

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-525973

(P2013-525973A)

(43) 公表日 平成25年6月20日 (2013.6.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P	4 F 0 7 1
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	4 J 0 4 3
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 G 3 0 1
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	5 H 0 2 6
CO 8 J 5/22 (2006.01)	CO 8 J 5/22 1 O 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-505591 (P2013-505591)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月20日 (2011.4.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月19日 (2012.12.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2011/051709
 (87) 国際公開番号 W02011/132152
 (87) 国際公開日 平成23年10月27日 (2011.10.27)
 (31) 優先権主張番号 10160694.5
 (32) 優先日 平成22年4月22日 (2010.4.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアゾールに基づく、改善されたポリマー電解質膜

(57) 【要約】

電解質としての酸でドーブされた、無機酸または有機酸のポリアゾール塩に基づくプロトン伝導性ポリマー電解質膜であって、該有機酸または無機酸のポリアゾール塩は、電解質として使用される酸中で、電解質として使用される酸のポリアゾール塩よりも低い溶解度を有する、前記プロトン伝導性ポリマー電解質膜、本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の製造方法、ポリマー電解質膜によって分離された少なくとも2つの電気化学的に活性な電極を含む膜・電極接合体であって、該ポリマー電解質膜が本発明によるプロトン伝導性ポリマー電解質膜である前記膜・電極接合体、および本発明による少なくとも1つの膜電極接合体を含む燃料電池。

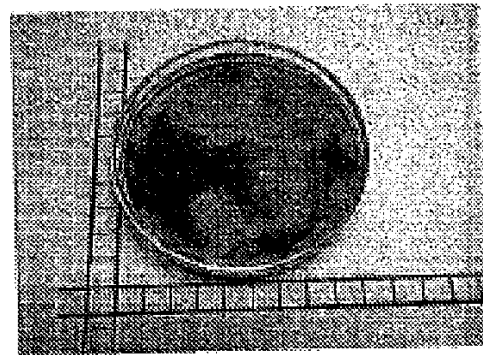


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質としての酸でドーブされた、有機酸または無機酸のポリアゾール塩に基づくプロトン伝導性ポリマー電解質膜であって、該有機酸または無機酸のポリアゾール塩が、電解質として使用される酸中で、電解質として使用される酸のポリアゾール塩よりも低い可溶性を有する、前記プロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 2】

電解質として使用される酸がリン酸である、請求項 1 に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 3】

単数または複数の無機酸または有機酸が、過フッ素化フェノール、過フッ素化フェニルアルコール、 K_2SO_4 、 HNO_3 、 FSO_3H 、 HPO_2F_2 、 H_2SO_3 、 $HOOC-COOH$ 、スルホン酸、過フッ素化スルホン酸、パーフルオロスルホンアミド、パーフルオロスルホン酸およびパーフルオロアルキルカルボン酸からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

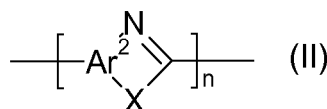
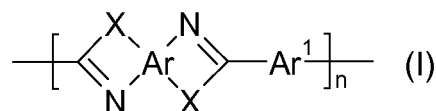
【請求項 4】

前記無機酸または有機酸が、ペンタフルオロフェノール、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 、 $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 、 $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ および $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ からなる群から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 5】

前記ポリアゾール塩が、一般式 (I) および / または (II) :

【化 1】



[式中、

Ar 基は、同一または異なり、且つ各々、四価の芳香族基または複素環式芳香族基であって 1 つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar¹ 基は、同一または異なり、且つ各々、二価の芳香族基または複素環式芳香族基であって 1 つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar² 基は、同一または異なり、且つ各々、二価または三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって 1 つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

X 基は、同一または異なり、且つ各々、酸素、硫黄、または、さらなる基として 1 つの水素原子、1 ~ 20 個の炭素原子を有する基、好ましくは分枝または非分枝のアルキルまたはアルコキシ基、またはアリール基を有するアミノ基である、

n は 10 以上、好ましくは 100 以上の整数である]

の繰り返しアゾール単位を含むポリアゾールに基づく、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 6】

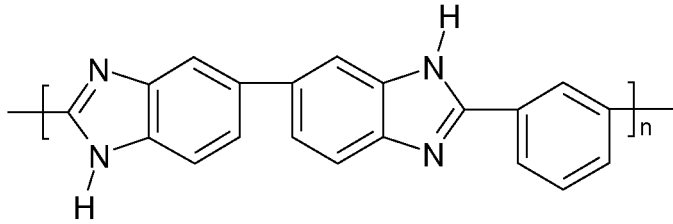
前記ポリアゾール塩が、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾールおよびポリ(テトラアザピレン) からなる

群から選択されるポリアゾールに基づいている、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の、電解質としてのリン酸を含むプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

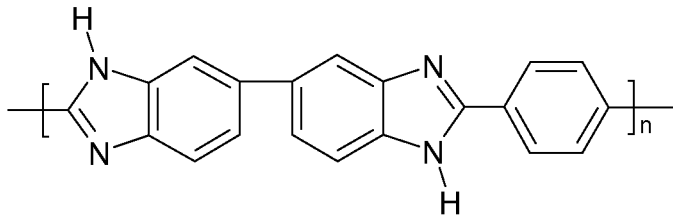
【請求項 7】

前記ポリアゾールが、以下の式

【化 2】



10



20

[式中、

ここで、n は 10、好ましくは 100 の整数である]

の 1 つの繰り返しベンズイミダゾール単位を有する、請求項 6 に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 8】

前記ポリマー電解質膜が補強要素を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 9】

ポリマー電解質膜が繊維で補強されている、請求項 8 に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

30

【請求項 10】

補強要素の容積による割合が、ポリマー電解質膜の総容積に対して、5 容積 % ~ 95 容積 % である、請求項 8 または 9 に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の製造方法であって、以下の工程：

i a) 少なくとも 1 つのポリアゾールをリン酸中で溶解させる工程、

i i a) 工程 i) により得ることができる溶液を不活性ガス下で 400 までの温度に加熱する工程、

i i i a) 支持材を提供し、且つ随意に該支持材上に補強要素を配置する工程、

i v a) 工程 i i i) からの支持材上に、工程 i i) によるポリマーの溶液を使用し膜を形成する工程、

40

v a) 工程 i v a) において形成された膜を、それが自立的となるまで処理する工程、

v i a) 随意に、工程 v a) において得られた膜を、該膜が中性になるまで、水で洗浄する工程、

v i i a) 工程 v a) または工程 v i a) において得られた膜を、水中で、電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸よりも低い pK_a を有する有機酸または無機酸で処理する工程、

v i i i a) 工程 v i i a) において得られた膜とリン酸とを混合する工程

50

を含む前記製造方法。

【請求項 1 2】

ポリマー電解質膜によって分離された少なくとも 2 つの電気化学的に活性な電極を含む膜・電極接合体であって、該ポリマー電解質膜が請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜、または請求項 1 1 に記載の方法によって製造されたプロトン伝導性ポリマー電解質膜である、前記膜・電極接合体。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の少なくとも 1 つの膜・電極接合体を含む、燃料電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜または請求項 1 1 に記載の方法によって製造されたプロトン伝導性ポリマー電解質膜の、膜・電極接合体における使用。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性ポリマー電解質膜または請求項 1 1 に記載の方法によって製造されたプロトン伝導性ポリマー電解質膜の、燃料電池における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の詳細な説明

20

本発明は、電解質としての酸でドーブされた、無機酸または有機酸のポリアゾール塩に基づくプロトン伝導性ポリマー電解質膜、該プロトン伝導性ポリマー電解質膜の製造方法、プロトン伝導性ポリマー電解質膜を含む膜・電極接合体、および本発明の膜電極接合体を含む燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

P E M 燃料電池において使用するためのプロトン伝導性の、即ち酸ドーブされたポリアゾール膜は、先行技術から公知である。基本的なポリアゾールフィルムは、一般に、濃リン酸または硫酸でドーブされ、その後、プロトン伝導体およびポリマー電解質膜燃料電池（P E M 燃料電池）内のセパレータとしてはたらく。ポリアゾールポリマーの優れた特性により、かかるポリマー電解質膜は、膜・電極接合体（M E A）を製造するために加工された場合、燃料電池において、長期間、1 0 0 より高い、特に 1 2 0 より高い稼働温度で使用できる。この高い長期稼働温度は、膜・電極接合体中に含まれる貴金属に基づく触媒の活性を高めることを可能にする。特に、炭化水素から誘導されるリフォーマートを使用する場合、著しい量の一酸化炭素がリフォーマーガス内に含まれ、且つ、それらを通常、複雑なガス処理またはガス精製によって除去しなければならない。稼働温度が上昇することにより、著しくより高い濃度の一酸化炭素不純物が、長期間、許容されることが可能になる。

30

【0 0 0 3】

ポリアゾールポリマーに基づくポリマー電解質膜を使用することにより、まず、煩雑なガス処理またはガス精製を部分的に省略することが可能になり、次に、膜・電極接合体内の触媒装填量を低減することが可能になる。その両方は、P E M 燃料電池の大量使用のために必須の前提条件であり、なぜなら、そうでなければ、P E M 燃料電子システムのコストが高くなりすぎるからである。

40

【0 0 0 4】

J . S . W a i n r i g h t e t a l . , J . E l e c t r o c h e m . S o c , V o l . 1 4 2 , N o . 7 , 1 9 9 5 年 7 月 , L 1 2 1 ~ L 1 2 3 は、リン酸でドーブされ、且つ水素 / 空気およびダイレクトメタノール燃料電池における使用のために可能性のあるポリマー電解質である、ポリベンズイミダゾールフィルムに関する。該電解質はメタノール蒸気についての透過性が低く、その結果、ダイレクトメタノール燃料電池において通常観察されるメタノールのクロスオーバーに及ぼす悪影響を低減できる。

50

【0005】

DE10117687号A1は、ポリアゾールに基づき、且つ高い比伝導性を、特に100より高い稼働温度で有し、且つ、追加的な燃料ガスの加湿がなくてすむプロトン伝導性ポリマー膜に関する。DE10117687号A1によるプロトン伝導性ポリマー膜は、以下の工程

A) 1つまたはそれより多くの芳香族テトラアミド化合物と、1つまたはそれより多くの芳香族ジカルボン酸またはそれらのエステルとを、溶融物において、350の温度で反応させる工程、

B) 工程A)により得られた固体のプレポリマーを、ポリリン酸中で溶解させる工程、

C) 工程B)により得ることができた溶液を、不活性ガス下で温度300に加熱して溶解されたポリアゾールポリマーを形成する工程、

D) 工程C)によるポリアゾールポリマーの溶液を使用して支持体上に膜を形成する工程、および

E) 工程D)において形成された膜を、それが自立的となるまで処理する工程を含む方法によって得ることができる。

【0006】

DE102006036019号A1は、少なくとも2つの電気化学的に活性な電極を含む膜・電極接合体に関し、前記少なくとも2つの電気化学的に活性な電極は、少なくとも1つのポリマー電解質膜によって分離されており、該ポリマー電解質膜は、少なくとも部分的に該ポリマー電解質膜を貫く補強要素を有する。該膜・電極接合体は、好ましくは、以下の方法：

(i) ポリマー電解質膜を補強要素の存在下で成形すること、

(ii) 膜および電極を、所望の順序で組み立てること、
によって得られる。

【0007】

該膜・電極接合体は、燃料電池において使用するために特に適している。

【0008】

ポリアゾールに基づく上述のポリマー膜は一般に、電解質としてのリン酸の存在下で稼働される。

【0009】

しかしながら、高いリン酸含有率の際、該膜は柔らかく、従って限定された機械的強度しか有さない。さらには、機械的安定性は温度の上昇に伴って減少し、且つ、ポリマー骨格の溶解度が高まる。燃料電池の典型的な稼働範囲の上の方の領域において(約160～180)、これは耐久性の問題をみちびくことがある。さらには、ポリマー電解質膜は、比較的高い温度で、望ましくない稼働条件下で、溶解されるかまたは流出することがある。その結果、上述のポリマー電解質膜を含む膜・電極接合体が破損する。

【0010】

従って、本発明の課題は、電解質として使用される酸、好ましくはリン酸中での、ポリアゾールに基づくポリマー電解質膜の溶解度を低減すること、および該膜の機械的強度を改善することである。

【0011】

J. - P. Belieres et al.、Chem. Commun.、2006、4799～4801は、電解質としてのリン酸の代わりに、イオン性液体が使用されるポリマー電解質膜について記載している。しかしながら、J. - P. Belieres et al.内には、電解質としてのリン酸を含むポリマー電解質膜がリン酸中で、通常使用される電解質としてのリン酸を有するポリマー電解質膜と比較して、低減された溶解性を有することは開示されていない。

【0012】

上述の課題は、電解質としての酸でドーブされた、有機酸または無機酸のポリアゾール

10

20

30

40

50

塩に基づくプロトン伝導性ポリマー電解質膜であって、該有機酸または無機酸のポリアゾール塩が、電解質として使用される酸中で、電解質として使用される酸のポリアゾール塩よりも低い溶解度を有する、前記プロトン伝導性ポリマー電解質膜によって解決される。

【0013】

ポリマー電解質膜のプロトン伝導性を達成するために、有機酸または無機酸のポリアゾール塩に基づくポリマー電解質膜を、電解質としての酸でドーピングする。ここで、原則的に、全ての公知のルイス酸およびブレンステッド酸、好ましくは無機のルイス酸およびブレンステッド酸を電解質として使用することが可能である。

【0014】

さらには、ポリ酸、特にイソポリ酸およびヘテロポリ酸および様々な酸の混合物も使用することも可能である。本特許出願の目的では、ヘテロポリ酸は、少なくとも2つの異なる中心原子を有する無機のポリ酸であり、且つ、各々の場合、部分的に混合された無水物として、金属、例えばCr、Mo、VまたはW、および非金属、例えばAs、I、P、Se、SiまたはTeの弱い多塩基のオキソ酸から形成される。それらは、例えば12-モリブドリン酸および12-タングストリン酸を含む。好ましくは使用されるポリ酸は、ポリリン酸である。

【0015】

本特許出願の目的では、用語ポリリン酸は、市販のポリリン酸を示す。ポリリン酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) は通常、 P_2O_5 (酸滴定) として計算して少なくとも83%の含有率を有する。

【0016】

硫酸および/またはリン酸、またはそれらの酸を例えば加水分解において遊離させる化合物を電解質として使用することが特に好ましい。電解質としてリン酸を使用することが非常に特に好ましい。ここで、高濃縮された酸が一般的に使用される。特に好ましくは使用されるリン酸の濃度は、電解質の総質量に対して一般に少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも80質量%である。残り50質量%まで、好ましくは20質量%までは、一般に水である。

【0017】

ポリマー膜の伝導性は、ドーピングの程度によって影響され得る。ここで、伝導性は一般に、最大値に達するまで、電解質の量の増加に伴って上昇する。本特許出願の目的では、電解質の量(ドーピングの程度)は、ポリマーの繰り返し単位1モルあたりの酸のモル数として示される。本発明によれば、ドーピングの程度は好ましくは3~80、特に好ましくは5~60、非常に特に好ましくは12~60である。

【0018】

電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸中での耐久性および機械的な膜の安定性を、本発明によるプロトン伝導性ポリマー電解質膜を使用することによって、燃料電池内でのポリマー電解質膜の性能に悪影響を及ぼすことなく、著しく改善できる。

【0019】

ポリアゾール塩を形成するために適した有機酸または無機酸は、電解質、好ましくはリン酸内で、電解質のポリアゾール塩よりも低い溶解度であるポリアゾール塩を形成する全ての酸である。

【0020】

適した無機酸は、例えば、 HNO_3 、硫酸、硫酸塩、例えば K_2SO_4 である。

【0021】

適した有機酸は、好ましくは過フッ素化された、脂肪族または芳香族の酸である。

【0022】

従って、好ましい有機酸および無機酸は、過フッ素化フェノール、例えばペンタフルオロフェノール、過フッ素化フェニルアルコール、 K_2SO_4 、 HNO_3 、 FSO_3H 、 HPO_2F_2 、 H_2SO_3 、 $HOOC-COOH$ 、スルホン酸、例えば CH_3SO_3H 、過フッ素化スルホン酸、例えば CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 等、パーフルオロスルホンアミド、

10

20

30

40

50

例えば $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 等、過フッ素化ホスホン酸、例えば $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ 等、およびパーフルオロアルキルカルボン酸からなる群から選択される。

【0023】

特に好ましい有機酸および無機酸は、ペンタフルオロフェノール、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 、 $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 、 $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ および $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ である。

【0024】

ペンタフルオロフェノールの塩をポリアゾール塩として使用することが非常に特に好ましい。

10

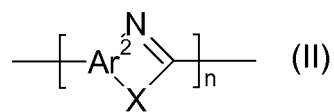
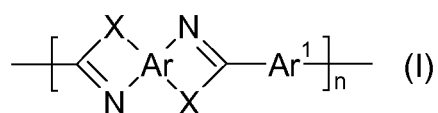
【0025】

プロトン電子伝導性ポリマー電解質膜中で本発明によって使用されるポリアゾール塩は、好ましくは1つまたはそれより多くのポリアゾールに基づく。好ましく使用されるポリアゾールは、一般式(I)および/または(II)および/または(III)および/または(IV)および/または(V)および/または(VI)および/または(VII)および/または(VIII)および/または(IX)および/または(X)および/または(XI)および/または(XII)および/または(XIII)および/または(XIV)および/または(XV)および/または(XVI)および/または(XVII)および/または(XVIII)および/または(XIX)および/または(XX)および/または(XXI)および/または(XXII)の反復アゾール単位を含むポリアゾールである。

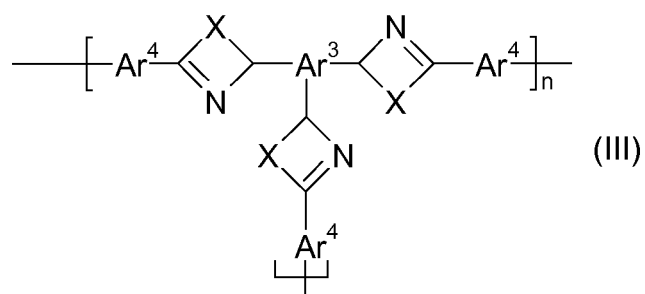
20

【0026】

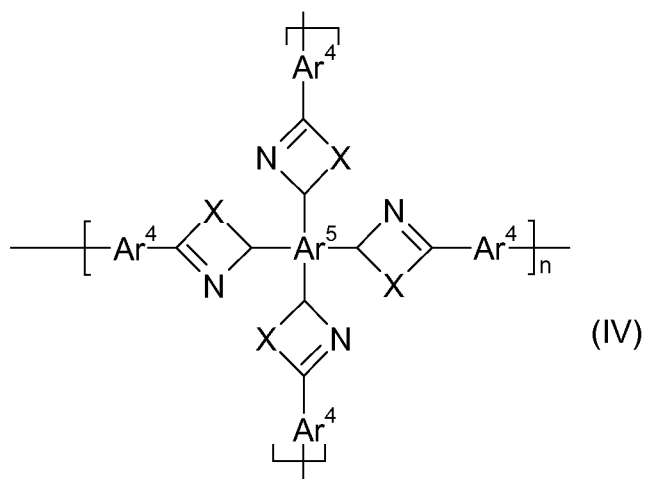
【化 1 - 1】



10



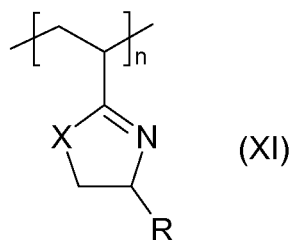
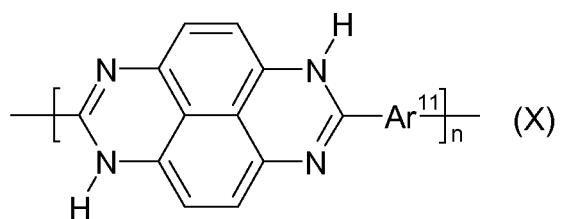
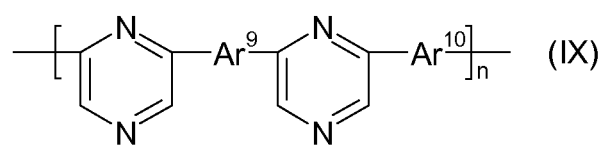
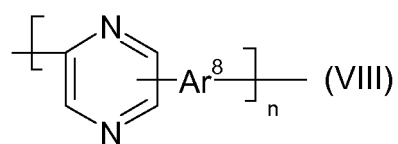
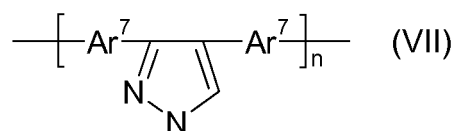
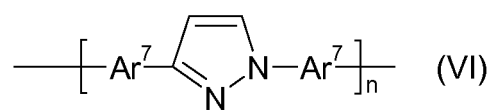
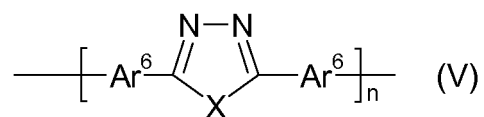
20



30

【 0 0 2 7 】

【化 1 - 2】



【 0 0 2 8 】

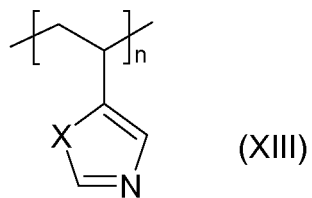
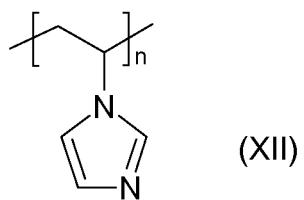
10

20

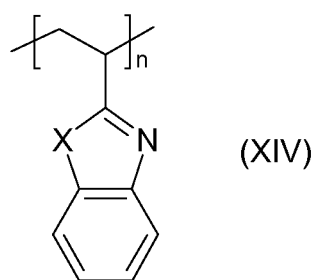
30

40

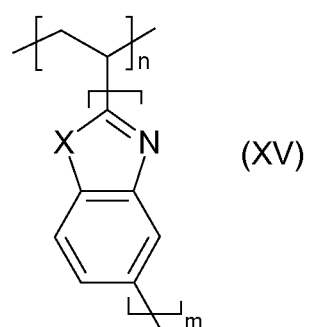
【化 1 - 3】



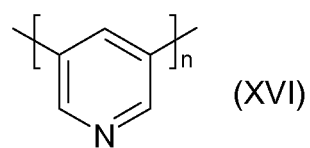
10



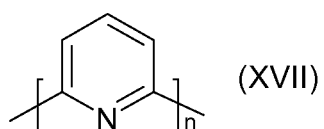
20



30

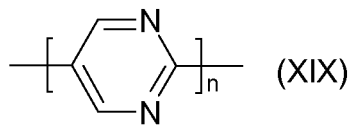
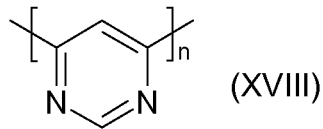


40

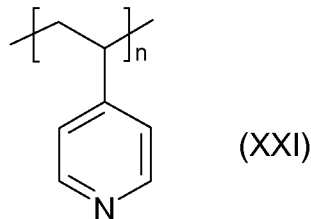
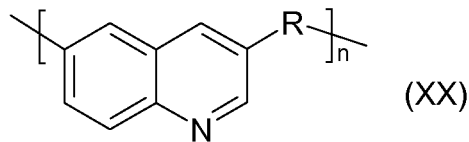


【 0 0 2 9 】

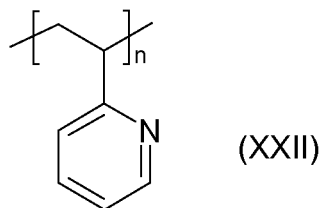
【化 1 - 4】



10



20



30

【 0 0 3 0】

前記式中、

A r 基は、同一または異なり、且つ各々、四価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ¹ 基は、同一または異なり、且つ各々、二価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ² 基は、同一または異なり、且つ各々、二価または三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

40

A r ³ 基は、同一または異なり、且つ各々、三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ⁴ 基は、同一または異なり、且つ各々、三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ⁵ 基は、同一または異なり、且つ各々、四価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ⁶ 基は、同一または異なり、且つ各々、二価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

A r ⁷ 基は、同一または異なり、且つ各々、二価の芳香族基または複素環式芳香族基で

50

あって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar^8 基は、同一または異なり、且つ各々、三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar^9 基は、同一または異なり、且つ各々、二価または三価または四価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar^{10} 基は、同一または異なり、且つ各々、二価または三価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

Ar^{11} 基は、同一または異なり、且つ各々、二価の芳香族基または複素環式芳香族基であって1つまたはそれより多くの環を有し得るものである、

X基は、同一または異なり、且つ各々、酸素、硫黄、または、さらなる基としての1つの水素原子、1～20個の炭素原子を有する基、好ましくは分枝または非分枝のアルキルまたはアルコキシ基、またはアリール基を有するアミノ基である、

R基は同一または異なり、且つ、各々水素、アルキル基、または芳香族基であり、且つ、式(XX)においてはアルキレン基または芳香族基であるが、ただし、式(XX)におけるRは水素ではなく、且つ、

n、mは各々、10、好ましくは100の整数である。

【0031】

好ましい芳香族基または複素環式基は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、キノリン、ピリジン、ビピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、ピラゾール、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾトリアジン、インドリジン、キノリジン、ピリドピリジン、イミダゾールピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アゼリジン(azeridine)、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アジリジン(aziridine)、ベンゾプテリジン、フェナントロリンおよびフェナントレンから誘導され、随意に置換されていてもよい。

【0032】

ここで、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} および Ar^{11} は任意の置換パターンを有してよく、フェニレンの場合、例えば Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} および Ar^{11} は各々、互いに独立して、オルト-、メタ-、またはパラ-フェニレンであってよい。特に好ましい基は、ベンゼンおよびビフェニルから誘導され、それは随意に置換されていてもよい。

【0033】

好ましいアルキル基は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基およびt-ブチル基である。

【0034】

好ましい芳香族基は、フェニルまたはナフチル基である。アルキル基および芳香族基は、一置換または多置換されていてもよい。

【0035】

好ましい置換基は、ハロゲン原子、例えばフッ素、アミノ基、ヒドロキシ基または C_1 ～ C_4 -アルキル基、例えばメチルまたはエチル基である。

【0036】

ポリアゾールは、原則的に、例えばそれらのX基について異なる種々の反復単位を有することができる。しかしながら、反復ポリアゾールは好ましくは、反復単位内に同一のX基のみを有している。

【0037】

本発明の特に好ましい実施態様において、ポリアゾール塩は、式(I)および/または(II)の反復アゾール単位を含むポリアゾールである。

【0038】

10

20

30

40

50

ポリアゾール塩を形成するために使用されるポリアゾールは、1つの実施態様において、互いに異なる式(I)～式(XXII)の少なくとも2つの単位を含むコポリマーまたはブレンドの形態で、反復アゾール単位を含んでいる。該ポリマーは、ブロックコポリマー(ジブロック、トリブロック)、ランダムコポリマー、周期コポリマーおよび/または交互ポリマーとして存在できる。

【0039】

ポリマー内での反復アゾール単位の数は、好ましくは>10、特に好ましくは>100の整数である。

【0040】

さらに好ましい実施態様において、ポリアゾール塩を形成するために使用されるポリアゾールは、反復単位内でのX基が同一である、式(I)の反復単位を含むポリアゾールである。

10

【0041】

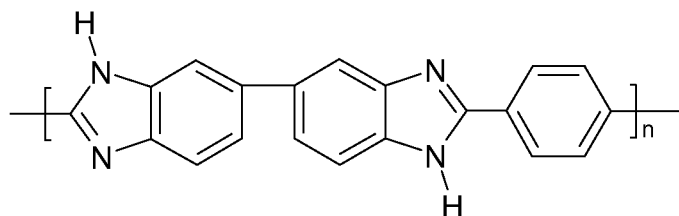
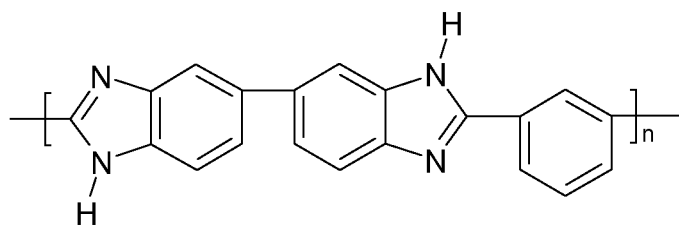
本発明のポリアゾール塩の基礎をなしているさらなる好ましいポリアゾールは、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾールおよびポリ(テトラアザピレン)(tetrazapyrene)からなる群から選択される。

【0042】

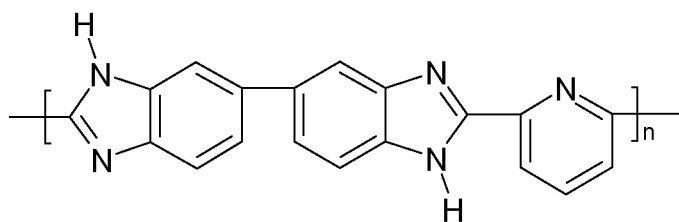
特に好ましい実施態様において、ポリアゾール塩は、反復ベンズイミダゾール単位を含むポリアゾールに基づく。反復ベンズイミダゾール単位を有する適したポリアゾールを以下に示す：

20

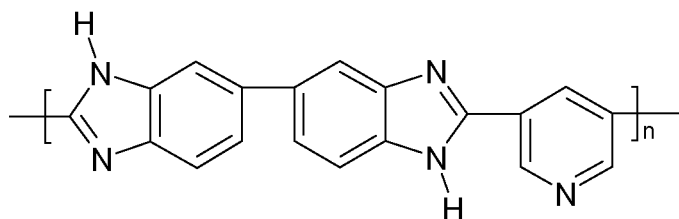
【化 2 - 1】



10



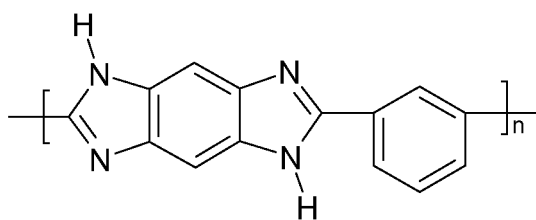
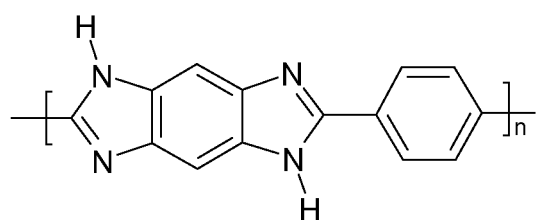
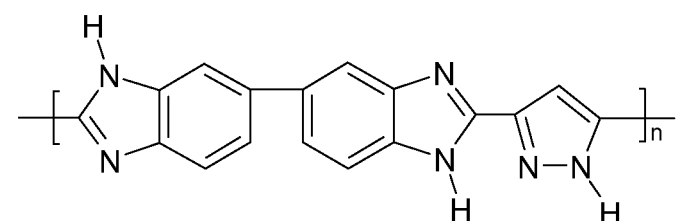
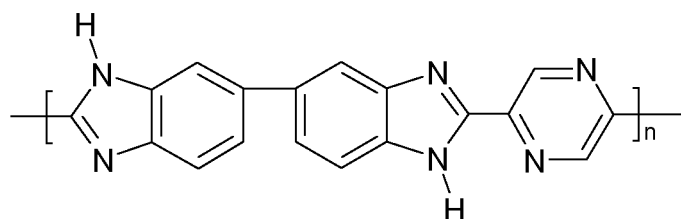
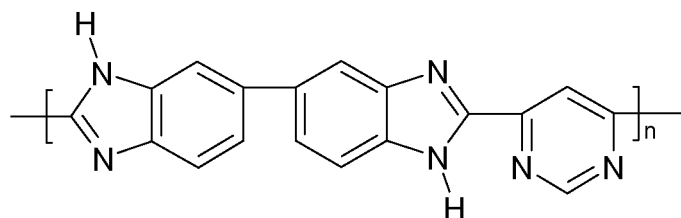
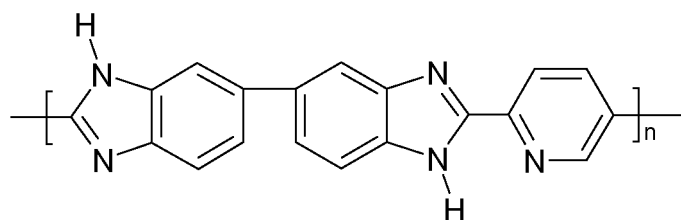
20



30

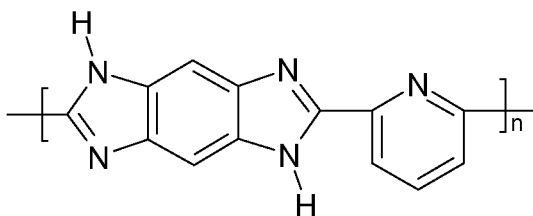
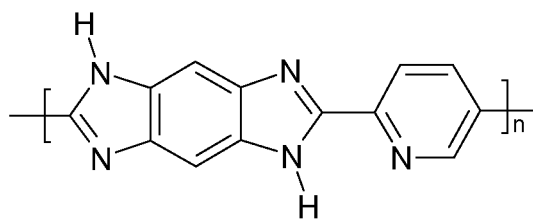
【 0 0 4 3 】

【化 2 - 2】

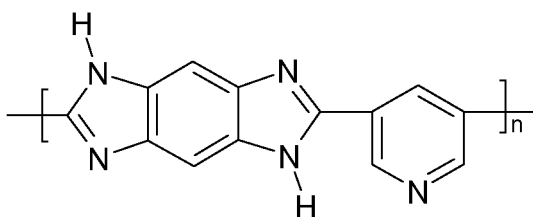


【 0 0 4 4】

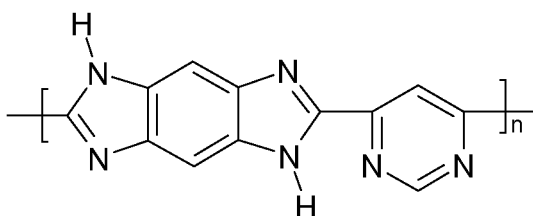
【化 2 - 3】



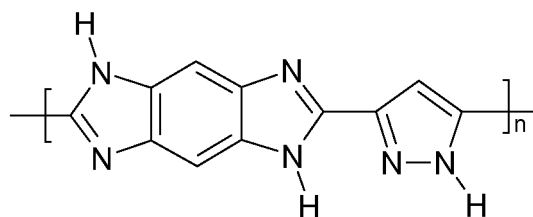
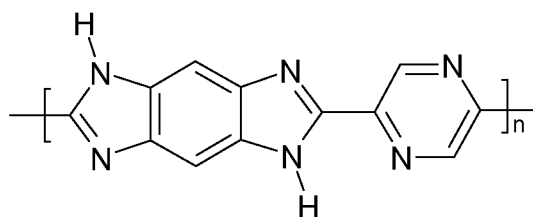
10



20



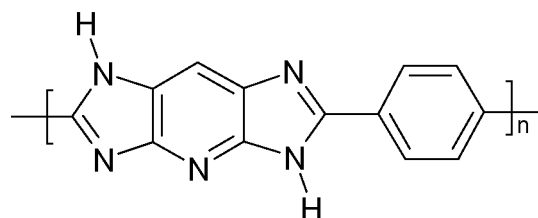
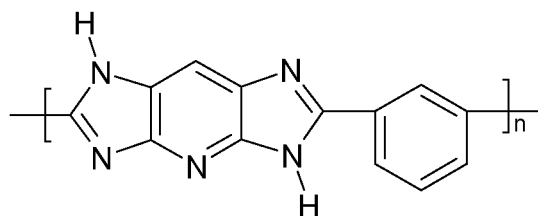
30



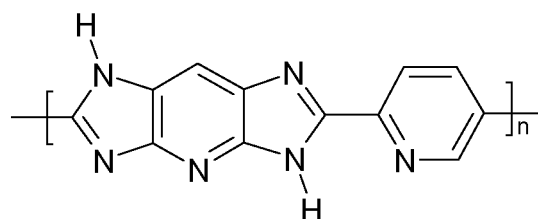
40

【 0 0 4 5】

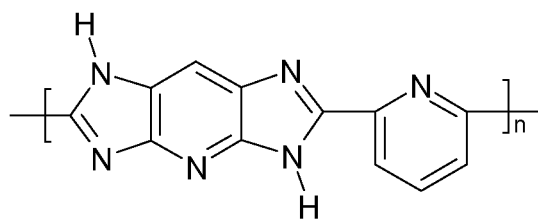
【化 2 - 4】



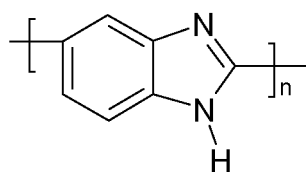
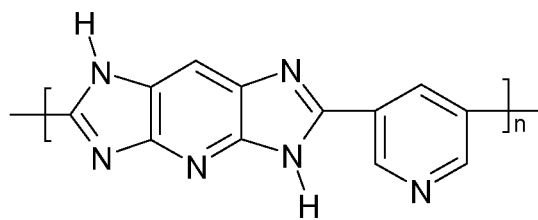
10



20



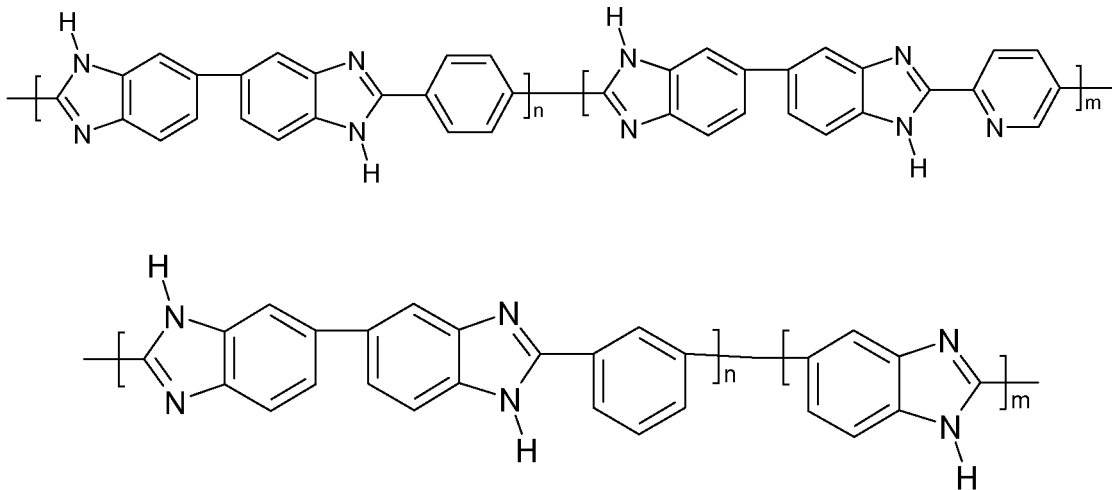
30



40

【 0 0 4 6 】

【化 2 - 5】



10

【 0 0 4 7 】

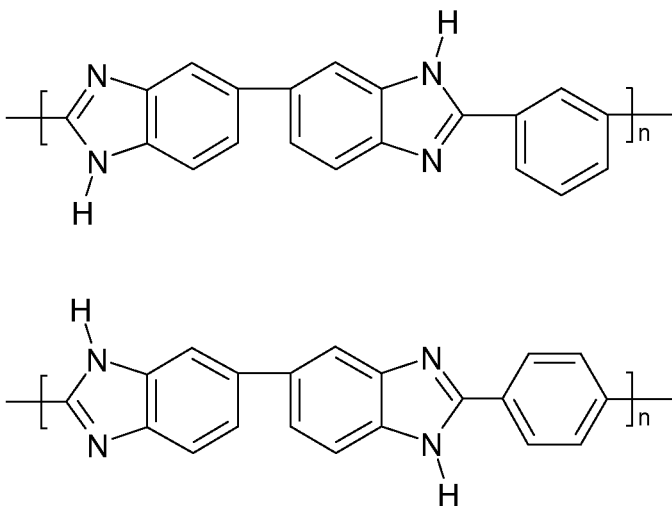
ここで、 n および m は 10、好ましくは 100 の整数である。

【 0 0 4 8 】

本発明によって使用されるポリアゾール塩の基礎をなしているポリアゾールは、特に好ましくは以下の式の反復単位を有している：

20

【化 3】



30

【 0 0 4 9 】

ここで、 n は 10、好ましくは 100 の整数である。

【 0 0 5 0 】

本発明によるポリアゾール塩の基礎をなしているポリアゾールは、好ましくは高い分子量を有するポリベンズイミダゾールである。固有粘度として測定される場合、分子量は、少なくとも、 0.2 dl/g 、好ましくは $0.8 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $1 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ である。粘度 i (固有粘度としても示される) は、以下の式による相対粘度 rel から計算される： $i = (2.303 \times \log rel) / \text{濃度}$ 。濃度は $\text{g} / 100$ で報告される。ポリアゾールの相対粘度は、毛細管粘度計を用いて、25 での溶液の粘度から測定され、該相対粘度は、溶剤および溶液について、採取されたランニングアウト時間 t_0 、 t_1 から、以下の式に従って計算される： $rel = t_1 / t_0$ 。

40

i への変換は、「Methods in Carbohydrate Chemistry」、Volume IV、Starch、Academic Press、New York and London、1964、127 ページ内の情報に基づき、上記の関係

50

に従って行われる。

【0051】

好ましいポリベンズイミダゾールは、例えば商標 Celazole (登録商標) PBI (PBI Performance Products Inc.) として市販である。

【0052】

本発明の好ましい実施態様において、本発明によるプロトン伝導性ポリマー電解質膜は補強要素を有している。これらの補強要素は、一般に、少なくとも部分的にポリマー電解質膜を貫いている、即ち、該補強要素は一般に、少なくとも部分的にポリマー電解質膜内を通っている。補強要素は特に好ましくは、主に膜中に埋め込まれており、且つ、仮に突き出しているにしても、そこからその場だけで突き出している。

10

【0053】

本発明によれば、補強要素は少なくとも部分的に膜と結合されている。部分的な複合材とは、補強要素と膜との複合材であるとみなされ、その際、補強要素は有利には、20での力と延びとの曲線において、補強要素を有さないポリマー電解質膜と比較して、強化要素を有するポリマー電解質膜の基準の力 (reference force) が、0~1%の範囲の延びの範囲で、少なくとも1つの点で、少なくとも10%だけ、好ましくは少なくとも20%だけ、および非常に特に好ましくは少なくとも30%だけ異なるような力を吸収する。

【0054】

20

補強要素を有するポリマー電解質膜は、好ましくは繊維補強されている。ここで、一般に、好ましくはモノフィラメント、マルチフィラメント、長繊維および/または短繊維、ハイブリッド系および/またはパイコンポネント繊維を含む補強要素が使用される。特定の繊維を含む補強要素の他に、補強要素はテキスタイルシートも形成できる。適したテキスタイルシートは、不織布、織布、引き抜きループニット (drawn-loop knit)、形成ループニット、フェルト、レイアップ、および/またはメッシュ、特に好ましくはレイアップ、織布および/または不織布である。上述の織布の限定されない例は、ポリフェニレンスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ(アクリル)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(プロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン) (ETFE) エチレンおよびクロロトリフルオロエチレン (ECTFE) の1:1の交互コポリマー、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリ(アクリロニトリル) およびポリフェニレンスルフィド (PPS) で構成される布である。

30

【0055】

織布の用語は、主に直角で交わるモノフィラメント系および/またはマルチフィラメント系で構成される製品を示す。テキスタイルシートの系と系との距離は通常、20~2000 μm であってよく、本発明の目的では、30~300 μm の範囲の系と系との距離を有するテキスタイルシート、特に織布、レイアップ、およびメッシュが特に有用であることが判明している。ここで、系と系との距離を、例えば、光学写真または透過型電子顕微鏡の電子的画像分析によって測定することができる。

40

【0056】

適した織布、レイアップおよびメッシュに関するさらなる詳細は、DE 10 200 60 360 19号A 1内に開示されている。

【0057】

特に好ましく適した織布は、例えば商標 SEFAR NITEX (登録商標)、SEFAR PETEX (登録商標)、SEFAR PROPYLEX (登録商標)、SEFAR FLUORTEX (登録商標) および SEFAR PEAKTEX (登録商標) を有する SEFAR 製の織布、商標 Saati 90.30 を有する SAATI 製の織布、および商標 Dexmet 2PTFE 10-105、Dexmet 2PTFE 5-105H および Dexmet 2PTFE 2-50H を有する DEXMET 製の織布である。

50

【 0 0 5 8 】

不織布の用語は、縦糸および横糸の製織の古典的な方法によって、および縫い目の形成によって製造されるのではなく、むしろ繊維の絡み合いおよび/または付着および/または接着（例えばスパンボンドまたはメルトブロー不織布）によって製造される、柔軟性がある多孔質のシート状構造を示す。不織布は、密着が一般に繊維の固有の付着性によって、または機械的な後の圧密を用いてもたらされる、紡績繊維またはフィラメントで作り上げられたゆるい材料である。

【 0 0 5 9 】

本発明によれば、個々の繊維は優先的な方向性（配向またはクロス不織布）を有するか、または配列していなくてもよい（ランダム不織布）。不織布を、ニードリング、噛み合いによって、または強いウォータージェット（スパンレース不織布として知られる）を用いた混ぜ織りによって機械的に強化できる。

10

【 0 0 6 0 】

適した不織布のさらなる特性は、DE 1 0 2 0 0 6 0 3 6 0 1 9 号 A 1 内で見つけられる。

【 0 0 6 1 】

好ましい不織布の適した例は、SEFAR PETEX（登録商標）、SEFAR FLUOROTEX（登録商標）およびSEFAR PEEKTEX（登録商標）である。

【 0 0 6 2 】

さらには、補強要素の組成を自由に選択でき、且つ、特定の用途に合わせることができる。しかしながら、補強要素は好ましくはガラス繊維、鉱物繊維、天然繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、合成繊維、ポリマー繊維および/またはセラミック繊維、特にSEFAR CARBOTEX（登録商標）、SEFAR PETEX（登録商標）、SEFAR FLUORTEX（登録商標）、SEFAR PEEKTEX（登録商標）、SEFAR TETEX MONO（登録商標）、SEFAR TETEX DLW（登録商標）、SEFAR TETEX MULTI（SEFAR製）およびDUOFIL（登録商標）、EMMITEX GARN（登録商標）を含む。平織の編物、編物、綾織りの編物、またはGDK製の複合織物（multiplex weave）が同様に適している。

20

【 0 0 6 3 】

燃料電池の稼働の間に普及している条件下で、十分に不活性であり且つ補強のための機械的な要求に合致する限り、原則的に全ての種類の材料を使用することが可能である。

30

【 0 0 6 4 】

織布、引き抜きループニット、形成ループニットまたは不織布の随意的構成要素である補強要素は、事実上、丸い断面または他の形状、例えばダンベル形状、腎臓形状、三角形またはマルチローバルの断面を有することができる。パイコンポネント繊維も可能である。

【 0 0 6 5 】

補強要素は好ましくは、最大直径 $10\ \mu\text{m}$ ~ $500\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\ \mu\text{m}$ ~ $300\ \mu\text{m}$ 、非常に特に好ましくは $20\ \mu\text{m}$ ~ $200\ \mu\text{m}$ 、および特に $25\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ を有する。ここで、最大直径とは、断面における最長の寸法を示す。

40

【 0 0 6 6 】

さらには、補強要素は好ましくは、少なくとも $5\ \text{GPa}$ 、好ましくは少なくとも $10\ \text{GPa}$ 、特に好ましくは少なくとも $20\ \text{GPa}$ のヤング率を有する。補強要素の破断点伸びは、好ましくは 0.5% ~ 300% 、特に好ましくは 1% ~ 60% である。

【 0 0 6 7 】

補強要素の容積による割合は、ポリマー電解質膜の総容積に対して、好ましくは 5% 容積% ~ 95% 容積%、特に好ましくは 10% 容積% ~ 80% 容積%、非常に特に好ましくは 10% 容積% ~ 50% 容積%、および特に 10% 容積% ~ 30% 容積% である。容積による割合は、通常、 20° で測定される。

【 0 0 6 8 】

50

本発明の目的では、補強要素は通常、20 での力と延びとの曲線において、強化要素を有するポリマー電解質膜の基準の力が、補強要素を有さないポリマー電解質膜と比較して、0 ~ 1 %の延びの範囲において、少なくとも1つの点で、少なくとも10 %だけ、好ましくは少なくとも20 %だけ、および非常に特に好ましくは少なくとも30 %だけ異なるような力を吸収する。

【0069】

さらには、補強は、有利にはポリマー電解質膜の室温(20)での基準の力を、180 での支持挿入物(support insert)の基準の力で割ったものが、0 ~ 1 %の延びの範囲における少なくとも1点で測定して、3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは<2の商をもたらすようなものである。

10

【0070】

基準の力の測定を、EN29073、Part 3に準拠して、5cm幅の試料上で、100mmの測定長さで行う。予備応力の数値(センチニュートン[cN]で報告)は、試料の単位面積あたりの質量の数値(1m²あたりのグラムで報告)に相応する。

【0071】

ポリマー電解質膜を、当業者に公知の方法によって製造でき、本発明の1つの実施態様においては、膜の製造の間に補強要素を備えて提供することもできる。

【0072】

本発明のポリマー電解質膜を、通常はまず、少なくとも1つのポリアゾールを少なくとも1つの極性の、非プロトン性の溶剤、例えばジメチルアセトアミド(DMAc)中で溶解させ、且つ、ポリマーフィルム(ポリマー膜)を古典的な工程によって製造することによって、製造できる。この場合、随意に存在することがある補強要素を、例えばフィルムの製造の間に、該フィルム中に導入できる。溶剤の残留物を除去するために、この方法で得られたフィルムを、洗浄液、例えばDE10109829号内に記載されるものを用いて処理してよい。DE10109829号内に記載される溶剤残留物をポリアゾールフィルムから除去することによって、該フィルムの機械的な特性が、この方法で溶剤残留物を除去されていないフィルムと比較して改善される。

20

【0073】

さらには、ポリマーフィルムは、DE10110752号およびWO00/44816号内に記載されるとおり、例えば架橋によるさらなる変性を有することができる。

30

【0074】

ポリアゾールフィルム(ポリアゾール膜)の厚さは、広い範囲内であってよい。以下に述べられる酸でのドーピング前のポリアゾールフィルムは、好ましくは一般に、5μm ~ 2000μm、好ましくは10μm ~ 1000μm、特に好ましくは20μm ~ 1000μmの厚さを有している。

【0075】

プロトン伝導性を得るために、上述のフィルムを酸でドーブする。適した酸(電解質)は上記で述べられている。酸としてリン酸(H₃PO₄)を使用することが特に好ましい。

【0076】

電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸中での本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の膜安定性を改善するために、有機酸または無機酸のポリアゾール塩(該有機または無機の酸のポリアゾール塩が電解質として使用される酸中で、電解質として使用される酸のポリアゾール塩よりも低い溶解度を有するようなもの)が、本発明によれば、ポリマー電解質膜内で使用される。本発明によれば、それらのポリアゾール塩は、電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸でドーブされている上述のポリマーフィルムを、上述の無機または有機酸の少なくとも1つで処理することによって得られる。これは、まず、電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸でドーブされた上述のポリマーフィルム(ポリマー膜)を、水を用いて、中性になるまで洗浄し、引き続き、それらを少なくとも1つの有機酸または無機酸でドーブすることによって行うことができ、前記少なくとも1つの有機酸または無機酸のポリアゾール塩は、電解質として使用される酸中で

40

50

、水またはリン酸中で電解質として使用されるポリアゾール塩よりも低い溶解度を有する。しかしながら、電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸でドーブされた上述のポリマーフィルム（ポリマー膜）について、無機または有機酸で直接的に処理されることも可能である。

【0077】

この方法で得られたポリアゾール塩に基づくポリマー膜は、電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸中で、上述のポリアゾール塩に基づかない相応のポリアゾール膜よりも著しく低い程度で溶解する。

【0078】

電解質として使用される酸、特に好ましくはリン酸でドーブされた上述のポリマーフィルム（ポリマー膜）の、少なくとも無機酸または有機酸での処理は、上述のとおり、一般には水中またはリン酸中で行われる。該処理は通常、室温で行われる。一般に、無機酸または有機酸の量は、少なくとも、相応のポリアゾールからポリアゾール塩を形成するために必要な化学量論組成量に相応する。有機酸または無機酸を、過剰量で使用してもよい。

【0079】

好ましい実施態様において、本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜は、以下の工程：

- i a) 少なくとも1つのポリアゾールをリン酸中で溶解させる工程、
 - i i a) 工程 i) により得ることができる溶液を不活性ガス下で400 までの温度、好ましくは100～250 に加熱する工程、
 - i i i a) 支持材を提供し、且つ随意に該支持材上に補強要素を配置する工程、
 - i v a) 工程 i i i) からの支持材上に、工程 i i) によるポリマーの溶液を使用して膜を形成する工程、
 - v a) 工程 i v a) において形成された膜を、それが自立的となるまで処理する工程、
 - v i a) 随意に、工程 v a) において得られた膜を、該膜が中性になるまで、水で洗浄する工程、
 - v i i a) 工程 v a) または工程 v i a) において得られた膜を、水中で、リン酸よりも低い pK_a を有する有機酸または無機酸で処理する工程、
 - v i i i a) 工程 v i i a) において得られた膜をリン酸と混合する工程
- を含む方法によって得られる。

【0080】

工程 i a)、i i a)、i v a)、および v a) は、DE 10246461号内に包括的に記載されている。当該出願を、ここで、参照によって開示するものとする。

【0081】

ポリアゾールに基づくプロトン伝導性ポリマー電解質膜の製造のためのさらなる方法は、DE 102006036019号A1内に記載されている。ポリアゾール塩に基づく、本発明によるポリマー電解質膜を得るために、DE 102006036019号A1内に記載される方法によって得られるポリマー電解質膜を、工程 v i a)、v i i a) および v i i i a) に従って処理することができる。

【0082】

DE 102006036019号A1内に記載される補強要素の追加は任意である。

【0083】

上述の工程 v i a)、v i i a) および v i i i a) は一般に室温で行われる。工程 v i a) における水として、通常の脱イオン水が一般に使用される。工程 v i i a) において使用できる適した有機酸または無機酸は、本特許出願内で上述された酸である。

【0084】

工程 i i a) において得られた膜と、リン酸との、工程 v i i i a) における混合を実施して、電解質としてのリン酸が供給され、その際、リン酸は一般に、工程 v i i a) において得られたポリマー電解質膜の量に対して30～99質量%、好ましくは40～90

10

20

30

40

50

質量%、特に好ましくは40～85質量%の量で使用されている。

【0085】

本発明はさらに、ポリマー電解質膜によって分離された少なくとも2つの電気化学的に活性な電極を含む膜・電極接合体であって、該ポリマー電解質膜が本発明による、または本発明によって製造されたプロトン伝導性ポリマー電解質膜である、前記膜・電極接合体を提供する。

【0086】

少なくとも2つの電気化学的に活性な電極は、通常はアノードおよびカソードである。用語「電気化学的に活性な」とは、その電極が、水素および/または少なくとも1つのリフォーマットの酸化、および酸素の還元を触媒することができることを示す。この性質は、電極を貴金属で被覆することによって得ることができる。適した貴金属を以下に記載する。用語「電極」とは、その材料が電気伝導性であることを意味する。電極は、随意に貴金属の層を有してよい。かかる電極は公知であり、例えばUS4191618号、US4212714号およびUS4333805号内に記載されている。

10

【0087】

好ましくは、電極は触媒層と接触しているガス拡散層を含む。

【0088】

シート状の電気伝導性且つ酸耐性の構造が、ガス拡散層として通常使用される。これは、例えばグラファイト繊維紙、炭素繊維紙、グラファイト織布、および/またはカーボンブラックの添加によって導電性にされた紙を含む。ガスおよび/または液体流の微細な分散が、それらの層によって達成される。

20

【0089】

さらには、少なくとも1つの電気伝導性材料、例えばカーボン（例えばカーボンブラック）で含浸された、機械的に安定な支持材料を含むガス拡散層を使用することも可能である。これらの目的のために特に適した支持材料は、繊維を、例えば不織布、紙または織布の形態で、特にカーボン繊維、ガラス繊維、または有機ポリマー、例えばポリプロピレン、ポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィドまたはポリエーテルケトン）を含む繊維を含む。かかる拡散層に関するさらなる詳細は、例えばWO97/20358号内に見出すことができる。

30

【0090】

ガス拡散層は、好ましくは80 μ m～2000 μ m、特に好ましくは100 μ m～1000 μ m、非常に特に好ましくは150 μ m～500 μ mの厚さを有する。

【0091】

さらには、ガス拡散層は好ましくは高い開孔率を有する。これは通常、20%～80%の範囲内である。

【0092】

ガス拡散層は、通例の添加剤を含んでよい。これらは、とりわけ、フルオロポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および界面活性物質を含む。

【0093】

好ましい実施態様において、少なくとも1つのガス拡散層は、圧縮性の材料を含んでよい。本発明によれば、圧縮性の材料は、ガス拡散層が、結合性を失うことなく、その元の厚さの半分、特に三分の一に圧縮され得る開孔率を有する。

40

【0094】

この特性は一般に、グラファイトの織布、および/またはカーボンブラックの添加によって導電性にされた紙で構成されるガス拡散層によって示される。

【0095】

触媒活性層は、少なくとも1つの触媒活性物質を含む。かかる物質は、とりわけ、貴金属、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよび/またはルテニウムを含む。それらの物質を、互いの合金の形態で使用することもできる。さらには、それらの物質を、卑金属、例えばCr、Zr、Ni、Co、および/またはTiとの合金で使用する

50

こともできる。さらには、上述の貴金属および／または卑金属の酸化物を使用することもできる。上述の金属は、ナノ粒子の形態で、支持材料、通常は高い表面積を有する炭素に公知の方法によって適用された後に通常使用される。

【0096】

触媒活性化化合物、即ち触媒は、好ましくは粒子の形態で、特に好ましくは1～1000 nm、好ましくは5～200 nm、特に好ましくは10～100 nmの大きさを有する粒子の形態で使用される（前記の大きさは粒子の直径である）。本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜中に存在するポリアゾール塩の、少なくとも1つの貴金属および随意に1つまたはそれより多くの支持材料を含む触媒材料に対する質量比は、一般に、0.05より大きく、好ましくは0.1～0.6の範囲内である。

10

【0097】

触媒層の厚さは一般に、1～1000 μm 、好ましくは5～500 μm 、特に好ましくは10～300 μm である。この値は、走査型電子顕微鏡（SEM）によって記録された画像での断面における層厚を測定することによって決定できる平均を表す。

【0098】

触媒層の貴金属含有率は一般に、0.1～10 mg/cm²、好ましくは0.2～6.0 mg/cm²、特に好ましくは0.2～3.0 mg/cm²である。それらの値は、シート試料の元素分析によって決定することができる。

【0099】

触媒層は一般に、自立的ではないが、その代わりに、通常はガス拡散層および／または膜に適用されている。ここで、触媒層の一部は、例えばガス拡散層および／または膜中に拡散することができ、その結果、遷移層が形成される。これは、ガス拡散層の一部であるとみなされる触媒層もみちびく。

20

【0100】

一般に、ポリマー電解質膜の表面は、各々の場合、部分的または完全に、好ましくは部分的にのみ、第一の電極がポリマー電解質膜の前面を覆い、且つ、第二の電極がポリマー電解質膜の裏面を覆うように、電極と接している。ここで、ポリマー電解質膜の前面および裏面は、それぞれ、第一の電極（前部）、好ましくはカソードから、第二の電極（裏）、好ましくはアノードの方向に見て、観察者に面しているかまたは背いている、ポリマー電解質膜の面である。

30

【0101】

ポリマー電解質膜の特性および電極の特性に関するさらなる情報は、例えば、WO 01/188494号A2、DE 19509748号、DE 19509749号、WO 00/26982号、WO 92/15121号およびDE 19757492号内に要約されている。

【0102】

本発明の膜・電極接合体の製造は、当業者に公知である。一般に、膜・電極接合体の様々な成分が互いに上面に敷かれ、且つ、圧力および熱によって互いに結合され、その際、貼り合わせは通常、10～300、好ましくは20～200の温度、および一般に1～1000 bar、好ましくは3～300 barの圧力で行われる。

40

【0103】

本発明の膜・電極接合体は、著しく改善された機械的安定性および強度を有し、従って、特に高性能を有する燃料電池および燃料電池スタックを製造するために使用することができる。ここで、もたらされる燃料電池または燃料電池スタックのわずかな電力ゆらぎが生じず、且つ、高品質、信頼性および再現性が達成される。これは、上述のポリアゾール塩に基づく本発明のプロトン伝導性膜が使用されている結果としても達成される。

【0104】

寸法安定のおかげで、周囲温度および大気湿度が揺らぐ場合に、本発明の膜・電極接合体を問題なく保管し且つ輸送することができる。長期の保管の後、または著しく異なる気候条件を有する場所への輸送後でさえも、膜・電極接合体の寸法は、燃料電池または燃料

50

電池スタック内に問題なく設置できるように正確なままである。その際、膜・電極接合体を、もはや屋外の設置のための場所で調節する必要がなく、そのことにより燃料電池の製造が単純なり、且つ時間と費用が節約される。

【0105】

本発明による好ましい膜・電極接合体の利点は、それらが、燃料電池のために120より高い温度で稼働することを可能にすることである。これは、気体燃料および液体燃料、例えば、先行するリフォーミング工程において炭化水素から製造される、例えば水素を含むガスの場合に当てはまる。酸化剤としては、例えば酸素または空気を使用することが可能である。

【0106】

本発明の好ましい膜・電極接合体のさらなる利点は、それらが、120より上の稼働において、純粋な白金触媒（即ち、さらなる合金成分を有さない）を用いていても、一酸化炭素に対する高い耐性を有することである。160の温度で、燃料電池の性能における測定可能な低下をみちびくことなく、例えば1%より多くのCOが燃料ガス中に存在することが可能である。

【0107】

好ましい膜・電極接合体は、高い稼働温度の可能性にもかかわらず、燃料ガスおよび酸化剤を加湿する必要なく、燃料電池内で稼働され得る。それにもかかわらず、燃料電池は安定して稼働し、且つ、膜はその伝導性を失わない。このことは、燃料電池系全体を単純化し、且つ、追加的な費用の削減をもたらし、なぜなら、水の巡回の操作が単純化されるからである。さらには、0より低い温度での燃料電池系の動作もそれによって単純化される。

【0108】

好ましい膜・電極接合体は、燃料電池が問題なく室温またはそれ未満に冷却され、その後、性能が低下せずに再稼働されることも可能にする。

【0109】

さらには、本発明の膜・電極接合体は、非常に高い長期安定性を示す。このことにより、同様に高い長期安定性を有する燃料電池を提供することが可能になる。さらには、本発明の膜・電極接合体は優れた耐熱性および耐腐蝕性、および比較的低いガス透過性を、特に高温で有している。特に高温での機械的安定性および構造的な結合性における低下が、本発明の膜・電極接合体においては減少されるかまたは回避される。

【0110】

さらには、本発明の膜・電極接合体を、安価且つ単純に製造できる。

【0111】

本発明はさらに、本発明による少なくとも1つの膜・電極接合体を含む燃料電池を提供する。適した燃料電池およびそれらの部材は、当業者に公知である。

【0112】

単独の燃料電池の出力は、多くの用途のためには往々にして低すぎるので、本発明の目的のためには、単独の燃料電池を複数個、セパレータ板を介して結合させて燃料電池スタックを形成することが好ましい。該セパレータ板を、随意にさらなる封止材料と組み合わせて、カソードおよびアノードのガス空間を外側から、且つお互いから封止するべきである。この目的のために、セパレータ板を好ましくは、封止するように、膜・電極接合体と並べる。セパレータ板と膜・電極接合体との複合物をプレスすることにより、封止効果をさらに向上させることができる。

【0113】

セパレータ板は、好ましくは各々、反応ガス用の少なくとも1つのガス流路を有し、前記ガス流路は有利には電極に面する側に配置されている。該ガス流路は、反応物流体の分散を可能にするべきである。

【0114】

本発明の膜・電極接合体の高い長期安定性のおかげで、本発明の燃料電池も高い長期安

10

20

30

40

50

定性を有する。本発明の燃料電池は通常、120より高い温度で、乾燥した反応ガスを使用して長期間、例えば5000時間より長い間、性能における測定可能な劣化が観察されることなく、連続的に稼働できる。達成できる出力密度は、そのような長い時間の後でも高いままである。

【0115】

本発明の燃料電池は、長時間、例えば5000時間より長い時間の後ですら高い開路電圧を示し、該開路電圧はこの時間の後で好ましくは少なくとも900mVである。開路電圧を測定するためには、電流を流さず、アノードに水を供給し且つカソードに空気を供給しながら燃料電池を稼働させる。該測定を、燃料電池を、電流0.2A/cm²からゼロ電流状態に切り替え、その後、開路電圧を5分間記録することによって行う。5分後の値が、それぞれの開路電位である。開路電圧の測定値は、温度160でのものである。さらには、該燃料電池は好ましくは、この時間の後、ガスの低いクロスオーバーを示す。クロスオーバーを測定するために、燃料電池のアノード側を、水素(5l/時間)を使用して稼働させ、且つ、カソードを窒素(5l/時間)を使用して稼働させる。アノードは、参照電極且つ対抗電極としてはたらき、且つ、カソードは作用電極としてはたらく。カソードは電位0.5Vに設定され、且つ、膜を通して拡散する水素が、物質移動を制限するように、カソードで酸化される。生じる電流が、水素透過率の尺度である。該電流は、50cm²のセル内で<3mA/cm²、好ましくは<2mA/cm²、特に好ましくは<1mA/cm²である。H₂のクロスオーバーの測定値は、温度160でのものである。

10

20

【0116】

本発明はさらに、膜・電極接合体中に電解質としてのリン酸を含む本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の使用、および本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の燃料電池における使用も提供する。

【0117】

適したポリマー電解質膜、膜・電極接合体および燃料電池は上述されている。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】実施例1の膜の溶解度を示す図である。

【図2】実施例2の膜の溶解度を示す図である。

【図3】実施例3の膜の溶解度を示す図である。

30

【図4】実施例1、2および3からの3つの上述の膜によって達成される出力を、電流 - 電圧曲線において示す図である。

【0119】

以下の実施例によって本発明を説明する。

【0120】

実施例

リン酸中のポリアゾール塩に基づく本発明のプロトン伝導性ポリマー電解質膜の溶解度を調べるために、リン酸中の相応の膜(本発明による実施例)において溶解度試験を行い、且つ、その溶解度を、先行技術から公知のポリアゾールに基づくポリマー電解質膜(比較例)の溶解度と比較する。

40

【0121】

実施例1: ドーピングを水中で行う、ペンタフルオロフェノールのポリアゾール塩に基づくポリマー電解質膜の製造。

【0122】

DE102006036019号A1内に記載される通りに製造された膜を、脱イオン水で徹底的に洗う。その後、膜を、乾燥させずに、水中のペンタフルオロフェノールの0.1M溶液に3回入れる。引き続き、該膜を85%濃度のH₃PO₄でドープする。図1は、実施例1の膜の溶解度を示す。ここで、図における暗い箇所は、99%リン酸中で溶解されていない残留膜である。

【0123】

50

実施例 2 : リン酸中で製造されたペンタフルオロフェノールのポリアゾール塩に基づくポリマー電解質膜の製造。

【0124】

DE102006036019号A1内に記載される通りに製造された膜を、脱イオン水で徹底的に洗う。その後、膜を、乾燥させずに、 H_3PO_4 (85%)中のペンタフルオロフェノールの0.2M溶液に3回入れる。引き続き、該膜を85%濃度の H_3PO_4 でドープする。図2は、実施例2の膜の溶解度を示す。ここで、図における暗い箇所は、99%リン酸中で溶解されていない残留膜である。

【0125】

実施例3(比較例) :

市販のCeltec-P膜(DE102006036019号A1内に記載の通りに製造)を、比較用の膜として使用し、且つ、3時間の間、230℃で、120gの99%濃度のリン酸内で加熱する[5×5cm]。図3は、実施例3の膜の溶解度を示す。ここで、図における暗い箇所は、99%リン酸中で溶解されていない残留膜である。

【0126】

図1、2および3は、実施例1、2および3からの膜の溶解度を示す。ここで、図における暗い箇所は、99%リン酸中で溶解されていない残留膜である。

【0127】

ペンタフルオロフェノールを用いたポリアゾール塩に基づく本発明によるポリマー電解質膜が、リン酸中で、先行技術から公知の膜よりも著しく低い溶解度を有することは、図から明らかに理解できる。

【0128】

図4は、実施例1、2および3からの3つの上述の膜によって達成される出力を、電流-電圧曲線において示す。

【0129】

電圧をmVでy軸に示し、且つ、電流密度をA/cm²でx軸に示す。

【0130】

出力を、燃料電池(H_2 /空気)において温度160℃で測定し、ここで、アノードは1cm²あたり1mgの白金で被覆され、且つ、カソードは1cm²あたり1mgの白金およびニッケルで被覆されている。

【0131】

図4において、菱形は比較例3による膜の出力を示し、三角形は本発明による実施例2による膜の出力を示し、且つ、実線は本発明による実施例1による膜によって達成される出力を示す。

【0132】

図4から、出力が、電解質として使用される酸中で、電解質として使用される酸のポリアゾール塩よりも低い溶解度を有するポリアゾール塩の使用によって、悪影響を受けないことが明らかである。

10

20

30

【 図 1 】

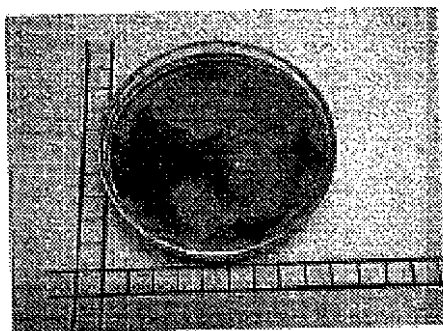


Fig. 1

【 図 2 】

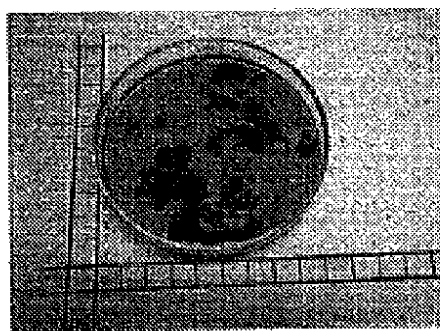


Fig. 2

【 図 3 】

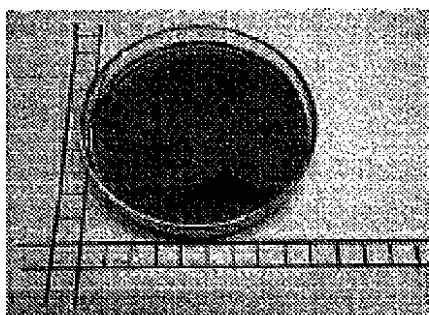


Fig. 3

【 図 4 】

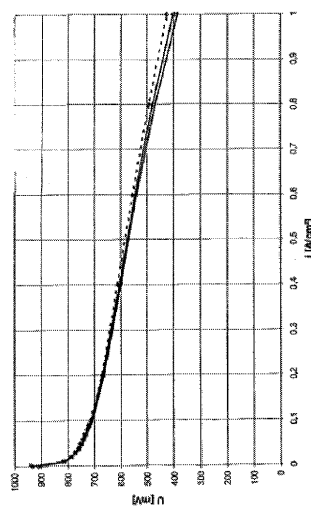


Fig. 4

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/051709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
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)		
IPC: H01M8/-; H01M4/-; B01D69/-; C08J5/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DWPI, SIPOABS, CNKI, CNPAT: PEM, pems, proton exchange, proton conduct+, polymer electrolyte, dope, doped, doping, phosphoric acid?, salt, salts, +benzimidazole?, polyazole?, perfluorinated pentafluorophenol, methylsulfonic acid?, perfluorosulfonic acid?, fuel cell, solub+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101523642A(BASF FUEL CELL GMBH) 02 Sep. 2009(02.09.2009) claims 1-18, page 29 line 23 - page 32 line 29 in description	1-15
A	US5525436A(UNIV CASE WESTERN RESERVE) 11 Jun. 1996(11.06.1996) column 6 lines 35-64	1-15
A	CN1720632A(PEMEAS GMBH) 11 Jan. 2006(11.01.2006) claims 1-25	1-15
A	CN1558457A(UNIV QINGHUA) 29 Dec. 2004(29.12.2004) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"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		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 Aug. 2011(23.08.2011)	08 Sep. 2011 (08.09.2011)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer XIANG Xin Telephone No. (86-10)62084426	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2011/051709

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101523642A	02.09.2009	DE102006036019A1	07.02.2008
		RU2009106949A	10.09.2010
		WO2008014964A3	08.05.2008
		WO2008014964A2	07.02.2008
		US2009258274A1	15.10.2009
		JP2009545841T	24.12.2009
		RU2411616C2	10.02.2011
		CA2659475A1	07.02.2008
		KR20090045192A	07.05.2009
		EP2059964A2	20.05.2009
US5525436A	11.06.1996	AU4017595A	23.05.1996
		JP11503262T	23.03.1999
		DE2952223U1	14.09.2000
		EP0787369A1	06.08.1997
		DE69532332D1	29.01.2004
		EP0787369B1	17.12.2003
		WO9613872A1	09.05.1996
CN1720632A	11.01.2006	US2006183012A1	17.08.2006
		CN100435401C	19.11.2008
		EP1552574A2	13.07.2005
		JP2011080075A	21.04.2011
		US7745030B2	29.06.2010
		DE10246373A1	15.04.2004
		WO2004034499A2	22.04.2004
		KR20050073475A	13.07.2005
CN1558457A	29.12.2004	JP2006502265T	19.01.2006
		CN1252842C	19.04.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/051709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H01M8/02 (2006.01) i

B01D69/00 (2006.01) i

C08J5/22 (2006.01) i

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 G 73/18 (2006.01) C 0 8 J 5/22 C E Z
 C 0 8 G 73/18

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, I D, 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

(72)発明者 エメル イュンザル
 ドイツ連邦共和国 マインツ ズュートリング 3 8 7

(72)発明者 ズィーグマー ブロイニンガー
 ドイツ連邦共和国 ヘムスバッハ ツェーダンヴェーク 1 9

(72)発明者 イェアク ベーラック
 ドイツ連邦共和国 マインツ ルートヴィヒ - シュトレッカ - シュトラーセ 1 6 2

(72)発明者 オリヴァー グローンヴァルト
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト ヴィッテルスバッハー アレー 3 7 - 3 9

F ターム(参考) 4F071 AA60 AB19A AB24A AB25 AB25A AC09A AC11A AC14A AC15A AF05
 AF13 AF37 AG28 AG33 AG36 AH15 FA09 FB01 FC01 FC04
 FD05
 4J043 RA42 YB13 YB22 YB24 YB38 ZA21 ZA31 ZA44 ZB11 ZB49
 5G301 CA30 CD01 CE01
 5H026 AA06 BB01 BB08 CX02 CX05 EE15 EE17 EE18 HH05