

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4972873号
(P4972873)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	B
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	P
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06	A
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-107581 (P2005-107581)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成17年4月4日(2005.4.4)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2006-286521 (P2006-286521A)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(43) 公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100074561
審査請求日	平成20年2月25日(2008.2.25)		弁理士 柳野 隆生
		(74) 代理人	100124925
			弁理士 森岡 則夫
		(74) 代理人	100141874
			弁理士 関口 久由
		(74) 代理人	100163577
			弁理士 中川 正人
		(72) 発明者	古谷 浩行
			大阪府高槻市上土室1-10-6-412

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池に使用する、樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の、プロトン伝導性基を含有する高分子電解質膜 - 電極接合体に用いる結着剤用樹脂組成物であって、該結着剤用樹脂組成物が、プロトン伝導性基を含有する高分子化合物である下記(A)及び(B)と、プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物である下記(C)とから選択される2種以上を含み、かつ、前記(A)および(C)を必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする、結着剤用樹脂組成物。

(A) スチレン系熱可塑性エラストマー以外の高分子化合物であって、プロトン伝導性基を含有する、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリエーテルスルホン、ポリ1,4-ピフェニルエーテルエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエーテルエーテルケトンから選択される少なくとも1種の高分子化合物。

(B) プロトン伝導性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー。

(C) プロトン伝導性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー。

【請求項2】

前記(A)が、プロトン伝導性基を含有する、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)及びポリフェニレンエーテルから選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の結着剤用樹脂組成物。

【請求項3】

前記(B)及び/又は(C)のスチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上70モル%以下であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物。

【請求項4】

前記(B)及び/又は(C)のスチレン系熱可塑性エラストマーが、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン(SIS)トリブロック共重合体、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)重合体(SEP)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-エチレン-プロピレン)-ポリスチレン重合体(SEEPS)、から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物。

【請求項5】

前記結着剤用樹脂組成物のイオン交換容量が、1.0meq/g以上であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物。

【請求項6】

前記(A)及び/又は(B)のプロトン伝導性基を含有する高分子化合物の当該プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含有することを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物。

【請求項7】

さらに、超強酸基含有フッ素系高分子が加えられていることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物。

【請求項8】

前記超強酸基含有フッ素系高分子がナフィオン(登録商標)であることを特徴とする、請求項7に記載の結着剤用樹脂組成物。

【請求項9】

前記プロトン伝導性基を含有する高分子電解質膜が、ポリフェニレンサルファイド(PPS)を含むことを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1~9のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物を含むことを特徴とする、高分子電解質膜-電極複合体。

【請求項11】

請求項1~9のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物を含むことを特徴とする、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、あるいは直接メタノール形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池に使用する、樹脂組成物に、特にメタノール透過性が低く、かつ/あるいは、プロトン伝導性が格段に高い炭化水素系電解質膜に、好適なプロトン伝導性付与剤に関する。

【背景技術】

【0002】

スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基を含有する高分子化合物は固体高分子形燃料

10

20

30

40

50

電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の原料として使用される。これらの中でも、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池は、新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。プロトン伝導性置換基を有する高分子化合物からなる電解質膜を使用する固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴から、自動車などの移動体、家庭用コージェネレーションシステム、および民間用小型形態機器などへの適用が検討されている。特にメタノールを直接燃料に使用する直接メタノール形燃料電池は、単純な構造と燃料供給やメンテナンスの容易さ、さらには高エネルギー密度などの特徴を有し、リチウムイオン二次電池代替として、携帯電話やノート型パソコンなどの民間用小型携帯機器への応用が期待されている。

10

【0003】

固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池に使用されるプロトン伝導性電解質膜としてはナフィオン(Nafion)(登録商標)に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が広く検討されている。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、高いプロトン伝導度を有し、耐酸性、耐酸化性などの化学的安定性に優れている。しかしながら、使用原料が高く、複雑な製造工程を経るため、非常に高価であるという課題がある。さらにメタノールなどの水素含有液体などの透過(クロスオーバーともいう)が大きく、いわゆる化学ショート反応が起こる。これにより、カソード電位、燃料効率、セル特性などの低下が生じ、直接メタノール形燃料電池の電解質膜として用いるのが困難である。また、未発電時にもクロスオーバーによる燃料の消失が懸念される。

20

【0004】

このような背景からこのような性状面・性能面においてプロトン伝導性高分子電解質膜として、比較的に優れる炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜を用いることが検討されている(特許文献1、特許文献2)。しかし、このように炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜を用いた場合においても、上記ガス拡散電極に含ませる結着剤・バインダーは、多くの場合、前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂がそのまま使用されている。ところが、このように電解質膜として炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜を用い、ガス拡散電極に含有させる結着剤・バインダーとしてパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を用いた場合、該炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜とガス拡散電極の接合界面において、両者の馴染みが悪くなり、その接合強度が大きく低下することが発覚した。このように電解質膜とガス拡散電極との接合強度が低下した場合、発電中にこれらに剥離が生じて電池性能が劣化し易く、その実用化に大きな支障が生じる。

30

【0005】

また、炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜に適するように、スルホン酸変性した炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜やスルホン酸変性したスチレン系エラストマー組成物による接着を試みる報告もあるが、スルホン酸変性された組成物のプロトン伝導度と接着性を両立させることは容易ではない(特許文献3、特許文献4、特許文献5)。

【特許文献1】特開平6-68899号公報

【特許文献2】特開平11-310649号公報

【特許文献3】特開2002-164055号公報

【特許文献4】特開2002-367626号公報

【特許文献5】特表平10-503788号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来の技術が有する上記課題に鑑みてなされるものであり、固体高分子形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の構成材料として有用な、優れたプロトン伝導性かつ炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜との良好な接着性を有するプロトン伝導性高分

40

50

子電解質材料を容易に提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような課題に対して、本発明者は鋭意遂行した結果、下記を発明した。

【0008】

(1) 本発明の第1は、

固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の、プロトン伝導性基を含有する高分子電解質膜 - 電極接合体に用いる結着剤用樹脂組成物であって、該結着剤用樹脂組成物が、プロトン伝導性基を含有する高分子化合物である下記(A)及び(B)と、プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物である下記(C)とから選択される2種以上を含み、かつ、前記(A)および(C)を必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする、結着剤用樹脂組成物、

(A) スチレン系熱可塑性エラストマー以外の高分子化合物であって、プロトン伝導性基を含有する、ポリアリールエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリエーテルスルホン、ポリ1,4-ピフェニルエーテルエーテルスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエーテルエーテルケトンから選択される少なくとも1種の高分子化合物、

(B) プロトン伝導性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー、

(C) プロトン伝導性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー、

である。

【0009】

(2) 本発明の第2は、

前記(A)が、プロトン伝導性基を含有する、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)及びポリフェニレンエーテルから選択される少なくとも一種であることを特徴とする、(1)記載の結着剤用樹脂組成物、

である。

【0010】

(3) 本発明の第3は、

前記(B)及び/又は(C)のスチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上70モル%以下であることを特徴とする(1)~(2)のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物、

である。

【0011】

(4) 本発明の第4は、

前記(B)及び/又は(C)のスチレン系熱可塑性エラストマーが、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン(SIS)トリブロック共重合体、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)重合体(SEP)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-エチレン-プロピレン)-ポリスチレン重合体(SEEPS)、から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物、

である。

10

20

30

40

50

【0013】

(5) 本発明の第5は、
前記結着剤用樹脂組成物のイオン交換容量が、 1.0 meq/g 以上であることを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物、
である。

【0014】

(6) 本発明の第6は、
前記(A)及び/又は(B)のプロトン伝導性基を含有する高分子化合物の当該プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含有することを特徴とする、(1)～(5)のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物、
である。

10

【0015】

(7) 本発明の第7は、
さらに、超強酸基含有フッ素系高分子が加えられていることを特徴とする、(1)～(6)のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物、
である。

【0016】

(8) 本発明の第8は、
前記超強酸基含有フッ素系高分子がナフィオン(登録商標)であることを特徴とする、(7)に記載の結着剤用樹脂組成物、
である。

20

【0017】

(9) 本発明の第9は、
前記プロトン伝導性基を含有する高分子電解質膜が、ポリフェニレンサルファイド(PPS)を含むことを特徴とする、(1)～(8)のいずれかに記載の、結着剤用樹脂組成物、
である。

【0019】

(10) 本発明の第10は、
(1)～(9)のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物を含むことを特徴とする、高分子電解質膜-電極複合体、
である。

30

【0020】

(11) 本発明の第11は、
(1)～(9)のいずれかに記載の結着剤用樹脂組成物を含むことを特徴とする、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、あるいは直接メタノール形燃料電池、
である。

【発明の効果】

【0021】

本発明の結着剤用樹脂組成物は、
主にスチレン系熱可塑性エラストマーによって接着性を発現し、
プロトン伝導性基を含有する高分子化合物によってプロトン伝導性を発現する。すなわち、本発明の結着剤用樹脂組成物は、接着性とプロトン伝導性の両方の機能を有する。

40

【0022】

本発明の結着剤用樹脂組成物によって、従来技術で課題となっていたプロトン伝導度と接着性を両立させることが可能となった。

【0023】

従って、本発明は、
固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池に使用する、樹脂組成物に、特にメタノール透過性が低く、かつ/あるいは、プロトン伝導性が格段に高

50

い炭化水素系電解質膜に好適な、結着剤用樹脂組成物を提供できる。

【0024】

本結着剤樹脂組成物を使用することにより、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の構成材料として有用なプロトン伝導性高分子電解質膜 - 電極接合体において、炭化水素系電解質膜をガス拡散電極と良好に密着させ、かつ、電極内部まで良好なプロトン伝導性を付与出来るプロトン伝導性の結着剤用樹脂組成物を提供することにある。

【0025】

本発明の結着剤用樹脂組成物によれば、炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜と、ガス拡散電極の接合界面において、両者の馴染みが良く、その接合強度が高いものが達成できる。

10

【0026】

本発明の結着剤用樹脂組成物をキャスト製膜した成形体と、炭化水素系高分子電解質膜との、90°剥離試験を行い、剥離強度を測定すると、その結果が2.0 N/cm以上に及ぶものも達成できることがわかる。

【0027】

本発明の結着剤用樹脂組成物によれば、電解質膜とガス拡散電極との接合強度が低下する可能性が著しく低くなり、発電中にこれらに剥離が生じる可能性も著しく低くなり、結果、電池性能の劣化が著しく少なくなり、その実用化に対して、有益である。

【0028】

20

本発明の結着剤用樹脂組成物は、炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質膜にも適する。プロトン伝導性高分子電解質膜 - 電極接合体の、膜 - 電極界面のバインダーおよび/または触媒を触媒担持体に接着する結着剤によって高いプロトン伝導度と良好な接着性を発現することが可能となった。

【0029】

これらは、優れたプロトン伝導度、良好な接着性を有し、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性高分子電解質膜あるいは膜 - 電極界面のバインダーおよび/または触媒を触媒担持体に結着する結着剤として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0030】

本発明の固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池に用いられる、熱可塑性エラストマーとプロトン伝導性高分子電解質を必須成分とする樹脂組成物について説明する。

【0031】

< 結着剤用樹脂組成物 >

本発明の結着剤用樹脂組成物は、膜 - 電極界面のバインダー・結着剤、及び/又は、触媒を触媒担持体に結着させるバインダー・結着剤、として、用いられる。

40

【0032】

上記のバインダー・結着剤は、プロトン伝導性と接着性・粘着性を両立させることが求められている。下記に説明するように、本発明の結着剤用樹脂組成物は、プロトン伝導性と接着性・粘着性を兼ね備えている。

【0033】

本発明の結着剤用樹脂組成物は、プロトン伝導性基を含有する高分子化合物と、プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物とを含むことを特徴とする。

【0034】

< プロトン伝導性基 >

本発明のプロトン伝導性高分子電解質に含有されるプロトン伝導性置換基としては、含

50

水状態でプロトンを解離するものであれば使用可能である。例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基などが例示でき、特にプロトン伝導性置換基の導入のしやすさや得られるプロトン伝導性高分子電解質のプロトン伝導性などを考慮するとスルホン酸基であることが好ましい。前記プロトン伝導性置換基の含有量に由来するプロトン伝導性高分子電解質のイオン交換容量は好ましくは0.3ミリ当量/gであり、より好ましくは0.5ミリ当量/g以上である。イオン交換容量が0.3ミリ当量/gよりも低い場合には、所望のプロトン伝導度を発現しない恐れがあり、好ましくない。

【0035】

<スチレン系熱可塑性エラストマー>

スチレン系熱可塑性エラストマーは、高分子主鎖を形成する単量体としてスチレンを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマーである。例えば、

ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、

ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、

ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)、

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(SBS)、

ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン(SIS)トリブロック共重合体、

ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)重合体(SEP)、

ポリスチレン-ポリ(エチレン-エチレン-プロピレン)-ポリスチレン重合体(SEEPS)、

特に接着性の観点から

ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、

ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、

ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリエチレントリブロック共重合体(SIBS)等が好ましい。

【0036】

この熱可塑性エラストマーを溶解する溶媒は、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルムなどが考えられるが特に限定されるものではない。その中でも特に工業的に安価に大量に入手可能であることから1,2-ジクロロエタンやシクロヘキサンが好ましい。

【0039】

こうしたスチレン系熱可塑性エラストマーは芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、ラジカル重合等の公知の方法によってブロック共重合したものが特に制限なく採用される。これら製造条件は特に限定されるものではないが、リビングラジカル重合によって製造されたものが好適に使用される。

【0040】

<スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物>

また、スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0041】

具体的には、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリ1,4-ビフェニルエーテルエーテルスルホン、ポ

10

20

30

40

50

リアリーレンエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエーテルエーテルケトンなどが例示できる。特に化学的・熱安定性や、プロトン伝導性置換基の導入のしやすさ、得られるプロトン伝導性高分子電解質のプロトン伝導性などを考慮すると、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテルを例示することができる。

【0042】

また、プロトン伝導性基を含有する、スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物の一態様は、

本発明のプロトン伝導性基を含むことを特徴とする結着剤用樹脂組成物における(A)成分(プロトン伝導性基を含有する、スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物)

10

が、プロトン伝導性基を含有する芳香族系高分子化合物、及び/又は、

プロトン伝導性基を含有する脂肪族系高分子化合物、であることを特徴としていてもよい。

プロトン伝導性基を含有する脂肪族系高分子化合物としては、超強酸基含有フッ素系高分子であってもよい。

プロトン伝導性基を含有する芳香族系高分子化合物、及び

プロトン伝導性基を含有する脂肪族系高分子化合物、である場合には、上記(A)成分中のプロトン伝導性基を含有する脂肪族系炭化水素の(A)成分中の含有量は、10重量%以上95重量%以下であることが好ましい。

20

【0043】

本発明の、一態様である結着剤用樹脂組成物は、

(A)プロトン伝導性基を含有する、スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物、

(B)プロトン伝導性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー、

(C)プロトン伝導性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー、

の中から選択される2種以上を含み、かつ、前記(C)を必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする、本発明の第1に記載の結着剤用樹脂組成物である。

【0044】

従って、

(A)+(C)、

(A)+(C)及び(C)以外の成分、

(B)+(C)、

(B)+(C)及び(A)以外の成分、

(A)+(B)+(C)、

(A)+(B)+(C)及び(A)(B)(C)以外の成分、

の場合がある。

従い、本発明の結着剤用樹脂組成物は、いずれも、(C)プロトン伝導性基を含有しない熱可塑性スチレン系熱可塑性エラストマーを含む。(C)によって、少なくとも接着性が得られる。もちろん(B)によっても、接着性が得られる。

40

また、(A)成分及び/又は(B)成分は、プロトン伝導性基を含有するので、プロトン伝導性基が含有される。

従って、こうして得られる、本発明の結着剤用樹脂組成物は、接着性に関わる熱可塑性エラストマーとプロトン伝導性基の両方の機能すなわち、接着性とプロトン伝導性が両方機能するために好ましい。

【0045】

プロトン伝導性基を含有する芳香族高分子化合物を溶解する溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-プロパノール、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサン、ヘキサン、エーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどが例示されるが、特に限定されるものではない。特に沸点の高さ

50

などから N, N - ジメチルホルムアミド、1 - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。

【0046】

< スチレン系熱可塑性エラストマー、その高分子主鎖を形成する単量体成分 >

また、このスチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上70モル%以下であることが好ましい。なぜならば、剛直なスチレン骨格の含有量という点で、10モル%未満であると、熱融着温度が下がりすぎるといった傾向がある。70モル%を超えると、熱融着温度が上がりすぎるといった傾向がある。

【0049】

一方、スチレン系エラストマーはランダム重合体でもトリブロック重合体でもジブロック共重合体でも良い。好ましくは、トリブロック重合体が接着性・粘着性の面から好ましい。

10

【0050】

< プロトン伝導性基を含有する高分子化合物 >

プロトン伝導性基を含有する高分子化合物は、プロトン伝導性基を高分子化合物の主鎖骨格に直結して持つ高分子化合物、及び/又はプロトン伝導性基を高分子化合物の主鎖骨格の側鎖に持つ高分子化合物、である限りにおいては、特に限定されない。

【0051】

上記説明した

20

(A) プロトン伝導性基を含有する、スチレン系熱可塑性エラストマーを除く高分子化合物、および/又は、

(B) プロトン伝導性基を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー、は、プロトン伝導性基を含有する高分子化合物の一態様である。

【0052】

< プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物 >

プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物は、プロトン伝導性基を、高分子化合物の主鎖骨格にも、側鎖にも含有していない高分子化合物、である限りにおいては、特に限定されない。

【0053】

30

上記説明した

(C) プロトン伝導性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー、は、プロトン伝導性基を含有しない高分子化合物の一態様である。

【0054】

< 膜 - 電極接合体、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池 >

本発明の一態様として、本発明の結着剤用樹脂組成物は、膜 - 電極接合体の膜 - 電極界面のバインダー・結着剤、及び/又は、触媒を触媒担持体に結着させるバインダー・結着剤、として、用いられる。

40

【0055】

また、本発明の一態様は、本発明の結着剤用樹脂組成物をキャスト製膜したものを固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性高分子膜と、触媒担持ガス拡散電極との接合体である膜 - 電極接合体で用いられる結着剤、およびバインダーに使うことを特徴とする。

【0056】

また、本発明の一態様は、本発明の結着剤用樹脂組成物をキャスト製膜したものを固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池のプロトン伝導性高分子膜と、触媒担持ガス拡散電極との接合体である膜 - 電極接合体で用いられる結着剤、

50

およびバインダーに使うことを特徴とする。

【0057】

また、本発明の一態様は、
本発明の結着剤用樹脂組成物キャスト製膜したものと炭化水素系高分子電解質膜との90°剥離試験を行い、剥離強度を測定した。その結果が2.0 N/cmであることを特徴とする膜-電極接合体である。

【0058】

次に本発明のプロトン伝導性高分子膜に使用した固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）について、一例として、図面を引用して説明する。

【0059】

図1は、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）の要部断面図である。

【0060】

これは、プロトン伝導性高分子膜1と、1の膜に接触する触媒担持ガス拡散電極2、セパレーター4に形成された燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路3、の構成よりなるものである。

【0061】

プロトン伝導性高分子膜1に、触媒担持ガス拡散電極2を接合する方法は、従来検討されている、パーフルオロカーボンスルホン酸膜からなるプロトン伝導性高分子膜や高分子化合物からなるプロトン伝導性高分子膜（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなど）で行われる公知の方法が適用可能である。

【0062】

具体的には、市販のガス拡散電極（米国E-TEK社製、など）を用いる方法が例示できるが、これに限定されるものではない。

【0063】

実際の方法としては、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子のアルコール溶液（アルドリッチ社製ナフィオン溶液など）や本発明のプロトン伝導性高分子膜を構成するスルホン化高分子化合物、あるいは、公知のスルホン化高分子化合物（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなど）の有機溶媒溶液などをバインダーとして、本発明のプロトン伝導性高分子膜1の両面に、触媒担持ガス拡散電極2の触媒層側の面を合わせ、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を使用して、一般的には120～250程度のプレス温度で接合できる。また必要に応じて、バインダーを使用しなくても構わない。さらに、下記に示すような材料を使用して触媒担持ガス拡散電極2を調製し、プロトン伝導性高分子膜1に接合させて使用しても構わない。

【0064】

ここで、触媒担持ガス拡散電極2を調製するのに使用する材料としては、触媒として燃料の酸化反応および酸素の還元反応を促進する、白金、ルテニウムなどの金属あるいはそれらの合金、触媒の担体・導電材として、微粒子の炭素材料（例えば、カーボンナノホーン、フラーレン、活性炭、カーボンナノチューブなど）などの導電性物質など、結着剤として、撥水性を有する含フッ素樹脂など、必要に応じて、上記材料の支持体として、カーボクロスやカーボンペーパーなど、更に、含浸・被覆材として、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子が例示できるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0065】

上記のような方法で得られたプロトン伝導性高分子膜1と、触媒担持ガス拡散電極2の接合体を、燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路3が形成された一对のグラファイト製のガスセパレーター4などの間に挿入することにより、本発明のプロト

10

20

30

40

50

ン伝導性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）が得られる。これに燃料ガスまたは液体として、水素を主たる成分とするガスや、メタノールを主たる成分とするガスまたは液体を、酸化剤として、酸素を含むガス（酸素あるいは空気）を、それぞれ別個の流路3より、触媒担持ガス拡散電極2に供給することにより、該固体高分子形燃料電池は作動する。このとき燃料としてメタノールを使用する場合には、直接メタノール形燃料電池となる。

【0066】

本発明の固体高分子形燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

【0067】

さらに、本発明の結着性樹脂組成物を含むような、膜 - 電極接合体を含む一例として、プロトン伝導性高分子膜を使用した直接メタノール形燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

【0068】

図2は、本発明のプロトン伝導性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。これは、プロトン伝導性高分子膜5と、5の膜の両側には触媒担持電極6が接合され、膜 - 電極接合体が構成される。この膜 - 電極接合体は、燃料（メタノールあるいはメタノール水溶液）充填部8や供給部8を有する燃料（メタノールあるいはメタノール水溶液）タンク7の両側に必要数が平面状に配置される。さらにその外側には、酸化剤流路10が形成された支持体9が配置され、これらに挟持されることによって、直接メタノール形燃料電池のセル、スタックが構成される。

【0069】

前記の例以外にも、

本発明の本発明の結着性樹脂組成物を含むような、膜 - 電極接合体や、プロトン伝導性高分子膜は、

特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報などで公知になっている直接メタノール形燃料電池の

結着性樹脂組成物を含むような、膜 - 電極接合体や、プロトン伝導性高分子電解質膜として、使用可能である。

【0070】

本発明に関わる固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の、プロトン伝導性基を含有する高分子電解質膜 - 電極接合体に用いる結着剤は、前記の樹脂組成物を含む、結着性樹脂組成物を内容とするものである。

【0071】

また、他の各種イオン伝導性高分子と組み合わせることも出来る。他の各種イオン伝導性高分子の例として、フッ素系高分子やポリオレフィン系高分子等にプロトン伝導性基を付与した高分子を挙げることが出来る。プロトン伝導性基としては、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基などが例示でき、等があげられる。これらのうち、デュボン社製ナフィオン（登録商標）をブレンド成分に用いることも実施態様として可能である。さらに、シリカなどの無機性のイオン伝導物質を用いてもかまわない。

【0072】

<イオン交換容量>

本発明のプロトン伝導性基を有する結着剤用樹脂組成物のイオン交換容量は、1.0 meq/g以上であることが好ましい。1.2 meq/g以上であることが、さらに好ましい。1.0 meq/g以上であると、触媒を触媒担持体に結着するために使用する機能に

10

20

30

40

50

加えて、プロトン伝導性を十分に示すことになり、好ましい。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0074】

(プロトン伝導性高分子電解質膜や、本発明のプロトン伝導性基を含む結着性樹脂組成物の単層膜のイオン交換容量：IECの測定方法)

約10mm×40mmのプロトン伝導性高分子電解質膜や、本発明のプロトン伝導性基を含む結着性樹脂組成物の単層膜を、それぞれ25℃での塩化ナトリウム飽和水溶液20mLに浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させた。25℃まで冷却し、次いで膜をイオン交換水で十分に洗浄し、塩化ナトリウム飽和水溶液および洗浄水をすべて回収した。この回収した溶液に、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を加え、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、イオン交換容量を算出した。

【0075】

(プロトン伝導性高分子電解質膜のプロトン伝導度(膜方向)：の測定方法)

プロトン伝導性高分子電解質膜を直径16mmの円形状に切り出し、余分な水分を濾紙でふき取ってから測定に供した。試験体の表裏両面にステンレス製電極を取り付け、これらを2極系の金属製セルに設置した後、室温下で電圧0.5Vの条件で、交流インピーダンス法(周波数：42Hz～5MHz、日置電気製LCRメーター3531Z HITESTER)により、膜抵抗を測定し、膜方向プロトン伝導度を算出した。

【0076】

(プロトン伝導性高分子電解質膜とプロトン伝導性付与剤キャストフィルムの90度剥離ピール強度の測定方法)

東洋精機社製ストログラフVES1Dを用い、JIS C6481法に従って、線幅1.25mmで測定した。

【0077】

(合成例1)

(芳香族炭化水素系プロトン伝導性高分子化合物：s-PEEKの合成)

メカニカルスターラーと窒素導入管、滴下ロートを取りつけた反応容器にPEEK 450P(ピクトレックス・エムシー社製、分子量約10万)を3.7g入れた。反応器中に、滴下ロートから濃硫酸を9.2g加え、室温で3日間攪拌した。反応終了後、反応液を、3リットルの純水中にあげ、水でろ液が中性になるまで、10回、3リットルの水で洗浄した。得られた生成物は、1 Torrの真空下、90℃で10時間乾燥し、黄色固体を4.5gを得た。得られた固体は、得られた固体は、赤外分光スペクトルの1450、1445、1390 cm^{-1} にスルホン酸基が観測された。イオン交換容量：IECを算出したところ、2.17 meq/g であった。この樹脂2.14gとDMF26.4gから調整した溶液を内径60mmのシャーレに入れ、真空オーブンで、1 Torr下、3時間、110℃で乾燥させた。出来た乾燥膜を水で膨潤させてからシャーレから剥がし、1 Torr、110℃、5時間乾燥した。膜厚30 μm のブレンド樹脂組成物膜を得た。そのプロトン伝導度：は $7.5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ であった。

【0078】

(合成例2)

(芳香族炭化水素系プロトン伝導性高分子化合物：s-PESの合成、)

メカニカルスターラーと窒素導入管、滴下ロートを取りつけた反応容器にPES7600P(住友化学社製、分子量約15万)を15.0g入れた。反応器中に、滴下ロートから濃硫酸を13.8g加え、室温で1日間攪拌した。この反応液に窒素下でクロロスルホン酸を50.5g滴下し、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を3リットルの純水中にあげ、水でろ液が中性になるまで、20回3リットルの水で洗浄した。得られた生成

物は、1 Torrの真空下、90 で10時間乾燥し、白色固体を16.0 gを得た。赤外分光スペクトルの1450、1445、1390 cm^{-1} にスルホン酸基が観測された。イオン交換容量1.39 meq/gであり、調整した樹脂膜(30 μm)のプロトン伝導度 $4.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0079】

(合成例3)

(プロトン伝導性を有するスチレン系エラストマー：s-SEPSの合成例)

メカニカルスターラーと窒素導入管、滴下ロートを取りつけた反応容器にセプトンSEPS 2007(クラレ社製、分子量約8万)を5.0 gと1,2-ジクロロエタンを15 gとシクロヘキサンを25 gとを入れて室温で3時間攪拌した。反応器中に、滴下ロートからジクロロエタン10 gに溶解させたクロロスルホン酸を0.66 g加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、1リットルのメタノール中へ、3回洗浄した後、水でろ液が中性になるまで、2回、1リットルの水で洗浄した。得られた生成物は、1 Torrの真空下、90 で10時間乾燥し、茶色固体を6.0 gを得た。赤外分光スペクトルの1450、1445、1390 cm^{-1} にスルホン酸基が観測された。イオン交換容量1.22 meq/gであり、調整した樹脂膜(30 μm)のプロトン伝導度 $1.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0080】

(合成例4)

(プロトン伝導性を有するスチレン系エラストマー：s-SEBSの合成例)

セプトンSEPS 2007を、SEBS G1650(Kraton社製、分子量約7万)5 gにかえた以外は合成例3と同様に実施したところ、6.0 gの生成物が得られた。得られた固体は、得られた固体は、赤外分光スペクトルの1450、1445、1390 cm^{-1} にスルホン酸基が観測された。イオン交換容量1.34 meq/gであり、調整した樹脂膜(30 μm)のプロトン伝導度 $3.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0081】

(合成例5)

(プロトン伝導性を有するスチレン系エラストマー：s-SIBSの合成例)

セプトンSEPS 3007を、SIBS 103T022((株)カネカ製、分子量約5万)5.0 gにかえた以外は合成例3と同様に実施したところ、6.0 gの生成物が得られた。得られた固体は、得られた固体は、赤外分光スペクトルの1450、1445、1390 cm^{-1} にスルホン酸基が観測された。イオン交換容量0.76 meq/gであった。イオン交換容量1.32 meq/gであり、調整した樹脂膜(30 μm)のプロトン伝導度 $2.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0082】

(実施例1)

(本発明の結着剤用樹脂組成物の単層膜)

反応容器1に合成例1で得られたs-PEEKを0.4 gとDMF 10 gを加えて攪拌した。別容器2にプロトン伝導性基を含有しないスチレン系熱可塑性エラストマー：SEPS 2007(クラレ社製、分子量約8万)を0.15 gとシクロヘキサン2 g加えて攪拌した。反応容器1の溶液を反応容器2にうつし、さらに30分攪拌した。内径60 mmのシャーレに1.64 gずつ入れ、1 Torrの真空下、90 で10時間乾燥した。これを水により膨潤させ、シャーレから剥がし、1 Torrの真空下、110 で5時間乾燥させたところ、40 μm のキャスト膜が得られた。イオン交換容量は1.27 meq/g、調整したブレンド樹脂膜(本発明の結着剤用樹脂組成物の単層膜)のプロトン伝導度は $5.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0083】

(膜-電極接合体の膜にあたる、高分子電解質膜)

特表平11-510198号公報の方法に従い調製したプロトン伝導性基を含有するスルホン酸変性PPS(PPS：東レ社製トレリナ、25 μm)を5 cm角の四角形にカッ

10

20

30

40

50

ティングした。

【0084】

(積層体の剥離試験)

上記の、

本発明の結着剤用樹脂組成物の単層膜と、
膜 - 電極接合体の膜にあたる、高分子電解質膜とを、
積層した後、

富士機工(株)社製FUJIKIKO KFS37型プレス機で、150℃、7.0N/cm²、3分間プレス加工した。得られた積層膜(65μm)の90度剥離ピール強度は6.5N/cm、純水に23℃、24時間浸漬後の90度剥離ピール強度は6.0N/cmであった。結果は、表1にまとめて示した。

【0085】

【 表 1 】

表 1： 実施例に使用した粘着性樹脂組成物の配合比の一覧表

[表中の記載数値は樹脂重量、単位：g]

	プロトン伝導性を含有する組成物										プロトン伝導性を含有しない組成物					IEC (meq/g)	σ (mS/cm)	剥離強度 (N/cm)	
	(A)成分					(B)成分					(C)成分							7 ^o 以 後	D-23 /24
	芳香族系		脂肪族系			s-SEPS 合成例3	s-SEBS 合成例4	s-SIBS 合成例5	SEPS	SEBS	SIBS	SIS	SBS						
	s-PEEK 合成例1	s-PES 合成例2	Nafion (登録商標)																
実施例 1	0.4	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	1.27	54	6.5	6.0		
実施例 2	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	1.76	60	5.4	5.1		
実施例 3	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	1.43	39	4.4	4.0		
実施例 4	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	1.22	50	5.1	5.1		
実施例 5	0.4	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	1.84	73	3.9	3.0		
実施例 6	-	0.4	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	1.63	53	2.1	2.3		
実施例 7	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	1.71	69	3.8	3.0		
実施例 8	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	1.80	36	3.9	3.5		
実施例 9	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	2.01	17	4.1	3.9		
実施例 10	-	0.4	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	1.87	70	3.2	3.0		
参考例 1	-	-	-	-	0.4	-	-	-	0.15	-	-	-	-	1.67	52	3.7	3.4		
参考例 2	-	-	-	0.07	-	-	0.4	-	0.15	-	-	-	-	1.66	41	4.0	4.1		
実施例 11	0.4	-	-	-	0.07	-	-	-	0.07	-	-	-	-	1.32	20	5.0	5.3		
実施例 12	0.4	-	-	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-	-	1.27	68	3.8	3.6		
実施例 13	0.4	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	0.07	-	-	1.55	46	3.2	3.0		
実施例 14	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	1.76	69	1.9	2.0		
実施例 15	0.4	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.95	11	2.9	2.7		
比較例 1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.86	75	0	-		
比較例 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	73	0	-		

-：「無し」を意味する。

なお、表中の略号は、以下の内容を示し、以下の実施例 2 ~ 15、参考例 1, 2、比較例 1, 2 でも同様である。

- ・ P E E K：4 5 0 P (ピクトレックスエムシー社製、分子量：約 1 0 万)、

- ・ P E S : 7 6 0 0 P (住友化学社製、分子量：約 7 万)、
 - ・ S E P S : S E P T O N 2 0 0 7 (クラレ社製、分子量：約 7 万)、
 - ・ S E B S : G 1 6 5 0 (K r a t o n 社製、分子量：約 7 万)、
 - ・ S I B S : 1 0 3 T 0 2 2 ((株) カネカ製、分子量：約 5 万)、
 - ・ S I S : S I S 5 0 0 2 (J S R 社製、分子量：約 5 万)、
 - ・ S B S : D - K X 4 0 1 c s (K r a t o n 社製、分子量：約 6 万)、
 - ・ N a f i o n : ナフィオン (登録商標) 5 w t % イソプロパノール - 水分散液 (アルドリッチ社製)
- (実施例 2 ~ 1 5、参考例 1、2、比較例 1、2)

表1に示した組成に記載に変えた以外は実施例 1 と同様にして、評価を行った。その結果を表 1 に示した。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 6 】

【図 1】本発明の固体高分子形燃料電池 (直接メタノール形燃料電池) の要部断面図である。

【図 2】本発明の直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。

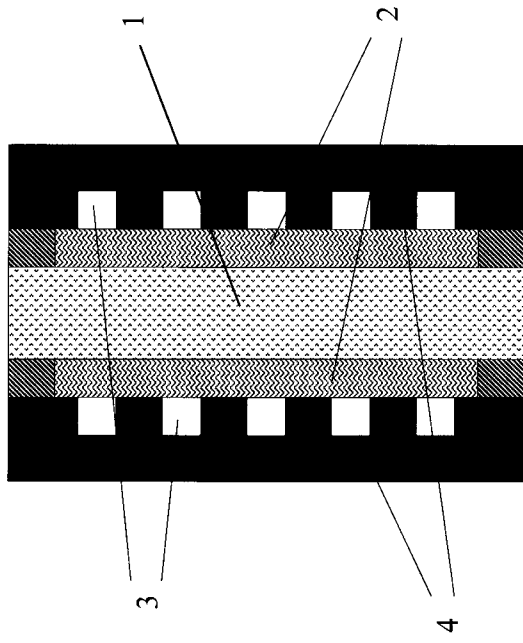
【符号の説明】

【 0 0 8 7 】

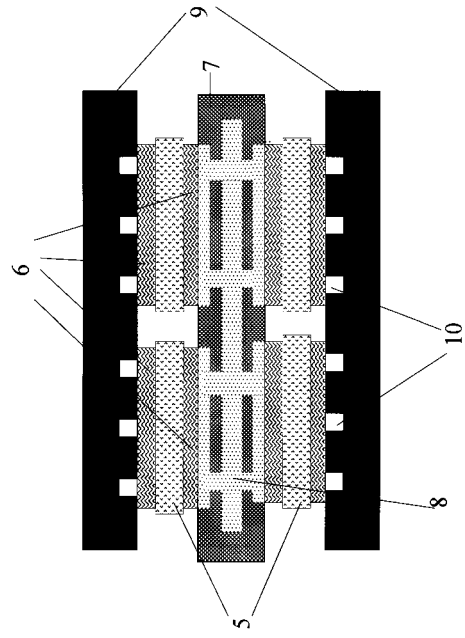
- 1 プロトン伝導性高分子膜
- 2 触媒担持ガス拡散電極
- 3 流路
- 4 セパレーター
- 5 プロトン伝導性高分子膜
- 6 触媒担持ガス拡散電極
- 7 燃料タンク
- 8 燃料充填部
- 9 支持体
- 1 0 酸化剤流路

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 田口 典恵
大阪府摂津市烏飼和道1 - 8 - 28 - 502
- (72)発明者 黒松 秀寿
大阪府摂津市烏飼西5 - 5 - 35

審査官 山内 達人

- (56)参考文献 特開平04 - 276090 (JP, A)
特開2002 - 075403 (JP, A)
特表2000 - 513484 (JP, A)
特開2002 - 164055 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------------|
| H01M | 8/00 - 8/24 |
| H01M | 4/86 - 4/96 |