

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5048206号
(P5048206)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int. Cl.	F I				
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M	8/02			P
CO 8 J 5/22 (2006.01)	CO 8 J	5/22		IO 1	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	CO 8 J	5/22		CFH	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B	1/06			A
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 B	13/00			Z

請求項の数 2 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-42899 (P2003-42899)
 (22) 出願日 平成15年2月20日(2003.2.20)
 (65) 公開番号 特開2003-288917 (P2003-288917A)
 (43) 公開日 平成15年10月10日(2003.10.10)
 審査請求日 平成18年1月24日(2006.1.24)
 (31) 優先権主張番号 10207411.9
 (32) 優先日 平成14年2月21日(2002.2.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜の製造方法、この方法により得られた膜、及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合膜を製造するために、 a) 30%以上の分枝度を有する分枝したポリアルコキシシロキサンを準備する工程；
 b) 有機ポリマーである有機プロトン伝導体を準備する工程；
 c) 前記分枝したポリアルコキシシロキサンと前記有機プロトン伝導体とを混合する工程；
 d) この複合材成分混合物から膜を製造する工程よりなることを特徴とする、複合膜の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法により得られた、複合膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合膜の製造方法、この方法により製造された複合膜、少なくとも1種のシリケートの補強材と少なくとも1種の有機プロトン伝導体とを含有する複合膜並びにこの複合膜のPEM-燃料電池のための使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

PEM-燃料電池用の膜は、十分な化学的及び機械的安定性及びプロトン伝導性を有して

いなければならない、かつ廉価に製造できなければならない。

【0003】

今まで使用されていたペルフルオロ化カチオン交換体膜は、この場合に著しく不十分である。複雑な製造方法及びリサイクルの問題の他に、この材料は極めて高価であり、高いメタノール透過性を有し、このことがこの膜をダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)のために使用することを著しく制限している。

【0004】

他の膜材料は、改質された高温安定性のポリマー、たとえばポリベンズイミダゾール(PBI)及びポリエーテルスルホン(PES)である。通常、この場合PBIはリン酸で処理される。このリン酸分子は、一方で水素架橋結合によりポリマーに付着し、他方で膜内のイミダゾール-原子団のプロトン化のために結合する。しかしながら、問題なのはこのリン酸が、燃料電池の運転時に生じる水によりPBI-マトリックスから排除されてしまうことである。さらに、PBI-リン酸膜はE-モジュラスが極めて低く、そのため、燃料電池中で膜の不十分な安定性が予想される。

10

【0005】

EP0574791A1からは、スルホン化されたアリアルポリマー、たとえばスルホン化されたPEEK、PEK及びPESをベースとする廉価な別の材料が公知である。しかしながら、この種のスルホン化されたアリアルポリマーからなるカチオン交換膜は高められた温度で著しい膨潤特性を示す。それにより、このような膜の性質は燃料電池システム内で使用するために著しく制限されている。

20

【0006】

DE4422158A1は、スルホン化されたポリエーテルケトン(PEK)と改質されていないポリエーテルスルホン(PES)とからなる複合膜を記載している。この2つの成分は相互に完全に混合可能であり、このことはこの著しく類似した化学構造及びPESの極性(イオン-双極子-相互作用)に起因する。しかしながら、構造の類似性による生じるこの相互作用はなお不十分に思われ、この膜は燃料電池の運転時に必要となるイオン交換体容量で、高められた温度で著しく膨潤する危険が生じる。より改善された吸水性を有する、スルホン化されたPEK、PES、ポリビニルピロリドン(PVP)及びポリグリコールジメチルエーテル(PG)からなる3成分又は4成分の混合物が記載されている。しかしながら、吸水性の定量的記載はなされていない。

30

【0007】

DE19817374A1からは、スルホン化されたアリアルポリマー(PEEK及びPSU)とポリベンズイミダゾール(PBI)との混合物は公知であり、これはスルホン化されたアリアルポリマーからPBIへのプロトン移動による共有架橋(例えばPEEK-SO₂-O-H-N-PBI)を有している。この架橋はすでに室温で溶剤、たとえばN-メチルピロリドン(NMP)中で行われ、それにより不溶性の高分子電解質複合体が形成される。この複合膜の製造のために、スルホン化されたアリアルポリマーは可溶性の塩の形に移行させなければならない。この付加的な工程が膜の製造において費用がかかる。

【0008】

PBIとアリアルポリマーとの間の相互作用は強く、架橋箇所、水により膨潤されたゲル相及びポリマーマトリックスの間での、膜内での高い不均一性の原因となりえる。その結果、膜内の内部応力が生じ、この膜の機械的安定性を悪化させてしまう。

40

【0009】

さらに、先行技術からは、スルホン化されたアリアルポリマー(PEEK又はPSU)とアミノ化されたポリスルホン(PSU)とからの複合膜が公知である。アミノ化されたポリスルホンは弱い多塩基であり、溶液の形の多酸-塩基-混合物を製造することができる。この複合材成分の間では、イオン性の相互作用も水素架橋結合、たとえば物理的な架橋を有する環構造も作用する。この複合膜はPEM-燃料電池及びダイレクトメタノール燃料電池において試験された。この場合、H₂/O₂-PEM-燃料電池において電圧0.7Vで電流密度1.0~1.2A/cm²が生じ、空気/H₂-PEM-燃料電池におい

50

て電流密度 $0.4 \sim 0.6 \text{ A/cm}^2$ が生じた。ダイレクトメタノール燃料電池では、この膜はたとえばNafion-117に匹敵する $i-U$ - 特性曲線を示した。

【0010】

【特許文献1】

EP0574791A1

【特許文献2】

DE4422158A1

【特許文献3】

DE19817374A1

【0011】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、機械的安定性が改善され、同時にプロトン伝導性が改善された膜を製造することができる、複合膜の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明の第1の対象は複合膜の製造方法である。この方法は、次の工程を有する：

- a) 分枝したポリアルコキシシロキサンを準備する工程；
- b) 有機プロトン伝導体を準備する工程；
- c) 分枝したポリアルコキシシロキサンと有機プロトン伝導体とを混合する工程；
- d) この複合材成分混合物から膜を製造する工程。

20

【0013】

複合膜とは、本発明の範囲内で、主に1種又は数種の有機ポリマーと1種又は数種の無機材料の混合物とからなる膜であると解釈される。この有機ポリマーは、この場合、プロトン伝導体の機能を有し、たとえばPEM（高分子電解質膜）であり、無機材料は、たとえば機械特性を改善するために用いられ、その際、この無機材料は複合材料にたとえばより剛性を付与し、かつ乾燥条件下でも膜の保水能力を高めるか又はプロトン供与体又はプロトン受容体として有機プロトン伝導体のプロトン伝導性を補助する。しかしながら、この無機材料が主に電解質の機能を有しかつ有機ポリマーが機械特性の改善を担うことも可能であり、その際、この有機材料は複合材料にたとえばより柔軟性を付与する。複合膜の他の可能性は、1種又は数種の有機ポリマーと1種又は数種の有機補強材、たとえばPTFE繊維又は無機繊維、織物、フリース又は延伸された多孔性のPTFEシートとの複合である。本発明の範囲内で、複合膜として1種又は数種の有機ポリマーと1種又は数種の無機材料との複合が有利である。

30

【0014】

非分枝のポリアルコキシシロキサンとは、分子中に主に二価の $[\text{SiO}_2(\text{OR})_2]$ - 中央単位（式中、 $R = \text{H}$ 、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール）をポリマー鎖中で有しかつ一価の $[\text{SiO}(\text{OR})_3]$ - 末端単位を有するような、ポリマーのアルコキシシロキサンであると解釈される。この化合物の構造は、直鎖又は分枝鎖のポリケイ酸から誘導される。

40

【0015】

分枝したポリアルコキシシロキサンとは、さらに三価の $[\text{SiO}_3(\text{OR})]$ - 分枝単位と四価の $[\text{SiO}_4]$ - 二重分枝単位を有する、ポリマーのアルコキシシロキサンであると解釈される。この化合物の構造も相応するポリケイ酸から誘導され、この場合、OH基は主にOR基に置き換えられている（ $R = \text{アルキル}$ ）。

【0016】

高度に分枝したポリアルコキシシロキサンとは、三価の $[\text{SiO}_3(\text{OR})]$ - 分枝単位及び四価の $[\text{SiO}_4]$ - 二重分枝単位を著しく多量に有するポリマーのアルコキシシロキサンであると解釈される。この化合物の場合には、主にポリマー鎖の n 個の $[\text{SiO}_2(\text{OR})_2]$ - 中央単位毎に少なくとも1個の $[\text{SiO}_3(\text{OR})]$ - 分子単位及び/又

50

は $[SiO_4]$ - 二重分子単位を有し、その際に、 n は 1 ~ 10、有利に 1 ~ 7、特に 1 ~ 4 の範囲内にある。この化合物の構造は無定形のポリケイ酸の構造から誘導される。本発明の範囲内で、高度に分枝したポリアルコキシシロキサンの使用は特に有利である。

【0017】

ポリアルコキシシロキサンの分枝度は Frey (H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30; H. Frey et al., Macromolecules 1998, 31, 3790) により ^{29}Si -NMR から計算することができる。

【0018】

完全に線状のポリマー、たとえば完全に非分枝のポリマーは、分枝度 0% を示し、完全な dendrimer は分枝度 100% を示す。本発明の範囲内で、分枝したポリアルコキシシロキサンとは分枝度 50% 未満のポリマーであると解釈され、高度に分枝したポリアルコキシシロキサンとは分枝度 50% 以上のポリマーであると解釈される。

10

【0019】

複合材成分とは、複合膜の製造のための成分からなる混合物であると解釈される。この場合に、この複合材成分とは少なくとも 1 種に分枝したポリアルコキシシロキサンと有機プロトン伝導体を含有する混合物である。

【0020】

本発明により適したポリアルコキシシロキサンは、分枝度 30% 以上、有利に 45% 以上、特に 60% 以上を示す。

【0021】

ポリアルコキシシロキサンは、分枝度が増加すると共に、非分枝のポリアルコキシシロキサンよりも有機溶剤中での可溶性がより良好になる。従って、このポリアルコキシシロキサンは一方で有機溶剤中で広い濃度範囲で溶解することができる。他方でそれによりポリアルコキシシロキサンと有機プロトン伝導体との容易でかつ均一な混和性が可能となる。

20

【0022】

分枝した、特に高度に分枝したポリアルコキシシロキサンは複合膜において、特に不規則な、つまり凹凸のある表面を有するイオンチャンネルを形成すると想定される。

【0023】

イオンチャンネルの表面は、従って使用したポリアルコキシシロキサンの分枝度の増加と共に増大し、かつそれにより水分子はより良好に保持され、このことは複合膜のプロトン伝導性に対して有利に作用する。

30

【0024】

これらの複合材成分は、少なくとも 1 種のポリアルコキシシロキサン (PAOS) 及び少なくとも 1 種の有機プロトン伝導体とを有する。

【0025】

本発明の有利な実施態様において、有機プロトン伝導体として、PEM-燃料電池において電解質として使用するのに適している有機ポリマーが使用される。これにはたとえばアリアルポリマー、たとえばポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリスルホン (PSU)、ポリベンズイミダゾール (PBI)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルスルホン (PEES)、並びにポリビニルピロリドン (PVP) 及びポリグリコールジアルキルエーテル (PG) が帰属する。さらに、たとえばスルホン化されたか又はアミノ化された種類の前記のポリマー、たとえばスルホン化されたポリエーテルエーテルケトン (SPEEK)、並びにスルホン化されたポリテトラフルオロエチレン、たとえば Nafion もこれに帰属する。前記したポリマーの混合物も適している。本発明の範囲内でスルホン化されたポリエーテルエーテルケトン (SPEEK) が特に有利である。

40

【0026】

本発明による方法を用いて、膜のプロトン伝導性及び機械安定性は、ポリマーのプロトン伝導体から膜を製造する際に、ポリアルコキシシロキサン (PAOS) を添加することにより、明らかに高めることができ、並びに水及び水性溶液による膨潤を抑制することがで

50

きる。

【 0 0 2 7 】

他の利点は、複合膜の固有の特性をポリアルコキシシロキサンと有機プロトン伝導体との混合比を変更することにより適切に燃料電池内で使用する際の要求に適合させることができることにある。

【 0 0 2 8 】

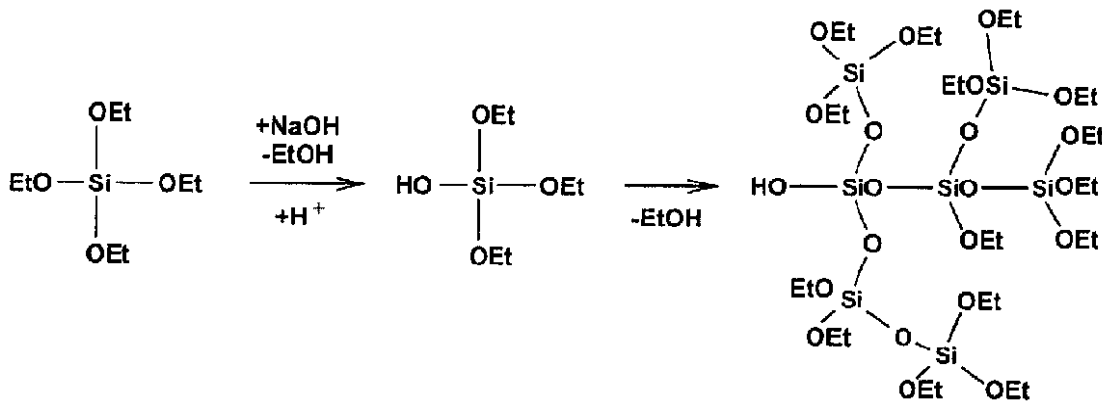
本発明による方法の他の利点は、適切に有利なポリアルコキシシロキサンを製造できる手段にある。本発明による方法の場合に、ポリアルコキシシロキサン - 前駆体（アルコキシ置換されたシラノールに相当）を有機溶剤中で適切に縮合させて所望のポリアルコキシシロキサンにし、その後初めて有機プロトン伝導体と混合することができる。先行技術の方法の場合には、それに対して、ポリアルコキシシロキサン前駆体をまず有機プロトン伝導体と混合し、その後初めて縮合させており、これでは縮合反応を制御が困難である。

【 0 0 2 9 】

この縮合反応は次の反応式で例示的に示される：

【 0 0 3 0 】

【 化 1 】



【 0 0 3 1 】

本発明の有利な実施態様において、次の工程が示される：

- 分枝したポリアルコキシシロキサンを溶剤中に溶解する；
- 有機プロトン伝導体を有機溶剤中に溶解する；
- 分枝したポリアルコキシシロキサンの溶液を有機プロトン伝導体の溶液と混合する；
- 複合材成分混合物から膜を製造する。

【 0 0 3 2 】

この場合、全ての複合材成分の溶液のために同じ溶剤を使用するのが有利である。

【 0 0 3 3 】

複合材成分の溶液の割合を変えることにより、多様な組成の膜を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

膜の製造は、複合材成分、特に複合材成分の溶液を、キャストイング、ブレード塗布又は回転する遠心容器の壁部に分配し、引き続き溶剤を蒸発させることにより製造することができる。

【 0 0 3 5 】

本発明の別の有利な実施態様において、複合膜にヘテロポリ酸を添加する。このヘテロポリ酸は複合材成分混合物の他の成分である。この添加は複合材成分の共通の溶液に膜の製造の前に行うか又は膜の製造後にすでに製造された膜をヘテロポリ酸の溶液と後縮合させることにより行うことができる。含水のヘテロポリ酸を添加することは、ポリアルコキシシロキサンの加水分解にも寄与することができる。

【 0 0 3 6 】

ヘテロポリ酸として、たとえばリンタングステン酸水和物（HPWA）が適している。リ

ンタングステン酸とは、式 $H_3 [P (W_3 O_{10})_4] \cdot x H_2 O$ のタングストリン酸水和物（たとえばMerck社）であると解釈される。

【0037】

本発明の第2の対象は、本発明による方法により得られた複合膜である。

【0038】

複合膜の根本的な利点は、複合材成分もしくは混合比を変えることにより膜構造もしくは膜特性を適切に最適化することができることにある。

【0039】

ポリアルコキシシロキサンは膜内で、構造的に強靱で、微細に分布した、多孔性の、ゼオライト状の構造を有するSi-酸化物を形成する。これは本発明による複合膜の他の利点である。このゼオライト状の構造はつまり一定の水量を著しく結合することができ、それにより有機プロトン伝導体の水和状態を調整することができる。

【0040】

本発明の第3の対象は、少なくとも1種のシリケートの補強材及び少なくとも1種の有機プロトン伝導体を含有する複合膜であり、この場合に、シリケートの補強材は少なくとも部分的に微細分散した球状粒子の形で存在する。

【0041】

ポリアルコキシシロキサンのアルコキシ基に関して、この基は容易に加水分解可能であり、従って膜の製造の経過において存在する水により脱離されるため、厳格に言えば、複合膜の製造時にすでに少なくとも部分的に加水分解されたポリアルコキシシロキサンが存在することを考慮しなければならない。このポリアルコキシシロキサンは膜の後処理の際に及び/又は水性ヘテロポリ酸の添加の際にも加水分解される。ポリアルコキシシロキサンを含有する複合膜を燃料電池中のPEMとして使用の際に後で実際に全てのアルコキシ基は脱離される。ポリアルコキシシロキサンの加水分解は上記のシリケート材料を生じる。

【0042】

本発明の有利な実施態様において、球状のシリケートの粒子は5 μm以下の粒度を有する。

【0043】

本発明の第4の対象は、前記した複合膜のPEM-燃料電池のための使用である。

【0044】

【実施例】

本発明を、次に実施例を用いて詳細に説明する。

【0045】

図1は、トルエン/トルエン-d8混合物(体積比1/1)中のナトリウムトリエトキシシラノラートの ^{29}Si NMRスペクトルを示す。76.1 ppmでのピークは、ナトリウムトリエトキシシラノラート分子中のSi原子に相当する。

【0046】

図2は、トリエトキシシラノール及び-70 で形成されたオリゴマー種の ^{29}Si NMRスペクトル(-30 で記録)を示す。

【0047】

図3は、トルエン-d8中に溶かしたポリエトキシシロキサンの ^{29}Si NMRスペクトルを示す。これは、Si原子に帰属することができる(左から右へ向かって)5つのピークを示し、これは4、3、2、1又は0個のエトキシ基を有するか、もしくは0、1、2、3及び4個のシロキサン置換基を有するが、ヒドロキシ基は有していない。

【0048】

図4の(a)は、THFでSECから溶出されたポリマーの屈折率シグナル、(b)は屈折率シグナルからポリマーの重量フラクションを計算するための溶出容量による屈折率の変化、(c)は、溶出容量から分子量を計算するための、分別されたポリエトキシシロキサンの粘度法測定から誘導されたSEC-システムの普遍的な校正曲線を示す。

【0049】

10

20

30

40

50

図5は、溶出したポリマーの屈折率シグナル(図4a)、溶出容量による $d n / d c$ の変化を実験的に測定した関数(図4b)及び普遍的な校正曲線(図4c)から計算した、ポリエトキシシロキサンの分子量分布を示す。

【0050】

図6は、SPEEK-7のFTIRスペクトルを表す。矢印は、 1249 cm^{-1} 、 1079 cm^{-1} 、 1019 cm^{-1} 及び 706.8 cm^{-1} での吸収帯に標した。これらは SO_3H 基の振動に帰属することができる。 1019 cm^{-1} での吸収帯は、 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ の非対称伸縮振動に帰属され、 1079 cm^{-1} には $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 単位の対称伸縮振動があり、 1249 cm^{-1} には $\text{S}=\text{O}$ の伸縮振動があり、 706.8 cm^{-1} には $\text{S}-\text{O}$ の伸縮振動がある。

10

【0051】

図7は、 2 K/min の加熱速度で酸素雰囲気中で測定したSPEEK-1のTGAグラフ。 170°C までに生じる質量損失(1)は膜内に結合した水の放出に帰属する。 250°C から生じる質量損失(2)は膜材料の分解に起因する。

【0052】

図8は、遠心機を用いる膜形成のために使用した遠心容器の略図を示す。この膜形成は、溶液を遠心機の高い回転速度で取付部材の中央の丸められた隆起部に滴下することにより行う。それにより溶液は容器の壁部に運ばれる。

【0053】

図9は、タングストリン酸なしで、SPEEK中でのPAOS 30質量%で製造した遠心機により製造された膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

20

【0054】

図10は、SPEEK中に30質量%のHPWA/PAOSを含む、タングストリン酸を含むSPEEK/PAOS溶液のキャストイングにより製造された膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【0055】

図11は、SPEEK中に30質量%のHPWA/PAOSを含む、キャストイングにより製造された膜の走査電子顕微鏡写真を示し、この場合、含まれるタングストリン酸は後縮合により膜に導入した。

【0056】

図12は、タングストリン酸を含むSPEEK/PAOS溶液のキャストイングにより製造した膜の透過電子顕微鏡写真を示す。

30

【0057】

図13は、水中での純粋なSPEEK膜()と複合膜()とを比較した、温度に依存する膨潤特性を示す。

【0058】

図14は、酸素雰囲気中で無機材料成分30質量%を有する複合膜の熱重量分析(加熱速度 2 K/min で記録)を示す。

【0059】

図15の左側は、膜内でのPAOS+HPWAの多様な割合での、複合膜の室温でのプロトン伝導性を示す。右側は温度に依存する30%のPAOS/HPWA割合での複合膜のプロトン伝導性(HPWA/PAOSの割合は48/52質量%)を示す。

40

【0060】

【実施例】

本発明による複合膜の次の製造を3つの段階に分けた：

1. 高度に分枝したポリアルコキシシロキサンの合成
2. スルホン化したポリエーテルエーテルケトンの合成
3. 膜の製造

- 1.) 高度に分枝したポリアルコキシシロキサンの合成

出発材料をポリアルコキシシロキサンの合成の際に使用するために次のように準備した。

50

【0061】

水酸化ナトリウム (Merck, p. a.) を乾燥したアルゴンからなる雰囲気下でハンマーミル (Framo Geraetetechnik, Eisenach, Germany) で粉砕した。アルゴン 4 . 6 (MIT, Elchingen, Germany) を、五酸化リンを充填した 5 × 5 0 c m のカラムを通して乾燥させた。アンモニア 3 . 8 (Messer-Griesheim, Krefeld, Germany) を水酸化ナトリウムペレットを通して乾燥させた。テトラエトキシシラン (Merck)、エタノール (Seccosolv TM, Merck) 及び酢酸 (purum, >99%, Fluka) をさらに精製することなく使用した。トルエン (工業純度) を水素化アルミニウムリチウム (Merck) を通して乾燥させ、アルゴン雰囲気下で蒸留した。P A O S の分子量及び分子量分布を、溶剤としてテトラヒドロフラン (THF, p. a., Merck) を用いるサイズ排除クロマトグラフィー、SEC (ゲル浸透クロマトグラフィー、GPC) をによって得た。この構成は 10^6 、 10^5 、 10^4 、 10^3 及び 5 0 0 の名目孔径を有する Waters μ -Styragel カラム及び支持カラムとからなる。試料検出は、絶対分子量の測定並びに普遍的校正を行うことができる Waters 410 示差屈折計及び並列に接続した Viscotek H502B 示差粘度計を用いて実施した。全ての濾過を不活性ガス-フリット (孔径 $n^\circ 4$) で実施した。

10

【0062】

1 . 1 .) ナトリウムオキシトリエトキシシランの合成

粉末にされた水酸化ナトリウム 4 0 g (1 m o l) を 5 で攪拌しながらテトラエトキシシラン 2 0 8 g (1 m o l) のトルエン 5 0 0 m l 中の溶液に添加した。2 時間攪拌した後、トルエン及び反応の間に生じたエタノールを回転蒸発器でダイアフラムポンプで留去した。油状の残留物を一晩中 5 0 m b a r / 4 0 で真空室内で乾燥 (収量 1 8 2 g) した。この固体 9 2 g をトルエン 2 7 0 m l に溶かし、不溶性の副生成物を濾過により除去した。

20

【0063】

1 . 2 .) トリエトキシシラノールの合成

上記の反応により得られたナトリウムオキシトリエトキシシラノール溶液にトルエンを補充して全体積 5 0 0 m l にした。次いでこの溶液を 0 で攪拌しながら、化学量論的量の酢酸からなる 3 0 0 m l の溶液に滴加した。生じた酢酸ナトリウムを濾過し、トルエンで洗浄した後、このトルエン溶液を 8 m b a r / 3 0 で乾燥するまで濃縮した。残留物として黄色の液体 3 8 . 3 g が得られた。

30

【0064】

1 . 3 .) ポリエトキシシロキサンの合成

得られたトリエトキシシラノールをアンモニア 6 . 5 g のエタノール 1 0 0 m l 中の溶液に - 3 0 で 1 時間にわたり添加することによりポリエトキシシロキサンを合成した。室温にまで加熱し、一晩放置した後、エタノール及び残留するアンモニアを留去し、その際に、黄色の液体 3 0 . 3 g が残留した。この残留物を油ポンプ真空で乾燥してポリエトキシシロキサン 2 9 . 7 g が生じた。

【0065】

1 . 4 .) 生成物の特性決定

ナトリウムオキシトリエトキシシラノール :

このナトリウムオキシトリエトキシシラノールを ^{29}Si NMR で調査した (図 1) 。このスペクトルは - 7 6 . 1 p p m での唯一のピークからなり、これは合成された化合物が 9 9 % まで純粋であることを示唆する。

40

【0066】

トリエトキシシラノール :

上記の方法により得られた「トリエトキシシラノール」は、触媒としてアンモニアがなくても縮合し始めた。中和直後に - 7 5 で記録した ^{29}Si NMR スペクトル (図 2) は、トリエトキシシラノール (- 7 8 . 6 p p m でピーク) 及び縮合により生じた種 (- 8 5 . 9 p p m、- 8 8 . 7 p p m 及び - 9 5 . 3 p p m でシグナル) が存在することを示した。室温で長期間貯蔵した後に、この材料は主に油状の種類からなる。

50

【0067】

ポリエトキシシロキサン：

分子構造：

得られたポリエトキシシロキサンを ^{29}Si NMRで特性決定した。この ^{29}Si NMRスペクトル(図3)は、左から右へ、4、3、2、1又は0個のエトキシ基もしくは0、1、2、3及び4個のシロキサン置換基を有するSi原子に帰属することができる5つのピークを示したが、ヒドロキシ基は示さなかった。テトラエトキシシラン(-81 ppmでピーク)の出現及び主ピークの左側の肩部は、トリエトキシシラノールの重縮合と競合する副反応として堅固な環の形成が行われたことを示す。

【0068】

分枝度：

図3において、5つの異なるピークグループを区別することができ、これらは左から右へ、4、3、2、1及び0個のエトキシ基を有するケイ素原子に属し、同様に左から右へ、0、1、2、3及び4個の他のケイ素原子が酸素架橋を介して結合している。次に、これらのケイ素原子は省略記号 Q^i で表され、その際、 i は酸素原子を介して結合した隣り合うケイ素原子の数を表す。

【0069】

AB_3 モノマーから合成したポリマー中の分枝度のFreyの定義(H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30; H. Frey et al., Macromolecules 1998, 31, 3790)と同様に、ポリジエトキシシロキサン中の分枝度を次の式1により定義した：

【0070】

【数1】

$$DB = \frac{2Q^4 + Q^3}{\frac{2}{3}(3Q^4 + 2Q^3 + Q^2)} \quad \text{式 1}$$

【0071】

図3中の ^{29}Si NMRスペクトルの積分されたピーク面積を使用しながら、本発明によるポリジエトキシシロキサンの61.2%の分枝度が得られた。

【0072】

分子量分布：

図5からのポリマーの分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィー、SEC(ゲル浸透クロマトグラフィー、GPC)を用いてTHF中で得られた。ポリマーの重量フラクションは屈折率シグナルのベースラインコレクタ及びフローコレクタを用いて計算し(図4a)、これを実験により測定した dn/dc 関数によって分類した(図4b)。普遍的校正曲線を次いで分子量の計算のために利用した(図4c)。この計算によりポリマーは平均分子量 3.8 kg/mol 及び重量平均分子量 7.4 kg/mol を示した。

【0073】

2. スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の合成

合成：
三頸反応容器中で、PEEK(Victrex, 450PF:被覆及びプレス型用の汎用微粉末)20gを95~98質量%の硫酸1リットル中に室温で溶かした。次いでこの反応溶液を24~120時間(表1参照)攪拌し、次いで水中に滴加した。スルホン化されたPEEKが生じた。このスルホン化されたPEEKを水で、洗浄水がpH値6~7を示すまで数回洗浄した。この生成物を次いで油ポンプ真空で10~24時間100℃で乾燥した。

【0074】

特性決定：

上記のように得られたポリマーを元素分析、滴定、IRスペクトル分析、熱重量分析及びインピーダンススペクトル分析により特性決定した。元素分析及び滴定によって得られた

10

20

30

40

50

特性並びに膨潤性及びプロトン伝導性を表1にまとめた。イオン交換容量の測定のために0.1モル濃度の水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定した。

【0075】

プラスチックの膨潤試験用の基準規定(DIN 53495)に基づき、膜膨潤を次のように測定した：

0.5～6gの質量を有する膜試料を水中に装入した。その後、この試料及び水を試験温度にした。試験時間(48～72時間)の経過の後に、試料及び水を室温に冷却した。引き続き膜試料を取り出し、パルプ布で表面を拭き、膨潤した膜の重量 W_{sw} を測定した。取り出しから測定の間をできるだけ少なく保った。その後、この膜試料を乾燥器中で一定重量にまで乾燥させ、乾燥重量 W_{dry} を測定した。膜の膨潤率を次の式により計算した。

【0076】

$$\text{膨潤率}(\%) = 100(W_{sw} - W_{dry}) / W_{dry}$$

表1：スルホン化されたPEEKポリマーの選択された特性

【0077】

【表1】

ID	反応時間 [h]	イオン交換容量 [meq/g]	滴定に基づく繰返単位あたりの SO_3^- 基	元素分析 C/H/S 実測値 (滴定に基づき計算) [質量%]	S-及びC-元素分析に基づく繰返単位当たりの SO_3^- 基	膨潤率 (%) 80°C/95°C	プロトン伝導性 S/cm
SPEEK 1	120	2.05	0.71	61.0/4.0/5.6 (66.1/3.5/6.6)	0.65	溶解	$3.32 \cdot 10^{-2}$
SPEEK 2	120	2.1	0.73	n.d.	--	--	--
SPEEK 3	115	1.99	0.68	n.d.	--	---	--
SPEEK 4	70	1.62	0.54	68.0/3.8/5.0 (68.8/3.6/5.3)	0.52	98/溶解	$7.15 \cdot 10^{-3}$
SPEEK 5	70	1.65	0.55	67.0/4.1/5.0 (68.7/3.6/5.3)	0.53	130/溶解	$1.18 \cdot 10^{-3}$
SPEEK 6	95	1.8	0.61	n.d.	--	--	--
SPEEK 7	40	1.35	0.44	67.5/4.0/4.1 (70.5/3.7/4.4)	0.43	40/184	$5.57 \cdot 10^{-3}$

【0078】

元素分析及び滴定を用いた調査の他に、スルホン化されたPEEKポリマーの構造を赤外線スペクトル分析で測定した。図6中では例示的にSPEEK-7のFTIRスペクトルが示されている。1249 cm^{-1} 、1079 cm^{-1} 、1019 cm^{-1} 及び706.8 cm^{-1} での吸収帯は SO_3H 基の振動に帰属する。1019 cm^{-1} での吸収帯は $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ の非対称伸縮振動に帰属し、1079 cm^{-1} では $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 単位の対称伸縮振動であり、1249 cm^{-1} では $\text{S}=\text{O}$ の伸縮振動であり、706.8 cm^{-1} では $\text{S}-\text{O}$ の伸縮振動である。

【0079】

他の試験方法は、酸素雰囲気中でのポリマーの熱重量分析 (T G A) である。図 7 中では例示的に S P E E K - 1 の T G A ダイアグラムが示されている。170 までに生じた質量損失 (1) は膜中に結合した水の放出に属する。250 から生じる質量損失 (2) は膜材料の分解に起因する。充填物のない膜は酸素流中で残留せずに分解することができる。

【 0 0 8 0 】

3 . 複合膜の製造

合成 :

共通の溶剤中での個々の成分の溶液を混合し、引き続きこの溶液をキャストイング、ブレード塗布又は回転する遠心容器の壁部に分配し、引き続き溶剤を蒸発させることにより複
10
合膜を製造した。ヘテロポリ酸は、膜製造の前に共通の溶液に添加するか又はすでに製造された膜をヘテロポリ酸の溶液との後縮合により膜内に導入した。複合膜の成分は、スルホン化されたポリエーテルケトンポリマー (S P E E K)、ポリアルコキシシロキサン (P A O S) 及びタングストリン酸水和物 (H P W A、化学純度、Fluka) を有していた。例示的に共通の溶剤として N - メチルピロリドン (N M P) を用いた合成を記載する。また、N M P と低級アルコールとの混合物も使用できる。

【 0 0 8 1 】

N - メチルピロリドンの使用の前に、これをモレキュラーシーブで乾燥させた。この場合に N - メチルピロリドンをモレキュラーシーブを充填したカラムに通し、引き続き 7 2 時間モレキュラーシーブで保存した。得られた N M P はカールフィッシャー滴定法により水
20
0 . 0 2 質量 % 未満を有していた。

【 0 0 8 2 】

こうして乾燥させた N M P 中の S P E E K の 5 質量 % 溶液及び N M P 中の P A O S の 1 . 6 5 質量 % 溶液を製造した後、S P E E K 溶液に P A O S 溶液を添加することによりこれらを混合した。溶液の割合を変えることにより、多様な組成の膜を得ることができた。他の成分としてタングストリン酸を有する膜製造のために、N M P 中の S P E E K の溶液に P A O S のアルコール性溶液及びタングストリン酸を添加した (9 質量 % ; P A O S / H W P A の質量比は記載のない限り 6 9 / 3 1)。この溶液を N M P 中の S P E E K からなる溶液に添加した。この方法とは異なり、1 0 質量 % のタングストリン酸溶液をすでに製造した P A O S / S P E E K 膜に後縮合させることによってもタングストリン酸を膜中に導
30
入できる。

【 0 0 8 3 】

この膜製造も、上記の溶液のキャストイング、ブレード塗布又は遠心により行った。引き続き、例示的にキャストイング及び遠心を用いた膜製造を記載した。

【 0 0 8 4 】

キャストイングにより膜を製造するために、上記のように製造した溶液をガラスシャーレ中へ注ぎ込んだ。薄い皮膜が生じた。また、平坦な基材上へのブレード塗布によっても皮膜を製造できる。さらに、皮膜中に含まれる溶剤をホットプレートを用いて 1 2 0 ~ 1 3 0 で 2 5 ~ 4 0 分にわたり蒸発させた。溶剤がタングストリン酸を含有する場合、上記の方法と異なるのは、この被膜を最初に 9 0 で 1 5 分間乾燥させ、次いで 1 2 0 ~ 1 3
40
0 で 2 0 ~ 3 0 分間乾燥させたことである。

【 0 0 8 5 】

複合膜を遠心機で製造するために、成分の溶液を注入器で回転する遠心容器 (回転数 1 5 0 0 0 / 分 ; 直径 1 0 c m ; 高さ 3 c m ; 図 8 参照) 内へ注入した。遠心機の高い回転速度で取付部材の中央の丸められた隆起部に滴下する場合に、溶液は遠心機の壁部に運ばれ、そこで数分後に均一な皮膜を形成する。溶剤は熱空気ブローで 4 0 分間で蒸発させた。乾燥した被膜を容器から引き剥がした。

【 0 0 8 6 】

複合膜の特性決定 :

この特性決定を、走査電子顕微鏡写真、透過電子顕微鏡、伝導性測定、膨潤率測定及び熱
50

重量分析により行った。

【0087】

走査電子顕微鏡 (SEM) :

図9~11は例示的に、PAOS対SPEEKの30/70質量%の割合の膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【0088】

図9は、タングストリン酸を含有せずに、遠心を用いて製造した膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【0089】

図10は、タングストリン酸を含有するSPEEK/PAOS溶液からキャストイングにより得られた膜のSEM写真を示す。

【0090】

図11は、図10の膜と反対に、タングストリン酸で後縮合させることにより製造した膜の写真を示す。

【0091】

全ての3つの図では、0.5~3μmの直径を有する球状の対象物が埋め込まれている連続相が確認される。しかしながら、粒子サイズの変化の他に、粒子の形状及び構造において一般的な差異は確認されず、これは多様な組成及び製造方法に起因する。

【0092】

透過電子顕微鏡 (TEM) :

この透過電子顕微鏡は走査電子顕微鏡よりもより解像度が高く、走査電子顕微鏡では観察できない構造の映像が可能である。図12は、例示的に、タングストリン酸を含有するSPEEK/PAOS溶液のキャストイングにより製造した膜の「連続相」の透過電子顕微鏡写真である (PAOS/SPEEK 30/70質量%)。SEM中で連続的に現れたマトリックスは同様に約10nmの構造を有する相分離材料からなる。SEMとTEMとの組合せに従って、無機材料は膜内で、そのサイズにおいて1桁以上異なっている (um mehr als eine Groessenordnung) 2つの異なる形状で存在する。

【0093】

膨潤挙動 :

図13は、温度に依存した水中での膜の膨潤挙動を表すダイアグラムを示す。複合膜を純粋なSPEEKからなる膜と比較した。複合膜の膨潤挙動が、特に80より高い温度で著しく減少したことが確認される。

【0094】

熱安定性 (TGA) :

図14は、無機材料を30質量%有する複合膜の熱重量分析のダイアグラムを示す。100までの温度範囲内で、この膜は当初の質量の約13%を失う。個々で生じた質量損失は、膜中に物理的に結合した水の放出に帰属する。230~400の温度で、約7%の質量損失は、膜内の化学的に結合した水の放出及びSO₃H-基の分解に帰属する。400からは膜材料が極めて著しく分解する。

【0095】

450以上では質量減少はもはや起こらない。熱分解残留物が残留し、この質量は、無機材料成分を示す。

【0096】

プロトン伝導性 :

図15は2つのダイアグラムを示し、これらのダイアグラム中では異なる複合膜のプロトン伝導性が示されている。

【0097】

右側： この複合膜は、SPEEKに対して30質量%のタングストリン酸及びPAOSを含有し、タングストリン酸とPAOSとの割合は相互に48対52質量部である。25~120の測定温度の上昇時に、プロトン伝導性は7倍分高められた。

10

20

30

40

50

【0098】

左側：無機材料の増加と共に、6倍分高いプロトン伝導性が観察された。

【図面の簡単な説明】

【図1】トルエン/トルエン-d₈混合物(体積比1/1)中のナトリウムトリエトキシシラノラートの²⁹Si NMRスペクトル

【図2】トリエトキシシラノール及び-70で形成されたオリゴマー種の²⁹Si NMRスペクトル

【図3】トルエン-d₈中に溶かしたポリエトキシシロキサンの²⁹Si NMRスペクトル

【図4】4aはTHFでSECから溶出されたポリマーの屈折率シグナルを示すグラフ、4bは屈折率シグナルからポリマーの重量フラクションを計算するための、溶出容量による屈折率の変化を示すグラフ、4cは溶出容量から分子量を計算するための、分別されたポリエトキシシロキサンの粘度法測定から誘導されたSEC-システムの普遍的な校正曲線を示すグラフ

10

【図5】ポリエトキシシロキサンの分子量分布を示すグラフ

【図6】SPEEK-7のFTIRスペクトル

【図7】SPEEK-1のTGAグラフ

【図8】遠心機を用いる膜形成のために使用した遠心容器の略図

【図9】タングストリン酸なしで、SPEEK中でのPAOS 30質量%で製造した遠心機により製造された膜の走査電子顕微鏡写真

20

【図10】SPEEK中に30質量%のHPWA/PAOSを含む、タングストリン酸を含むSPEEK/PAOS溶液のキャストイングにより製造された膜の走査電子顕微鏡写真

【図11】SPEEK中に30質量%のHPWA/PAOSを含む、キャストイングにより製造された膜の走査電子顕微鏡写真

【図12】タングストリン酸を含むSPEEK/PAOS溶液のキャストイングにより製造した膜の透過電子顕微鏡写真

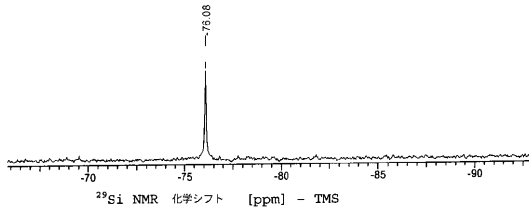
【図13】水中での純粋なSPEEK膜と複合膜とを比較した、温度に依存する膨潤特性を示すグラフ

【図14】酸素雰囲気中で無機材料成分30質量%を有する複合膜の熱重量分析を示すグラフ

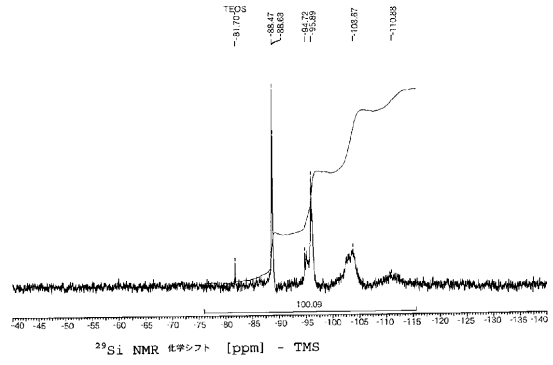
30

【図15】15左側は、膜内でのPAOS+HWPAの多様な割合での、複合膜の室温でのプロトン伝導性を示すグラフ及び15右側は温度に依存する30%のPAOS/HWPA割合での複合膜のプロトン伝導性を示すグラフ

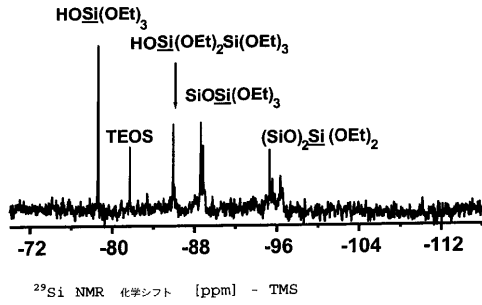
【 図 1 】



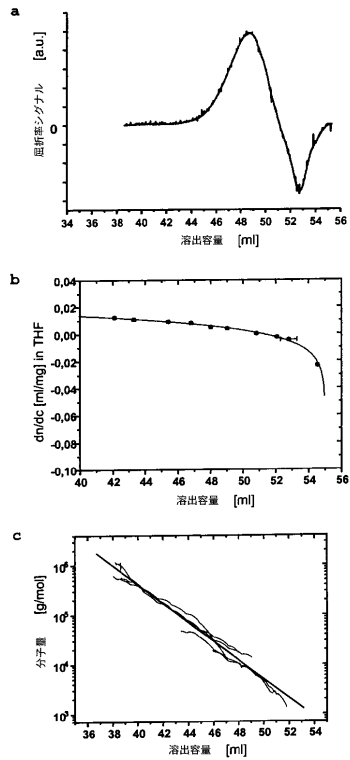
【 図 3 】



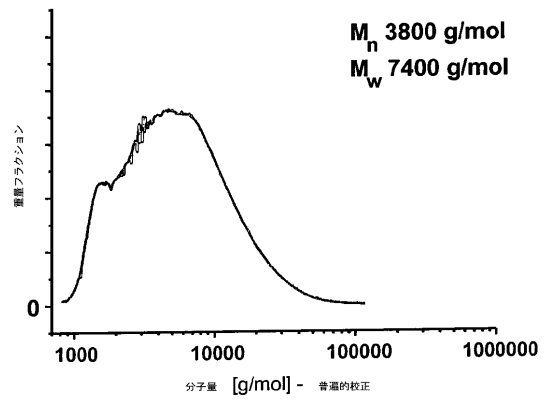
【 図 2 】



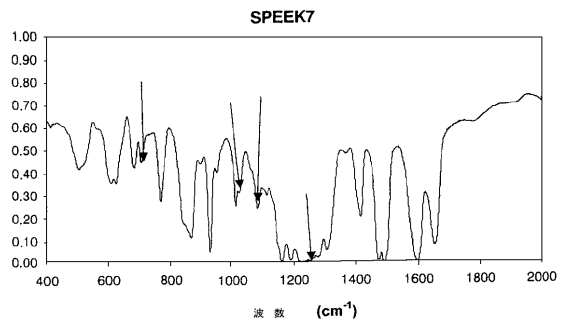
【 図 4 】



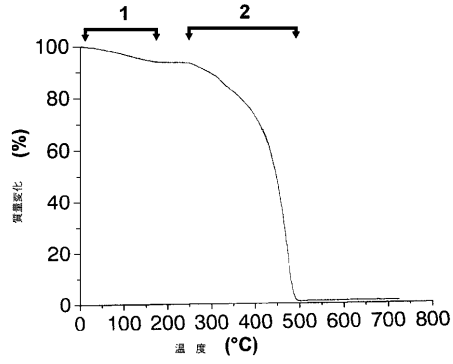
【 図 5 】



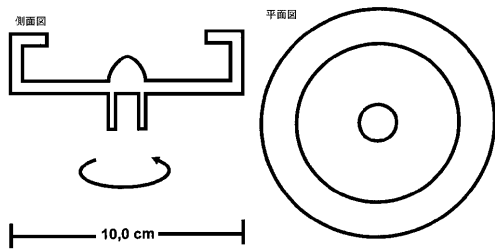
【 図 6 】



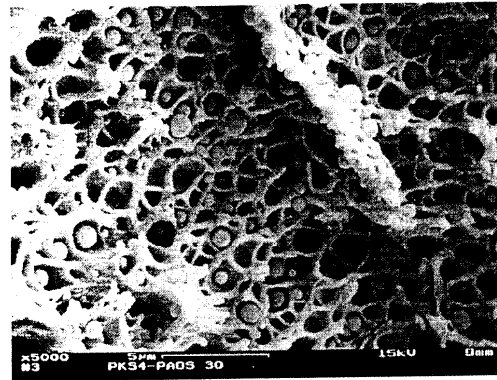
【 図 7 】



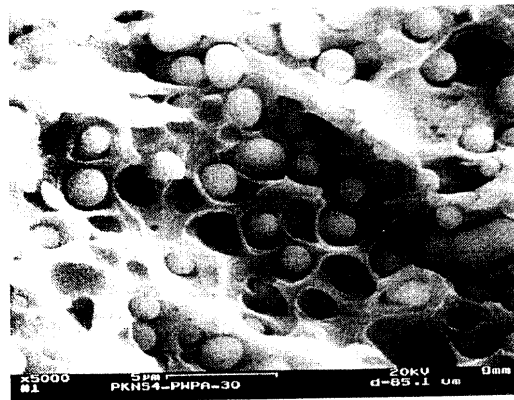
【 図 8 】



【 図 9 】



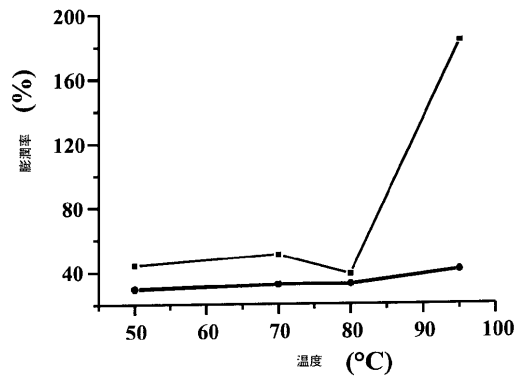
【 図 10 】



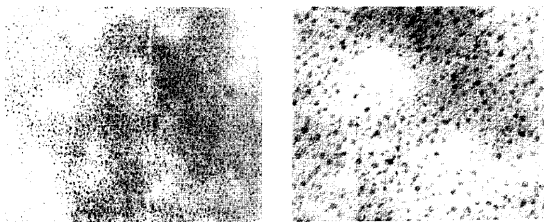
【 図 11 】



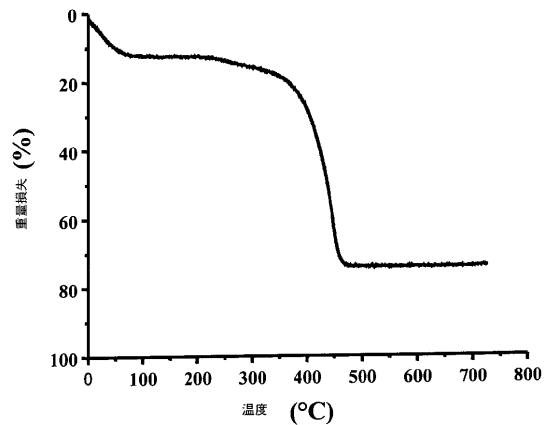
【 図 13 】



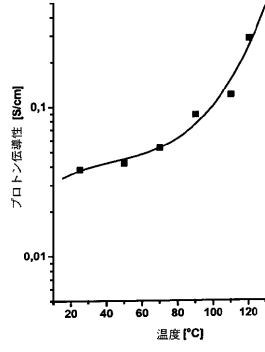
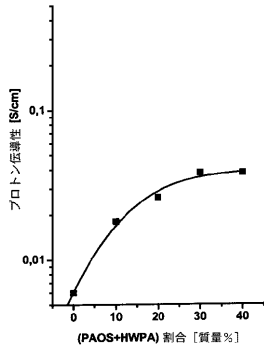
【 図 12 】



【 図 14 】



【 15 】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 0 8 L 83/00 (2006.01) H 0 1 M 8/10
 C 0 8 L 83:00
- (74)代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 ウェイ クイ
 ドイツ連邦共和国 ブラウシュタイン ネリー - ザックス - シュトラーセ 4 6
- (72)発明者 ヴェルナー アー ゲーデル
 ドイツ連邦共和国 ウルム ヴュステンローター ヴェーク 3 7
- (72)発明者 マンフレート ヤウマン
 ドイツ連邦共和国 ウルム グナイゼナウシュトラーセ 2 7
- (72)発明者 マーティン メラー
 ドイツ連邦共和国 ウルム ケーテ - コルヴィッツ - ヴェーク 3 9
- (72)発明者 アシツ ムツァファロフ
 ロシア国 モスクワ プロフソユナヤ ウリツァ 7 0 モスクワ ステイト ユニヴァーシティ
 インスティテュート オブ シンセティック ポリメトリック マテリアルズ

審査官 原 賢一

- (56)参考文献 特開2001-093543(JP,A)
 特開2002-231270(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 H01M 8/02,8/10
 C08J 5/22
 H01B 1/06,13/00
 C08L 83/00