

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-256641

(P2013-256641A)

(43) 公開日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/22 (2006.01)	CO8J 5/22 IO1	4F071
HO1M 8/10 (2006.01)	CO8J 5/22 CEW	4J002
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 8/10	5G301
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1M 8/02 P	5H026
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B 1/06 A	
審査請求 未請求 請求項の数 29 OL (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-80573 (P2013-80573)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成25年4月8日(2013.4.8)		独立行政法人物質・材料研究機構
(31) 優先権主張番号	特願2012-112873 (P2012-112873)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(32) 優先日	平成24年5月16日(2012.5.16)	(72) 発明者	金 済徳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	全文錫
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	4F071 AA27 AB19 AC05 AC19 AF37
			AH15 FA02 FA05 FB01 FC01
			FC04 FD03
			4J002 AA051 BD151 BD171 DE027 DG046
			DH026 EC037 EU008 EU028 EU098
			EU118 EU128 EU168 GD00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾール酸ブレンド膜及びその製造方法、パーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾールブレンド膜及びその製造方法、並びにプロトン交換膜燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 高温に耐えるPEMFC用電解質膜を提供する。

【解決手段】 プロパノールを含有するナフィオン溶液と1, 2, 3-トリアゾールとリン酸を混合してオートクレーブ中で加熱して反応させ、反応液を膜状にして乾燥する。あるいは、リン酸を添加せずに反応させて成膜し、それを硫酸中で活性化処理する。このような膜を電解質膜として使用したPEMFCは、ナフィオンのみを使用した場合には正常に動作しない100以上の温度・低湿度条件下で高い効率で動作する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

パーフルオロスルホン酸ポリマー、アルコール、アゾール、及び酸を含む混合溶液を反応させ、反応後の溶液から膜を形成する、パーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 2】

前記酸はリン酸または硫酸である、請求項 1 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 3】

前記混合溶液は水を含む、請求項 1 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

10

【請求項 4】

前記反応は 180 以上で行われる、請求項 1 から 3 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 5】

前記反応は室温で行われる、請求項 1 から 3 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 6】

前記反応は 3 ~ 24 時間行われる、請求項 1 から 5 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

20

【請求項 7】

前記リン酸は前記アゾールの 100 重量%以上使用する、請求項 1 から 6 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 8】

前記成膜は反応後の溶液を乾燥することによって行われる、請求項 1 から 7 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 9】

前記アゾールはピロール、テトラゾール、及びペンタゾールからなる群から選択される化合物である、請求項 1 から 8 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

30

【請求項 10】

前記アゾールは 1, 2, 3 - トリアゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾール、イミダゾール及び 1, 2, 4 - トリアゾールからなる群から選択される化合物である、請求項 1 から 8 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 11】

前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択される請求項 1 から 10 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

【請求項 12】

前記アルコールは 1 - 及び 2 - プロパノールである、請求項 1 から 11 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜の製造方法。

40

【請求項 13】

請求項 1 から 12 の何れかの方法によって製造されたパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜。

【請求項 14】

パーフルオロスルホン酸ポリマー、アルコール、及びアゾールを含む混合溶液を反応させ、反応後の溶液から膜を形成し、前記膜を硫酸で処理することによって前記膜中から過剰のアゾールを除去する、パーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。

50

- 【請求項 15】
前記混合溶液は水を含む、請求項 14 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 16】
前記反応は 180 以上で行われる、請求項 14 または 15 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 17】
前記反応は室温で行われる、請求項 14 または 15 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 18】 10
前記反応は 3 ~ 24 時間行われる、請求項 14 から 17 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 19】
前記硫酸による処理は濃度が 1 M 以下の硫酸を使用して室温 ~ 80 で 4 ~ 24 時間行う、請求項 14 から 18 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 20】
前記膜の形成は反応後の溶液を乾燥することによって行われる、請求項 14 から 19 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 21】 20
前記アゾールはピロール、テトラゾール、及びペンタゾールからなる群から選択される化合物である、請求項 14 から 20 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 22】
前記アゾールは 1, 2, 3 - トリアゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾール、イミダゾール及び 1, 2, 4 - トリアゾールからなる群から選択される化合物である、請求項 14 から 21 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 23】
前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択される請求項 14 から 22 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。 30
- 【請求項 24】
前記アルコールは 1 - 及び 2 - プロパノールである、請求項 14 から 23 の何れかに記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜の製造方法。
- 【請求項 25】
請求項 14 から 24 の何れかの方法によって製造されたパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾールブレンド膜。
- 【請求項 26】
請求項 13 または 25 のブレンド膜を電解質膜として使用した、プロトン交換膜燃料電池。 40
- 【請求項 27】
パーフルオロスルホン酸ポリマー、及びアルコールを含む混合溶液を 180 以上で反応させ、反応後の溶液から膜を形成する、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜の製造方法。
- 【請求項 28】
前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択される請求項 27 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜の製造方法。
- 【請求項 29】 50

前記アルコールは 1 - 及び 2 - プロパノールである、請求項 27 または 28 に記載のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は P E M F C (proton exchange membrane fuel cell、プロトン交換膜燃料電池) に関し、特に高温 P E M F C 用電解質膜に適するパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜、活性化されたパーフルオロスルホン酸ポリマー - アゾール - 酸ブレンド膜、これらのブレンド膜の製造方法、及びこれらのブレンド膜を電解質膜として使用した P E M F C に関する。

10

【背景技術】

【0002】

水素ガスと酸素ガスを使用する P E M F C は、クリーンなエネルギーシステムであり、高いエネルギー密度を有するとともに、変換効率が高いことから、次世代の電力発生機器として注目を浴びてきた。過去数 10 年間に亘ってナフィオン (イー アイ デュポンドウ ヌムール アンド カンパニーの登録商標) などのパーフルオロスルホン酸(perfluorosulfonic)イオン交換ポリマー (疎水性のパーフルオロカーボン骨格とスルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖とから構成されるパーフルオロカーボン材料であり、tetrafluoroethylene と perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether] の共重合体である。本願ではこの共重合体を「パーフルオロスルホン酸ポリマー」と称する。) が P E M F C の電解質として使用されてきた。これらの膜のプロトン輸送性はそれらの含水量によって強く規定されるが、実際問題としては、これらはほぼ大気圧の反応物質圧力を利用する場合には 90 よりも低い動作温度に限定される。燃料電池を 100 よりも低温で動作させると、電極に関わる速度 (electrode kinetics) が遅くなるのと、C O 耐性が低くなることにより、性能が落ちる。100 よりも高温で動作させることにより、Pt 電極の一酸化炭素耐性が向上するという利点をもたらされ、また水、熱及び電気の供給効率を改善しながら、システム全体の熱管理が簡略化される。従って、高温 (100 ~ 200) に耐えるその代替の化学物質を使用した電解質膜が検討されてきた。このような代替の電解質膜としては、パーフルオロアイオノマー及びその複合材料 (H₃PO₄、ヘテロポリ酸、シリカ、リン酸ジルコニウム、TiO₂、イミダゾール/H₃PO₄、ベンズイミダゾール、1,2,4-トリアゾール、及び 1,2,3-トリアゾール) (非特許文献 1 ~ 9)、スルホン化ポリ (エーテル・エーテル・ケトン) (SPEEK) (非特許文献 10 ~ 13) 及びポリベンズイミダゾール (PBI) (非特許文献 14 ~ 20) のような炭化水素ポリマー膜、並びに有機 - 無機ブレンド膜 (非特許文献 21 ~ 25) 等がある。通常、これらの膜のプロトン交換伝導性の試験は、加湿した、あるいはやや加湿した条件下で行われる。しかしながら、高温 P E F C のためには、高いプロトン伝導度を示しながら無水条件下、あるいはできるだけ低湿度の条件下で動作することが重要である。

20

30

【0003】

無水電解質が幾つか報告されている。その中には酸塩基材料 (acid-base material) (イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール) (非特許文献 7、25 ~ 29) 及びポリベンズイミダゾール (PBI) - H₃PO₄ (H₂SO₄) 膜 (非特許文献 14 ~ 20) がある。PBI - H₃PO₄ 電解質は、低いガス透過率を持つとともに 100 よりも高温で熱的に安定であるという良好な機械的特性を持つことが報告されている (非特許文献 15)。しかしながら、PBI - H₃PO₄ は炭化水素ポリマーを使用しているために可燃性が高いなど、実用化に当たって問題があるため、高温 P E M F C 用の電解質として使用可能な代替材料を見出すことが求められている。

40

【0004】

本願発明者らは以前にベンズイミダゾール及び 1,2,4-トリアゾールモノマーを組み込んだナフィオン - 塩基ブレンド膜を報告した (非特許文献 9、26、30)。この塩

50

基モノマーはパーフルオロ化アイオノマーモノマー (perfluorinated ionomer monomer) 内でプロトン受容体として水を置換するために使用することができる。このブレンド膜は非加湿条件下で、100 を越える温度領域において高いプロトン伝導率を示した。ナフィオン-1, 2, 4-トリアゾール及びナフィオン-ベンズイミダゾールブレンド膜は中間温度領域PEFC用として100 を越える温度で使用できると考えられた。しかしながら、これらの膜は容易に損傷し、また高い電池性能を得るのは簡単ではない。従って、高度の柔軟性を有する、高温に耐える無水性のプロトン伝導性膜が必要とされる。柔軟性を有する無水性の膜を得るため、本願発明者等は1, 2, 3-トリアゾール(C₂H₃N₃)を見出し、室温(RT)及びオートクレーブ(AC)溶液処理を使用することによってナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜を合成した。AC溶液処理を使用したナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜は非常に安定であった(非特許文献7、8)。しかしながら、ブレンド膜の無水状態での伝送率は極めて高いというわけではなかった(200 で1mS/cm)。

10

20

30

40

50

【0005】

また、スルホン化ポリ(エーテル・エーテル・ケトン)(SPEEK)電解質膜を活性化処理することが報告されている(非特許文献35)。溶媒に溶解した材料を流し込むことによって形成されたSPEEK膜では、当該膜のナノ構造内に溶媒が残留している。当該非特許文献では、SPEEK膜を1M H₂SO₄で処理することによってこの残留溶媒を除去した。その結果、活性化処理前のSPEEK電解質膜に比較して、活性化処理後の膜は吸水性、プロトン伝導性、更には燃料電池に使用した際の電池性能の点で優れていた。しかし、この報告はSPEEK電解質膜のみについてのものであり、それ以外の電解質膜に適用することについては示唆がなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、高温下で加湿なしであっても高いプロトン伝導率を発揮する新規な高温PEMFC用電解質膜及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によれば、

パーフルオロスルホン酸ポリマー、アルコール、アゾール、及び酸を含む混合溶液を反応させ、反応後の溶液から膜を形成する、パーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾール-酸ブレンド膜の製造方法が与えられる。

ここで、前記酸はリン酸または硫酸であってよい。

また、前記混合溶液は水を含んでよい。

また、前記反応は180 以上で行ってよい。

また、前記反応は室温で行われてよい。

また、前記反応は3~24時間行ってよい。

また、前記リン酸は前記アゾールの100重量%以上使用してよい。

また、前記成膜は反応後の溶液を乾燥することによって行ってよい。

また、前記アゾールはピロール、テトラゾール、及びペンタゾールからなる群から選択される化合物であってよい。

また、前記アゾールは1, 2, 3-トリアゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾール、イミダゾール及び1, 2, 4-トリアゾールからなる群から選択される化合物であってよい。

また、前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択してよい。

また、前記アルコールは1-及び2-プロパノールであってよい。

本発明の他の側面によれば、前記何れかの方法によって製造されたパーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾール-酸ブレンド膜が与えられる。

本発明の更に他の側面によれば、パーフルオロスルホン酸ポリマー、アルコール、及びアゾールを含む混合溶液を反応させ、反応後の溶液から膜を形成し、前記膜を硫酸で処理することによって前記膜中から過剰のアゾールを除去する、パーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾールブレンド膜の製造方法が与えられる。

ここで、前記混合溶液は水を含んでよい。

また、前記反応は180以上で行われてよい。

また、前記反応は室温で行われてよい。

また、前記反応は3~24時間行われてよい。

また、前記硫酸による処理は濃度が1M以下の硫酸を使用して室温~80で4~24時間行ってよい。

10

また、前記膜の形成は反応後の溶液を乾燥することによって行ってよい。

また、前記アゾールはピロール、テトラゾール、及びペンタゾールからなる群から選択してよい。

また、前記アゾールは1,2,3-トリアゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾール、イミダゾール及び1,2,4-トリアゾールからなる群から選択される化合物であってよい。

また、前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択してよい。

また、前記アルコールは1-及び2-プロパノールであってよい。

本発明の更に他の側面によれば、前記何れかの方法によって製造されたパーフルオロスルホン酸ポリマー-アゾールブレンド膜が与えられる。

20

本発明の更に他の側面によれば、前記何れかのブレンド膜を電解質膜として使用した、プロトン交換膜燃料電池が与えられる。

本発明の更に他の側面によれば、パーフルオロスルホン酸ポリマー、及びアルコールを含む混合溶液を180以上で反応させ、反応後の溶液から膜を形成する、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜の製造方法が与えられる。

ここで、前記パーフルオロスルホン酸ポリマーはナフィオン、フレミオン及びアシプレックスからなる群から選択してよい。

また、前記アルコールは1-及び2-プロパノールであってよい。

【発明の効果】

30

【0008】

本発明によれば、従来のナフィオンなどのパーフルオロスルホン酸ポリマーを使用した電解質膜に比べて、高温でも高い性能を発揮する電解質膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a)1,2,3-トリアゾール、(b)ナフィオン117、及び(c)ナフィオン-1,2,3-トリアゾールのブレンド膜のFTIR特性を示す図。(d)は(c)の2700~4000波数範囲の拡大図。

【図2】(a)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-50% H_3PO_4 、(b)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-100% H_3PO_4 、及び(c)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-250% H_3PO_4 のブレンド膜のFTIR特性を示す図。

40

【図3】(a)は(i)ナフィオン117、(ii)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール、(iii)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-50% H_3PO_4 、及び(iv)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-250% H_3PO_4 のブレンド膜についてのTG特性を、(b)は(i)~(iv)についてのDTA特性を示す図。

【図4】(a)ナフィオン117、(b)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール、(c)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-50% H_3PO_4 、(d)ナフィオン-1,2,3-100% H_3PO_4 、(e)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-250% H_3PO_4 のブレンド膜の室温におけるSAXSプロファイルを示す図。

【図5】(a)ナフィオン117、(b)ナフィオン-1,2,3-トリアゾール、並び

50

に (c) $x = 23\%$ 、(d) $x = 50\%$ 、(e) $x = 100\%$ 、(f) $x = 150\%$ 、(g) $x = 200\%$ 、及び (h) $x = 250\%$ の場合のナフィオン - 1, 2, 3 - $x\%$ H_3PO_4 のブレンド膜のプロトン伝導性の温度依存性を示す図。

【図6】1, 2, 3 - トリアゾール、ナフィオン112、P - N - Tri膜及びA - N - Tri膜のFTIRスペクトルを示す図。ここで波数範囲は(a)では $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、(b)では $2600 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ である。

【図7】(i)ナフィオン112、(ii)P - N - Tri、及び(iii)A - N - Tri膜の特性を示す図であり、(a)はTG特性を、また(b)はDTA特性を示す。

【図8】ナフィオン112、P - N - Tri、及びA - N - Tri膜のプロトン伝導性の温度依存性を示す図。

10

【図9】(i)ナフィオン112、(ii)P - N - Tri、及び(iii)A - N - Tri膜を使用した単一セルの性能を示す図であり、(a)は70、(b)は100、(c)は130、及び(d)は150の場合を示す。

【図10】膜のFTIR特性を示す図。(i)1, 2, 3 - トリアゾール膜、(ii)ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾールブレンド膜、(iii)ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H_3PO_4 ブレンド膜。

【図11】膜のTGA特性を示す図。(a)再成形したナフィオン、(b)ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾールブレンド膜、(c)ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H_3PO_4 ブレンド膜。

【図12】ナフィオン - 5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 ブレンド膜のリン酸の量を変えた場合の、150 で乾燥状態のセル性能を示す図。(a)60 wt% H_3PO_4 、(b)80 wt% H_3PO_4 、(c)120 wt% H_3PO_4 、(d)200 wt% H_3PO_4 。

20

【図13】ナフィオン - 5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 ブレンド膜のリン酸の量を変えた場合の、150 で乾燥状態のCole - Coleプロットを示す図。(a)60 wt% H_3PO_4 、(b)80 wt% H_3PO_4 、(c)120 wt% H_3PO_4 、(d)200 wt% H_3PO_4 。

【図14】各種の膜を使用した場合の150 で乾燥状態でのセル性能を示す図。(a)ナフィオン - 28.5 wt% ピラゾール - 200 wt% H_3PO_4 ブレンド膜、(b)ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 4 - トリアゾール - 200 wt% H_3PO_4 ブレンド膜、(c)ナフィオン - 5 wt% イミダゾール - 200 wt% H_3PO_4 ブレンド膜、(d)ナフィオン - 5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 200 wt% H_3PO_4 ブレンド膜、(e)ナフィオン - 5 wt% ベンズイミダゾール - 200 wt% H_3PO_4 ブレンド膜。

30

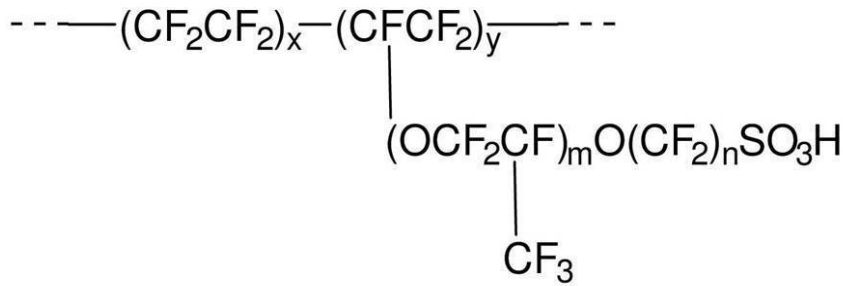
【発明を実施するための形態】

【0010】

以下では先ずアゾールとして1, 2, 3 - トリアゾール(1,2,3-triazole)を使用した場合の例を説明し、次に、他のアゾール類を使用した場合についても例を挙げて説明する。以下ではパーフルオロスルホン酸ポリマーとしてナフィオンを例に挙げて説明するが、他のパーフルオロスルホン酸ポリマー、例えばフレミオン(Flemion)(旭硝子株式会社の登録商標)、アシプレックス(Aciplex)(旭化成株式会社の登録商標)も使用することができる(以前はThe Dow Chemical Companyからも同種の物質が提供されていた)。なお、ここでパーフルオロスルホン酸ポリマーの一般的な構造、及び上に示したパーフルオロスルホン酸ポリマーの例の構造を示す。

40

【化1】



Nafion:	$m \geq 1, n=2, x=5 \sim 13.5, y=1000$
Flemion:	$m=0,1; n=1 \sim 5$
Aciplex:	$m=0,3; n=2 \sim 5, x=1.5 \sim 14$
Dow:	$m=0, n=2$

10

【0011】

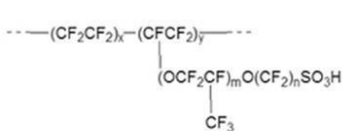
1 - プロパノール (1-propanol)、2 - プロパノール (2-propanol)、及び水を含む溶媒にナフィオン (Nafion) を溶解したナフィオン溶液と 1, 2, 3 - トリアゾール (1,2,3-triazole) とリン酸 (H_3PO_4) などの酸 (なお、以下では酸をリン酸 (H_3PO_4) で代表させて説明する) とを混合し、これを室温 ~ 200 で加熱することによってナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 (Nafion-1,2,3-triazole- H_3PO_4) を含む溶液を得た。なお、ここではアルコールとして 1 - プロパノール及び 2 - プロパノールを使用した。他の各種のアルコールも使用可能である。また、上記温度範囲の上限 200 は実施例の実験を行う際に使用した容器 (ポリテトラフルオロエチレン製) の使用可能な温度の上限であり、より高温に耐える容器を使用するのであれば、この範囲を上回る温度で上記処理を行うこともできる。また、180 以上に加熱して上記処理を行った方が、成膜性が良好になる。

20

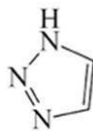
以下にナフィオン及び 1, 2, 3 - トリアゾールの化学構造式を示す。

【0012】

【化2】



(a) Nafion®



(b) 1,2,3-Triazole

30

【0013】

なお、上記処理の時間は 3 ~ 24 時間の範囲が望ましいが、6 時間程度が特に望ましい。また、この処理において加熱する場合にはオートクレーブを使用するのが望ましい。また、処理中には攪拌しても良い。

40

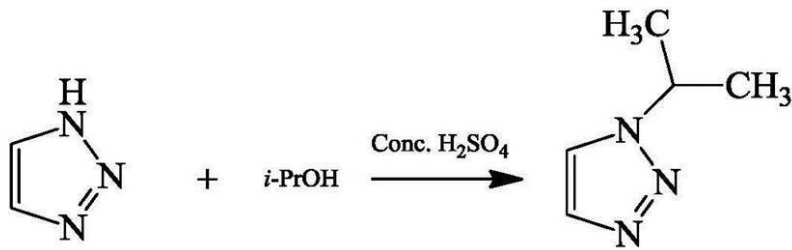
【0014】

上記処理の間に、以下の化学式に示す通り、ナフィオン酸 (あるいは硫酸) が触媒として作用することにより、1, 2, 3 - トリアゾールとプロパノールが反応してナフィオン - 1 - 及び 2 - プロパノール - 1, 2, 3 - トリアゾール (Nafion-1- and 2-propanol-1,2,3-triazole) ができ、更に上述の反応を起こした 1, 2, 3 - トリアゾール及びリン酸がナフィオンのナノ構造中に組み込まれることで、新規な材料であるナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 が得られると考えられる。

【0015】

【化3】

1. isopropyl-1,2,3-triazole

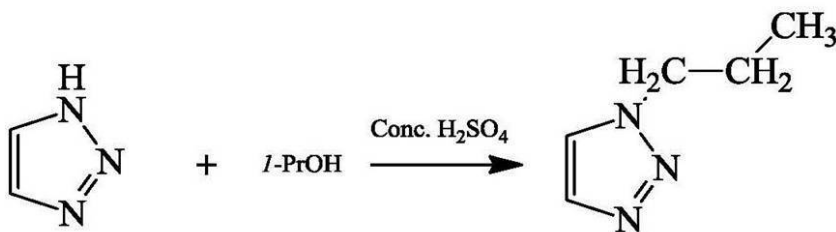


10

【0016】

【化4】

2. 1-propyl-1,2,3-triazole

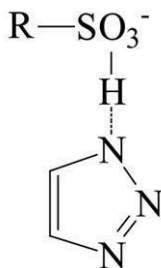


20

【0017】

【化5】

3. 相互作用でのナフィオン-1,2,3-triazole



30

【0018】

ここにおいて、1, 2, 3-トリアゾールに対して97%当量以上のプロパノールが存在していれば、上記反応によって良好な電解質膜が得られる。なお、プロパノール量を増大させていくと膜の形成に時間がかかるようになり、また不均一性も増すと考えられるので、プロパノールの量の適切な範囲は具体的な反応条件その他に合わせて適宜調節する必要がある。

【0019】

上述した処理によって得られた溶液を例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の皿に流し込んで乾燥させることによって、膜を得る。乾燥処理に当たっては例えば60で1日の間行うことによって、溶媒を蒸発させる。これによって、非常に柔軟で淡黄色の膜(ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール-H₃PO₄電解質膜)が得られる。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール-H₃PO₄電解質膜中へ大量のリン酸を導入した方が電解質膜としての性能が良好になるので、リン酸の量が多いほうが好ましい。例えば、リン酸の重量を1, 2, 3-トリアゾールの500%、あるいは更に大量に導入しても良い。

40

このようにして得られた本発明のナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール-H₃PO₄ブレンド膜は、200以下であればリン酸の蒸発が起こらないため、熱的に安定である。このブレンド膜のSAXSプロファイルにより、1, 2, 3-トリアゾール及びリン酸

50

はナフィオンのナノ構造中に組み込まれており、そのブレンド膜はナフィオンで見られるようなナノ構造を有していることが確認できた。ブレンド膜のプロトン伝導率はドーブされたリン酸の重量%に依存する。加湿していない窒素雰囲気の下で、180において最大伝導率0.025/cmが得られた。

【0020】

なお、上述したように、ドーブする酸はリン酸に限定されるものではなく、例えば硫酸などの、使用する温度領域で蒸発/分解などしない強酸であればどのような酸でも同等の効果が得られる。

【0021】

本発明ではまた、リン酸などの酸をドーブせずに作製したナフィオン-1,2,3-トリアゾール膜を活性化することによって、活性化する前のものと比較して、100以上の高温において低湿度条件下で高い電池性能を発揮する電解質膜を得ることができた。なお、ナフィオンに対する1,2,3-トリアゾールの量は0~28.5%までのものを作製した。ここで0%とは1,2,3-トリアゾールを使用せずにナフィオンだけを使用して膜を作製したことを意味する。この活性化は、作製されたナフィオン-1,2,3-トリアゾール膜(以下、P-N-Triと略記することがある)を硫酸で処理することにより、過剰な1,2,3-トリアゾールを除去したナフィオン-1,2,3-トリアゾール膜(以下、A-N-Triと略記することがある)を得る処理である。なお、活性化処理の際の温度は室温~80、時間は4~24時間、硫酸の濃度は1M以下であれば良い。また、硫酸以外の酸など、過剰な1,2,3-トリアゾールを除去することができる処理剤であれば硫酸に代わって、あるいは硫酸とともに使用することができることは言うまでもない。

10

20

【0022】

なお、本発明で使用可能なアゾール類としては1,2,3-トリアゾールに限定されるものではなく、ピロール(pyrrole)、テトラゾール(tetrazole)、ペンタゾール(pentazole)等の、他の広範なアゾール類の物質も使用可能である。

【0023】

上述した本発明の何れかの電解質膜を使用して、PEMFCを構成することができる。PEMFCとしては通常の構造のものでよく、たとえばこの電解質膜の両面にそれぞれ燃料極及び空気極を設置し、それぞれの側に水素などの燃料及び空気などの酸素を含む気体を供給する。本発明の電解質膜を使用したPEMFCは電解質膜の性質から従来よりも高温かつ低湿度の条件下で動作し、また大きな電力を発生することができる。

30

【実施例】

【0024】

[実施例1]

1. ナフィオン-1,2,3-トリアゾール-H₃PO₄ブレンド膜

1,2,3-トリアゾールに対するリン酸の量(重量比)が300%以下のナフィオン-1,2,3-トリアゾール-H₃PO₄ブレンド膜を以下のようにして作製した。

【0025】

市販のナフィオン5%溶液(Electrochem製。ナフィオンを5重量%、H₂Oを10~20重量%、1-及び2-プロパノールを75~85重量%含有)、1,2,3-トリアゾール(Aldrich製)、及びリン酸85%水溶液(和光純薬工業株式会社製)を使用し、オートクレーブ溶液処理(autoclave solution process)によりナフィオン-1,2,3-トリアゾール-H₃PO₄ブレンド膜を作製した。具体的には以下の処理を行った。

40

【0026】

ナフィオン-1,2,3-トリアゾールブレンド膜として最高の伝導率を与えると報告されている28.5%の1,2,3-トリアゾール(ナフィオンに対する重量比)(非特許文献7,8)を、ナフィオン溶液に攪拌しながら混合した。更に、混合しながら1,2,3-トリアゾールに対して重量比で300%までのリン酸を85%水溶液の形態で添加した。その後、更に1時間、攪拌した。攪拌が終わった溶液をPTFE製のボウルに入れ

50

、やはり P T F E 製の蓋を被せた。次に、この容器をステンレス鋼製のビンに入れて蓋を被せた。このビンオープンチャンパー内に収容して 2 0 0 で 6 時間加圧した。この熱処理の終了後の溶液を P T F E 製のシャーレに流し込んで 6 0 で 1 日間乾燥させて、溶媒を蒸発させ、膜を得た。このようにして得られたナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾール - H₃ P O₄ ブレンド膜は非常に柔軟で、薄黄色に着色していた。

【 0 0 2 7 】

1 , 2 , 3 - トリアゾールに対するリン酸の量 (重量比) が 3 0 0 % を越える場合のナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾール - H₃ P O₄ ブレンド膜は以下のようにして作製した。なお、いずれの場合も原料はリン酸が 3 0 0 % 以下の場合と同じものを使用した。

・ 3 5 0 % リン酸添加膜

5 % ナフィオン溶液 (6 . 0 0 7 g)、1 , 2 , 3 - トリアゾール (0 . 0 1 7 7 g)、及び 8 5 % リン酸水溶液 (リン酸換算で 0 . 4 2 0 6 g) を常温で混合・乾燥した後、真空乾燥することで膜を得た。

・ 5 0 0 % リン酸添加膜

5 % ナフィオン溶液 (6 . 0 0 7 g)、1 , 2 , 3 - トリアゾール (0 . 0 1 6 1 g)、及び 8 5 % リン酸水溶液 (リン酸換算で 0 . 6 0 5 2 g) を上述のようにオートクレーブ溶液処理したところゲル化した。このゲルをアルコールで希釈して乾燥した。なお、6 0 0 % 以上などの更に大量のリン酸を添加した場合でも、5 0 0 % の場合と同様にゲルを膜化することによって対応可能である。

【 0 0 2 8 】

このようにして作製したナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾール - H₃ P O₄ ブレンド膜 (リン酸量 5 0 %、1 0 0 %、2 5 0 % の 3 通り) の分子の振動特性を、赤外線分光計 (日本分光株式会社製、A T R P R O 4 1 0 - S 付き F T / I R - 6 2 0 0) により、減衰全反射 (A T R) を使って測定した。その結果を図 2 に示す。また、比較対照用に、図 1 に、1 , 2 , 3 - トリアゾール、ナフィオン 1 1 7、及びナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾールのブレンド膜についての同じ測定結果を示す。なお、図中の "Na-28.5% 1,2,3-tri" は "Nafion-28.5% 1,2,3-triazole (ナフィオン - 2 8 . 5 % 1 , 2 , 3 - トリアゾール) " の省略である。

【 0 0 2 9 】

更に、ナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾール - H₃ P O₄ ブレンド膜 (リン酸量 5 0 %、及び 2 5 0 %) の熱安定性を、T G / D T A 6 0 0 0 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を使用した熱重量分析を用いて調べた。試料を N₂ 雰囲気中で 5 / 分の速度で室温から 5 5 0 まで加熱した。基準材料として A l₂ O₃ 粉末を使用した。また、比較対照用にナフィオン、及びナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾールの膜についても同じ測定を行った。その結果を図 3 の (a)、(b) に示す。

【 0 0 3 0 】

三ピンホールコリメーター及び M o K 線に最適化された二次元共焦点鏡を備えた実験用小角 X 線散乱 (S A X S) 測定装置 (株式会社リガク製の M O 用 Rigaku NANO-Viewer) を使用して S A X S 測定を行った。この X 線源は C u K 線よりも波長が短く、内部に膜が載置されたガラスセルを使用するのに十分な透過率を有する。データはマルチワイヤー・ガス充填二次元検出器 (株式会社リガク製の Rigaku PILATSU 100k) を使用して取り込んだ。乾燥条件下では、試料を真空チャンパー内に直接置いた。室温の乾燥条件下で S A X S 測定を行った。その結果を図 4 に示す。

【 0 0 3 1 】

プロトン伝導率測定は、インピーダンス装置 S I 1 2 6 0 (Solartron 社製) を使用して行った。ブレンド膜を面積が約 0 . 2 c m² の 2 枚の円盤型金メッキブロッキング電極の間に挟んだ。膜厚は溶液の体積により 8 0 μ m から 1 3 5 μ m の範囲内であった。インピーダンス測定には周波数範囲が 1 H z から 1 M H z でピーク - ピーク電圧が 1 0 0 m V の信号を使用した。全てのセルは測定が必要な各温度に先ず 3 0 分間維持することで熱平衡状態とし、その後に伝導率測定を行った。プロトン伝導率は乾燥室素流 (つまり、非

10

20

30

40

50

加湿条件)の下で測定した。その結果を図5に示す。

【0032】

上述のようにして作製されたナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜は非常に柔軟かつホモジニアスであった。これらのブレンド膜の分子構造を分解能 4 cm^{-1} のダイヤモンドATRプリズム付きの赤外線分光計によって調べた。

【0033】

図1は1, 2, 3-トリアゾール、ナフィオン117、及びナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールのブレンド膜の赤外線スペクトルを示す。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜の測定結果はナフィオンと1, 2, 3-トリアゾールの両方の化学シフトを含んでいた。このブレンド膜の測定結果は更に、 CH_3 (2988 cm^{-1})及び CH_2 (2946 、 1467 、及び 727 cm^{-1})の新たなスペクトルも示した。このブレンド膜のこれら新たなスペクトルはナフィオン溶液中に含まれていた1-及び2-プロパノールによるものと考えられる。既に説明したように、ナフィオン溶液の1-及び2-プロパノールは上記処理中に1, 2, 3-トリアゾールと反応したものと考えられる。

10

【0034】

図2は、各種のリン酸含有量(重量%)を持つナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の赤外線スペクトルを示す。これらのブレンド膜はナフィオン、1, 2, 3-トリアゾール、及びリン酸のスペクトルを示した。更に、これらのスペクトルの強度は、リン酸により、リン酸の重量比が増すほど大きかった。ナフィオン、1, 2, 3-トリアゾール、及びブレンド膜の赤外吸収周波数を cm^{-1} で表した値をまとめたものを表1として示す。ナフィオン中のスルホン化度が高くなれば、もっと大量の1, 2, 3-トリアゾールを取り込み、1, 2, 3-トリアゾールがもっと多くのリン酸をナフィオンの構造中に入れるのに貢献すると考えられる。

20

【0035】

【表1】

	波数 (cm^{-1})	帰属
ナフィオン	3480, 1630	O-H
	1318	SO_3H
	1200	S=O
	1145	C-F
	1056	SO_3^-
	980	C-O-C
	627	C-F
1, 2, 3-トリアゾール	3135, 790	N-H
	3016, 2876	C-H (芳香族)
	1550-1510	N-H (C-N-H)
	1440, 1417	-N=N-
	1223-951	N-C=C
ナフィオン- 1, 2, 3-トリアゾール膜	3520	O-H
	3135, 790	N-H
	3016, 2884	C-H (芳香族)
	2988	C-H (CH_3)
	2946, 1467, 727	C-H (CH_2)
ナフィオン- 1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 膜	約3520	O-H
	3135, 790	N-H
	3016, 2884	C-H (芳香族)
	2988	C-H (CH_3)
	2946, 1467, 727	C-H (CH_2)
	1000	P-OH
	887	P-O-P

30

40

【0036】

50

ナフィオン117、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール、及び二通りの重量比のリン酸を含むナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の熱安定性を、図3に示すように、TG-DTA測定によって調べた。ナフィオン膜は、100未満において、水の蒸発による重量損失を示し、またスルホン酸及びC-Fネットワーク基が緩むことに起因する分解がそれぞれ約302及び411に見られた。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜では、1, 2, 3-トリアゾールが水を置換したことにより、低温側で安定性が増すことが示され、263まで安定であった。このブレンド膜では吸熱ピークが251に見られた。これらは、ナフィオン構造中で1, 2, 3-トリアゾールが蒸発することによるものと考えられる。一方、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の熱安定性は他のものに比べて低く、200を上回ると1, 2, 3-トリアゾール、リン酸、スルホン酸、及びS-Fネットワーク基のような要素の分解による変化が完了する。従って、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の熱安定性が期待できる温度の上限は200である。

10

20

30

40

50

【0037】

ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜のナノ構造及び均一性をSAXSによって調べた。ナフィオン117、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール、及び三通りの重量比のリン酸を含むナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜についての室温SAXSの結果を図4に示す。ナフィオン膜はクラスタ構造を経由するイオン伝導チャンネルを持っていることが知られている（非特許文献31~33）。ナフィオン117膜は $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ ($q = 4 \sin /$ 、 $= 0.07093 \text{ nm}$)において最大強度を示した。散乱物体の平均間隔LはBraggの式($L = 2 / q$)を使ってピーク位置から計算できる。ナフィオン117について平均Bragg間隔4.5nmという値が得られた。ナフィオンポリマーネットワーク中のイオンクラスターサイズは水膨潤が起こる条件に依存する。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜についてもピークが観測された。これはナフィオンに取り込まれた1, 2, 3-トリアゾールによるブレンド膜のクラスタ構造であるイオノマーピークでありえる。このブレンド膜のイオノマーピークは、SAXS散乱ダイヤグラム中では、3.03 ($q = 2.07 \text{ nm}^{-1}$)のBragg間隔を示すものと観測された。より低いq値でのピーク (q が約 0.65 nm^{-1})はマトリックスのピークでありえる（非特許文献32, 33）。これは、ナフィオンと1, 2, 3-トリアゾールとの間の相互作用による結晶ドメイン間の距離（ミクロ構造）の変化によるものである。ナフィオンのSAXSプロファイルのテール部分はPorodの法則、 $I(q) \propto q^{-4}$ 、に従っていて、これはポリマーマトリックスと水との間にシャープな界面が存在することを示唆している（非特許文献34）のだが、ブレンド膜の方はPorodの法則に従っていなかった。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜のSAXSの挙動はナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールのそれと類似していた。50%、100%、及び250%のリン酸を使用したブレンド膜のイオノマーピークは、SAXS散乱ダイヤグラム中でそれぞれ4.58 ($q = 1.37 \text{ nm}^{-1}$)、5.28 ($q = 1.19 \text{ nm}^{-1}$)、及び7.48 ($q = 0.84 \text{ nm}^{-1}$)であることが観測された。Bragg間隔はリン酸の量に依存するが、これは伝導率に寄与する。これらの結果から、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜においては、1, 2, 3-トリアゾールはナフィオンのナノ構造中にうまく取り込まれ、また1, 2, 3-トリアゾールによって、大量のリン酸がナノ構造からナノ構造へと均一に取り込まれ得ることが示唆される。

【0038】

ブレンド膜のプロトン伝導率の温度依存性を、乾燥窒素流中で周波数範囲1Hzから1MHzの範囲の周波数上で交流インピーダンス法を使って調べた。図5は無水条件でのナフィオン117、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール、及び各種の重量比のリン酸を含むナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜についての、冷却過程の間のプロトン伝導率の温度依存性を示す。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜のプロトン伝導率は200においてナフィオンよりも3桁高かった。このブレ

ンド膜の伝導率が高いのは、ナフィオンのナノ構造中に取り込まれている1, 2, 3-トリアゾールによるものである。一方、リン酸ドーピングによってプロトン伝導率が更になることが分かった。高温におけるリン酸の効果は、1, 2, 3-トリアゾールに対して100重量%以上ドーピングした場合に発現した。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール中に含むリン酸には飽和比率が存在すると思われる。ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜のプロトン伝導率はリン酸の増加とともに高くなったが、これはキャリア密度の増大を意味し、またこれは熱活性化過程に支配されている。図5から分かるように、150%~250%の十分に高い燐酸ドーピング量のナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜では、0.02 S/cmという高いプロトン伝導率が180 で得られた。

10

【0039】

2. ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜の活性化処理

ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜を作製したときに使用したものと同一ナフィオン溶液及び1, 2, 3-トリアゾールを用意した。これらの原料を使用して、先ずナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の作製に使用したものと同一オートクレーブ溶液プロセスによってナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜を作製し、このようにして作製されたナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜(P-N-Tri膜)に硫酸を作用させてこの膜から過剰な1, 2, 3-トリアゾールを除去することによって、活性化されたナフィオン-1, 2, 3-トリアゾールブレンド膜(A-N-Tri膜)を得た。以下で更に具体的に説明する。

20

【0040】

ナフィオン溶液を攪拌しながら5重量%の1, 2, 3-トリアゾールを加えた。この溶液を更に1時間攪拌した。次に、この溶液をPTFE製のビンに入れてPTFE製の蓋を被せた。この状態でステンレス鋼製のビンに収容して蓋を被せた。このステンレス鋼製のビンオープンチャンバーに入れ、180 で6時間加圧した。この加熱処理後の溶液をガラスシャーレ上に流し込んで60 で1日乾燥することにより、溶媒を蒸発させて膜、つまりP-N-Tri膜を得た。もちろん、P-N-Tri膜の作製に当たっては上述の特定の方法以外の方法を使用することができる。例えば、ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール- H_3PO_4 ブレンド膜の作製の際の温度や反応時間条件を採用して作製可能である。

30

【0041】

このようにして作製されたP-N-Tri膜を、80 の1M H_2SO_4 で12時間処理した後、脱イオン水によりpH7になるまで洗浄することによって活性化処理を行うことにより、活性化されたナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール膜(A-N-Tri膜)を得た。この活性化処理は、P-N-Tri膜中の過剰な1, 2, 3-トリアゾールを除去するために行われた。

【0042】

このようにして作製したA-N-Tri膜の分子の振動特性を、比較対照用の1, 2, 3-トリアゾール、ナフィオン112、P-N-Tri膜とともに、赤外線分光計(Thermo Fisher Scientific社製、Nicolet-700)により、ATRを使って周波数範囲4000~400 cm^{-1} にわたって測定した。図6にその測定結果を示す。

40

【0043】

P-N-Tri及びA-N-Tri膜の熱安定性を、TG/DTA6000(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製)を使用した熱重量-示差熱分析(thermogravimetric-differential thermal analysis)を用いて調べた。試料を窒素雰囲気環境下で5 /分の速度で室温から600 まで加熱した。基準材料として Al_2O_3 粉末を使用した。TG/DTA測定の前に、測定対象の全ての膜を乾燥オープン中にて90 の温度で24時間乾燥した。室温における膜のイオン交換容量(IEC)を決定するため、滴定技術を使用した。IEC測定に使用した膜は30mm×30mmのサイズに裁断した。1M N

50

a C l 溶液中に 2 4 時間浸漬することによって、酸の形態の膜をナトリウムの形態に変換し、ナトリウムイオンをプロトンイオンに交換できるようにした。p H 計を指示計として使用し、溶液中の交換されたプロトンイオンを 0 . 0 5 M N a O H 溶液によって滴定した。I E C 値は下式によって決定した。

$I E C (m e q u i v . / g) = 消費された N a O H (m l) \times N a O H のモル濃度 / 乾燥した膜の重量$

【 0 0 4 4 】

P - N - T r i 膜及び A - N - T r i 膜の吸水率は水和の前後の重量変化比により決定した。測定の前に、膜を 3 0 m m x 3 0 m m のサイズに裁断して、乾燥オープン中において 1 0 0 で 2 4 時間乾燥した。乾燥した膜の重量 $W_{d r y}$ を測定した。その後、この膜を室温において脱イオン水中に 2 4 時間浸漬した。その後、膜表面に付着した水を除去し、湿った膜の重量 $W_{w e t}$ を測定した。吸水率は下式により計算した。

$吸水率(%) = (W_{w e t} - W_{d r y}) / W_{d r y} \times 1 0 0$

【 0 0 4 5 】

P - N - T r i 膜及び A - N - T r i 膜のプロトン伝導率の算定は、インピーダンスアナライザー S I 1 2 6 0 (Solaton社製) を使用し、相対湿度 (R H) 1 0 0 % において 3 0 ~ 1 0 0 の温度範囲で行った。水和した膜を面積が約 0 . 2 c m ² のリング円盤状で金メッキしたブロッキング電極の間に挟んだ。膜の厚さは約 7 0 μ m ~ 9 0 μ m であった。周波数範囲が 1 H z ~ 1 M H z でピーク - ピーク電圧が 1 0 0 m V の信号を使用してインピーダンス測定を行った。プロトン伝導率は下式により計算した。

$プロトン伝導率 (S / c m) = L / R S$

ここで R はインピーダンスアナライザーの抵抗、また L 及び S はそれぞれ膜厚及び電極面積である。

【 0 0 4 6 】

C、H 及び N の元素分析は、D X - 8 0 0 イオンクロマトグラフィーを使用して行った。

【 0 0 4 7 】

上記膜を使用した単一セルの性能を以下のようにして測定した。

【 0 0 4 8 】

単一セル用の電極触媒として、2 0 重量 % P t / C を使用した。膜電極アセンブリ (M E A) を作製するため、P t / C 触媒粉末に 5 0 重量 % のナフィオン溶液を混合することで、アノード及びカソードの触媒スラリーを準備した。このスラリーをハンドブラシで電極基板用のカーボンペーパーに塗布した。アノード及びカソードにおいて、P t の塗布量は 0 . 5 m g / c m ² であった。単一セルの実効電極面積は 4 . 8 4 c m ² であった。試験用セルのための M E A は、アノードシート及びカソードシートとともに組み立てられた前処理済み膜を 6 k g f / c m ² の圧力下において 1 5 5 で 1 0 分間ホットプレスすることによって作製した。水素流量 6 0 m l / 分及び純酸素流量 1 0 0 m l / 分の流量条件下で、セル温度 7 0 、 1 0 0 、 1 3 0 、 及び 1 5 0 における I - V 分極曲線 (I - V polarization curve) を記録した。この単一セル試験においては 7 0 における湿度に固定した (具体的には 7 0 において相対湿度 1 0 0 % となるような水分を含むようにした) 。単一セル装置内部では、その温度が 7 0 、 1 0 0 、 1 3 0 、 及び 1 5 0 における相対湿度がそれぞれ約 1 0 0 % 、 3 0 % 、 1 1 % 、 及び 6 % になっていたと考えられる。これらの相対湿度は水の飽和蒸気圧についての以下の Tetens 方程式 (非特許文献 3 6) を用いて計算した。

$E (t) [h P a] = 6 . 1 1 \times 1 0 (7 . 5 t / (t + 2 3 7 . 3))$

ここで、E (t) は温度 t における飽和蒸気圧である。

このようにして求められた飽和蒸気圧を使用して、相対湿度は以下のように計算される。

$相対湿度(%) = A / B \times 1 0 0$

ここで、A は指定された温度 (ここでは 7 0) における飽和蒸気圧、B は 7 0 、 1 0 0 、 1 3 0 、 1 5 0 の各々の温度における飽和蒸気圧である。このようにして求め

10

20

30

40

50

られた各温度における飽和蒸気圧、及び蒸気圧が70 mmHgでの飽和蒸気圧と等しい場合の各温度における相対湿度を表2に示す。

【0049】

【表2】

温度 (°C)	飽和蒸気圧 (hPa)	相対湿度 (%)
70	312.23	100.00
100	1022.31	30.54
130	2757.70	11.32
150	4906.43	6.36

10

【0050】

P-N-Tri膜は均一かつ透明であった。この膜の化学構造をFTIRによって調べた。図6に1, 2, 3-トリアゾール、ナフィオン112、P-N-Tri、及びA-N-Triの膜のFTIRスペクトルを示す。ここで観測された赤外吸収周波数を表3にまとめて示す。

【0051】

【表3】

膜	波数 (cm ⁻¹)	帰属	膜	波数 (cm ⁻¹)	帰属
Nafion 112	3440,	$\nu(\text{O-H})$	1,2,3-triazole	3131, 788	$\nu(\text{N-H})$
	1722				
	1318	$\nu(\text{SO}_3\text{H})$		3000, 2860	$\nu(\text{C-H})$
	1205	$\nu(\text{S=O})$		1523	$\nu(\text{N-H}(\text{C-N-H}))$
	1148	$\nu(\text{C-F})$		1444, 1415	$\nu(-\text{N}=\text{N}-)$
	1058	$\nu(\text{SO}_3^-)$		1120-1093, 1027	$\nu(\text{C-N})$
	982	$\nu(\text{C-O-C})$			
	625	$\nu(\text{C-F})$			
P-N-Tri	3440,	$\nu(\text{O-H})$	A-N-Tri	3440, 1722	$\nu(\text{O-H})$
	1722				
	3140,	$\nu(\text{N-H})$		3140, 804	$\nu(\text{N-H})$
	804				
	2994	$\nu(\text{C-H})$		2994	$\nu(\text{C-H})$
	1300	$\nu(\text{C-N})$		1300	$\nu(\text{C-N})$
	1198	$\nu(\text{S=O})$		1198	$\nu(\text{S=O})$
	1148	$\nu(\text{C-F})$		1148	$\nu(\text{C-F})$
1050	$\nu(\text{SO}_3^-)$	1050	$\nu(\text{SO}_3^-)$		

20

30

【0052】

ナフィオン112、P-N-Tri及びA-N-Triの膜における3440及び1722 cm⁻¹の幅の広い吸収は、水の分子と相互作用するスルホン酸からのO-H振動によるものである。ナフィオン112膜の場合には、膜の脱水の間に水が共存するRSO₃⁻と結合してRSO₃Hを生成する(SO₃H, 1318 cm⁻¹; S=O, 1205 cm⁻¹; SO₃⁻, 1058 cm⁻¹)。また、この膜はC-Fの化学振動シフト(1148、625 cm⁻¹)及びC-O-Cの化学振動シフト(982 cm⁻¹)も有する。純粋な1, 2, 3-トリアゾールはN-H(3131、1523、及び788 cm⁻¹)、C-H(3000、2860 cm⁻¹)、-N=N-(1444、1415 cm⁻¹)、及びC-N(1120~1093、1027 cm⁻¹)の化学振動シフトを有していた。一方、P-N-Tri及びA-N-Triの膜の中のS=O及びSO₃⁻の化学振動スペクトルはそれぞれ1198 cm⁻¹及び1050 cm⁻¹にシフトしていた。従って、

40

50

ナフィオン-1, 2, 3-トリアゾール混合構造は SO_3^- と1, 2, 3-トリアゾールとの間に強く相互接続されていると推測される。P-N-Tri膜はまた、 3140 cm^{-1} (N-H) 及び 2994 cm^{-1} (C-H) の化学シフトも有していた。1M H_2SO_4 を使用した活性化処理後のA-N-Tri膜の化学スペクトルはP-N-Triと同じであった(表3を参照)。しかしながら、A-N-Tri膜の化学スペクトルはP-N-Triの化学スペクトルよりも弱かった。これは、A-N-Triブレンド膜では過剰の1, 2, 3-トリアゾールが除去されていることによるとすることができる。従って、1, 2, 3-トリアゾールはナフィオンのナノ構造中に取り込まれていて、ここに取り込まれている1, 2, 3-トリアゾールは活性化処理に対しても安定であると考えることができる。

10

【0053】

P-N-Tri及びA-N-Triの膜の熱安定性を、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)測定によって調べた。図7にナフィオン112、P-N-Tri及びA-N-Triの膜のTG-DTA測定の結果を示す。ナフィオン112膜は、水の蒸発により100未満で重量損失を示し、またスルホン酸及びC-Fネットワーク基が緩むことに起因する分解によりそれぞれ285及び406付近で重量損失を示した。ナフィオン112の膜に比較して、P-N-Tri及びA-N-Triの膜の熱安定性は、1, 2, 3-トリアゾールが水を置換することにより、230よりも低温で増大した。290~360の範囲の重量損失は1, 2, 3-トリアゾール及びスルホン酸基の熱分解によるものであった。400よりも高温側の重量損失は主要C-Fネットワーク基の分解に対応するものであった。図7(b)のDTA特性から、P-N-Tri及びA-N-Triの膜中のスルホン酸基の分解温度は、ナフィオン112膜の285に比べて、それぞれ293及び305に上昇した。P-N-Tri膜は、このブレンド膜中の過剰な1, 2, 3-トリアゾールにより、237に吸熱ピークを示した。しかし、A-N-Tri膜の方は、305より下では吸熱ピークを示さなかった。従って、このブレンド膜中の過剰な1, 2, 3-トリアゾールは活性化処理を行ったために除去されたことが分かる。これは、1, 2, 3-トリアゾールはナフィオンのナノ構造中にうまく取り込まれていて、このように取り込まれた1, 2, 3-トリアゾールに関する限り、ブレンド膜は活性化処理を行っても安定であることを意味する。

20

【0054】

P-N-Tri及びA-N-Triの膜の吸水及びIEC特性を、ナフィオン112膜とともに表4に示す。

30

【0055】

【表4】

膜	IEC (mequiv./g)	吸水率 (%)
Nafion 112	0.925	14.462
P-N-Tri	0.278	8.938
A-N-Tri	0.742	11.744

【0056】

IEC及び吸収率は、P-N-Tri膜についてはそれぞれ0.278 mequiv./g及び8.938%であり、またA-N-Triの膜ではそれぞれ0.742 mequiv./g及び11.744%であった。A-N-Tri膜はP-N-Tri膜よりも高いIEC及び吸水率を有していた。しかし、A-N-Tri膜のIEC及び吸水率はナフィオン112よりも低いものであった。

40

【0057】

図8はP-N-Tri及びA-N-Triの膜のプロトン伝導特性の温度依存性をナフィオン112膜と比較して示す。P-N-Tri及びA-N-Triの膜並びにナフィオン112膜のプロトン伝導特性の温度依存性は、相対湿度100%の雰囲気中での温度範囲30~100において、1Hz~1MHzの周波数範囲上で交流インピーダンス法

50

によって調べた。A - N - T r i 膜のプロトン伝導率は P - N - T r i 膜よりも高く、ナフィオン 1 1 2 膜とほぼ同じであった。この高いプロトン伝導率は活性化処理によるものである。A - N - T r i 膜は 1 , 2 , 3 - トリアゾールに起因して、I E C 及び吸水率の点ではナフィオン 1 1 2 膜よりも低い値を示すが、伝導率は同等であった。低い I E C 及び吸水率で高いプロトン伝導率を有するという特性は高温 P E F C への応用に有望である。活性化処理は膜中の伝導経路の再編成等に寄与すると考えられる。

【 0 0 5 8 】

図 9 は P - N - T r i 及び A - N - T r i の膜を使用した単一セルの性能を、ナフィオン 1 1 2 の膜を使用したものと比較して示す。I - V 分極曲線を、H₂ / O₂ が飽和しているという条件下で、セル温度が 7 0 (図 9 (a))、1 0 0 (図 9 (b))、1 3 0 (図 9 (c))、及び 1 5 0 (図 9 (d)) について記録した。また、単一セル試験を行うための加湿器の温度は 7 0 に固定した。これが意味しているのは、単一セル装置内部の相対湿度は動作温度が 7 0 、 1 0 0 、 1 3 0 、 及び 1 5 0 でそれぞれ約 1 0 0 %、3 0 %、1 1 %、及び 6 % であるということである (表 2 を参照)。また、単一セルの背圧は大気圧とした。P - N - T r i、A - N - T r i、及びナフィオン 1 1 2 の膜を使用した単一セルの最大電力密度を表 5 に示す。なお、表 5 中で「Nafion+0%1,2,3-triazole」という標題が付されているカラムは、前述の 5 % ナフィオン溶液だけをオートクレーブ法で作製して膜を得た (他の膜の作製と同じ条件) 場合のセル特性を示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 5 】

セル温度 (°C)	ナフィオン 112 (mW/cm ²)	Nafion+0% 1,2,3-triazole	P-N-Tri (mW/cm ²)	A-N-Tri (mW/cm ²)
70	684	567.6	58	614
100	221	279.9	8	339
130	30	35.1	0	61
150	0	0	0	12

【 0 0 6 0 】

最大電力密度は、何れの膜においても温度が上昇するに従って低下した。これは、膜中でプロトンアクセプターとして使用される水が蒸発するからである。セル温度が 1 0 0 以上では、A - N - T r i 膜を使用したセルの最大電力密度はナフィオン 1 1 2 膜を使用した場合よりも大きく、この傾向は、セル温度が 1 5 0 で湿度が低い (6 %) という条件下でも維持された (表 2 及び 5 を参照)。A - N - T r i 膜の I E C 及び吸水率がナフィオン 1 1 2 膜よりも小さいにも関わらず、1 0 0、1 3 0、及び 1 5 0 における最大電力密度はナフィオン 1 1 2 膜を使用した場合よりも大きかった。これは、1, 2, 3 - トリアゾールがナフィオンのナノ構造内に取り込まれていて、また活性化処理を行ったことによるものである。1, 2, 3 - トリアゾールは高温で低湿度であるという条件下でのプロトンアクセプターとして、水を置換しあるいは支援するために使用することができる。上で説明した実施例の測定の結果から、本発明のブレンド膜を高温 P E F C の電解質膜として適用するのに非常に有望であると考えられる。

【 0 0 6 1 】

一方、P - N - T r i 膜を使用した場合の性能は他の 2 つの膜に比べて低いものであった。この原因の一つは、図 8 に示したように、P - N - T r i 膜の伝導率が低いことである。他の原因はブレンド膜中に過剰の 1, 2, 3 - トリアゾールが存在することでありえる。過剰の 1, 2, 3 - トリアゾールはセルが電池動作している間に電解質へ移動し、P t 触媒と反応する可能性がある。これを検証するため、セル動作の前後に触媒層について元素分析を行った。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 6】

膜	炭素 (wt %)	水素 (wt %)	窒素 (wt %)
試料(a)	73.33	0.78	< 0.3
試料(b)	54.14	1.06	2.97

【0063】

表 6 において、試料 (a) はセル動作前の触媒層の試料であり、試料 (b) はセル動作後の触媒層の試料である。ここで、これらの試料を採取した M E A は 2 0 % P t / C 触媒を使用し、P - N - T r i 膜を使用したものであった。単一セル試験後の試料からは大量の窒素が検出された。このことは、P - N - T r i ブレンド膜中の過剰な 1 , 2 , 3 - トリアゾールが電極へ移動し、この移動した 1 , 2 , 3 - トリアゾールが水素の電子酸化を行う能力のある領域中の白金電極触媒を被毒させ、また酸素還元を行う能力のある領域中で酸化された可能性があることを示している (非特許文献 3 7)。これに対して、A - N - T r i 膜は 1 0 0 以上の温度でナフィオン 1 1 2 に比べて高い単一セル性能を示した。従って、活性化処理はナフィオン - 1 , 2 , 3 - トリアゾールブレンド膜の伝導率、及びこの膜を使用した燃料電池の性能を向上するのに非常に有効であることが分かった。

10

【0064】

[実施例 2]

1 , 2 , 3 - トリアゾールに加えて、ベンズイミダゾール (benzimidazole)、ピラゾール (pyrazole)、イミダゾール (imidazole)、及び 1 , 2 , 4 - トリアゾール (1,2,4 - triazole) についてもナフィオン - アゾール - H ₃ P O ₄ ブレンド膜を作製し、その特性を調べた。

20

【0065】

[材料]

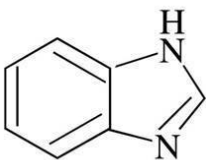
ナフィオン溶液 (1 - プロパノール、2 - プロパノール及び水を含む溶液) は Electroc hem 製のものを使用し、ベンズイミダゾール (B z ; C ₇ H ₆ N ₂ ; M w = 1 1 8 . 1 4 ; M p = 1 7 0 ; B p = 3 6 0)、1 , 2 , 3 - トリアゾール (C ₂ H ₃ N ₃ ; M w = 6 9 . 0 6 ; M p = 2 3 ~ 2 5 ; B p = 2 0 3)、ピラゾール (C ₃ H ₄ N ₂ ; M w = 6 8 . 0 8 ; M p = 6 6 ~ 7 0 ; B p = 1 8 6 ~ 1 8 8)、イミダゾール (C ₃ N ₄ N ₂ ; M w = 6 8 . 0 8 ; M p = 8 9 ~ 9 1 ; B p = 2 5 6)、及び 1 , 2 , 4 - トリアゾール (C ₂ H ₃ N ₃ ; M w = 6 9 . 0 6 ; M p = 1 2 0 ~ 1 2 1 ; B p = 2 6 0) は和光純薬工業株式会社製のものを使用した。以下に、ベンズイミダゾール、ピラゾール、イミダゾール、1 , 2 , 4 - トリアゾールの化学構造式を示す。

30

【0066】

・ベンズイミダゾール

【化 6】

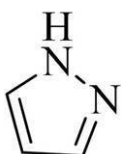


40

【0067】

・ピラゾール

【化 7】

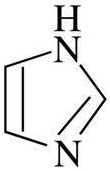


【0068】

50

・イミダゾール

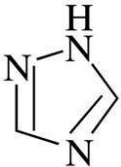
【化8】



【0069】

・1,2,4-トリアゾール

【化9】



【0070】

[膜作製]

ナフィオン・アゾール・リン酸 (H_3PO_4) ブレンド膜をAC溶液処理法により作製した。ナフィオンに対して5~28.5w%のアゾール分子及び60~200w%のリン酸を攪拌しながらナフィオン溶液に添加した。この溶液を1時間攪拌した。攪拌後の溶液をPTFE製のボール(50ml)に入れて、PTFE製の蓋を被せた。次に、この容器をステンレス鋼製のビンに入れて蓋を被せた。このビンを開チャンパー内に収容して180で6時間加圧した。熱処理が終わったら、PTFE製の皿に流し込み、60で一日乾燥させて溶媒を蒸発させることにより、膜を得た。このブレンド膜は柔軟であった。

【0071】

[化学構造及び熱安定性]

分子構造の振動特性を、減衰全反射(ATR)法により、赤外線分光器(ATR PR O410-S付きFT/IR-6200(JASCO))を使用して行った。

【0072】

ナフィオン・アゾール・ H_3PO_4 複合膜熱安定性はTG/DTA6000(セイコーインスツル株式会社)を使用して熱重量分析法により行った。試料を N_2 雰囲気中で室温から550まで5/分の速度で加熱した。基準物質として Al_2O_3 粉末を使用した。

【0073】

[MEA(膜-電極アセンブリ)作製]

MEAを作成する前に、ナフィオン・アゾール・ H_3PO_4 ブレンド膜を80のリン酸で2回、それぞれ10分間洗浄し、ブレンド膜表面のリン酸を清浄な紙で除去した。ブレンド膜の厚さは約100 μm であった。アノード、カソードの触媒電極は20wt%Pt/C(Electrochem製のEC-20-10-7)を使用した。アノード及びカソードの白金量は1mg/cm²であった。単一セルの有効電極面積は4.84cm²であった。ガスケットにはテフロン(「テフロン」はイーアイデュポンドゥヌムールアンドカンパニーの登録商標)を使用した。MEAはホットプレス処理を行わずにアノード及びカソードをブレンド膜上に設置することにより作製した。組立トルクは3Nmとした。単一セルを自家製の燃料電池試験設備に収容した。この電池は0.1MPaの加湿していない純水素及び酸素を与えて150で動作させ、アノードガス及びカソードガスの流量は50ml/分とした。複合膜の抵抗はSI1280Cインピーダンスアナライザー(Solant ron製)で測定した。

【0074】

[結果及び検討]

10

20

30

40

50

ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H₃PO₄ ブレンド膜の化学構造及び熱安定性を赤外分光及び TGA により調べた。

【0075】

図10は1, 2, 3 - トリアゾール、ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール、及びナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H₃PO₄ ブレンド膜の赤外線スペクトルを示す。ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H₃PO₄ ブレンド膜のスペクトルはナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾールと H₃PO₄ の両者のスペクトルを含んでいた。ブレンド膜中では1, 2, 3 - トリアゾールはナフィオン溶液の1 - 及び/または2 - プロパノールと結合してナフィオン中で安定していた(非特許文献38)。従って、CH₃及びCH₂による吸収が含まれていた。吸収周波数をまとめたものを表7に示す。

【0076】

【表7】

	波数 (cm ⁻¹)	帰属
1, 2, 3 - トリアゾール	3135, 790 3016, 2876 1523 1440, 1417 1120-1093, 1027	N-H C-H (芳香族) NH(C-N-H) -N=N- C-N
ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾールブレンド膜	3520 3135, 790 3016, 2884 2988 2946, 1467, 727 1525 1459 1313 1198 1148 1050	O-H N-H C-H (芳香族) C-H(CH ₃) C-H(CH ₂) N-H(C-N-H) -N=N- SO ₃ H S=O C-F SO ₃ -
ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H ₃ PO ₄ ブレンド膜	約3520 3163, 3135, 790 3016, 2884 2988 2946, 1467, 727 1525 1459 1300 1198 1148 1050 965	O-H N-H C-H (芳香族) C-H(CH ₃) C-H(CH ₂) N-H(C-N-H) -N=N- SO ₃ H S=O C-F SO ₃ - P-OH

【0077】

図11は再成形したナフィオン、ナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾールブレンド膜、及びナフィオン - 28.5 wt% 1, 2, 3 - トリアゾール - 100 wt% H₃PO₄ ブレンド膜の TGA 結果である。ナフィオン膜は100 未満で水の蒸発による重量減少、並びにスルホン酸及び C - F ネットワーク基の弛緩に起因する分解による重量減少をそれぞれ約302 及び411 で示す。ナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾールブレンド膜の熱安定性は、300 未満の低温では、置換した1, 2, 3 - トリアゾ

ールにより、ナフィオンよりも高かった。ナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 ブレンド膜の熱安定性は 1, 2, 3 - トリアゾールとリン酸との複合により、更に高かった。しかしながら、ナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 ブレンド膜の重量減少は、リン酸の沸点のため、160 以上では減少した。

【0078】

図12はリン酸量を変えた場合の150におけるナフィオン - 5 wt % 1, 2, 3 - トリアゾール - H_3PO_4 ブレンド膜の単一セルの性能を示す。セルの性能はリン酸の量とともに増大したが、高い電流密度の領域で急に減少した。図13はこれらのブレンド膜の Cole - Cole プロットを示す。リン酸の量が 60、80、120 及び 200 wt % のブレンド膜の抵抗は 10 kHz でそれぞれ 1.09、0.81、0.43 及び 0.2 10
であった。0.01 S / cm という最大導電率は、ナフィオン - 1, 2, 3 - トリアゾール - 200 wt % H_3PO_4 ブレンド膜で達成された。

【0079】

次に、ピラゾール (28.5 wt %)、1, 2, 4 - トリアゾール (28.5 wt %)、イミダゾール (5 wt %)、ベンズイミダゾール (5 wt %) のような他のアゾール類を使用したナフィオン - アゾール - 200 wt % H_3PO_4 複合膜の単一セル性能を調べた (図14)。使用したアゾール類ごとに異なる単一セル性能が得られた。このような違いはモルフォロジーや膜中の導電パスなどにより起こると思われる。これは予備的なデータではあるが、得られた特性はナフィオン - アゾール - H_3PO_4 複合膜の傾向を示している。ナフィオン - ベンズイミダゾール - H_3PO_4 複合膜で、150 の乾燥環境におい 20
て 0.23 S / cm という高い導電率が得られた。ナフィオン - ベンズイミダゾール - H_3PO_4 複合膜の性能は他の膜よりも高いことが確認された。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0080】

【非特許文献1】R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, and C. Rogers, J. Electrochem. Soc., 141, L46 (1994).

【非特許文献2】S. Malhotra and R. Datta, J. Electrochem. Soc., 144, L23 (1997).

【非特許文献3】P. Staiti, A.S. Arico, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci, Solid State Ionics, 145, 101 (2001). 30

【非特許文献4】P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, and S. Srinivasan, Electrochimica Acta, 47, 1023 (2002).

【非特許文献5】V. Baglio, A.S. Arico, A.Di Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, and F.Serraino Fiory, Electrochimica Acta, 50, 1241 (2005).

【非特許文献6】Y.-Z. Fu and A. Manthiram, J. Electrochem. Soc., 154, B8 (2007).

【非特許文献7】J.-D. Kim, Y. Oba, M. Ohnuma, M.-S. Jun, Y. Tanaka, T. Mori, Y.-W. Choi, and Y.-G. Yoon, J. Electrochem. Soc., 157, B1872 (2010).

【非特許文献8】J.-D. Kim, M.-S. Jun, C. Nishimura, and Y.-W. Choi, ECS Transactions, 35, 241 (2011). 40

【非特許文献9】J.-D. Kim, Y. Oba, M. Ohnuma, T. Mori, C. Nishimura, and I. Honma, Solid State Ionics, 181, 1098 (2010).

【非特許文献10】S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, J. Membrane Science, 233, 93 (2004).

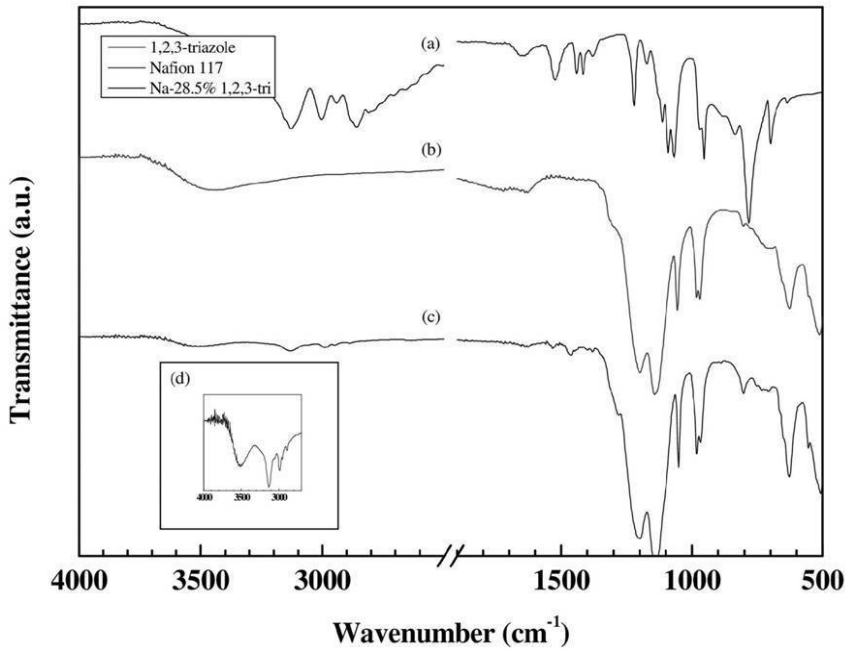
【非特許文献11】P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, J. Membrane Science, 229, 95 (2004).

【非特許文献12】S.L.N.H. Rhoden, C.A. Linkous, N. Mohajeri, D.J. Diaz, P. Brooker, D.K. Slattey, and J.M. Fenton, J. Electrochem. Soc., 157, B1095 (2010).

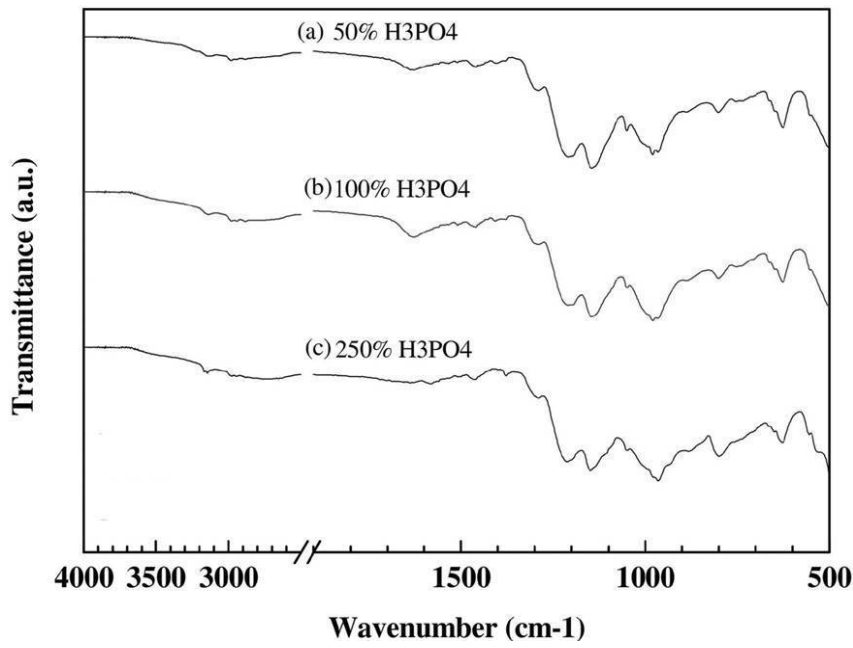
【非特許文献13】M.L. Di Vona, D. Marani, C. D'Ottavi, M. Trombetta, E. Traversa, I. Beurroies, P. Knauth, and S. Licoccia, Chem. Mater., 18, 69 (2006). 50

- 【非特許文献 1 4】J.-T. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, and H. Yu, *Electrochimica Acta*, 41, 193 (1996).
- 【非特許文献 1 5】L. Qingfeng, H.A. Hjuler, and N.J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 773 (2001).
- 【非特許文献 1 6】D.J. Jones and J. Roziere, *J. Membrane Science*, 185, 41 (2001).
- 【非特許文献 1 7】Y.-L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, and R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A8 (2004).
- 【非特許文献 1 8】J.A. Asensio and S. Borros, P. Gomez-Romero, *J. Membrane Science*, 241, 89 (2004). 10
- 【非特許文献 1 9】F. Seland, T. Berning, B. Borresen, R. Tunold, *J. Power Sources*, 160, 27 (2006).
- 【非特許文献 2 0】Y.H. Cho, S.-K. Kim, T.-H. Kim, Y.-H. Cho, J.W. Lim, N.-G. Jung, W.-S. Yoon, J.-C. Lee, and Y.-E. Sung, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14, B38 (2011).
- 【非特許文献 2 1】G. Lakshminarayana, R. Vijayaraghavan, M. Nogami, and I.V. Kitlyk, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B376 (2011).
- 【非特許文献 2 2】K. Tadanaga, Y. Michiwaki, T. Tezuka, A. Hayashi, and M. Tatsu misago, *J. Membrane Science*, 324, 188 (2008).
- 【非特許文献 2 3】J.-D. Kim, T. Mori, and I. Honma, *J. Membrane Science*, 281, 73 20
5 (2006).
- 【非特許文献 2 4】J.-D. Kim and I. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1396 (2004).
- 【非特許文献 2 5】J.-D. Kim and I. Honma, *Solid State Ionics*, 176, 979 (2005).
- 【非特許文献 2 6】J.-D. Kim, T. Mori, S. Hayashi, and I. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A290 (2007).
- 【非特許文献 2 7】Z. Zhou, S. Li, Y. Zhang, M. Liu, W. Li, *J. Ame. Chem. Soc.*, 127, 10824 (2005).
- 【非特許文献 2 8】R. Subbaraman, H. Ghassemi, and T. Zawodzinski Jr., *Solid State Ionics*, 180, 1143 (2009). 30
- 【非特許文献 2 9】C. Nagamani, C. Versek, M. Thorn, M.T. Tuominen, S. Thayumanavan, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 48, 1851 (2010).
- 【非特許文献 3 0】J.-D. Kim, M. Onhuma, C. Nishimura, T. Mori, and A. Kucernak, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B729 (2009).
- 【非特許文献 3 1】T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, *J. Polymer Science*, 19, 1687 (1981).
- 【非特許文献 3 2】M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, 15, 136 (1982).
- 【非特許文献 3 3】G. Gebel, J. Lambard, *Macromolecules*, 30, 7914 (1997).
- 【非特許文献 3 4】L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, 35 40
, 4050 (2002).
- 【非特許文献 3 5】M.-S. Jun, Y.-W. Choi, J.-D. Kim, *J. Membr. Sci.* 396 (2012) 32-37.
- 【非特許文献 3 6】O. Tetens, *Zeitschrift fur Geophysik.* 6 (1930) 297-309.
- 【非特許文献 3 7】C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, *J. Powder Sources*. 103 (2001) 1-9.
- 【非特許文献 3 8】J.-D. Kim, M.-S. Jun, M.L. Di Vona, *Fule Cells*, 13 (2013) 65-71.

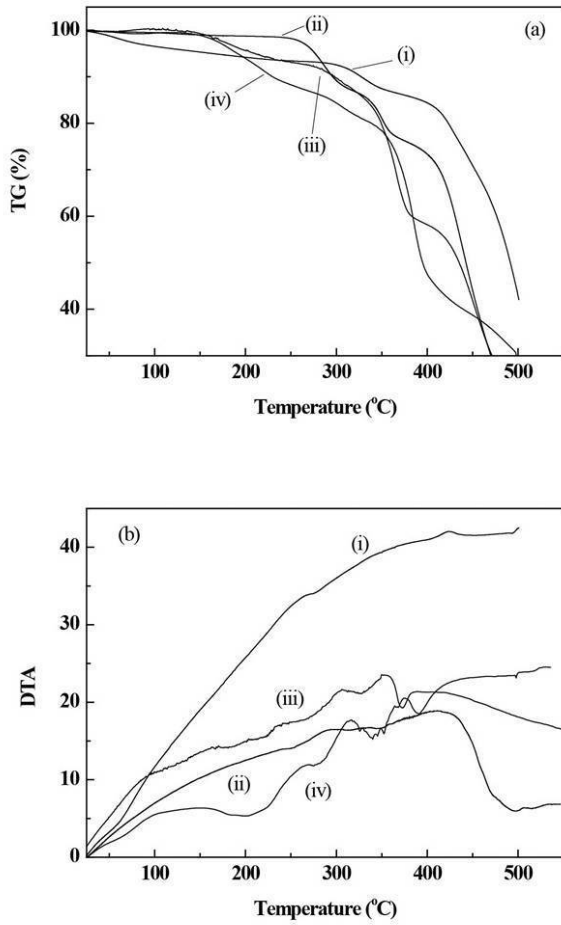
【 図 1 】



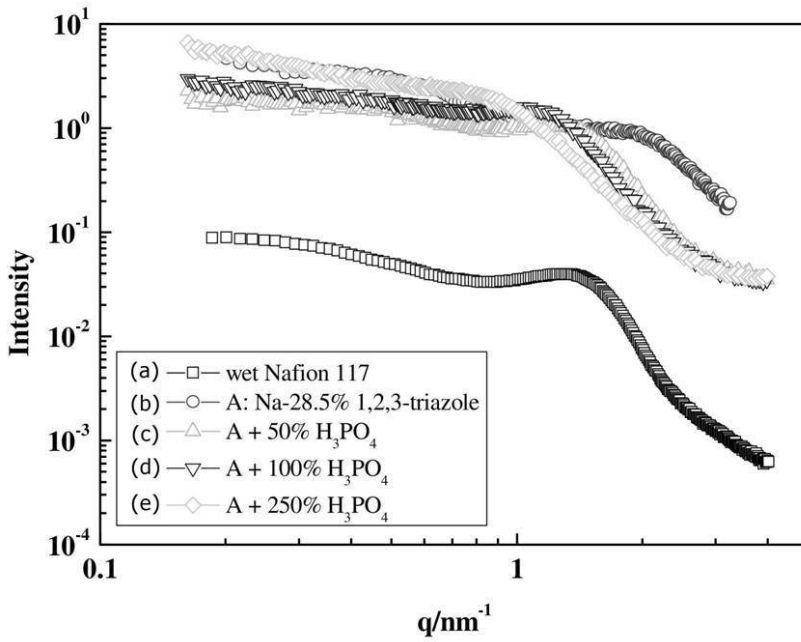
【 図 2 】



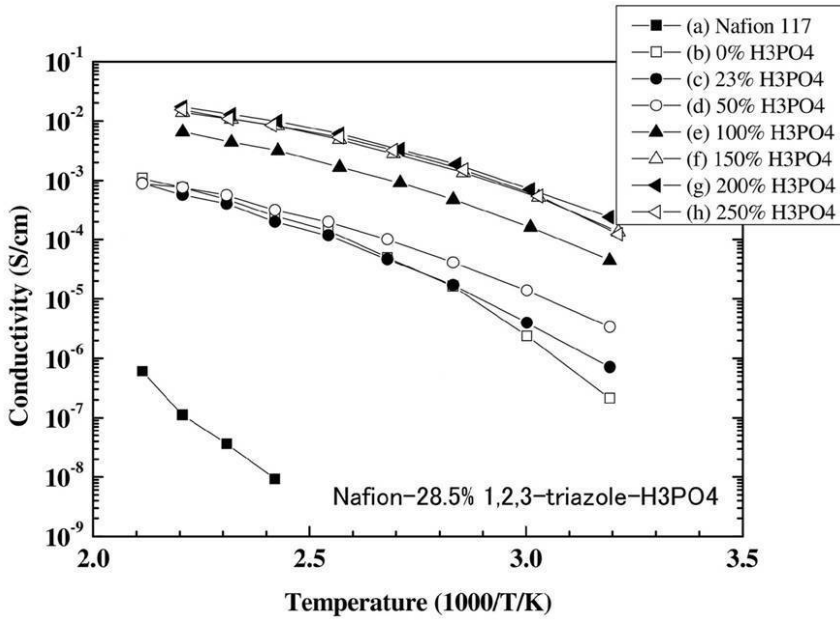
【 図 3 】



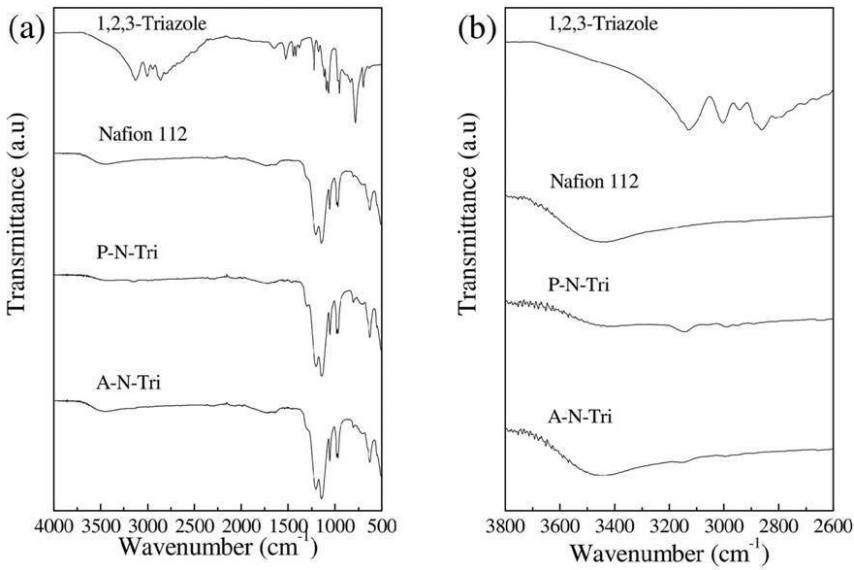
【 図 4 】



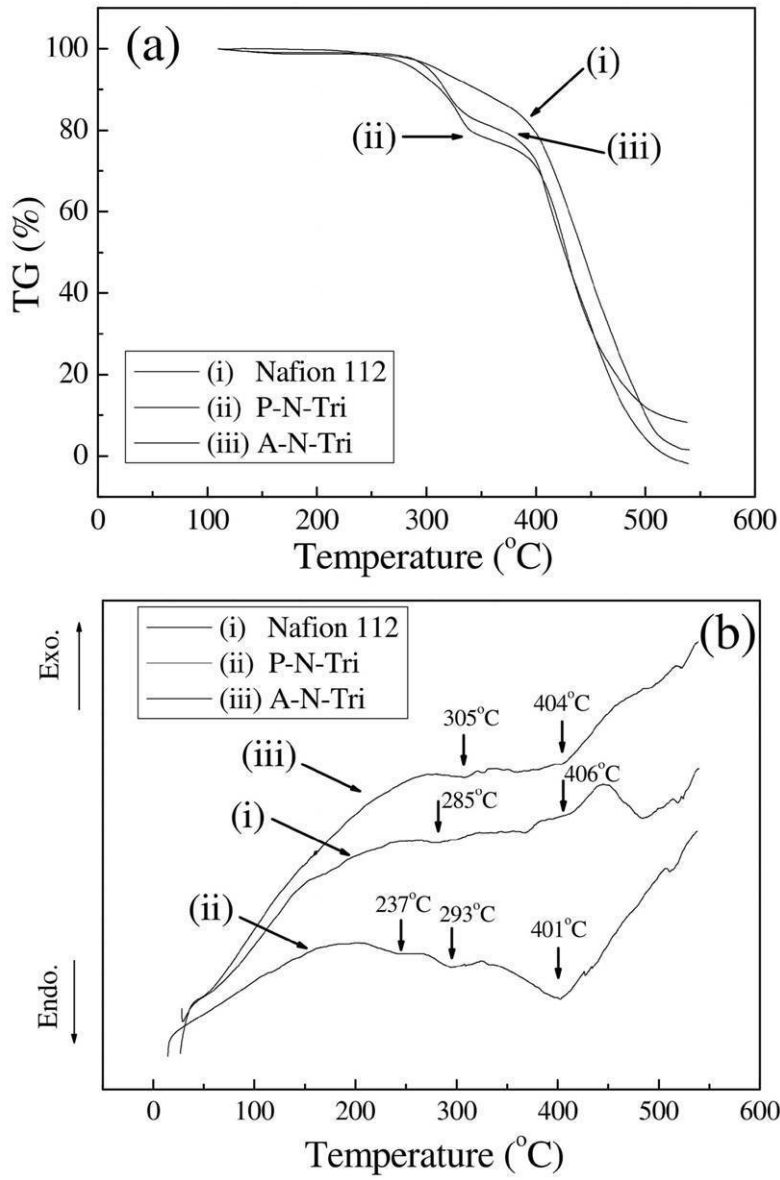
【 図 5 】



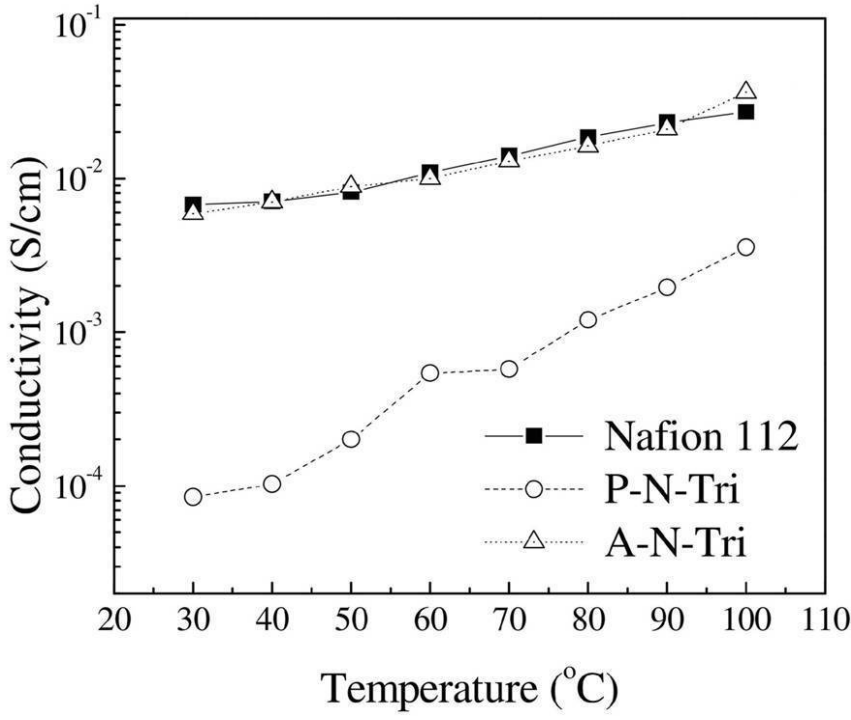
【 図 6 】



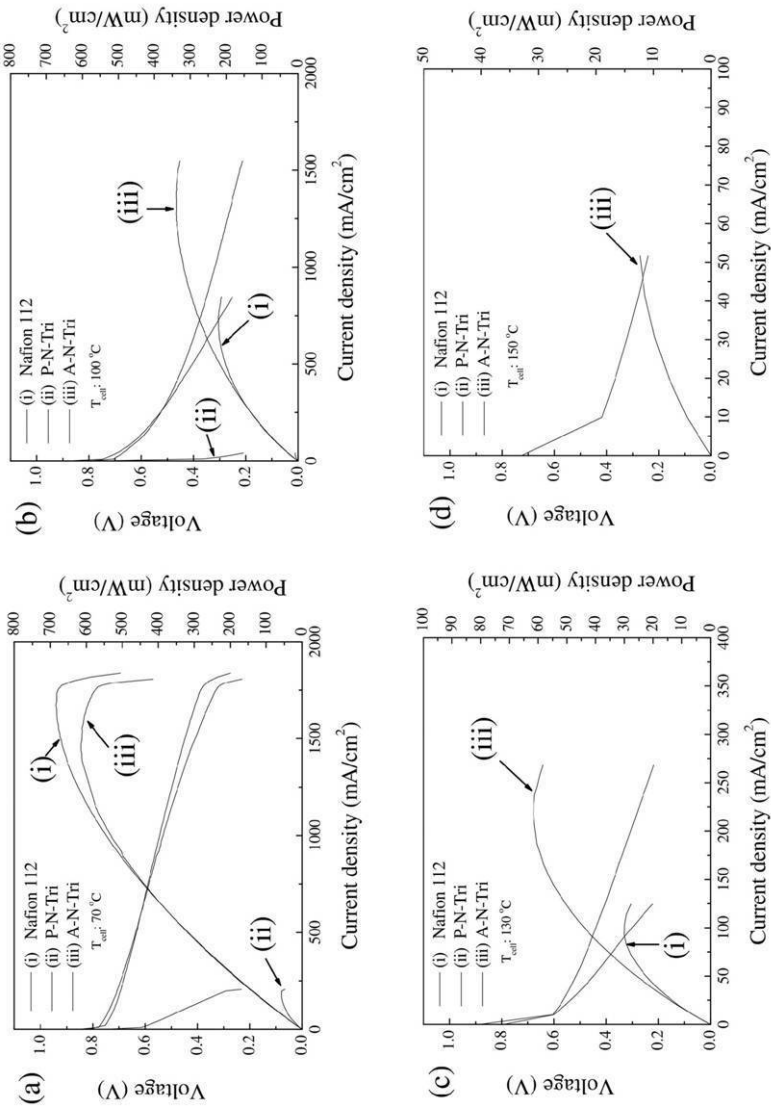
【 図 7 】



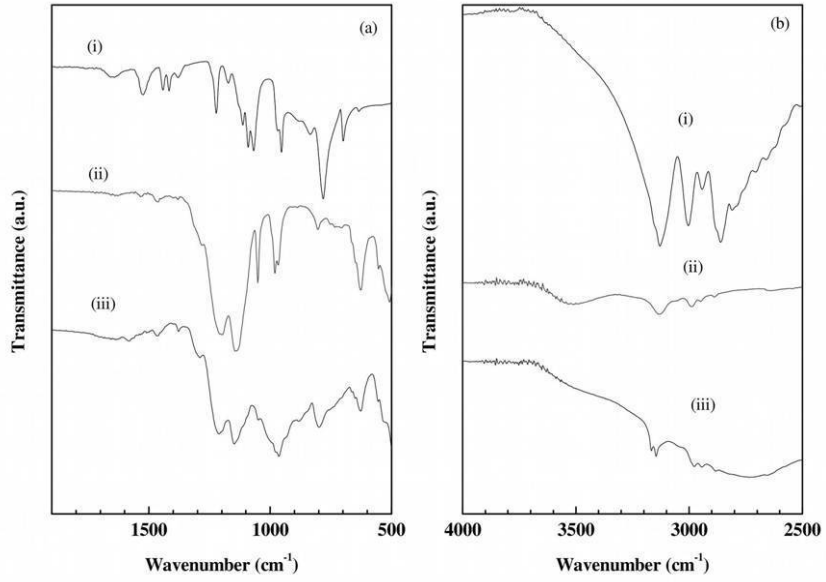
【 図 8 】



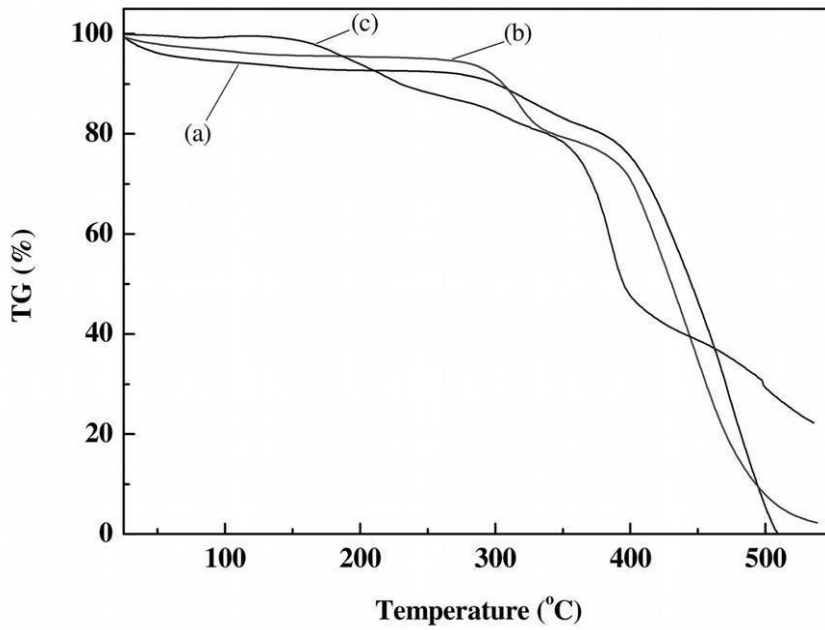
【 図 9 】



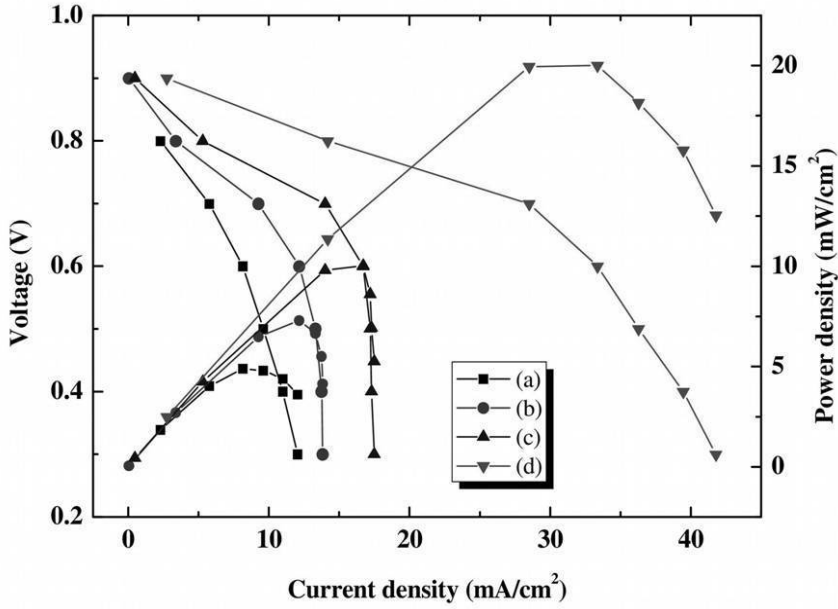
【 図 1 0 】



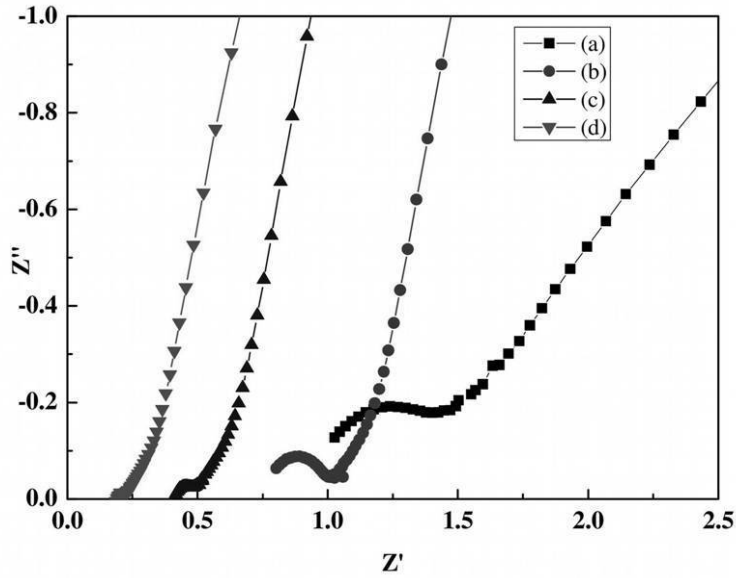
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

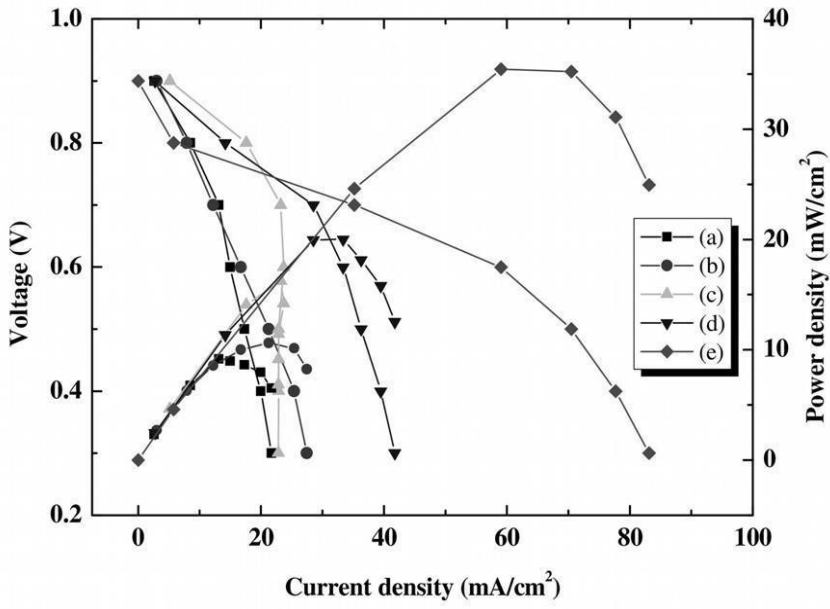


【 図 1 3 】



	10kHz	1kHz
(a)	1.09(2e-3S/cm)	1.38
(b)	0.81(2.8e-3S/cm)	1.08
(c)	0.43(5.3e-3S/cm)	0.48
(d)	0.2(0.01S/cm)	0.22

【 図 1 4 】



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 K	3/24	(2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z
C 0 8 K	5/05	(2006.01)	C 0 8 K 3/24	
C 0 8 K	5/34	(2006.01)	C 0 8 K 5/05	
C 0 8 L	101/06	(2006.01)	C 0 8 K 5/34	
			C 0 8 L 101/06	

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 BB00 BB08 BB10 CX05 EE19 HH05 HH08 HH10