

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5539651号
(P5539651)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02

P

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-551646 (P2008-551646)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月23日(2007.1.23)
 (65) 公表番号 特表2009-524205 (P2009-524205A)
 (43) 公表日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2007/000133
 (87) 国際公開番号 W02007/082526
 (87) 国際公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)
 審査請求日 平成22年1月22日(2010.1.22)
 (31) 優先権主張番号 102006003316.7
 (32) 優先日 平成18年1月23日(2006.1.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 507055877
 トーマス ヘーリング
 ドイツ国 7 0 6 1 9 シュトゥットガル
 ト ファイゲンヴェーク 1 5
 (73) 特許権者 508222737
 ビトウィーン ライツェンツ ゲーエムベ
 ーハー
 ドイツ国 7 0 6 1 9 シュトゥットガル
 ト ファイゲンヴェーク 1 5
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (74) 代理人 100150360
 弁理士 寺嶋 勇太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスホン酸含有電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固定化した低分子アミノホスホン酸及びスルホン化重合体を含むことを特徴とする膜。

【請求項 2】

前記低分子アミノホスホン酸が、一般式 $R_2N-CH_2-PO_3H_2$ [式中、R は、互いに独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換炭素原子又は水素である] を有するか、又は一般式 $R_2N-CH_2-(PO_3H_2)_2$ の低分子アミノホスホン酸[式中、 R_2N-CH_2- 基は、閉じてピリジン、イミダゾール若しくはトリアゾールの様な複素芳香族環となっているか、又は複素芳香族構造の一部である]であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜。

【請求項 3】

前記低分子アミノホスホン酸が、アミノトリスメチレン-ホスホン酸、ジエチレントリアミノ-ペンタメチレン-ホスホン酸、エチレンジアミノ-テトラメチレン-ホスホン酸、ペンタエチレンヘキサミン-オクタキス-メチレンホスホン酸、ジメチルアミノ-メチレン-ジホスホン酸(MAMP)又はアミノエチレンジホスホン酸(AEDP)であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

非水溶性スルホン化重合体からの膜であって、更に低分子ホスホン酸を含む膜は、既知のスルホン化膜の後処理方法によって製造することができない。

【 0 0 0 2 】

本発明は、この問題又は他の問題を解決する電解液の製造方法に関するものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

低分子ホスホン酸は、有機溶媒に溶解しないか又は極僅かに溶解する。このことは、非プロトン性溶媒、例えば、NMP、DMSO、DMF及びDMAcの場合に顕著となる。

【 0 0 0 4 】

スルホン化ポリスルホン又はスルホン化ポリエーテルケトンのようなスルホン化重合体は、技術の膜として使用される。

【 0 0 0 5 】

上記重合体を低分子ホスホン酸とブレンドすることが望ましい。それによって、該ホスホン酸が有機溶媒に溶解しないか又は極僅かに溶解することを見出す。このことは、アミノホスホン酸の場合に顕著となる。スルホン化ポリエーテルケトンで作製された膜を上記ホスホン酸の水溶液で後処理した実験は、該ホスホン酸が極僅かに膜に浸透することを明らかにした。また、このことは、ホスホン酸水溶液の温度又は濃度を上昇させることによっても変化しない。イオン交換容量が水中での溶解度より低い膜を使用する。水中での溶解度の限界は、使用する重合に次第であるが、約2.0meq/grである。水中での溶解度の限界は、フッ素化された骨格又は部分的にフッ素化された骨格を有する重合体に対しては、2.4meq/grである。既に、スルホン化PEEKは、1.8～1.85のIECにて温水に溶解させることを始めている。以下に、有機溶媒中で低分子ホスホン酸を高分子スルホン酸と混合することを可能にする方法を示し、粒子、膜、形物及び塗料をどのように製造できるかを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 6 】

この全く予期しない新規な新しい効果を見出した。アミノトリスメチレン - ホスホン酸は、低分子アミノホスホン酸であり、有機溶媒、特にスルホラン、NMP、DMAc、DMF及びDMSOのような非プロトン性溶媒に溶解しないか又は極僅かに溶解する。しかし、このことは、スルホン化重合体を非プロトン性溶媒の一つに溶解し、対応するアミノホスホン酸を加える場合に变化する。最初、上記ホスホン酸は、既に溶解された重合体の溶液に不溶であるが、該溶液に緩徐に溶解する。その溶解は、おそらく塩基性窒素とスルホン酸基との間の酸 - 塩基相互作用のために起こる。スルホン酸の酸性度はホスホン酸より高いので、上記アミノホスホン酸は、その酸性重合体に溶解する。それは、追加の官能基を有する低分子塩基、この場合においてはホスホン酸の固定化である。重合体のスルホン酸基とイオン相互作用を形成することが可能な全ての化合物は、塩基として使用できる。好適な溶媒はDMSOである。驚くべきことに、計算当量のアミノホスホン酸がスルホン化ポリエーテルケトンのNMP溶液に溶解しないことを見出した。このことは、特に二つ以上のNCP基を含むアミノホスホン酸の場合に顕著となる。従って、一の例は、ジエチレン - トリスアミノ - ペンタメチレン - ホスホン酸 (DTMPMP) である。理論上は、重合体鎖上の各分子スルホン酸に最大一分子のDTMPMPを付加することができる。しかしながら、これは、NMPでは機能しない。DMSOでは可能である。従って、その理由は、おそらくNMP自体が塩基性分子であるからである。アミノ基は、スルホン酸基についてNMP (N-メチルピロリドン) と競争する。

【 0 0 0 7 】

上記重合体鎖上の一のスルホン酸基は、酸 - 塩基相互作用によって一の低分子塩基性分子を固定することができる。これを超えると、そのときの過剰の残留溶媒は、もはや溶解できない。

【 0 0 0 8 】

10

20

30

40

50

溶媒、高分子スルホン酸及びアミノホスホン酸の成分を混合する順番は問題ではない。いずれの場合でも、スルホン酸が最初に溶解し、次いで通常不溶性のアミノホスホン酸が酸 - 塩基相互作用によって溶解する。

【 0 0 0 9 】

上記塩基性分子は、一般式： $R_2N-CR_2PO_3H_2$ [式中、R は、他から独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、置換炭素原子又は水素である] によって表される。置換パターンは、窒素とスルホン酸との間の酸 - 塩基相互作用を開裂しないという制限のみを有する。ATMP (アミノトリスメチレン - ホスホン酸) の場合においては、窒素の R 部分の両方が同一であり、炭素の R は $-CH_2-PO_3H_2$ と水素である。窒素をプロトン化した場合、 $R_2NH^+-CH_2-PO_3H_2$ が得られ、ホスホン酸部分の酸性度は非常に増大する。これは、高いプロトン伝導性をもたらす。

10

【 0 0 1 0 】

また、一般式： $R_2N-CR-(PO_3H_2)_2$ [式中、R は先に定義されたのものと同義である] を備える化合物が好適である。このビスホスホン酸化合物群の例は、ジメチルアミノ - メチレン - ビスホスホン酸 (MAMP) ($Me_2N)CH(PO_3H_2)_2$ 及びアミノエチレン - ビスホスホン酸 $MeC(NH_2)(PO_3H_2)_2$ であり、ここで、Me は CH_3 である。

【 0 0 1 1 】

また、一般式 $R_2N-CR_2-PO_3H_2$ の R_2N-CR - 基が複素環、例えば、ピリジン、イミダゾール、トリアゾール又は複素環系の一部を閉じた化合物が好適である。NCP 原子の順序は、ホスホン酸の酸性度の増加を決定する。

20

【 0 0 1 2 】

使用したアミノホスホン酸の例としては、アミノトリスメチレン - ホスホン酸、ジエチレントリアミノ - ペンタメチレン - ホスホン酸、エチレンジアミノ - テトラメチレン - ホスホン酸及びペンタエチレンヘキサミン - オクタキス - メチレンホスホン酸がある。この列挙は、限定するものではなく、当業者であれば任意に加えることができる。

【 0 0 1 3 】

アミノホスホン酸は、スルホン化重合体の溶液に溶解される。スルホン化重合体として、上記非プロトン性溶媒に溶解する全ての重合体を使用することができる。スルホン化重合体の好適な IEC は、グラム当たり 0.5 ~ 5 ミリ当量である。

【 実施例 】

30

【 0 0 1 4 】

例 1 :

IEC が 1.8 ミリ当量のスルホン化ポリエーテルケトン (DMSO) 中に溶解させる。10 重量 % の溶液 50g を使用する。該溶液は、スルホン重合体 5g を含む。そのスルホン酸基に相当するアミノホスホン酸 [ジエチレントリアミノ - ペンタメチレン - ホスホン酸 (DTPMP)] を溶液に加える。最大で約 5g 加えることができる。この例では、3g 加える。そこで、アミノホスホン酸を溶解させる。ガラス板上に薄膜として、その溶液をキャストする。膜の厚さは約 600 μ である。乾燥オーブン中約 100 の温度にて溶媒を蒸発させる。これは、確立された膜の製造方法である。溶媒を完全に除去した後、ガラス板から慎重に膜を引き離す。これは、該板が温かいままであるか又はその箔を吹付け瓶で慎重に加湿すると容易である。次いで、箔を板から引き離すことは容易である。その後、得られた箔を 80 % ホスホン酸中に浸漬させ、60 の乾燥オーブンに置く。それによって、その箔は、ホスホン酸を取り入れる。ホスホン酸 (PA) の後処理の後、膜は約 20 の温度でより高い温度と同等のプロトン伝導性を有する。

40

【 0 0 1 5 】

例 2 :

加熱した DMSO 中に、IEC が 1.3 ミリ当量のスルホン化ポリエーテルケトン (DMSO) を溶解させる。10 重量 % の溶液 50g を使用する。該溶液は、スルホン化重合体 5g を含む。そのスルホン酸基に相当するアミノホスホン酸 [ジエチレン - トリアミノ - ペンタメチレン - ホスホン酸 (DTPMP)] を溶液に加える。最大で約 2g を加えることができ、こ

50

の例では、1.5gを加える。そこで、アミノホスホン酸を溶解させる。

【0016】

例3：

IECが1.8ミリ当量のスルホン化ポリエーテルケトン(SPEK)をDMSO中に溶解させる。15重量%の溶液を使用する。この溶液にスルホン酸基に相当するアミノホスホン酸[ジエチレン-トリアミノ-ペンタメチレン-ホスホン酸(DTPMP)]を加える。ガラス板上に薄膜として、その溶液をキャストする。膜の厚さは約600 μ である。乾燥オーブン中約100の温度にて溶媒を蒸発させる。これは、確立された膜の製造方法である。溶媒を完全に除去した後、ガラス板から慎重に膜を引き離す。これは、該板が温かいままであるか又はその膜を吹付け瓶で慎重に加湿すると容易である。次いで、箔を板から引き離すことは容易である。その後、得られた箔を80%ホスホン酸中に浸漬させ、60の乾燥オーブンに置く。それによって、その箔は、ホスホン酸を取り入れる。ホスホン酸(PA)での後処理の後、膜は約20の温度でより高い温度と同等のプロトン伝導性を有する。膜は、水を含み、外気から積極的に水を吸収する。プロトン伝導性は、一面では水性伝導機構に基づいており、無水状態では、取り込まれたホスホン酸に基づいている。膜がSPEK1gとDTPMP1.03gとを含む場合、そのときのアミノホスホン酸は、正確に一つの窒素原子でスルホン化重合体に結合している。ここで、二つの残存する窒素原子は、それぞれホスホン酸一分子を付ける。これは、下記に示すイオン交換容量をもたらす：SPEK=1.8、SPEK+DTPMP=9.75、SPEK+DTPMP+PA=12.83。これは、出発重合体のIECが非常に増大し、そのため、そのプロトン伝導性をも増大することを意味する。

【0017】

固定化したアミノホスホン酸を有するスルホン化重合体は、直接メタノール燃料電池中の電解質として非常に適している。かかる膜のメタノールクロスオーバーは、純粋なスルホン化重合体と比べて明らかに低い。二つ以上の塩基中心を有するアミノスルホン酸は、これによって特に好適である。この例は、DTPMP及びペンタエチレンヘキサミン-オクタキス-メチレン-ホスホン酸である。それらホスホン酸を用いる場合、ホスホン酸分子とスルホン酸基の比に関しては1:2の比が好ましい。これは、一つのアミノホスホン酸が二つのスルホン酸とイオン結合を形成することを意味する。従って、架橋は、膜の機械特性を向上させる結果となる。これによって、IECが1:1の比と同じくらい強く増大するのではないが、プロトン導電性の明確な増加を得るのに十分である。ATMPを用いた場合、この分子は窒素原子を一つだけ有するので、当然に架橋の可能性はない。

【0018】

例：

1) PBI膜中でのATMPの固定化

厚さ60 μ のPBI箔(10 \times 10cm²)を50重量%のATMP水溶液に浸漬させる。80で24時間、その溶液をオーブン中に置いておく。次いで、膜を取り除き、その表面をポンプで乾燥させる。

【0019】

2) PBI膜中でのPAの固定化

厚さ60 μ のPBI膜(10 \times 10cm²)を50重量%のPA水溶液に浸漬させる。80で24時間、その溶液をオーブン中に置いておく。例1)のようにして、その箔を乾燥させる。

【0020】

3) PBI膜中でのPA及びATMPの固定化

厚さ60 μ のPBI膜(10 \times 10cm²)をATMPとPAの水溶液に浸漬させる。その溶液は、ATMP25重量%とPA25重量%とを含む。80にて24時間、その溶液をオーブン中に置いておく。例1)のようにして、膜を乾燥させる。

【0021】

4) PBI膜中でのPA及びATMPの固定化

厚さ60 μ のPBI膜(10 \times 10cm²)をATMPとPAの水溶液に浸漬させる。その溶液

は、A T M P 25重量%とP A 25重量%とを含む。80 にて24時間、その溶液をオープン中に置いておく。その膜を130 で乾燥させた後、再び上記A T M PとP Aの水溶液に浸漬させる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】ホスホン酸の縮合である。

【図2】ホスホン酸のP Aとの混合縮合（一般的なスキーム）である。

【図3】内部プロトン化と第二ホスホン酸基の脱プロトン化の pK_A 値とによって表されるA T M Pの酸性度を増加させるための相互作用である。

【図1】

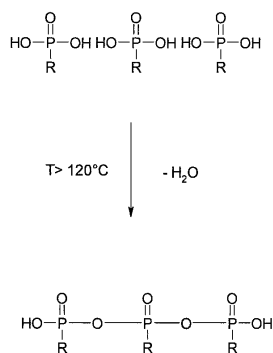


図1：ホスホン酸の縮合

【図2】

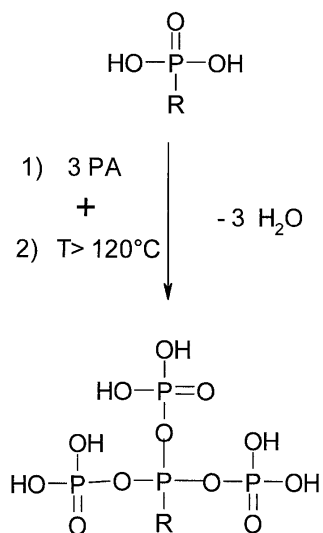


図2：ホスホン酸のPAとの混合縮合(一般的なスキーム)

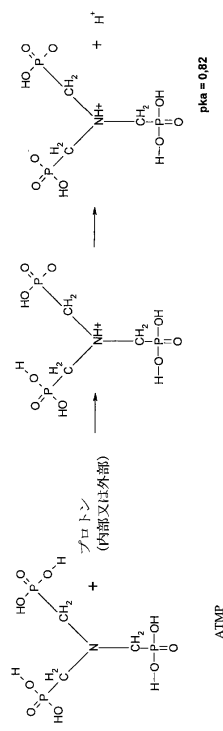


図3：内部プロトン化と第二ホスホン酸基の脱プロトン化のpKa値とによって表されるATMPの酸性度を増大させるための相互作用

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス ヘーリング
ドイツ国 7 0 6 1 9 シュトゥットガルト ファイゲンヴェーク 1 5

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開2003-020308(JP,A)
特表2009-507965(JP,A)
特開2006-302868(JP,A)
特表2007-519775(JP,A)
特開平04-309511(JP,A)
特表2007-504616(JP,A)

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