

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5238805号
(P5238805)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04	
HO1M 8/02	(2006.01)	HO1M 8/02	P
HO1M 8/10	(2006.01)	HO1M 8/10	
CO8F 292/00	(2006.01)	CO8F 292/00	

請求項の数 24 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512706 (P2010-512706)	(73) 特許権者	50212444
(86) (22) 出願日	平成20年6月20日 (2008.6.20)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2010-530915 (P2010-530915A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成22年9月16日 (2010.9.16)		フランス国 エフー75015 パリ,
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/057902		バテイマン 「ル ポナン デー」,
(87) 国際公開番号	W02009/000779		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成20年12月31日 (2008.12.31)	(74) 代理人	100122471
審査請求日	平成23年6月10日 (2011.6.10)		弁理士 粉井 孝文
(31) 優先権主張番号	0755957	(72) 発明者	ニブスロン, フレデリック
(32) 優先日	平成19年6月22日 (2007.6.22)		フランス国 エフー37000 トゥール
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ガリアーノ, エルヴェ
			フランス国 エフー37360 ジュエ
			レ トゥール, リュ ドゥ ボルドー,
			13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機修飾された無機粒子に基づく燃料電池膜用の複合体及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機粒子が分散したポリマーマトリックスを含むプロトン伝導複合体であって、その粒子表面には、塩の形態でプロトン交換酸基又は前記酸基の前駆体基を少なくとも1つ含む繰り返し単位を含むポリマーがグラフトし、前記粒子が、ゼオライト粒子、リン酸ジルコニウム粒子、ホスホン酸ジルコニウム粒子及び酸化物粒子から選択される、複合体。

【請求項 2】

前記粒子が酸化物粒子である、請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 3】

前記粒子がシリカ粒子である、請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載の複合体。

10

【請求項 4】

前記プロトン交換酸基が - P O ₃ H ₂、 - C O ₂ H、 - S O ₃ H から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 5】

前記粒子が、親水性基をその表面に含む親水性粒子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 6】

前記粒子が多孔質粒子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 7】

前記繰り返し単位が、塩の形態である少なくとも1つのプロトン交換酸基を有するピニ

20

ルモノマーの重合によって得られる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 8】

前記ビニルモノマーが、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニル酢酸及びそれらの塩から選択される、請求項 7 に記載の複合体。

【請求項 9】

前記ビニルモノマーが、4 - ビニル安息香酸、3 - ビニル安息香酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、3 - ビニルベンゼンスルホン酸、4 - ビニルベンゼンホスホン酸、3 - ビニルベンゼンホスホン酸、4 - ビニルベンゼンメチルホスホン酸及びそれらの塩から選択されるスチレン系モノマーである、請求項 7 に記載の複合体。

【請求項 10】

前記ビニルモノマーがフッ素化モノマーである、請求項 7 に記載の複合体。

【請求項 11】

前記粒子が、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムの重合によって得られるポリマーがグラフトしたシリカ粒子である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複合体材料。

【請求項 12】

前記ポリマーマトリックスがプロトン非伝導ポリマーから製造される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 13】

前記プロトン非伝導ポリマーがフッ素化ポリマーである、請求項 12 に記載の複合体。

【請求項 14】

前記フッ素化ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー (E T F E) から選択される、請求項 13 に記載の複合体。

【請求項 15】

前記プロトン非伝導ポリマーが芳香族又は複素環式ポリマーである、請求項 12 に記載の複合体。

【請求項 16】

前記芳香族又は複素環式ポリマーが、ポリスルホン、ポリアリールエーテルケトン、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、フェニレンポリオキシド、ポリカルボネートから選択される、請求項 15 に記載の複合体。

【請求項 17】

前記ポリマーマトリックスが、プロトン伝導ポリマーから製造される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【請求項 18】

前記プロトン伝導ポリマーがスルホン化ペルフルオロ化ポリマーである、請求項 17 に記載の複合体。

【請求項 19】

前記プロトン伝導ポリマーが、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 及び $-CO_2H$ から選択される酸官能基を保持する芳香族又は複素環式ポリマーである、請求項 17 に記載の複合体。

【請求項 20】

次の工程を連続的に含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の複合体を調製する方法：

- 溶媒の非存在下、前記マトリックスを構成する 1 以上のポリマーと、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の粒子とを混合する工程；
- 得られた前記混合物から溶融により前記複合体を形成する工程。

【請求項 21】

- 次の工程を連続的に含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の複合体の調製方法：
- 請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の粒子及び 1 以上の溶媒を含む溶液と、前記マトリックスを構成する 1 以上のポリマーとを混合する工程；
 - 得られた前記混合物から、前記溶媒を蒸発することによって複合体を形成する工程。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の伝導複合体を含む燃料電池膜。

【請求項 2 3】

厚さが 2 0 ~ 2 0 0 ミクロンの膜の形態である、請求項 2 2 に記載の燃料電池膜。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 及び 2 3 のいずれか 1 項に記載の膜を含有する少なくとも 1 つの電極 - 膜 - 電極アセンブリを含む燃料電池デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、プロトン交換酸基を含むポリマーがグラフトした無機粒子を含む複合体に関し、この複合体は燃料電池膜として使用するのに適している。

複合体に含まれるこれらの粒子は、特に高いイオン交換能という本質的な特徴を有する。従って、これらの粒子は、プロトン伝導材料、特にプロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) として知られる H_2 / 空気又は H_2 / O_2 を用いて機能する電池又は直接メタノール燃料電池 (DMFC) として知られるメタノール / 空気をを用いて機能する電池のような燃料電池のプロトン伝導膜の構成に使用するのに適した材料の調製に適用される。

故に、本発明の技術分野は、一般にプロトン伝導粒子及びそれを含有する材料の分野として規定できる。

さらにより一般的には、本発明は、燃料電池膜の構成に使用されるプロトン伝導粒子の分野に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料電池は、酸化体の存在下で燃料酸化反応の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する電気化学的発電装置である。

一般に、燃料電池は、直列に取り付けた多数の電気化学セルを含み、各セルは、固体電解質として作用するプロトン交換膜によって分離された 2 つの異極性電極を含む。

この膜により、アノードでの燃料酸化によって生成したプロトンはカソードに至ることができる。

膜はセルのコアを構築するため、良好なプロトン伝導性能を有するとともに、反応性ガス (PEMFC セルの場合は H_2 / 空気又は H_2 / O_2 及び DMFC セルの場合にはメタノール / 空気) に対する低い透過性を有していなければならない。膜を構成する材料の特性は、本質的に、熱安定性、加水分解及び酸化に対する耐性、及びある程度の機械的柔軟性である。

一般に使用され、これらの要件を満たす膜は、例えばポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンの系統に属するポリマーから得られる膜である。しかし、これらの非フッ素化ポリマーは、燃料電池環境では比較的直ぐに劣化し、差し当たりその耐久性は PEMFC 用途には不十分であることがわかっている。

【0 0 0 3】

長期間の耐久性を有する膜は、ペルフルオロ化線状主鎖と、スルホン酸基のような酸基を保持する側鎖とからなるポリマーから得られる膜である。最もよく知られている膜のうち、商標名 NAFION (登録商標) として Dupont de Nemours から販売される膜又は商標名 Dow (登録商標)、FLEMION (登録商標) 又は Aciplex として Dow Chemicals 及び Asahi Glass から販売される膜を挙げることができる。これらの膜は、良好な電気化学的性能と、PEMFC 用途に十分ではないが有利な耐久性とを有する。また、それらのコスト (500 ユーロ超過 / m^2) は、商業化には非常に高い。DMFC 用途に関して、それらは高いメタノール透過性を有するため、この種の燃料を用いる用途も制限される。さらに、それらを構成するモノマーは、親水性 / 疎水性構造を有し、それが水和及び脱水を特に受け易くする。故に、それらの操作温度は通常約 80 °C であり、それはこの温度を超えると、水和不安定性により膜が早期

10

20

30

40

50

に経年するからである。

そのため、約 100 にて、こうした膜のプロトン伝導性を安定化することが真に必要とされる。この目的のために、特定の著者は、伝導有機ポリマーマトリックスに加えて、伝導率をさらに高めることができ化合物又は粒子を含む、より複合的な膜の開発に努力を傾けていた。この粒子が無機粒子である場合、これらの膜は、特に「ハイブリッド無機 - 有機膜」という用語により表記される。

【0004】

故に、特許文献 1 及び特許文献 2 では、高温での膜の水和の程度を改善するために、親水性の無機化合物の導入について記載している（無機化合物は、特許文献 1 では金属酸化物又はリン酸金属塩の粒子凝集体であり、又は特許文献 2 では粘土系のカチオン交換された材料である）。

10

しかし、これらの複合膜の配合により約 100 の膜のプロトン伝導率を改善するとしても、それらは依然として、こうした温度での燃料電池の操作要件を満たすには不十分なままである。さらに、これらの無機化合物を含むポリマーマトリックスは、既に良好なレベルのプロトン伝導性を有しているものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2005 / 0227135 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2005 / 0244697 号明細書

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そのため、調節可能で良好なプロトン伝導性を有するプロトン伝導粒子、及び広範な材料、特にわずかにプロトン伝導特性を有する又は全くプロトン伝導特性を有していない材料に組み込むことができる粒子に基づく複合体が真に必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

故に、本発明は主に、無機粒子が分散したポリマーマトリックスを含むプロトン伝導複合体に関し、この粒子表面では、場合により塩の形態であるプロトン交換酸基又はこの酸基の前駆体基を少なくとも 1 つ含む繰り返し単位を含むポリマーがグラフトしており、この粒子は、ゼオライト、リン酸ジルコニウム又はホスホン酸ジルコニウム、酸化物の粒子から選択される。

30

上述したようなポリマーのグラフトにより、ポリマー鎖に存在するプロトン交換酸基の数に直接関連するイオン交換能を顕著に増大できる。これにより、結果として生じる材料にプロトン伝導性を付与するために、プロトン伝導特性を有していない材料に充填剤としてこれらの粒子を使用することを想定できる。さらに、粒子の表面にグラフトしたポリマーに存在するプロトン交換酸基を含む繰り返し単位の数を制御することによって、それを組み込んだ材料のプロトン伝導性のレベルを調節できる（この制御は、粒子の製造中に導入されるモノマーの量を調節することによって達成できる）。

40

【0008】

本発明の文脈にて、ポリマーは、以下に規定される 1 以上のモノマーの重合によって得られる少なくとも 2 つの繰り返し単位を含む化合物を意味する。

繰り返し単位は、その重合後にモノマーから得られた二価の基を意味する。

本発明の文脈にて、塩は、プロトン交換酸基の不安定な部分における無機塩基の作用から得られたイオン性構造を有する化合物を意味する。

グラフトは、従来通り、ポリマーと粒子との間の共有結合により無機粒子の表面にポリマーを不動態化することを意味する。

プロトン交換基としては、場合により塩の形態である、 $-PO_3H_2$ 、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ を挙げることができる。

50

プロトン交換酸基の前駆体基は、好適な化学反応によりプロトン交換酸基、例えば - C O₂ H に転位できる化学性基を意味する。 - C O₂ H の前駆体基の例としては、エステル基、酸加水分解により - C O₂ H に転位できる酸クロライド基、又はカルボキシル化反応によりカルボキシル基に転位できる - C H - 基（例えば、ベンゼン環に含まれる）を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】

上述したように、無機粒子は、上記で規定されたようなポリマーがグラフトする、ゼオライト、リン酸ジルコニウムもしくはホスホン酸ジルコニウム、酸化物、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンの粒子から選択される。

有利なことには、本発明の材料に組み込まれる無機粒子は酸化物粒子である。

10

特に、無機粒子は、上記で規定されたようなポリマーがグラフトしたシリカ粒子であってもよい。

有利なことには、粒子は、その表面に、 - O H 基のような親水性基を含む親水性粒子である。有利なことには、無機粒子は多孔性粒子であってもよい。

上述の繰り返し単位は、ビニルモノマー、すなわち少なくとも1つのエチレン基（又は炭素 - 炭素二重結合）を含むモノマーの重合によって得られてもよく、このモノマーは、酸形態又は塩基性形態（すなわち、塩の形態）のいずれかにて、プロトン交換基、又はさらには適切な反応を介してプロトン交換基に転化されるのに好適な基を有する。

プロトン交換酸基は、場合により塩の形態である、 - S O₃ H、 - P O₃ H₂ 及び - C O₂ H 基であってもよい。

20

【 0 0 1 0 】

使用に好適なビニルモノマーのうち、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニル酢酸及びそれらの塩を挙げることができる。

使用に好適なビニルモノマーのうち、スチレンモノマー、例えば、4 - ビニル安息香酸、3 - ビニル安息香酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、3 - ビニルベンゼンスルホン酸、4 - ビニルベンゼンホスホン酸、3 - ビニルベンゼンホスホン酸、4 - ビニルベンゼンメチルホスホン酸及びそれらの塩も挙げることができる。

使用に好適なビニルモノマーはまた、1以上の水素原子がフッ素原子で置換されているモノマーであるフッ素化モノマーあることができる。例としては、少なくとも1つの - S O₃ H 基を含むフッ素化ビニルモノマーを挙げることができる。

30

グラフトポリマーは、プロトン交換基を保持するモノマーの重合によって得られる繰り返し単位に加えて、こうした基を含まないモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を含むことができる。

本発明に従う粒子は、有利なことには 1 m e q / g 超過のプロトン交換能を有する、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム（すなわち 4 - ビニルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩）の重合によって得られるポリマー、有利なことには 2 個超過の繰り返し単位を含むポリマーがグラフトしたシリカ粒子であってもよい。特に、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムの重合により得られる 1 0 ~ 2 0 個の繰り返し単位を含むポリマーを有する粒子は、約 3 m e q / g のプロトン交換能を有することができる。

【 0 0 1 1 】

40

本発明の材料に組み込まれる粒子は、以下に記載される方法によって調製してもよい。

故に、第 1 の実施形態によれば、粒子は次の工程を含む調製方法によって調製されてもよい：

- 無機粒子の官能化工程であって、ここで、この粒子表面でのグラフトに好適な少なくとも1つの基、及び場合により塩の形態である少なくとも1つのプロトン交換酸基又はこの酸基の前駆体基を含む繰り返し単位を含むポリマーの前駆体との重合反応を開始するのに好適な少なくとも1つの基を含む第 1 の化合物を含む溶液と粒子とを接触させる工程；

- 先行工程の完了時に得られた粒子と、上記で規定された少なくとも1つの前駆体とを接触させる工程；

- この前駆体の重合工程。

50

ポリマーが酸基の前駆体基を含む場合、方法は、重合工程後に、その前駆体基を好適な酸基に転位させる工程を含む。

第1の工程に使用される粒子は、上述されたように、ゼオライト、リン酸ジルコニウム又はホスホン酸ジルコニウム、酸化物粒子、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンから選択される粒子である。有利なことに、粒子は、その表面に-OH基のような親水性基を含む親水性粒子である。これらの粒子は、有利なことに $10 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する。故に、こうした比表面積において、比表面積が約 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の粒子に比べて多数のポリマー鎖がグラフトでき、結果としてそれがイオン交換能に影響する。

【0012】

粒子表面でのグラフトに好適な基は、第1の化合物と粒子との間に共有結合を形成するために、粒子表面に存在する基と反応できる基を意味する。

無機粒子は一般に、その表面に、通常周囲雰囲気中の水分作用から生じた-OH基を含む。

そのため、この場合第1の化合物は、ヒドロキシル化反応中に、特に-OH基との反応により共有結合を形成するのに好適な基を含み、この基は次の式を有する基から選択される：

-COOR¹、式中R¹は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基である；

-COCl；

-COCH₂CO-R¹、式中、R¹は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基である；

-PO(OH)₂、-PO(OR²)(OH)又は-PO(OR²)(OR³)、式中、R²及びR³は、同一又は異なり、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基である；

-CO(NHOH)；

【0013】

-M(OR⁴)_{n-x-1}Z_x、式中xは1～(n-1)の整数であり、Mは金属又は半金属であり、nはMの酸化度であり、R⁴は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基、一価金属性カチオン、又は式N⁺R¹₄を有する基であり、式中R¹は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基であり、Zは、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子である；

-SO₃M'、式中、M'は、水素原子、一価金属性カチオン、又は式N⁺R¹₄を有する基であり、式中R¹は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基である；

-B(OM')₂、式中、M'は、水素原子、一価金属性カチオン、又は式N⁺R¹₄を有する基であり、式中R¹は、水素原子、1～30個の炭素原子を含むアルキル基又はフェニル基である；

-OH；

及びこれらの組み合わせ。

上記で規定された式-M(OR⁴)_{n-x-1}Z_xを有する基に関して、Mは、金属元素、例えば所定の酸化度nを有する遷移元素又は所定の酸化度nを有するSi、Ge、Teのような半金属元素であってもよく、各金属又は半金属元素に関して想定される酸化度は、当業者に既知である。この定義を満たす基の例としては、式

-Si(OR⁴)_{3-x}Z_x（式中、xは1～3の整数であり、Z及びR⁴は上記で与えられたものと同じ定義を有する）を有する基を挙げることができる。

【0014】

より詳細には、好適な基は、トリメトキシシラン基のようなアルコキシシラン基であってもよい。

10

20

30

40

50

重合反応を開始するのに好適な基は、通常、ポリマーの前駆体の重合反応によりポリマーの成長を開始できる基を意味する。

前駆体は、通常、その重合により上述のポリマーを導くモノマー、場合によりオリゴマーを意味することは明らかである。

重合を開始するのに好適な基は、重合開始剤の作用に続いて、二重結合を開くことによってフリーラジカルを発生させて、上述の前駆体との重合反応を成長させることができるエチレン基であってもよい。

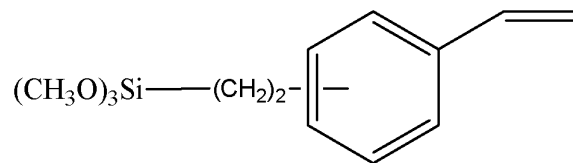
【0015】

重合反応を開始させるのに好適なこうした基はまた、C - X結合を保持する基であってもよく、この基が、炭素原子とX基との間の結合を均一に分割した後、フリーラジカル中心C・を生じ、上述前駆体との重合反応を成長させる。X基は、特にハロゲン原子、-O-NR₂基、-S-C-S-R基であってもよく、式中Rは1~30個の炭素原子を含むアルキル基である。

10

この第1の化合物は、エチレン基（重合反応を開始させるのに好適な基として）を含み、アルコキシシラン基（粒子の表面でのグラフトに好適な基として）を含む化合物であってもよい。この種の化合物の例は、次の構造式に対応する近似式C₁₃H₂₀SiO₃を有するスチリルエチルトリメトキシシランである：

【化1】

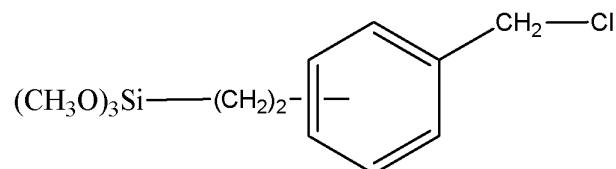


20

この第1の化合物はまた、C - ハロゲン結合、例えばC - Clを保持する基（重合を開始させるのに好適な基として）を含み、アルコキシシラン基（粒子表面でのグラフトに好適な基として）を含む化合物であってもよい。この種の化合物の例は、次の構造式に対応する近似式C₁₂H₁₉ClSiO₃を有するクロロメチルフェニルエチルトリメトキシシランである：

30

【化2】



40

次いで方法は、第1の化合物の重合反応を開始させるのに好適な基と反応させるのに好適な少なくとも1つの前駆体と、先行工程の完了時に得られた粒子を接触させる工程を含む。好適な前駆体は、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような、上記で規定されたモノマーに対応し得る。

50

【 0 0 1 6 】

最後に、この方法は、前記モノマーの重合工程を含み、これらモノマーの重合は、粒子に予めグラフトした第1の化合物から進行する。

重合は、第1の化合物及びモノマーがグラフトした粒子を含む媒体に重合開始剤を添加することによって開始させることができ、この開始剤は、特に第1の化合物が重合を開始させるのに好適な基としてエチレン基を含む場合、アゾ化合物(例えば、アゾビスイソブチロニトリル)であることができ、又は特に第1の化合物が重合を開始させるのに好適な基として、上記で規定されたC-X基を含む場合、金属塩-ピピリジン錯体(例えば、塩化銅-ピピリジン錯体)であることができる。

この調製方法は、(導入されたモノマーの量を調節することによって)グラフトポリマーの鎖長を制御し、ひいては粒子のプロトン交換能を制御するのに役立つ。

この方法は、ポリ4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムがグラフトしたシリカ粒子を調製するのに特に好適である。

【 0 0 1 7 】

第1の変更例によれば、この種の粒子は、次の工程を含む方法によって調製できる：

- (重合を開始するのに好適な基として)エチレン基を含み、(粒子表面でのグラフトに好適な基として)アルコキシシラン基を含む第1の化合物を含む溶液と、シリカ粒子とを接触させる工程であって、この第1の化合物が、上記で規定された構造式を有するスチリルエチルトリメトキシシランであってもよい工程；

- 先行工程の完了時に得られた粒子と、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムモノマーとを接触させる工程；

- 第1の化合物の重合反応を開始するのに好適な基からモノマーを重合させる工程。

第2の変更例によれば、この種の粒子は、次の工程を含む方法によって調製できる：

- (重合性基として)C-ハロゲン結合を保持する基を含み、(粒子表面でのグラフトに好適な基として)アルコキシシラン基を含む第1の化合物を含む溶液と、シリカ粒子とを接触させる工程であって、この第1の化合物が、上記で規定された構造式を有するクロロメチルフェニルエチルトリメトキシシランであることができる工程；

- 4-ベンゼンスルホン酸ナトリウムモノマーと、先行工程の完了時に得られた粒子とを接触させる工程；

- 第1の化合物の重合性基からモノマーを重合させる工程。

第2の実施形態に従って、本発明の複合体に組み込まれる粒子は、次の工程を含む調製方法によって調製できる：

- 場合により塩の形態である少なくとも1つのプロトン交換酸基、又はこの酸基の前駆体基を含むモノマーの重合工程であって、得られたポリマーが、無機粒子表面でのグラフトに好適な少なくとも1つの基を含む工程；

- 無機粒子を、先行工程にて調製されたポリマーを含む溶液と接触させることによって、無機粒子を官能化する工程。

【 0 0 1 8 】

ポリマーが、プロトン交換酸基の前駆体基を含む場合、方法は、官能化工程後に、前記前駆体を適切な酸基に転位させる工程を含む。

例えば、ポリマーがその繰り返し単位中にベンゼン環を含む場合、その環の-C₆H₅-基をカルボキシル化反応によって-C₆H₄-COOH基に転位させることが想定できる。

上述のモノマーは、第1の実施形態について記載されたポリマー前駆体としての同じ規定を満たす。

無機粒子表面でのグラフトに好適な基はまた、第1の実施形態について記載されたものと同ーであってもよい。

本発明の粒子は、上記で述べたように、表面にグラフトしたポリマーの特質によりプロトン伝導性を有し、このプロトン伝導性は、少なくとも1つのプロトン交換基を保持する繰り返し単位の数を調節することによって調節可能である。

故にこれらの粒子は、燃料電池膜のような、プロトン伝導材料の構成の一部であるのが

10

20

30

40

50

特に有利である。

第1の変更例によれば、ポリマーマトリックスは、プロトン非伝導ポリマーのマトリックスであってもよく、この場合粒子が、この材料にプロトン伝導特性を与える。

こうしたポリマーは、フッ素化ポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー (E T F E) 及びこれらの誘導体であることができる。フッ素化ポリマーは、良好な機械的強度、さらには良好な化学耐性を有するので特に有利である。

【 0 0 1 9 】

こうしたポリマーはまた、芳香族又は複素環式ポリマーであってもよい。芳香族又は複素環式ポリマーは、その主鎖が、一連の芳香族モチーフ (例えばフェニレン) 又は複素環式モチーフ (例えばベンズイミダゾール) を含むポリマーを意味することは明らかである。これらのポリマーのうち、ポリスルホン、ポリアリールエーテルケトン、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、フェニレンポリオキシド、ポリカルボネートを挙げることができる。こうしたポリマーは、それが組み込まれる複合体に、強化添加剤又は充填剤の組み込みを必要とすることなく、剛性並びに化学耐性及び耐熱性を与えるという特性を有する。

10

この種の複合体の例は、ポリフッ化ビニリデンマトリックス及びこのマトリックスに分散したポリ - 4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムがグラフトしたシリカ粒子を含む材料であってもよい。

この場合、電気化学的特性及びプロトン伝導特性は、グラフトされた無機粒子によってのみ与えられるので、そのことはプロトン伝導複合体の分野に大きく貢献する。

20

第2の変更例によれば、ポリマーマトリックスはプロトン伝導ポリマーのマトリックスであってもよい。

【 0 0 2 0 】

こうしたポリマーは、ペルフッ素化スルホン化ポリマーであってもよい。ペルフッ素化スルホネートポリマーが、ペルフッ素化線状主鎖と、スルホン酸基を保持する側鎖とを含むポリマーを意味するのは明らかである。こうしたポリマーは、特に商標名 N A F I O N (登録商標) として Dupont de Nemours から、又は A C I P L E X - S (登録商標) として Asahi Chemical から市販されている。

プロトン伝導ポリマーはまた、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 及び $-CO_2H$ から選択される酸官能基を保持する芳香族又は複素環式ポリマーであってもよい。こうしたポリマーは、ポリスルホン、ポリアリールエーテルケトン、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、フェニレンポリオキシド、ポリカルボネートであってもよい。

30

本発明に従う複合体は、例えば 20 ~ 200 μm の厚さを有する膜の形態であるのが有利である。

本発明はまた、上記で規定されたプロトン伝導複合体の調製方法に関する。

【 0 0 2 1 】

本発明のプロトン伝導複合体を調製するために、2つの変更例が本発明に従って利用可能である。

第1の変更例によれば、方法は次の連続工程を含む：

40

- 溶媒の非存在下、マトリックスを構成する1以上のポリマーを上記で規定された粒子と混合する工程；

- 得られた混合物から、溶融によって複合体を形成する工程。

変更例として、この方法は次の連続工程を含んでいてもよい：

- 溶媒の非存在下、マトリックスを構成する1以上のポリマーを溶融させる工程；

- 上記で規定された粒子をポリマー又は溶融ポリマーの混合物に組み込む工程。

第1の変更例によれば、熱処理は一般に、溶融混合物を得るために、第1の工程後に得られた混合物を 100 ~ 300 の温度に加熱する工程と、所望の複合体を得るために、混合物を成形する同時又は連続工程とを含み、この成形工程はカレンダー加工からなってもよい。

50

溶融による適切な熱処理工程のうち、押出成形を挙げることができる。この場合、より詳細には、マトリックスを形成することを目的とするポリマーを押出成形機に導入し、そこで溶融状態に加熱する。次いで、粒子は押出成形機中にて溶融ポリマーに導入され、次いで押出成形機の出口にて、粒子が適切に分散して行き渡った複合体を生じるように、スクリーンにより均一な混合物を調製する。平坦ダイの使用は、場合により後で酸性化できる複合体の薄層を直接得るのに役立つ。

【0022】

第2の変更例によれば、本発明は次の連続工程を含む：

- 先行して規定された粒子を含む溶液と、マトリックスを構成する1以上のポリマーを有する1以上の溶媒とを混合する工程；

- 得られた混合物から、溶媒の蒸発によって複合体を形成する工程。

この第2の変更例によれば、溶液は、例えばガラス、アルミナ又はさらにはポリエチレンで構成された支持体上に注ぐことができ、膜形態の材料が溶媒の蒸発によって形成される。このプロセスの完了時に、材料は、支持体上に堆積した膜の形態で得られる。得られた膜は、支持体から容易に剥がすことができ、自己支持型プロトン伝導膜が得られる。

この方法の文脈で使用するのに好適な溶媒は、非プロトン性の極性溶媒、例えばN-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルシロキサン、又はさらに塩素化溶媒、例えばクロロホルム、及びさらにアルコール、エーテル、アセトンのような溶媒から選択できることは明らかである。

その機械的特性のために、これらの材料は、有効に使用でき、燃料電池用の膜として使用されるのに十分な強い薄膜を得ることができる。

故に、本発明は、上記で規定されたプロトン伝導複合体を含む燃料電池膜に関する。

これらの膜は、例えば20~200ミクロンの厚さを有する薄膜の形態であるのが有利である。

【0023】

これらの膜は、有利なことには、反応性ガス（例えば H_2 及び O_2 ）に対して十分な透過性を有し、好ましくは少なくとも150の温度まで安定である。

好ましくは膜を構成する複合体は、ポリマーマトリックスが1以上のプロトン伝導ポリマーを含む場合、材料の総重量に対して、先行して規定された粒子0.5~50重量%を含む。

好ましくは膜を構成する複合体は、ポリマーマトリックスが1以上のプロトン非伝導ポリマーを含む場合、材料の総重量に対して、先行して規定された粒子5~80重量%を含む。

上記のパーセンテージが複合体の総重量に対して表されていることは明らかである。

本発明の膜は、プロトン伝導複合体に関して上記で規定されたものと同じの方法によって調製される。

上記で規定された膜は、有利なことに燃料電池デバイスに組み込むことができる。

故に、本発明はまた、膜が上記で規定されるような、少なくとも1つの電極膜電極アセンブリを含むデバイスに関する。

【0024】

燃料電池デバイスは一般に、多数の電極膜電極アセンブリを含む。

こうしたアセンブリを調製するために、膜は、例えば触媒に含浸された布又は炭素紙から製造される2つの電極間に配置されてもよい。2つの電極間に配置される膜組成物は、次いで良好な電極-膜接着を得るために適度な温度にて加圧される。

電極膜電極アセンブリは、次いで、電気伝導と、電極への反応体の供給が生じる2つのプレート間に配置される。これらのプレートは一般に、双極性プレートとして表記される。

ここで、本発明は、例示のために提供され、非限定的な次の実施例を参照して説明する。

【発明を実施するための形態】

【実施例 1】

【0025】

この実施例は、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムの重合によって得られるオリゴマーがグラフトしたシリカ粒子の調製を示す。

トルエン 300 mL 中、7 nm の粒子直径を有するシリカ粒子 4 g の懸濁液を、磁性攪拌及び超音波を用いて 1 時間還流下に置く。前記説明にて示されるような構造式を有するスチリルエチルトリメトキシシラン (Aldrich から販売) 4 mL を懸濁液に添加する。反応は、還流下で 4 時間攪拌しながら行なう。粒子を、次いでエタノールで回収及び洗浄し、グラフトしていないアルコキシシランを除去する。得られた粉末を、次いで 100

10

にて真空下で 24 時間乾燥させる。
スチリルビニル基によって官能化されたシリカ粒子は、ジメチルホルムアミド (80 mL) 中、超音波の下で分散させた後、懸濁液に 4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム (7 g) を添加する。反応混合物を、均一な混合物を得るために、周囲温度にて 24 時間攪拌する。アゾビスイソブチロニトリル (54 mg) を、次いで混合物に添加し、それを次いで 80 に加熱する。モノマーをアルゴン下で 21 時間重合する。周囲温度に戻した後、官能化粒子を単離し、未反応モノマー、並びに粒子にグラフトしていないオリゴマー及びポリマーを除去するために超純水で洗浄する。得られた粉末は、次いで 100 にて真空下で 24 時間乾燥させる。官能化粒子の元素分析は、これらの粒子に関して、1.6 meq / g のイオン交換能に対応する 5 % の硫黄含量を示す。

【実施例 2】

【0026】

本実施例は、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムの重合によって得られるオリゴマーがグラフトしたシリカ粒子の調製を示す。

トルエン 1 L 中、7 nm の粒子直径を有するシリカ粒子 15.2 g の懸濁液を、磁性攪拌及び超音波を用いて 1 時間還流下に置く。前記説明に従う構造式を有するクロロメチルフェニルエチルトリメトキシシラン 25 mL を添加後、混合物を還流下で 4 時間反応させた。こうして官能化された粒子を次いで単離し、グラフトしていないクロロメチルフェニルトリメトキシシラン及び加水分解生成物を除去するためにエタノールで洗浄する。得られた粉末を 100 にて真空下で 24 時間乾燥する。

20

官能化粒子は、次いで、水/メタノール混合物 (3/1) に分散させた後、0.49 mol / L の速度で 4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加する。反応混合物を 24 時間攪拌しながら均質化した後、重合を開始するために、塩化銅及びピピリジン (0.041 M / 0.082 M) を添加する。アルゴン下での 21 時間の重合後、官能化粒子を単離し、銅イオン及び粒子にグラフトしていないモノマーを除去するために EDTA 水溶液で洗浄する。次いで得られた粉末を 100 にて真空下で 24 時間乾燥する。官能化粒子の元素分析は、これらの粒子に関して 2.7 meq / g のイオン交換能に対応する 8.6 % の硫黄含量を示す。

30

【実施例 3】

【0027】

本実施例は、溶媒方法によるナノ複合膜の調製を示す。

この目的のために、ジメチルホルムアミド 12.1 g 中の官能化粒子 0.4 g の懸濁液を、13 時間機械的に攪拌しながら均質化した後、1.9 g のポリフッ化ビニリデンを添加する。次いで混合物を、さらに 70 時間磁性攪拌しながら均質化する。次いで均一な混合物を水平ガラス板に注ぎ、液体膜の厚さを、500 μ m に較正したアプリケータを通過させることによって均一にする。層流フード下で膜を乾燥させた後、複合体膜を水に含浸することによってその支持体から容易に剥がす。膜の厚さは 70 μ m である。

40

【実施例 4】

【0028】

-SO₃H 基を発生又は再生させるのに役立つ膜活性化処理後、ナノ複合体をプロトン伝導率に関して特徴付ける。プロトン伝導率測定は、2 つの白金電極 (Pt 電極面積 = 0

50

5 cm)を備えた測定セルと連結した周波数アナライザー (Solartron SI 1255) からなる収集ベンチを用いて複素インピーダンス分光法によって測定される。測定値は、試験中の相対湿度及び温度を固定するために、恒温恒湿チャンバ内で行なう。

【0029】

本発明に従う30%のスルホン化シリカ(実施例3、2.7 meq/gのIECを有する粒子)を含有するPVDFハイブリッド膜により得られる伝導率は、 2.10^{-2} S/cm である。比較として、式-(CH₂)₃-SO₃Hを有する基がグラフトした30%のスルホン化シリカ(2.3 meq/gのIECを有する)を含有するPSU(プロトン非伝導ポリスルホン)のナノ複合ハイブリッド膜では、その得られる伝導率は、 1.10^{-2} S/cm である(伝導率の測定は、98%の相対湿度にて25の周囲温度で行なわれる)。

10

本発明に従う40%のスルホン化シリカ(実施例3、2.7 meq/gのIECを有するシリカ粒子)を含有するPVDFナノ複合ハイブリッド膜により得られる伝導率は、 $3.10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、比較として、Nafion(登録商標)115膜は、(温度25及びRH98%にて) $2.10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の伝導率を有する。

これらの結果により、膜に粒子を含ませるだけのナノ複合ハイブリッド膜のプロトン伝導性の概念が立証される。

20

フロントページの続き

(72)発明者 タサン, ジャン フランソワ
フランス国 エフ 7 2 3 6 0 シャンジュ, ルート ドゥ ラ クンティス, 1 5

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 国際公開第2005/101552(WO, A1)
特開昭55-147539(JP, A)
特開平04-076068(JP, A)
特開2001-155744(JP, A)
国際公開第2003/083985(WO, A1)
特開2004-281271(JP, A)
特開昭64-080445(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	1/00 - 101/14
C08K	3/00 - 13/08
C08J	5/00 - 5/02
C08J	5/12 - 5/22
C08F	251/00 - 297/08
H01M	8/00 - 8/02
H01M	8/08 - 8/24