユニットと前記親水ユニットとが、炭素-炭素結合を介して結合している。つまり、この陽イオン交換樹脂は、優れた化学的・機械的性質を有する疎水ユニットと、ガス透過抑制効果に優れた芳香環を含む構造に陽イオン交換基を導入した親水ユニットを有するため、化学的特性(耐久性、溶解性、ガス透過抑制効果)および機械的特性(柔軟性)に優れる。

40

【0128】

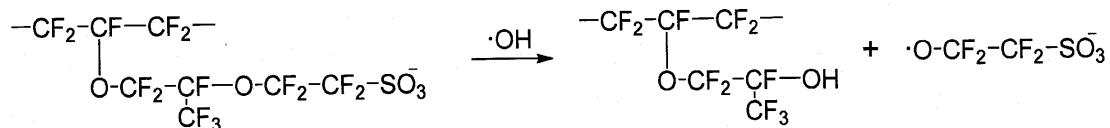
50

特に、この陽イオン交換樹脂は高い柔軟性を有しているので、これを用いた膜-電極接合体(MEA)を作成する際のハンドリング性を向上させることができる。また、この陽イオン交換樹脂は有機溶媒に対する高い溶解性を示す(例えば、メタノールやエタノールのような低沸点の有機溶媒に溶解する)ので、電極触媒層形成用バインダーとして使用する際に、電極触媒等を劣化させる恐れのある、ジメチルスルホキシド等の高沸点溶媒を必要とせず、耐久性を向上させることができる。

【0129】

特に、親水性基が炭素-炭素結合を介して繰り返される親水ユニットを有する(すなわちエーテル結合が含有されていない)ことから、耐ラジカル性などの耐久性に優れる。より詳しくは、親水ユニットにエーテル結合が含有されていると、例えば、下記のように、ヒドロキシルラジカル(·OH)による分解が起きる可能性があり、耐ラジカル性が十分でない場合があった。

【化43】



【0130】

それに対し、親水性基が炭素-炭素結合を介して繰り返される親水ユニットを有する陽イオン交換樹脂の親水ユニットには、エーテル結合が含有されていないため、上記の機構による分解は起こらず、その結果として耐ラジカル性などの耐久性に優れたものとなる。

【0131】

本発明は、このような陽イオン交換樹脂を用いて得られる陽イオン交換膜を含んでいる。より具体的には、陽イオン交換基を導入した陽イオン交換樹脂を含む陽イオン交換膜を含んでいる。また、本発明は、このような陽イオン交換樹脂を含む燃料電池用電解質膜をも含んでいる。

【0132】

陽イオン交換膜としては、例えば、多孔質基材などの公知の補強材により補強することができ、さらには、例えば、分子配向などを制御するための二軸延伸処理や、結晶化度や残存応力を制御するための熱処理などの各種処理することができる。また、陽イオン交換膜には、その機械強度を上げるために、公知のフィラーを添加することができ、陽イオン交換膜と、ガラス不織布などの補強剤とをプレスにより複合化させることもできる。

【0133】

また、陽イオン交換膜において、通常用いられる各種添加剤、例えば、相溶性を向上させるための相溶化剤、例えば、樹脂劣化を防止するための酸化防止剤、例えば、フィルムとしての成型加工における取扱性を向上するための帯電防止剤や滑剤などを、陽イオン交換膜としての加工や性能に影響を及ぼさない範囲で、適宜含有させることができる。

【0134】

陽イオン交換膜の厚さは、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。陽イオン交換膜の厚みは、例えば、1~350 μm、好ましくは、5~200 μmである。

【0135】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の実施形態は、これに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で、適宜設計を変形することができる。

【0136】

本発明の燃料電池の用途としては、例えば、自動車、船舶、航空機などにおける駆動用モータの電源や、携帯電話機などの通信端末における電源などが挙げられる。

【実施例】

【0137】

10

20

30

40

50

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

【0138】

【実施例】

(SPA Fの合成)

<フルオロアルキルモノマーの合成>

窒素インレット／アウトレットおよび冷却管を備えた100mLの丸底三口フラスコに、ドデカフルオロ-1,6-ジヨードヘキサン(9.87g、17.8mmol)、3-クロロヨードベンゼン(12.7g、53.4mmol)、ジメチルスルホキシド(72mL)を加えた。この混合物を攪拌することにより均一溶液とした後、銅粉末(11.3g、178mmol)を加え、120℃に昇温して48時間反応を行った。

【0139】

反応混合物を0.1M硝酸水溶液中に滴下することにより反応を停止し、析出した赤褐色固体を濾別回収した。得られた赤褐色固体をメタノールで洗浄し、濾液を回収した。さらに、メタノールで洗浄し、濾液を回収し、これらの濾液を合わせた。

【0140】

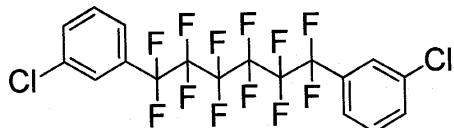
回収した濾液にメタノールと同量の純水を加えると白色の固体が析出した。これを濾別回収し、水：メタノール=1:1の混合溶液で数回洗浄後、60℃において一晩真空乾燥を行った。

【0141】

これにより、下記式で示される白色のフルオロアルキルモノマーを、収率80%で得た。

【0142】

【化44】



【0143】

<陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーの合成>

窒素インレット／アウトレットおよび冷却管を備えた100mLの丸底三口フラスコに、フルオロアルキルモノマー(3.61g、6.92mmol)、1,4-ジクロロベンゼン(0.631g、4.29mmol)、1,3-ジクロロベンゼン(0.489g、3.32mmol)、2,2'-ビピリジン(5.68g、36.4mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド(37mL)を加えた。この混合物を攪拌することにより、均一溶液とした後に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)(10.0g、36.4mmol)を加え、80℃に昇温して3時間反応を行った。

【0144】

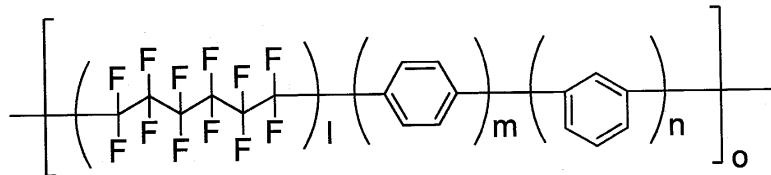
反応混合物をメタノール中に滴下することにより反応を停止し、析出した白色固体を濾別回収した。得られた黒色固体を濃塩酸、純水およびメタノールで数回洗浄後、60℃において一晩真空乾燥を行った。

【0145】

これにより、下記式で示される白色の陽イオン交換樹脂前駆体ポリマーPAF(1=1.0、m=0.48、n=2.62)を収率91%で得た。

【0146】

【化45】



【0147】

<陽イオン交換基導入>

50 mLの丸底フラスコに陽イオン交換樹脂前駆体ポリマー(0.50 g)と30%発煙硫酸水溶液(9 mL)を加えて、室温において3日間反応させた。 10

【0148】

反応混合物を氷水中に滴下することにより反応を停止し、析出した褐色固体を濾別回収した。得られた褐色固体を純水で数回洗浄後、80 °Cにおいて一晩真空乾燥を行った。

【0149】

これにより、褐色の陽イオン交換樹脂SPA Fを得た。

【0150】

<製膜>

陽イオン交換樹脂SPA Fを、溶液キャスト法により製膜した。

【0151】

すなわち、陽イオン交換樹脂SPA F(0.37 g)をジメチルスルホキシド(9 mL)に溶解させた後、濾過により不溶部を除去した。濾液をシリコンゴムで9 cm × 9 cmに縁取りされたガラス板上に流し込み、水平に調節された50 °Cのホットプレート上に一晩静置することにより乾燥し、厚さ約30 μmの褐色透明な膜を得た。 20

【0152】

(SPA F膜のセル評価)

ジルコニアポットにカーボン担持白金触媒、純水、エタノールを入れ、ボールミルにより攪拌を行った。その後、Nafion(登録商標)溶液を加え、遊星ボールミルにより攪拌することにより、触媒ペーストを調製した。調製後のペーストをPFAポットに移し、卓上型ポットミル回転台上で一晩保持した。一晩安定化させた触媒インクをパルススワールスプレー法によりSPA F膜(陽イオン交換容量: 1.6 mequiv/g)の両面に塗布した。白金担持量は両極とも0.50 ± 0.03 mg/cm²であった。これを60 °Cの恒温槽にて乾燥させた後、140 °Cで3分間ホットプレスすることによりアニーリング処理を施し、触媒塗布膜(CC M)を作製した。このCC Mをガス拡散層(GDL)と共にセルに組み込み、セルの特性評価を行った。 30

【0153】

図1に示すのは、SPA F膜またはNafion(登録商標)NRE211をセルに用いたときのリニアスイープボルタメトリーの結果である。セル温度80 °C、ガス加湿度100%RH、80%RH、53%RH、および30%RH、電位掃引範囲0.15-0.60 V、電位掃引速度0.5 mV/sの各条件において、電位制御により測定を行った。測定時は、アノード側に水素100 ml/min、カソード側に窒素100 ml/minを供給した。このとき検出される電流値は、電解質膜中をアノードからカソードへと透過した水素ガスのカソードにおける酸化電流を示すものであり、膜の水素透過量の指標となるものである。 40

【0154】

図1に示すリニアスイープボルタモグラムによれば、SPA Fセルの水素透過量は、同様のパーフルオロ主鎖を有するNafion(登録商標)NRE211セルの25%程度であり、SPA Fは高いガスバリア性を示すことがわかった。

【0155】

図2は、SPA F膜またはNafion(登録商標)NRE211をセルに用いたとき

10

20

30

40

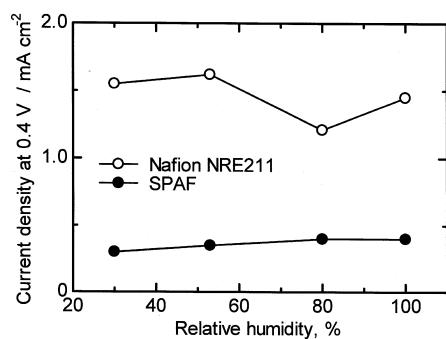
50

の電流密度 - 電圧特性である。この発電特性は、セル温度 80 °C、100% R H の条件において評価した。アノードガスとして水素（利用率 70%）、カソードガスとして空気（利用率 40%）を用いた。セル抵抗は 1 kHz 周波数固定の抵抗測定器により測定した。

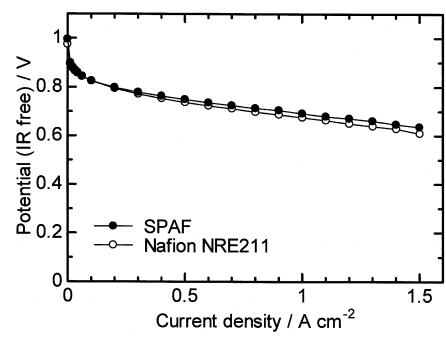
【 0 1 5 6 】

図 2 に示す電流密度 - 電圧特性によれば、このときの条件において、SPAF セルは、Nafion (登録商標) NRE211 セル以上の性能を示した。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 B 1/06

A

(72)発明者 三宅 純平

山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 望月 崇史

山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 小野 英明

山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 島田 愛生

山梨県笛吹市境川町前間田390 タカハタプレシジョンジャパン株式会社内

(72)発明者 横田 尚樹

山梨県笛吹市境川町前間田390 タカハタプレシジョンジャパン株式会社内

(72)発明者 吉村 菜摘

山梨県笛吹市境川町前間田390 タカハタプレシジョンジャパン株式会社内

審査官 岸 智之

(56)参考文献 特開2008-038146 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 6 1 / 1 0

C 0 8 J 5 / 2 2

H 0 1 B 1 / 0 6

H 0 1 M 8 / 0 2

H 0 1 M 8 / 1 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)