

(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2004-175997

(P2004-175997A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/10	C08G 61/10	4J002
C08L 27/12	C08L 27/12	4J032
C08L 65/02	C08L 65/02	5G301
H01B 1/06	H01B 1/06 A	5H026
H01M 8/02	H01M 8/02 P	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-346180 (P2002-346180)

(22) 出願日 平成14年11月28日 (2002.11.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年5月29日 社団法人高分子学会主催の「高分子学会年次大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74) 代理人 100102576

弁理士 渡辺 敏章

(74) 代理人 100103931

弁理士 関口 鶴彦

(72) 発明者 谷口 拓未

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 高見 昌宜

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

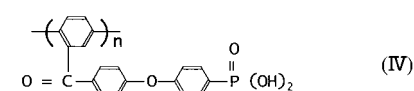
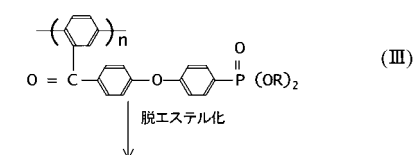
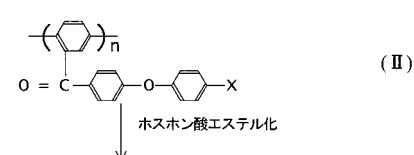
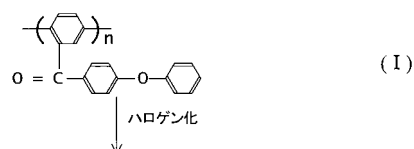
(54) 【発明の名称】 含燐高分子化合物、その合成方法、高耐久性固体高分子電解質組成物、及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池等に用いられる電解質膜等に優れた耐酸化性を付与する高分子を提供するとともに、高耐久性固体高分子電解質組成物、及び高耐久性燃料電池を提供する。

【解決手段】 ホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイルー1，4-フェニレン）、その合成方法。ホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイルー1，4-フェニレン）からなる酸化防止剤。フッ素系高分子電解質と、ホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイルー1，4-フェニレン）からなる高耐久性固体高分子電解質組成物。これを電極に用いた燃料電池。

【選択図】 図1

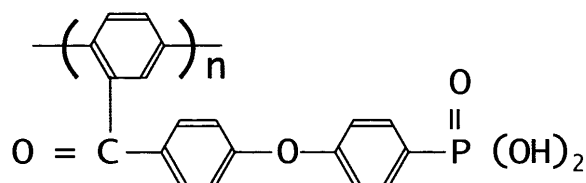


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記繰返し単位を有するホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）。

【化 1】



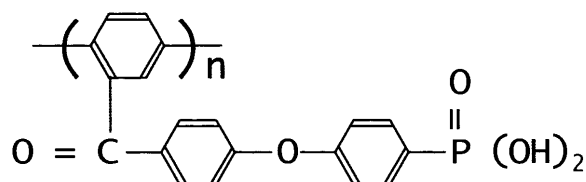
10

（式中、 $n = 5 \sim 10000$ である。）

【請求項 2】

ポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）のフェノキシ基をハロゲン化し、該ハロゲン基をホスホン酸エステル化し、該ホスホン酸エステル基を脱エステル化する、下記繰返し単位を有するホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）の合成方法。

【化 2】



20

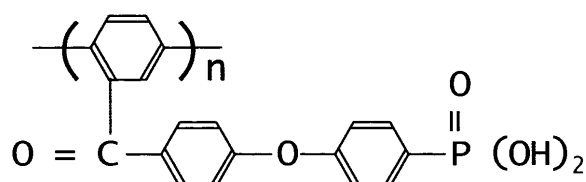
（式中、 $n = 5 \sim 10000$ である。）

【請求項 3】

下記繰返し単位を有するホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）からなる酸化防止剤。

30

【化 3】



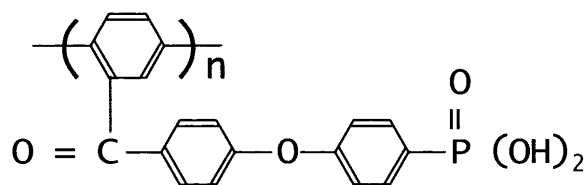
40

（式中、 $n = 5 \sim 10000$ である。）

【請求項 4】

フッ素系高分子電解質と、下記繰返し単位を有するホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）からなる高耐久性固体高分子電解質組成物。

【化 4】



(式中、 $n = 5 \sim 10000$ である。)

10

【請求項 5】

プロトン交換材料と触媒担持導電体とからなる燃料電池用電極であって、プロトン交換材料は、フッ素系高分子電解質と、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)からなる高耐久性固体高分子電解質組成物であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の燃料電池用電極を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、新規な含磷高分子化合物、該含磷高分子化合物の合成方法、該含磷高分子化合物とフッ素系高分子電解質からなる高耐久性固体高分子電解質組成物、及び高耐久性燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、種々の有機材料に添加される酸化防止剤が多数開発されて来た。例えば、フェノール化合物、アミン化合物、イオウ化合物及び燐化合物等が知られている。また、低分子の酸化防止剤だけでなく、高分子量の酸化防止剤も開発されている。しかしながら、燃料電池の固体高分子電解質等に適用するには、湿潤環境下でも系外への流出が少なく、より耐熱性の、燃料電池の性能を長時間維持できる高分子酸化防止剤が求められている。

30

【0003】

一方、固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0004】

例えば、改質ガス燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、メタン、メタノール等、低分子の炭化水素を改質することにより得られる水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法である。

40

【0005】

燃料電池や水電解の場合、固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こすので、耐酸化性に乏しい炭化水素系電解質膜を使用することが困難である。そのため、燃料電池や水電解においては、一般に、高いプロトン伝導性を有し、高い耐酸化性を有するパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0006】

また、食塩電解は、固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウムと、塩素と、水素を製造する方法である。この場合、固体高

50

分子電解質膜は、塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液にさらされるので、これらに対する耐性の乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に、塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐性があり、さらに、発生するイオンの逆拡散を防ぐために表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0007】

ところで、パーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質は、C－F結合を有しているために化学的安定性が非常に高く、上述した燃料電池用、水電解用、あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜の他、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられ、さらにはプロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等にも広く応用されているものである。

10

【0008】

特に、N a f i o n（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜は、化学的安定性が非常に高いことから、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されている。

【0009】

しかしながら、フッ素系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、炭化水素系電解質の系内で生成された過酸化水素ラジカルを抑制して耐酸化性を向上させることが検討された。

【0010】

これに対し、炭化水素系電解質膜は、N a f i o nに代表されるフッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある。しかしその一方で、炭化水素系電解質膜は、上述したように耐酸化性が低いという問題が残されていた。耐酸化性が低い理由は、炭化水素化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素骨格を有する電解質はラジカルによる劣化反応（過酸化物ラジカルによる酸化反応）を起こしやすいためである。

20

【0011】

そこで、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供することを目的として、炭化水素部を有する高分子化合物からなり、燐を含む官能基を導入した高耐久性固体高分子電解質（下記特許文献1）、電解質基及び炭化水素部を有する高分子化合物と、燐を含む化合物とを混合することにより得られる高耐久性固体高分子電解質組成物（下記特許文献2）が出願されている。

30

【0012】

【特許文献1】

特開2000-11755号公報

【特許文献2】

特開2000-11756号公報

【特許文献3】

特表平8-512358号公報

40

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、炭化水素系電解質の場合、燃料電池に用いた場合、上記特許文献1および2に開示された耐酸化抑制電解質はガス遮断性が大きく、電極内に配置すると燃料ガス（水素等）もしくは酸化ガス（酸素、空気等）の触媒（白金等）への接触を大きく阻害し、燃料電池の性能を著しく低下させていた。このように、炭化水素系電解質と燐を含む官能基または燐を含む化合物との組み合わせに問題があった。

上記問題に鑑み、本発明は、燃料電池等に用いられる固体高分子電解質の耐久性を飛躍的に向上させる新規な高分子酸化防止剤を開発することを目的とする。

【0014】

50

【発明を解決するための手段】

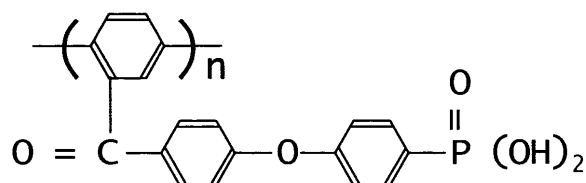
本発明者らは、鋭意研究した結果、元来化学的安定性の高いフッ素系高分子電解質の耐酸化安定性を更に飛躍的に向上させる酸化安定剤に好適な新規含燐高分子化合物を合成し、本発明に到達した。

【0015】

第1に、本発明は、下記繰返し単位を有するホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）である。

【0016】

【化5】



10

（式中、 $n = 5 \sim 10000$ である。）

【0017】

本発明の新規含燐高分子化合物は、主鎖を全芳香族とすることにより、主鎖が脂肪族であるポリビニルホスホン酸と比べて、耐水性及び耐熱性を改善することができる。具体的には、ポリビニルホスホン酸が、水に溶解し、熱分解温度が 180°C であるのに対して、本発明のホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）は、水に不溶であり、熱分解温度が 350°C であって、両者には化学式だけでなく物性においても顕著な差異がある。

20

【0018】

第2に、本発明は、上記ホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）の合成方法であり、出発原料としてポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）を用い、該ポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）のフェノキシ基をハロゲン化し、該ハロゲン基をホスホン酸エステル化し、該ホスホン酸エステル基を脱エステル化する。

30

【0019】

図1に、上記ホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）の合成スキームを示す。出発原料としてポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）（I；PPBP）を用い、該ポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）のフェノキシ基をハロゲン化し、ハロゲン化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）（II；X-PPBP）を得る。次に、該ハロゲン化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）のハロゲン基をホスホン酸トリアルキルでホスホン酸エステル化し、ホスホン酸エステル化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）（III；EP-PPBP）を得る。最後に、該ホスホン酸エステル化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）のホスホン酸エステル基を脱エステル化して、目的物であるホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）（IV；P-PPBP）を得る。

40

【0020】

ハロゲンとしては、特に制限されないが、臭素が好ましく、ホスホン酸トリアルキルとしては、特に制限されないが、例えばメチル、エチル等の低級アルキルホスホン酸が好ましい。

【0021】

上記のように、本発明のホスホン酸化ーポリ（4-フェノキシベンゾイル-1，4-フェニレン）（P-PPBP）は、水に不溶であり、耐熱性に優れていることから、種々の有

50

機材料へ添加すると、酸化防止剤として有効に機能する。即ち、第3に、本発明は、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)からなる酸化防止剤である。

【0022】

本発明のホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-PBP)が酸化防止剤として添加される有機材料としては、特に制限されない。天然樹脂及び合成樹脂、天然ゴム及び合成ゴム、天然繊維及び合成繊維、等が添加の対象となる。

【0023】

有機材料として、具体的には、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂；天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、ブタジエングム(BR)、1, 2-ポリブタジエングム(1, 2-BR)、スチレン-ブタジエングム(SBR)、クロロプレングム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレングム(EPR, EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多加硫ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等のゴム物質；ポリウレタン、ポリイソシアネート、ポリイソシアヌレート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド等の熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの有機材料は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0024】

上記のように、本発明のホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-PBP)は種々の有機材料に添加されて酸化防止剤として有効に機能する。有機材料の中でも、高分子電解質、とりわけフッ素系高分子電解質に添加すると、その耐久性を大幅に向上させることが出来る。即ち、第4に、本発明は、フッ素系高分子電解質と、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)からなる高耐久性固体高分子電解質組成物である。

【0025】

元来、フッ素系高分子の場合、炭素-フッ素の分子間結合が強いため化学的に安定であり、該フッ素系高分子に安定化の方策を取ることは通常考えられていなかった。しかし、本発明者らが得た知見によると、該フッ素系高分子でも、系内に過酸化水素ラジカル等が発生すると、側鎖の含フッ素エーテル単位の分解が連鎖的に生じるとともに、一旦分解が始まると原子間の結合エネルギーの高さゆえに発熱量が大きく、一気に熱分解が進行するという現象があった。

【0026】

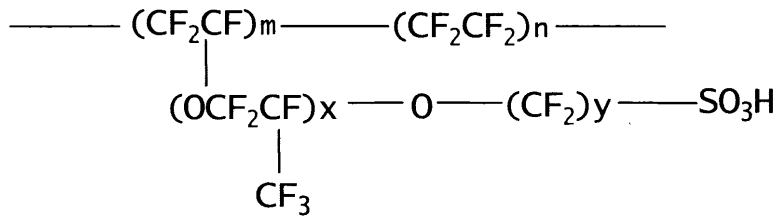
本発明では、フッ素系高分子電解質に、酸化防止剤としてホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-PBP)を添加することにより、該ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-PBP)が系内に発生した過酸化水素ラジカルをクエンチするのみならず、フッ素系高分子電解質の分解過程で生じる分解ラジカルをクエンチして、フッ素系高分子電解質の耐酸化安定性を飛躍的に向上させる。

【0027】

本発明でいうフッ素系高分子電解質とは、フッ素系高分子化合物に、スルホン酸基、カルボン酸基等の電解質基が導入されているものである。具体的には、フルオロカーボン骨格あるいはヒドロフルオロカーボン骨格に置換基としてスルホン酸基等の電解質基が導入されているポリマーであって、分子内にエーテル基や塩素やカルボン酸基やリン酸基や芳香環を有していてもよい。一般的にはパーフルオロカーボンを主鎖骨格とし、パーフルオロエーテルや芳香環等のスペーサーを介してスルホン酸基を有するポリマーが用いられる。具体例としては下記化6式や化7式で表される構造のポリマーを例示することができる。

【0028】

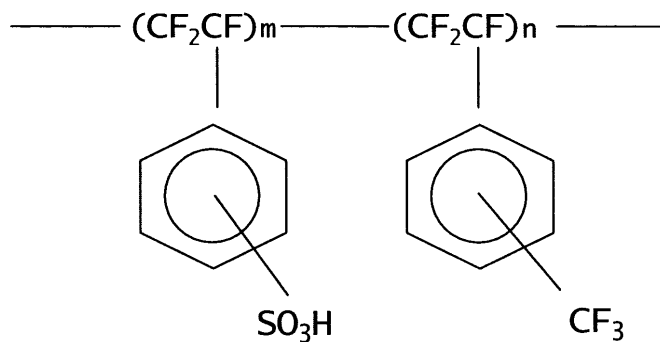
【化6】



(式中、 $x = 0 \sim 2$ の整数、 $y = 2 \sim 3$ の整数、 $n/m = 1 \sim 10$ である。)

【0029】

【化7】



(式中、 $n/m = 0.1 \sim 2$ である。)

【0030】

化6式のポリマーとしては、デュポン社製の「ナフィオン (Nafion; 登録商標)」や旭化成工業 (株) 製の「アシプレックス-S (登録商標)」等が知られており、化7式のポリマーは上記特許文献3に燃料電池としての使用が記載されている。これらの中で、化6式のようなパーフルオロポリマーが、燃料電池として用いたときの安定性に優れていることから、本発明を適用する対象の材料として好ましい。

【0031】

また、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP) と、フッ素系高分子電解質との混合比率は、導電率、耐酸化性等、固体高分子電解質に要求される特性に応じて調整すればよい。

【0032】

すなわち、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP) の配合量が多くなるほど、耐酸化性は向上する。しかし、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP) は弱酸性基であるために、配合量が増大するに伴い、材料全体の導電率が低下する。従って、耐酸化性のみを問題とし、高い導電率が要求されないような用途に用いられる場合には、フッ素系高分子電解質を有する高分子化合物に対する、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP) の混合比率を増大させればよい。

【0033】

一方、燃料電池や水電解のように、高い耐酸化性に加え、高い導電率特性が要求される場合には、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP) と、スルホン酸基等の強酸基を導入したフッ素系高分子電解質とを所定の比率で混合すればよい。また、食塩電解のように、塩素や高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する高い耐性が要求されると同時に、イオンの逆拡散を防ぐ必要がある場合には、ホスホン酸化ーポリ (4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン) (P-PBP)

P)と、スルホン酸基及びカルボン酸基等を導入したフッ素系高分子電解質とを所定の比率で混合すればよい。

【0034】

但し、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-P PBP)の配合量が全電解質組成物の0.1重量%未満になると、耐酸化性向上効果が十分ではなくなる。従って、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-P PBP)の配合量は、全電解質組成物の0.1重量%以上とする必要がある。特に、燃料電池、水電解、食塩電解等、過酷な条件下で使用される固体高分子電解質の場合には、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-P PBP)は5重量%以上が好適である。

10

【0035】

第4の本発明に係るフッ素系高分子電解質組成物に添加される酸化防止剤としては、ホスホン酸化ーポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)(P-P PBP)の他に、従来より公知の高分子配合用のものを併用することが出来る。例えば、フェノール化合物、アミン化合物、イオウ化合物、及び燐化合物等を挙げることができる。

【0036】

フェノール化合物としては、ヒドロキノン、p-クレゾール、BHT等の他、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。ヒンダードフェノール化合物の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンービス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル)-4-ヒドロキシベンジルベンゼン、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を挙げることができる。

20

30

【0037】

アミン化合物の具体例としては、フェニル-2-ナフチルアミン、フェノチアジン、ジフェニルフェニレンジアミン、ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン(4, 4'-ジオクチル-ジフェニルアミン)、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー等を挙げることができる。

【0038】

イオウ化合物の具体例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン等を挙げることができる。

40

【0039】

燐化合物の具体例としては、リン酸、トリエチルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンスルフィド、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、有機ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジイソデシルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトよりなる群から選ばれたものであってもよい。さらに、複合有機ホスファイト、ポリホスフ

50

ァイト、テトラペンタエリスリトールよりなる群から選ばれたものであることが好適である。

【0040】

燐化合物の中でも、アルキルホスホン系が特に好ましい、具体例としては、ポリビニルホスホン酸、キシリジルホスホン酸、ベンジルホスホン酸が好ましく例示される。

【0041】

これらホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）と併用される酸化防止剤は、１種又は２種以上を使用することができる。全酸化防止剤の固体高分子電解質組成物中の使用量としては、通常０．００５～５０重量％、好ましくは０．０１～１０重量％である。

10

【0042】

また、燐を含む他の化合物をホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）と併用することもできる。ここで、燐を含む化合物とは、燐を含む官能基が含まれている物質をいい、燐を含む官能基を有する化合物、及び主鎖もしくは側鎖中に燐を含む官能基を有する高分子化合物の双方が該当する。

【0043】

燐を含む官能基の具体例としては、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスファイト基、リン酸、リン酸エステル等が挙げられる。中でも、ホスホン酸基は、安価であり、有機材料に対し高い耐酸化性を付与することができるので、燐を含む官能基として特に好適である。

20

【0044】

また、含燐高分子の具体例としては、ポリビニルホスホン酸、あるいはホスホン酸基等を導入したポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ（トリフルオロスチレン）樹脂、架橋型（トリフルオロスチレン）樹脂、ポリ（２，３－ジフェニルー１，４－フェニレンオキシド）樹脂、ポリ（アリルエーテルケトン）樹脂、ポリ（アリレンエーテルスルホン）樹脂、ポリ（フェニルキノサンリン）樹脂、ポリ（ベンジルシラン）樹脂、ポリスチレン－グラフト－エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン－グラフト－ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン－グラフト－テトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。更に、ホスホン酸含有ポリイミダゾール、ポリアクリロホスホン酸、フルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー等も挙げられる。

30

【0045】

フッ素系高分子電解質とホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）との混合方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。例えば、溶液によるドープ又はブレンドでもよい。また、フッ素系高分子電解質と酸化安定剤の双方が熱溶融するものである場合には、熱溶融によるブレンドでもよい。

【0046】

また、フッ素系高分子電解質と、ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）とを均一に混合することにより、固体高分子電解質全体に酸化安定剤を均一分散させた構造としてもよい。あるいは、フッ素系高分子電解質のみで固体高分子電解質の主要部を構成し、耐酸化性が要求される部分のみをフッ素系高分子電解質と酸化安定剤との混合物で構成してもよい。

40

【0047】

例えば、固体高分子電解質膜を過酸化物溶液に浸漬した状態で加熱する場合のように、膜中でラジカルがランダムに生成するような環境では、フッ素系高分子電解質とホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）とを均一に混合し、ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Ｐ－ＰＰＢＰ）を固体高分子電解質膜中に均一分散させた構造が有効である。

50

【0048】

一方、水電解用あるいは燃料電池用の電解質膜のように膜表面の触媒層で過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こす環境では、ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（P－PPBP）が膜中に均一に分散している必要はない。この場合には、酸化劣化反応の最も激しい膜の表面部分のみをフッ素系高分子電解質とホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（P－PPBP）の混合物とすればよい。

【0049】

あるいは、フッ素系高分子電解質とホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（P－PPBP）の混合物からなる膜状成形物を、フッ素系高分子電解質のみからなる電解質と電極の間に挿入する方法も、電解質膜の性能維持のために有効である。

【0050】

本発明の、フッ素系高分子電解質と、ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）からなる高耐久性固体高分子電解質組成物は、燃料電池、水電気分解、ハロゲン化水素酸電気分解、食塩電気分解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に好適に用いることができる。

【0051】

第５に、本発明は、プロトン交換材料と触媒担持導電体とからなる燃料電池用電極であって、プロトン交換材料として上記第４の発明の高耐久性固体高分子電解質組成物を用いた燃料電池用電極である。

【0052】

これにより、高熱条件下で過酸化水素ラジカルが発生する場合においてもラジカルを抑制することが可能となり、フッ素系高分子電解質の耐久性が向上する。

また、フッ素系高分子と酸化防止剤としてホスホン酸基を有する全芳香族高分子の組み合わせにより、（１）酸化防止剤の耐水性が高いために湿潤環境下の使用でも系外への溶出が少なく、（２）全芳香族であって耐熱性が高いために分解が少なく、酸化防止効果を長時間維持することができる。更に、（３）材料間のミクロ相分離により多孔性が増すため、電極中でプロトン交換材料が触媒を被覆することが防止される。これらの作用によって、燃料電池の性能を長時間維持することが出来る。

【0053】

第６に、本発明は、上記第５の本発明の燃料電池用電極を用いた燃料電池である。より具体的には、プロトン（水素イオン）の選択透過性を有する固体高分子電解質膜に触媒担持体を積層してなる電極触媒層を密着させ、該固体高分子電解質膜を該電極触媒層を介在させて一対のガス拡散性の電極で挟持した燃料電池である。

【0054】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

〔ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（P－PPBP）の合成〕

図２に示すように、始めに、ポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（PPBP）の側鎖末端を臭素化し、臭素化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（Br－PPBP）を得た。続いて、臭素をホスホン酸エステル基に置換し、ホスホン酸エステル化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（EP－PPBP）を得た。最後に、脱エステル化して、ホスホン酸化ーポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）（P－PPBP）を得た。

【0055】

各合成物の同定は、元素分析、ICP、FT－IR、及び¹H－NMRにより行った。P－PPBPの特性評価として、フェントン試験、熱分析、及び導電率測定を行った。図３に示すように、Br－PPBPのFT－IRスペクトルに、C－Br伸縮振動に起因する

10

20

30

40

50

ピーク、P-PBPのFT-IRスペクトルに、P-O-C伸縮振動に起因するピーク、P-PBPのFT-IRスペクトルに、P-O-H伸縮振動に起因するピークが観察された。これらの結果から、PBPの側鎖末端のベンゼン環パラ位にホスホン酸基が導入されたことが確認された。元素分析により、臭素化率は約100%、ホスホン酸エステル化率は約64%、ホスホン酸化率は約50%と算出された。また、P-PBPの熱分解温度は、350℃であり、90%R.H.、80℃において、 10^{-4} Scm^{-1} 程度のプロトン伝導性を示すことが分った。

【0056】

[ホスホン酸化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)(P-PBP)のを添加した燃料電池用電極の作製]

10

60%白金担持カーボン1100mgに電解質溶液(市販の5%NaFion溶液)3.3ml、P-PBP160mg、及び所定量の水を加えて攪拌し、均質な分散溶液を作製した。分散溶液をドクターブレードを用いてフッ素樹脂シート上に流延し、80℃で8時間減圧乾燥して燃料電池用電極シートを得た。Pt:C:NaFion:P-PBP=60:40:28:14である。

【0057】

[TG-MSによる分解挙動解析]

TG-MSにより各温度での発生ガスを定量し、熱分解に対するP-PBPの添加効果を調べた。He雰囲気中、10℃/minで昇温した。図4に、P-PBPの分解成分であるCO₂等の発生挙動を示す。150℃付近に調整液由来の酢酸や、カーボン由来のCO₂、COの発生が見られるだけで、P-PBP由来のガスの発生は見られなかった。P-PBPの分解は350℃より始まった。この温度は燃料電池の作動温度に耐え得る十分な耐熱性を有していることを示す。

20

【0058】

上記の結果より、P-PBPの添加により、電極中のNaFionの熱に対する分解安定性が大幅に改善されることが明らかとなった。この分解抑制機構は必ずしも明らかではないが、スルホン酸基が脱離した後の炭素ラジカルを安定化することにより、分解の連鎖を止めているものと推定される。

【0059】

[電池評価による経時安定性評価]

30

[初期特性]

セル:80℃、Aハブラ:H₂、275cc/min、Cハブラ:Air、912cc/min、両極2ataの条件でI-V評価を行った。P-PBPが添加されているにも関わらず、傾きは無添加の場合とほぼ同等であり、膜/電極間の接触抵抗はほぼ同等である。また、P-PBP添加と無添加の場合の限界電流値はほぼ同等であり、電極の排水性はほぼ同等である。通常、P-PBPの添加により、重量で1.5倍、体積で約2倍の電解質量になったにも関わらず、限界電流値はほぼ同等であることは、P-PBPの添加により排水性が低下しないことを示している。

上記の結果より、P-PBPの添加により、燃料電池特性、特に抵抗及び限界電流値が変化しないことが明らかとなった。

40

【0060】

[加速耐久試験によるガスリーク量]

セル:80℃、A:加湿H₂ガス、C:加湿空気、開回路条件を含む負荷条件で連続運転を行った。無添加では初期の段階からガスリーク量が増加しているのに対して、P-PBP添加では250時間を過ぎてもガスリーク量が低く抑えられている。本来、P-PBPの添加による酸化防止効果が期待されるのは電極内の電解質であるが、本結果により、電解質膜の劣化も抑制されていることが分かる。原因の詳細は必ずしも明らかではないが、電極で発生した過酸化水素ラジカルあるいは分解ラジカルが酸化防止剤によって不活性化され、ラジカルの電解質膜中への拡散が抑制されたためと考えられる。

【0061】

50

【発明の効果】

本発明の新規含燐全芳香族高分子は、高い耐熱性を有し、それ自体有用である他、種々の有機材料に酸化防止剤として添加することができる。

特に、フッ素系高分子電解質と該含燐全芳香族高分子を組み合わせることにより、高熱条件下で過酸化水素ラジカルが発生する場合においてもラジカルを抑制することも可能となり、フッ素系高分子電解質の耐久性が向上する。また、燃料電池に適用すると、水に不溶であるため湿潤環境下でも系外への流出が少なく、高い耐熱性を長時間維持することが出来るとともに、材料間のミクロ相分離により多孔性が増すため、電極中でプロトン交換材料が触媒を被覆することが防止され、燃料電池の性能を長時間維持することが出来る。

【図面の簡単な説明】

10

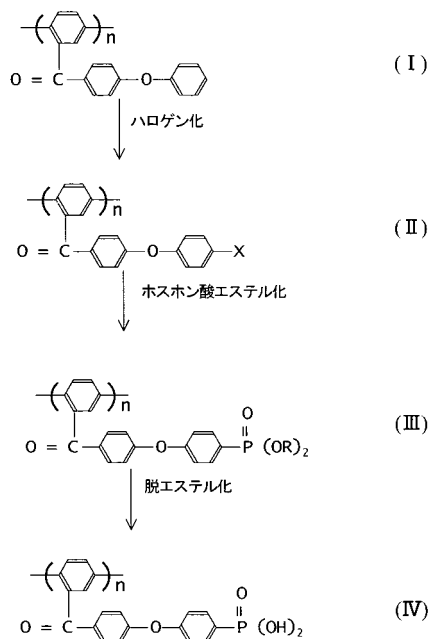
【図 1】ホスホン酸化－ポリ（４－フェノキシベンゾイル－１，４－フェニレン）の合成スキームを示す。

【図 2】実施例におけるホスホン酸化－ポリ（４－フェノキシベンゾイル－１，４－フェニレン）の合成スキームを示す。

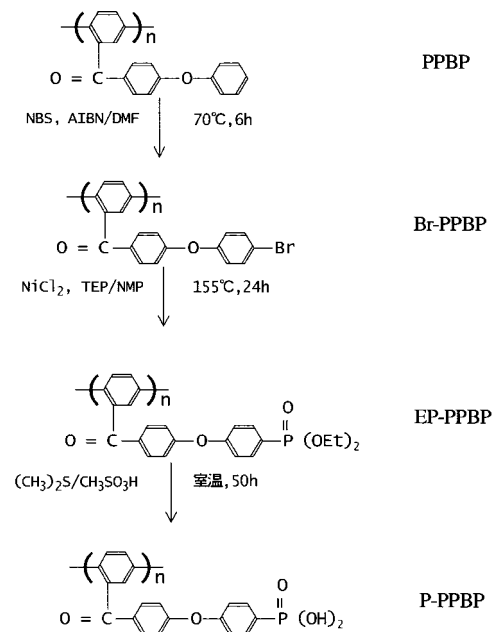
【図 3】Br－PPBP、EP－PPBP、P－PPBP の FT－IR スペクトルを示す。

【図 4】P－PPBP 添加系の加速耐久試験によるガスリーク量を示すグラフである。

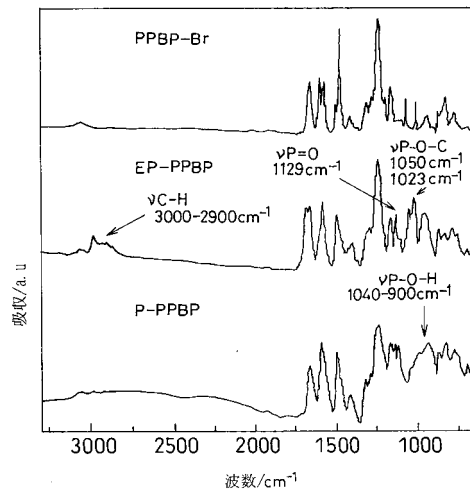
【図 1】



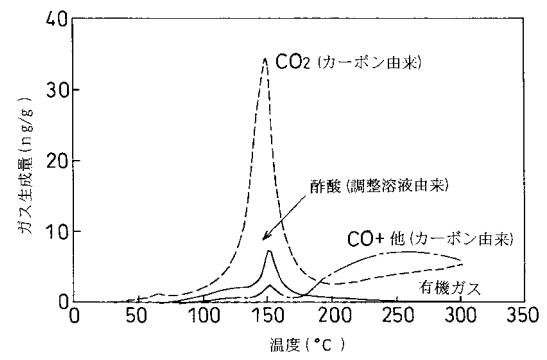
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H O 1 M 8/10

F I

H O 1 M 8/10

テーマコード (参考)

(72)発明者 陸川 政弘

東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学内

(72)発明者 竹岡 裕子

東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学内

Fターム(参考) 4J002 BD151 CE002 GQ00

4J032 CA04 CF03 CG01

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX05 EE19