

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月24日 (24.08.2006)

PCT

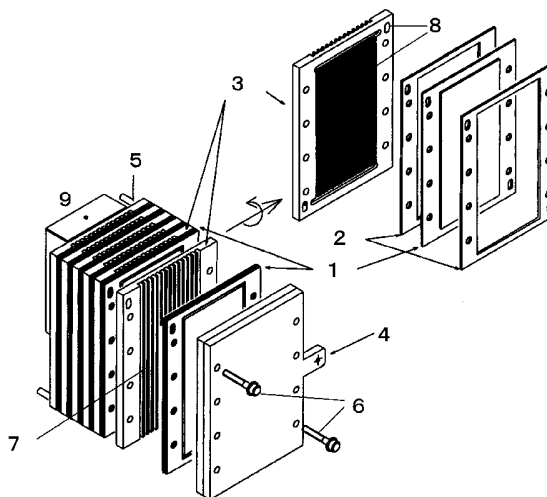
(10) 国際公開番号
WO 2006/087995 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302481
- (22) 国際出願日: 2006年2月14日 (14.02.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-037272 2005年2月15日 (15.02.2005) JP
特願2005-220173 2005年7月29日 (29.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 出原 大輔 (IZUHARA, Daisuke) [JP/JP]; 〒6060931 京都府京都市左京区松ヶ崎井出ヶ海道町8-1-2 10 Kyoto (JP). 大鼓 寛 (TAIKO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5250028 滋賀県草津市上笠4丁目32-22-6 Shiga (JP). 岡田 有理子 (OKADA, Yuriko) [JP/JP]; 〒5900134 大阪府堺市御池台2丁目4番77号 Osaka (JP). 足立 眞哉 (ADACHI, Shinya) [JP/JP]; 〒5203015 滋賀県栗東市安養寺798-34 Shiga (JP). 中村 正孝 (NAKAMURA, Masataka) [JP/JP]; 〒5200846 滋賀県大津市富士見台48-43 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMER ELECTROLYTE MOLDED PRODUCT, POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質成形体の製造方法、高分子電解質材料、高分子電解質膜および高分子電解質型燃料電池



(57) Abstract: This invention provides a process for producing a polymer electrolyte molded product, comprising molding a polymer electrolyte precursor containing a protective group and an ionic group and then removing at least a part of the protective group contained in the formed molded product to produce a polymer electrolyte molded product. There are also provided a polymer electrolyte material, which is excellent in proton conductivity, as well as in fuel shutoff properties, mechanical strength, physical durability, hot water resistance, hot methanol resistance, fabricability, and chemical stability, and a polymer electrolyte molded product. A polymer electrolyte fuel cell using a polymer electrolyte membrane, a polymer electrolyte membrane component, or a membrane electrode composite using the above polymer electrolyte material or polymer electrolyte molded product can realize high output, high energy density, and long-term durability.

(57) 要約: 本発明は、保護基およびイオン性基を含有する高分子電解質前駆体を成形した後、得られた成形体に含有される該保護基の少なくとも一部を脱保護することにより高分子電解質成形体を得る高分子電解質成形体の製造方法である。本発明によれば、プロトン伝導性に優れ、かつ、燃料遮断性、機械強度、物理的耐久性、耐熱水性、耐熱メタノール性、加工性および化学的安定性に優れ

/ 続葉有 /



WO 2006/087995 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

る高分子電解質材料および高分子電解質成形体を得ることができる。それらを用いた高分子電解質膜、高分子電解質膜部品もしくは膜電極複合体を用いた高分子電解質型燃料電池は、高出力、高エネルギー密度および長期耐久性を達成することができる。

明 細 書

高分子電解質成形体の製造方法、高分子電解質材料、高分子電解質膜 および高分子電解質型燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、高分子電解質成形体の製造方法、高分子電解質材料、高分子電解質膜、ならびにそれらを用いた高分子電解質部品、膜電極複合体および高分子電解質型燃料電池に関するものである。

背景技術

[0002] 燃料電池は、水素、メタノールなどの燃料を電気化学的に酸化することによって、電気エネルギーを取り出す一種の発電装置であり、近年、クリーンなエネルギー供給源として注目されている。なかでも高分子電解質型燃料電池は、標準的な作動温度が100℃前後と低く、かつ、エネルギー密度が高いことから、比較的小規模の分散型発電施設や、自動車や船舶などの移動体の発電装置として幅広い応用が期待されている。また、高分子電解質型燃料電池は、小型移動機器および携帯機器の電源としても注目されており、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池に替わり、携帯電話やパソコンなどへの搭載が期待されている。

[0003] 高分子電解質型燃料電池においては、水素ガスを燃料とする従来の高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCと記載する）に加えて、メタノールを直接燃料として供給するダイレクトメタノール型燃料電池（以下、DMFCと記載する）も注目されている。DMFCは燃料が液体で、かつ、改質器を用いないためにエネルギー密度が高くなり、一充填あたりの携帯機器の使用時間が長時間になるという利点がある。

[0004] 燃料電池は、通常、発電を担う反応の起こるアノードおよびカソードの電極と、アノードとカソード間のプロトン伝導体となる高分子電解質膜とが、膜電極複合体（以降、MEAと略称することがある）を構成し、このMEAがセパレータによって挟まれたセルをユニットとして構成されている。高分子電解質膜は、主として高分子電解質材料から構成される。

[0005] 高分子電解質膜の要求特性としては、第一に高いプロトン伝導性が挙げられる。ま

た、高分子電解質膜は、燃料と酸素の直接反応を防止するバリアとしての機能を担うため、燃料の低透過性が要求される。特に、メタノールなどの有機溶媒を燃料とするDMFC用高分子電解質膜においては、メタノール透過はメタノールクロスオーバー（以降、MCOと略称することがある）と呼ばれ、電池出力およびエネルギー効率の低下という問題を引き起こす。その他の要求特性としては、メタノール等の高濃度燃料を使用するDMFCにおいては、高濃度燃料に対する長期耐久性の観点から、耐溶剤性も重要な特性である。その他の要求特性としては、燃料電池運転中の強い酸化雰囲気に耐えるための化学的安定性、薄膜化や膨潤・乾燥の繰り返しの耐えうる機械強度および物理的耐久性などを挙げることができる。

- [0006] これまで高分子電解質膜には、パーフルオロスルホン酸系ポリマーであるナフィオン(Nafion) (登録商標) (デュポン社製) が広く用いられてきた。ナフィオンは高分子電解質膜として概ねバランスのとれた特性を有するが、当該電池の実用化が進むにつれて、さらなる特性の改善が要求されるようになってきた。ナフィオン(登録商標)は多段階合成を経て製造されるため非常に高価であり、かつ、クラスター構造を形成するために燃料クロスオーバーが大きいという課題があった。また、耐熱水性や耐熱メタノール性が不足するため、膨潤・乾燥によって作成した膜の機械強度や物理的耐久性が失われるという問題、軟化点が低く高温で使えないという問題、さらに、使用後の廃棄処理の問題や材料のリサイクルが困難といった課題もあった。
- [0007] このような欠点を克服するために非パーフルオロ系ポリマーの炭化水素系ポリマーをベースとした高分子電解質材料についても既にいくつかの取り組みがなされている。ポリマー骨格としては、耐熱性および化学的安定性の点から芳香族ポリエーテルケトンや芳香族ポリエーテルスルホンについて特に活発に検討がなされてきた。
- [0008] 例えば、難溶性の芳香族ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化物(例えば、非特許文献1参照。)、芳香族ポリエーテルスルホンである狭義のポリスルホン(以降、PSFと略称することがある。)や狭義のポリエーテルスルホン(以降、PESと略称することがある。)のスルホン化物(例えば、非特許文献2)等が報告された。しかし、プロトン伝導性を高めるためにイオン性基の含有量を増加すると、作成した膜が膨潤し、メタノールなどの燃料クロスオーバーが大きいという課題があった。また、ポリマー分子鎖

の凝集力が低いために、作成した膜の機械強度や物理的耐久性が不十分という問題があった。

- [0009] また、芳香族ポリエーテルケトン(以降、PEKと略称することがある。)のスルホン化物が報告された(例えば、特許文献1および2)。しかし、その高い結晶性ゆえに、低いスルホン酸基密度の組成の場合は、結晶が残存することにより溶剤に不溶で加工性不良となる問題があった。逆に加工性を高めるためにスルホン酸基密度を増加させると、ポリマーは結晶性でなくなることにより水中で著しく膨潤し、作成した膜の燃料クロスオーバーが大きいだけでなく、作成した膜の強度が不十分であった。
- [0010] 芳香族ポリエーテルスルホン系においてスルホン酸基量を制御する方法として、スルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合し、スルホン酸基量が制御されたスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの報告がなされている(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、この技術においても高温高湿下で作成した膜が膨潤する問題は改善されず、特にメタノールなどの燃料の水溶液中の場合、あるいは、スルホン酸基密度が高い組成の場合においてはその傾向が顕著である。このような耐熱水性や耐熱メタノール性に劣る高分子電解質膜ではメタノールなどの燃料クロスオーバーを十分に抑制すること、および膨潤・乾燥サイクルに耐えうる機械強度および物理的耐久性を付与することは困難であった。
- [0011] このように、従来技術による高分子電解質材料は、経済性、加工性、プロトン伝導性、燃料クロスオーバー、耐溶剤性、機械強度、物理的耐久性、および長期耐久性を向上する手段としては不十分であり、産業上有用な燃料電池用高分子電解質材料とはなり得ていなかった。

非特許文献1:「ポリマー」(Polymer), 1987, vol. 28, 1009.

非特許文献2:「ジャーナル オブ メンブレンサイエンス」(Journal of Membrane Science), 83 (1993) 211-220.

特許文献1:特開平6-93114号公報

特許文献2:特表2004-528683号公報

特許文献3:米国特許出願公開第2002/0091225号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、プロトン伝導性に優れ、かつ、燃料遮断性、機械強度、物理的耐久性、耐熱水性、耐熱メタノール性、加工性および化学的安定性に優れる高分子電解質材料および高分子電解質成形体の製造方法を提供せんとするものである。また、本発明は、それらを用いた高分子電解質膜、高分子電解質部品、膜電極複合体ならびに高分子電解質型燃料電池を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

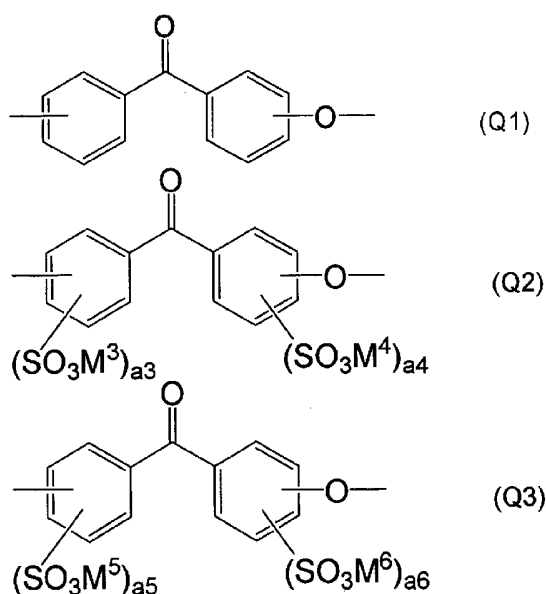
[0013] 本発明は、上記課題を解決するために次のような手段を採用する。

[0014] 第1の手段は、保護基およびイオン性基を含有する高分子電解質前駆体を成形した後、得られた成形体に含有される該保護基の少なくとも一部を脱保護することにより、高分子電解質成形体を得る高分子電解質成形体の製造方法である。

[0015] また、第2の手段は、温度変調示差走査熱量分析法による測定によって結晶化ピークが認められるイオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質材料である。

[0016] また、第3の手段は、少なくとも下記一般式(Q1)および(Q3)で表される構成単位を含有するイオン性基含有ポリマーを含有し、かつ、一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の含有モル率が下記式(S1)を満たす高分子電解質材料である。

[0017] [化1]



[0018] (ここで、 a_3 および a_4 は $a_3 + a_4 = 1$ を満たす整数、 a_5 および a_6 は $2 \leq a_5 + a_6 \leq 8$ を満たす整数である。また、 $M^3 \sim M^6$ は水素、金属カチオンおよびアンモニウムカチオンから選ばれたカチオンを表す。一般式(Q1)～(Q3)において、フェニレン基は、イオン性基を除き、任意の基で置換されていてもよい。)

$$0 \leq Y < Z < X < 1 \quad (S1)$$

(ここで、 X 、 Y および Z は一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の合計モル量を基準とした各構造単位の含有モル率を表し、 $X + Y + Z = 1$ を満たす。)

また、第4の手段は、イオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質膜であって、23℃、相対湿度50%の雰囲気下で測定したエルメンドルフ引裂強度が45N/cm以上、1000N/cmである高分子電解質膜である。

[0019] また、第5の手段は、イオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質膜であって、25℃、相対湿度60%の雰囲気下での引張破断強度が80MPa以上1000MPa以下、かつ、引張破断伸度が100%以上1000%以下である高分子電解質膜である。

[0020] さらに、本発明は、上記の高分子電解質材料あるいは高分子電解質成形体を含む高分子電解質部品、膜電極複合体あるいは高分子電解質型燃料電池である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、プロトン伝導性に優れ、かつ、燃料遮断性、機械強度、物理的耐久性、耐熱水性、耐熱メタノール性、加工性および化学的安定性に優れる高分子電解質材料および高分子電解質成形体を得ることができる。それらを用いた高分子電解質膜、高分子電解質膜部品もしくは膜電極複合体を用いた高分子電解質型燃料電池は、高出力、高エネルギー密度および長期耐久性を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]スタック状燃料電池の一例を示した図である。

符号の説明

- [0023] 1:膜電極複合体
2:ガスケット
3:バイポーラーセパレーター
4:集電板

- 5:燃料供給口
- 6:締め付けネジ
- 7:空気流路
- 8:燃料流路
- 9:燃料タンク

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 発明者らは、鋭意検討し、高分子電解質材料の高プロトン伝導度、燃料遮断性、機械強度および物理的耐久性の性能が、高分子電解質材料の高次構造、つまりポリマーの結晶状態／非晶状態に大きく左右されることを見出した。
- [0025] すなわち、本発明の一つの態様は、温度変調示差走査熱量分析法による測定によって結晶化ピークが認められるイオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質材料である。結晶化ピークが認められない場合には、ポリマーの結晶性あるいは結晶化可能な非晶部分の量が不足し、機械強度、物理的耐久性など本発明の効果が十分に得られない。
- [0026] 従来のスルホン化芳香族ポリエーテルケトン、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン等の、イオン性基含有ポリマーからなる高分子電解質材料は、スルホン酸基などの嵩高いイオン性基を有するため、その大部分が非晶性ポリマーであった。これら非晶性ポリマーからなる高分子電解質材料は、ポリマー分子鎖の凝集力に乏しいため、膜状に成型された場合に靱性が不足し、十分な機械強度や物理的耐久性を達成することができなかった。一方、結晶性ポリマーでは、均一で強靱な膜を得ることができなかった。
- [0027] 発明者らは、結晶性ポリマーを含有し、かつ、結晶化可能な非晶部分を有する高分子電解質材料によって、プロトン伝導性、燃料遮断性、耐熱水性、耐熱メタノール性、機械強度、物理的耐久性および加工性を同時に達成することができることを見出し、本発明に至った。
- [0028] 本発明において、結晶性ポリマーとは、ポリマーが結晶化可能な性質を有することを意味する。また、非晶性ポリマーとは、結晶性ポリマーではない、実質的に結晶化が進行しないポリマーを意味する。それに対して、ポリマーが結晶状態、あるいは、非

晶状態であるとは、ポリマーの結晶性の有無にかかわらず、使用する際のポリマーの状態として結晶状態、あるいは、非晶状態であることを意味するものである。非晶性ポリマーは、非晶状態しか取りえないが、結晶性ポリマーであっても、結晶化が十分に進行していない場合には、ポリマーの状態としては非晶状態の場合がある。これらポリマーの結晶性の有無については、温度変調示差走査熱量分析法(温度変調DSC)によって評価することができる。また、結晶状態と非晶状態については、広角X線回折(XRD)によって評価することができる。

- [0029] ポリマーは結晶化、融解、熱分解等を経しまうとポリマーの化学構造や高次構造(結晶および非晶状態)が変化してしまう場合があるため、本発明の高分子電解質材料は、温度変調DSCにおいて1回目の昇温時で評価する。
- [0030] また、ポリマーが熱分解してしまう場合には、熱重量示差熱同時測定(TG-DTA)等によってポリマーの熱分解温度を先に確認した上で、熱分解温度以下の温度までの昇温で結晶化ピークの有無を確認する。熱分解温度以上で結晶化ピークが認められた場合には、ポリマーの化学構造が変化している可能性がある。
- [0031] 高分子電解質材料が、結晶性ポリマーを含有し、かつ、結晶化可能な非晶部分を有する場合は、温度変調示差走査熱量分析法による測定において結晶化ピークが認められる。ここで、結晶化ピークが認められるとは、結晶化熱量 ΔH が 0.1 J/g 以上のピークが認められることを言う。高分子電解質材料の温度変調示差走査熱量分析において結晶化ピークが認められない場合は、非晶性ポリマーのみからなる場合か、もしくは、結晶性ポリマーを含有するが、結晶化が進行可能な非晶部分を有していない場合である。非晶性ポリマーのみからなる高分子電解質材料では、十分な機械強度、物理的耐久性、燃料遮断性、耐熱水性および耐熱メタノール性を得ることができない。このような高分子電解質材を用いた場合、高濃度燃料の使用が困難であり、燃料電池に用いた際に高エネルギー容量や長期耐久性を達成することができない。
- [0032] また、結晶性ポリマーを含有するが、非晶部分を有しない場合には、加工性が不十分で強靱な高分子電解質膜を得ることができず、燃料電池に用いた場合に長期耐久性を達成することができない場合がある。

- [0033] 本発明の高分子電解質材料は、機械強度、物理的耐久性、耐熱メタノール性および燃料遮断性の点から、温度変調示差走査熱量分析法(温度変調DSC)によって測定される乾燥ポリマー単位g当たりの結晶化熱量 ΔH が2J/g以上であることが好ましい。 ΔH が5J/g以上であることがより好ましく、さらに好ましくは10J/g以上、最も好ましくは15J/g以上である。 ΔH の上限は特に限定されないが、500J/g以下が現実的な値である。
- [0034] 結晶化ピークは、温度変調DSCの不可逆過程に認められ、ガラス転移温度以上、融解温度以下の範囲に認められる。結晶化熱量は結晶化ピークの面積から算出することができるが、スルホン酸基を有する高分子電解質材料の場合には、結晶化温度と熱分解温度や融解温度が近く、結晶化ピークの高温側が分解や融解による影響を受ける場合があるので、本発明においては、低温側からピークトップまでの熱量を2倍した値を結晶化熱量と定義する。
- [0035] また、本発明の高分子電解質材料は、広角X線回折によって測定される結晶化度が0.5%未満であることが好ましい。結晶化度が0.5%以上である場合には、加工性が不足して均一で強靱な電解質膜が得られなかったり、靱性が不足して長期耐久性が不足する場合があります、好ましくない。
- [0036] 高分子電解質材料の温度変調DSCや広角X線回折による測定の詳細は、実施例に記載した。
- [0037] 本発明の他の態様は、上記のような結晶性ポリマーを含有し、かつ、結晶化可能な非晶部分を有する高分子電解質材料からなる高分子電解質成形体を製造する方法である。
- [0038] 本発明は、保護基およびイオン性基を含有する高分子電解質前駆体を成形した後、得られた成形体に含有される該保護基の少なくとも一部を脱保護することにより、高分子電解質成形体を得ることを特徴とする。
- [0039] 本発明における高分子電解質成形体は、膜(フィルムおよびフィルム状のものを含む)の他、板、繊維、中空糸、粒子、塊状、発泡体など、使用用途によって様々な形態をとりうる。ここで、膜には、コーティングによる膜なども含まれ、触媒層のバインダーなどの用途にも適用可能である。

- [0040] 本発明は、高分子電解質成形体が膜であるときに特に好適である。以下、膜の場合について説明する。
- [0041] 本発明で用いる結晶性ポリマーは強い分子間凝集力を有することから、一般的な溶剤に溶解しない性質がある。本発明では、ポリマー中に保護基を含有させることにより、結晶性ポリマーの結晶性を低減させることで溶解性を付与し、製膜に使用できるようにしたものである。この保護基を含有させたポリマーを、以後、高分子電解質前駆体と呼ぶ。そして、高分子電解質前駆体が膜等に成形された後に、保護基の少なくとも一部を脱保護せしめ、高分子電解質膜を得る。脱保護によって、ポリマーの分子鎖のパッキング、分子間凝集力、結晶性等について、該結晶性ポリマーが本来有する性質を発揮するようになる。これにより、従来は使用できなかった結晶性ポリマーからなる高分子電解質材料の製膜が可能となった。
- [0042] また、本技術を用いれば、結晶性の低い高分子電解質前駆体の状態で製膜を行い、その後に脱保護を行うことにより、結晶性ポリマーが結晶化可能な非晶状態である部分を残して高分子電解質膜を得ることが可能である。
- [0043] これにより、耐熱水性や耐熱メタノール性などの耐溶剤性、引張強伸度、引裂強度や耐疲労性等の機械特性、メタノールや水素などの燃料遮断性を大幅に向上させた高分子電解質膜を得ることに成功した。
- [0044] 本発明に使用する保護基としては、有機合成で一般的に用いられる保護基があげられる。保護基とは、後の段階で除去することを前提に、一時的に導入される置換基であり、反応性の高い官能基を保護し、その後に脱保護して、元の官能基に戻すことのできるものである。すなわち、保護される官能基と対となるものである。保護基を導入する反応は保護反応、保護基を除去する反応は脱保護反応と呼称される。
- [0045] このような保護反応としては、例えば、セオドア・ダブリュー・グリーン(Theodora W. Greene)、「プロテクティブ グループス イン オーガニック シンセシス」(Protective Groups in Organic Synthesis)、米国、ジョン ウイリー アンド サンズ(John Wiley & Sons, Inc)、1981、に詳しく記載されており、これらが好ましく使用できる。保護基は、保護反応および脱保護反応の反応性や収率、保護基含有状態の安定性、製造コスト等を考慮して適宜選択することが可能である。また、重合反応において保護基を導

入する段階としては、モノマー段階からでも、オリゴマー段階からでも、ポリマー段階でもよく、適宜選択することが可能である。

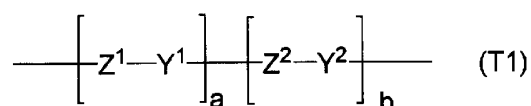
- [0046] 保護反応の具体例を挙げると、ケトン部位をケタールまたはケタールのヘテロ原子類似体、例えばチオケタール、で保護／脱保護する方法が挙げられる。これらの方法については、前記「プロテクティブ グループス イン オーガニック シンセシス」(Protective Groups in Organic Synthesis)のチャプター4に記載されている。また、スルホン酸と可溶性エステル誘導体との間で保護／脱保護する方法、芳香環にt-ブチル基を導入して保護／酸で脱t-ブチル化して脱保護する方法等が挙げられる。
- [0047] 本発明においては、ポリマーの溶剤に対する溶解性を向上させ、結晶性を低減させるために、立体障害が大きい脂肪族基、特に環状部分を含む脂肪族基が、保護基として好ましく用いられる。
- [0048] 保護基を導入する官能基の位置としては、ポリマーの主鎖であることが好ましい。ポリマーの側鎖部分に保護基を導入しても、結晶性低下の効果が十分に得られない場合がある。ここで、ポリマーの主鎖に存在する官能基とは、その官能基を削除した場合にポリマー鎖が切れてしまう官能基と定義する。例えば、芳香族ポリエーテルケトンのケトン基などである。
- [0049] 本発明の高分子電解質材料に用いるポリマーとしては、機械強度、物理的耐久性、化学的安定性などの点から、主鎖に芳香環を有する炭化水素系ポリマーであって、イオン性基を有するものが好ましい。中でも、エンジニアリングプラスチックとして使用されるような十分な機械強度および物理的耐久性を有するポリマーが好ましい。芳香環は炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環などを含んでいても良い。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもかまわない。芳香族ユニットは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族基、アリロキシ基等の炭化水素系基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、ホスホン酸基、水酸基等、任意の置換基を有していても良い。
- [0050] 主鎖に芳香環を有するポリマーの具体例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマ

一、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンホキシド、ポリエーテルホスフィンホキシド、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾール、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドスルホン等のポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含むものであり、特定のポリマー構造を限定するものではない。

[0051] これらのポリマーのなかでも、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンホキシド、ポリエーテルホスフィンホキシド等のポリマーが、機械強度、物理的耐久性、加工性および耐加水分解性の面からより好ましい。

[0052] 具体的には下記一般式(T1)で示される繰返し単位を有するポリマーが挙げられる。

[0053] [化2]



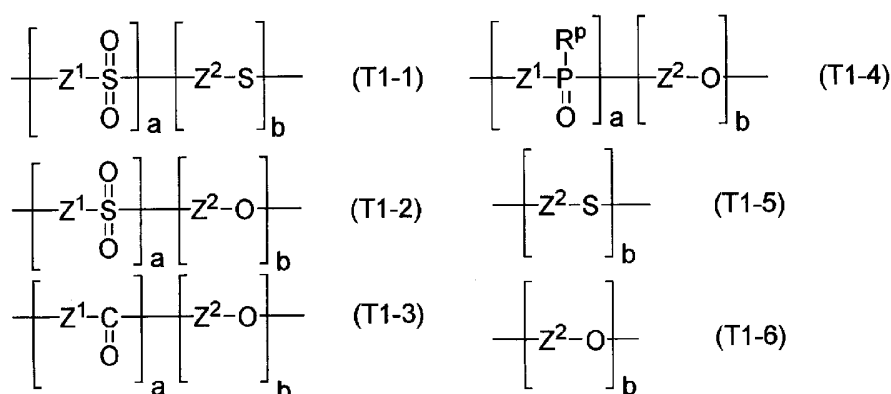
[0054] ここで、 Z^1 、 Z^2 は芳香環を含む有機基を表す。それぞれの基として、2種類以上の基が用いられても良い。 Z^1 および Z^2 のうち少なくとも一部はイオン性基を含有する。 Y^1 は電子吸引性基を表す。 Y^2 は酸素または硫黄を表す。 a および b はそれぞれ独立に0または正の整数を表す。ただし a と b は同時に0ではない。

[0055] Z^1 および Z^2 として好ましい有機基は、フェニレン基、ナフチレン基およびビフェニレン基である。これらは置換されていてもよい。溶解性および原料入手の容易さから、 Z^1 および Z^2 が共にフェニレン基であることがより好ましい。最も好ましくは Z^1 および Z^2 が共にp-フェニレン基である。

[0056] Y^1 として好ましい有機基は、スルホニル基、カルボニル基、ホスホリル基等である。中でもカルボニル基が好ましい。

[0057] かかる一般式(T1)で示される繰返し単位を有する主鎖に芳香環を有するポリマーの中でも、一般式(T1-1)～一般式(T1-6)で示される繰返し単位を有するポリマーは耐加水分解性、機械強度、物理的耐久性および製造コストの点でより好ましい。

[0058] [化3]



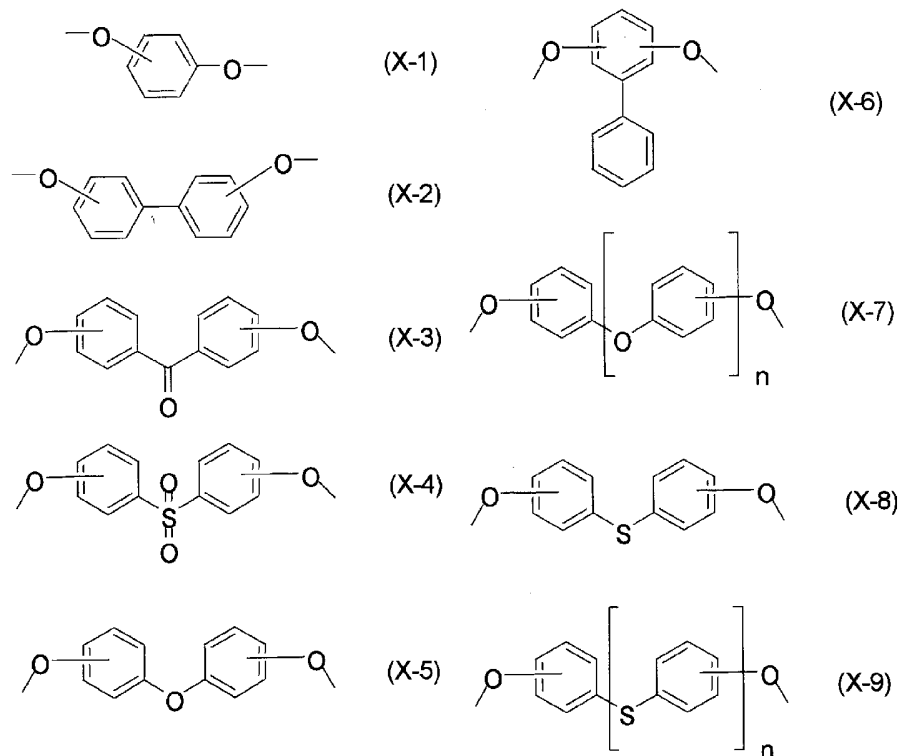
[0059] ここで、 Z^1 、 Z^2 、 a および b は前記と同じである。また、 R^p で示される有機基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ビニル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、フェニルフェニル基などである。工業的な入手の容易さの点では R^p として最も好ましいのはフェニル基である。

[0060] なかでも、機械強度、物理的耐久性や製造コストの面から、 Y^2 が酸素である芳香族ポリエーテル系重合体がさらに好ましい。主鎖骨格構造のパッキングの良さおよび極めて強い分子間凝集力から結晶性を示し、一般的な溶剤に全く溶解しない性質を有する点から、また引張強伸度、引裂強度および耐疲労性の点から、芳香族ポリエーテルケトン(PEK)系ポリマー、すなわち、前記一般式(T1-3)で示される繰返し単位を有するものが特に好ましい。ここで、芳香族ポリエーテルケトン系ポリマーとは、その分子鎖に少なくともエーテル結合およびケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホン、ポリエーテルケトンホスフィンオキシド、ポリエーテルケトンニトリ

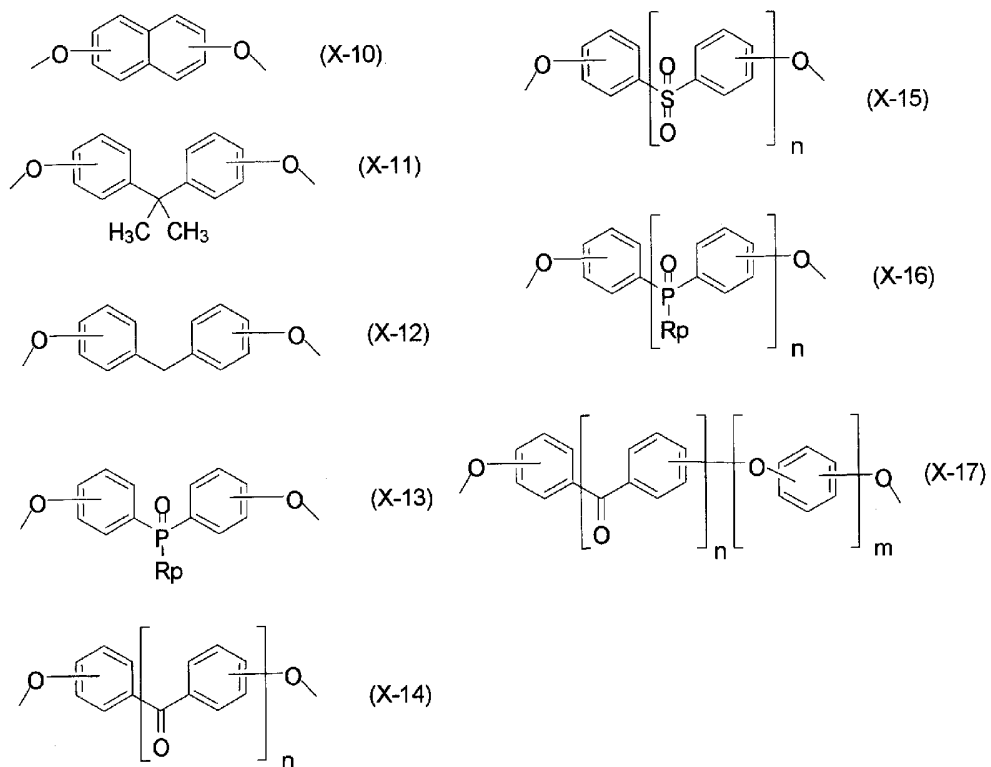
ルなどを含む。

[0061] 高分子電解質材料に含まれる構造単位の好適な具体例としては、下記一般式(X-1)～(X-28)で示される2価フェノール残基を例示できる。

[0062] [化4]

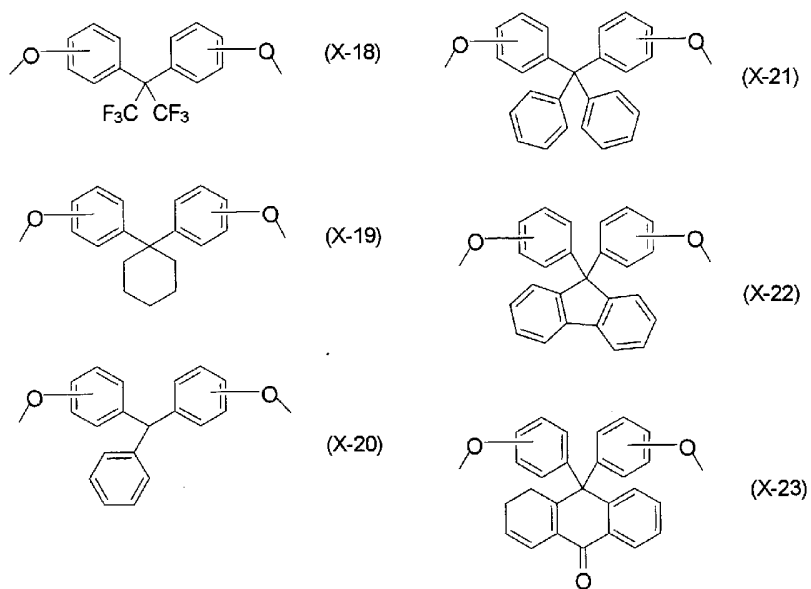


[0063] [化5]

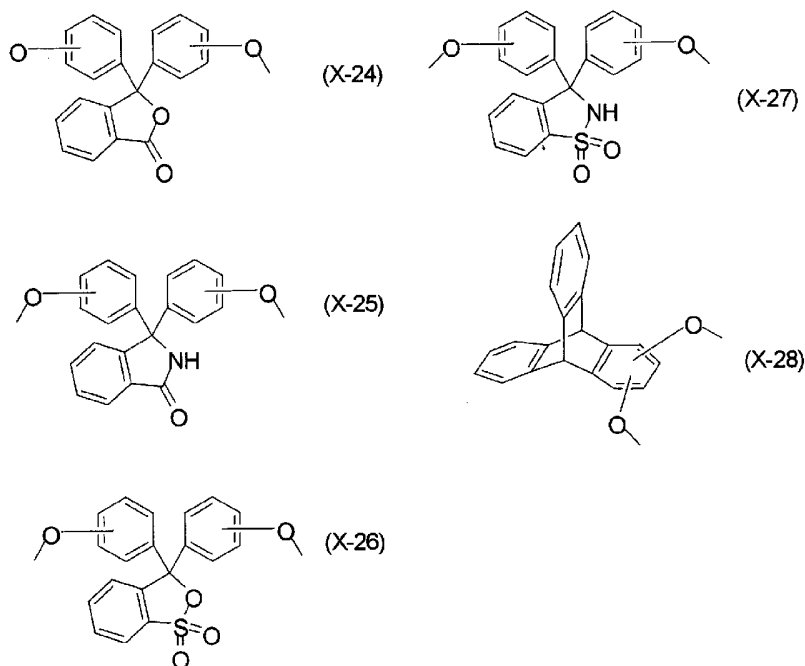


[0064] (nおよびmは1以上の整数、Rpは任意の有機基を表す。)

[0065] [化6]



[0066] [化7]



[0067] これらは置換基ならびにイオン性基を有していてもよい。また、これらは必要に応じて併用することも可能である。

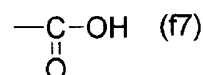
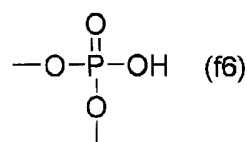
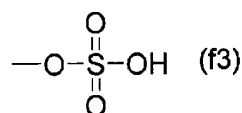
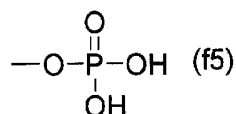
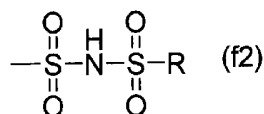
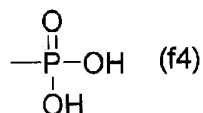
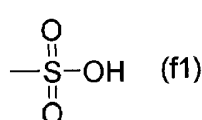
[0068] これらの中でも一般式(X-1)～(X-17)で示される2価フェノール残基を含む高分子電解質材料は、機械特性、耐溶剤性、燃料遮断性、長期耐久性等に優れた性能を発揮できるので好ましく使用できる。さらに好ましくは、一般式(X-1)～(X-5)、(X-7)、(X-14)、(X-17)で示される2価フェノール残基であり、最も好ましくは一般式(X-1)～(X-5)で示される2価フェノール残基である。

[0069] また、一般式(X-18)～(X-28)で示される2価フェノール残基は、疎水性あるいは剛直性を高める効果があるので、燃料透過抑制効果が大きく、燃料中での寸法安定性向上に有効であるため好ましく使用できる。その中でもより好ましいのは、一般式(X-21)および一般式(X-22)で示されるものであり、特に好ましいのは一般式(X-21)で示される2価フェノール残基である。

[0070] 本発明に使用されるイオン性基は、負電荷を有する原子団であれば特に限定されるものではないが、プロトン交換能を有するものが好ましい。このような官能基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基が好ましく用いられる。ここで、スルホン酸基は下記一般式(f1)で表される基、スルホンイミド基は下記一般式(f2)で表される基[一般式中Rは任意の原子団を表す。]、硫

酸基は下記一般式(f3)で表される基、ホスホン酸基は下記一般式(f4)で表される基、リン酸基は下記一般式(f5)または(f6)で表される基、カルボン酸基は下記一般式(f7)で表される基を意味する。

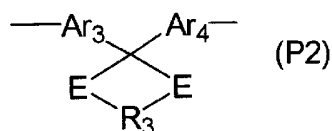
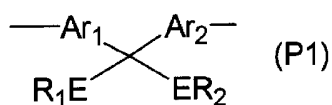
[0071] [化8]



[0072] かかるイオン性基は前記官能基(f1)～(f7)が塩となっている場合を含むものとする。前記塩を形成するカチオンとしては、任意の金属カチオン、 NR_4^+ (Rは任意の有機基)等を例として挙げる事ができる。金属カチオンの場合、その価数等特に限定されるものではなく、使用することができる。好ましい金属イオンの具体例を挙げるとすれば、Li、Na、K、Rh、Mg、Ca、Sr、Ti、Al、Fe、Pt、Rh、Ru、Ir、Pd等が挙げられる。中でも、高分子電解質膜としては、安価で、溶解性に悪影響を与えず、容易にプロトン置換可能なNaまたはKがより好ましく使用される。これらのイオン性基は高分子電解質中に2種類以上含むことができる。イオン性基としては、高プロトン伝導度の点から、スルホン酸基、スルホンイミド基および硫酸基から選ばれた基が好ましい。耐加水分解性の点からスルホン酸基が最も好ましい。

[0073] 本発明の高分子電解質成形体の製造方法においては、まず、保護基を含む高分子電解質前駆体を合成する。高分子電解質前駆体を構成する保護基を含む構成単位として、好ましい例は、下記一般式(P1)および(P2)で表される、ケトン部位をケタールまたはチオケタールで保護したものである。

[0074] [化9]



[0075] 一般式(P1)および(P2)において、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は任意の2価のアリーレン基、 R_1 および R_2 はHおよびアルキル基から選ばれた少なくとも1種の基、 R_3 は任意のアルキレン基、Eは酸素または硫黄を表す。それぞれの基として、2種類以上の基が用いられても良い。一般式(P1)および(P2)で表される基は任意に置換されていてもよい。

[0076] 保護基の反応性、安定性等の点で、Eが酸素である場合、すなわち、ケトン部位をケタールで保護したものが最も好ましい。

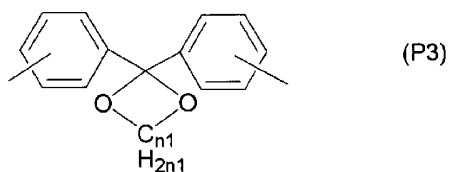
[0077] R_1 および R_2 としては、保護基の安定性の点でアルキル基であることがより好ましく、さらに好ましくは炭素数1～6のアルキル基、最も好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。また、 R_3 としては、保護基の安定性の点で炭素数1～7のアルキレン基であることがより好ましく、最も好ましくは炭素数1～4のアルキレン基である。 R_3 の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 等があげられるが、これらに限定されるものではない。

[0078] 高分子電解質前駆体としては、耐加水分解性などの安定性の点から、前記一般式(P1)または(P2)構成単位のなかでも、一般式(P2)で表される環状ケタール単位を有するものがより好ましく用いられる。

[0079] 前記一般式(P1)および(P2)中の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ として好ましい有機基は、フェニレン基、ナフチレン基、またはビフェニレン基である。これらは任意に置換されていてもよい。高分子電解質前駆体としては、溶解性および原料入手の容易さから、前記一般式(P2)において Ar_3 および Ar_4 が共にフェニレン基、すなわち下記一般式(P3)で表される構成単位を含有することがより好ましい。最も好ましくは Ar_3 および Ar_4 が共にp

ーフェニレン基である。なお、フェニレン基は前述のように置換されていてもよい。

[0080] [化10]



[0081] (n1は1～7の整数)

ケトン部位をケタールで保護する方法としては、ケトン基を有する化合物を、酸触媒存在下で1官能および／または2官能アルコールと反応させる方法が挙げられる。アルコールとしては、炭素数1～6の脂肪族1官能アルコールあるいは炭素数1～7の脂肪族2官能アルコールが好ましい。保護基の安定性の観点から、2官能アルコールがより好ましい。

[0082] 2官能アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、保護基の安定性から、エチレングリコール、プロピレングリコール、または2-メチル-1, 2-プロパンジオールが好ましい。

[0083] また、触媒として固体触媒を用い、アルキルオルトエステルの存在下で反応を行うことが好ましい。

[0084] アルキルオルトエステルとしては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトけい酸テトラメチル、オルトけい酸テトラエチルなどが挙げられる。また、2, 2-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソランなどの、容易に加水分解されて揮発性生成物を形成する化合物もオルトエステルに代えて用いることができる。

[0085] 固体触媒としては、好ましくは微粒状酸性アルミナーシリカ化合物、最も好ましくはK-10(例えば、アルドリッチ社製試薬)と称されるモンモリロナイトにより例示されるようなモンモリロナイトクレイである。高い表面積を持つ他の固体酸性触媒も触媒として有効に使用できる。これらには酸性アルミナ、スルホン化重合体樹脂などが含まれる

。

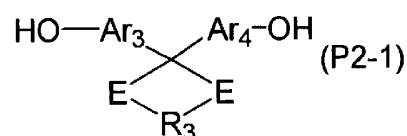
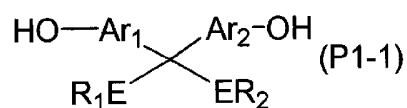
- [0086] ケタール化反応を行うにあたって、アルコールは、ケトン基に対して、約1当量以上、好ましくは過剰量加えることが好ましい。オルトエステルも、ケトン基に対して、約1当量以上、好ましくは過剰量添加することが好ましい。固体触媒は、ケトン基1当量につき少なくとも1g、好ましくはケトン基1当量につき10g以上用いることが好ましい。固体触媒は、大過剰の固体を用いても、濾過により容易に除去されるので、再使用することができる。
- [0087] 反応は必要に応じて不活性溶媒の存在下に行われる。反応は、約25℃から、用いたオルトエステルの沸点付近までの範囲の温度で行われる。好ましくはオルトエステルの沸点より低く、オルトエステル反応生成物の沸点より高い温度で行われる。例えば、反応生成物がメタノール(沸点65℃)、および、ギ酸メチル(沸点34℃)であるオルトギ酸トリメチル(沸点102℃)を用いるときは、約65℃～102℃の反応温度が好適である。もちろん、反応温度は、反応を減圧または昇圧下を実施するときは適当に調節することができる。
- [0088] 一例を挙げると、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、過剰のグリコール、過剰のオルトギ酸トリアルキルおよびケトン1gにつき約0.5～約2.5gのクレイの混合物を反応させ、該オルトギ酸エステルから得られるアルコールを留去しながら加熱することによって、ケタール化物、すなわち、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソランを、48時間以内の反応時間で、優れた収率(60%～ほとんど定量的)で得ることができる。
- [0089] 次に、このようにして得られたケタール化されたモノマーを用いて重合反応を行い、ケタールにより保護されたポリマーを得る。
- [0090] ケタール化されたモノマーと未反応ケトンを回収するためには、系内を酸性にしないように適切に注意を払えば、標準的な単離方法を用いることができる。ケタール化されたモノマーをポリマーの製造に使用する前に、単離反応生成物の再結晶、または他の大かがりな精製は、不必要である。例えば、反応混合物を酢酸エチル溶媒で希釈し、固体触媒をろ過して除去し、溶液を塩基性の水で抽出して過剰のアルコールを除去し、無水硫酸ナトリウムのような慣用の乾燥剤で水分を除去し、溶媒と揮発

物を真空下に除去する。得られた固体を塩化メチレンのような溶媒で洗浄して微量汚染物を除去した後には、まだ若干の未反応ケトンを含む反応生成物が得られる。しかし、この反応生成物は、さらに精製しないでポリマーの製造に用いることができる。なお、トルエン等の一般的な溶剤を用いて再結晶し、未反応ケトンを除去することも可能である。

[0091] ケタールにより保護されたポリマーを得る方法について、芳香族ポリエーテル系重合体の例について説明する。芳香族ポリエーテル系重合体の合成方法については、実質的に十分な高分子量化が可能な方法であれば特に限定されるものではないが、例えば芳香族活性ジハライド化合物と2価フェノール化合物の芳香族求核置換反応、またはハロゲン化芳香族フェノール化合物の芳香族求核置換反応を利用して合成することができる。

[0092] 具体的には、例えば前記一般式(P1)または(P2)で表される構成単位を含有する芳香族ポリエーテル系重合体は、2価フェノール化合物としてそれぞれ下記一般式(P1-1)または(P2-1)で表される化合物を使用し、芳香族活性ジハライド化合物との芳香族求核置換反応により合成することが可能である。前記一般式(P1)および(P2)で表される構成単位が2価フェノール化合物、芳香族活性ジハライド化合物のどちら側由来でも構わないが、モノマーの反応性の反応性を考慮して2価フェノール化合物由来とする方がより好ましい。

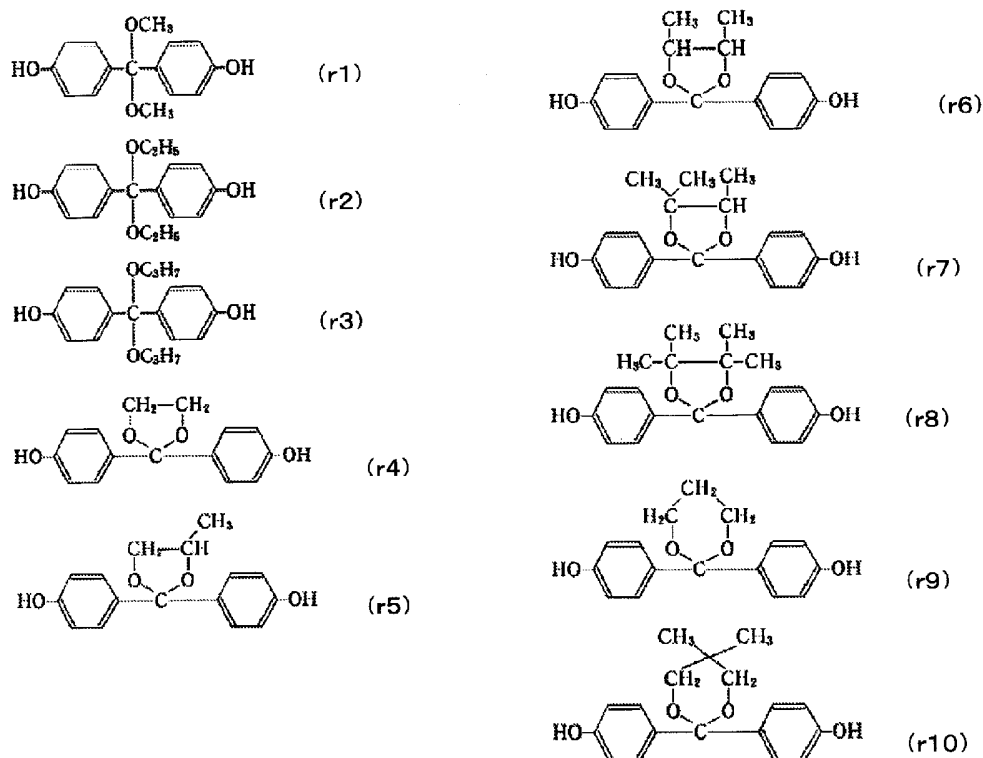
[0093] [化11]



[0094] ここで、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は任意の2価のアリーレン基、 R_1 および R_2 はHおよびアルキル基から選ばれた少なくとも1種の基、 R_3 は任意のアルキレン基、Eは酸素または硫黄を表す。一般式(P1-1)および一般式(P2-1)で表される化合物は任意に置換されていてもよい。

[0095] 特に好ましい2価フェノール化合物の具体例としては、下記一般式(r1)～(r10)で表される化合物、並びにこれらの誘導体を挙げるができる。

[0096] [化12]



[0097] これら2価フェノール化合物のなかでも、安定性の点から一般式(r4)～(r10)で表される化合物がより好ましく、さらに好ましくは一般式(r4)、(r5)および(r9)で表される化合物、最も好ましくは一般式(r4)で表される化合物である。

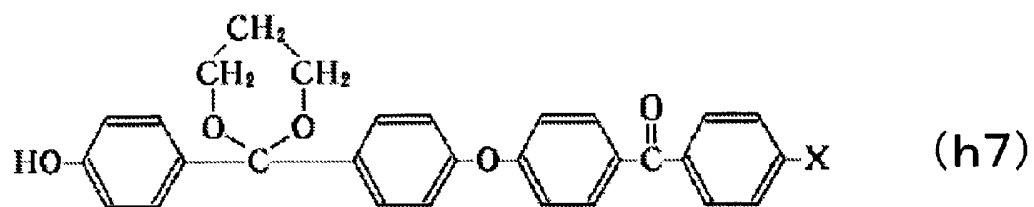
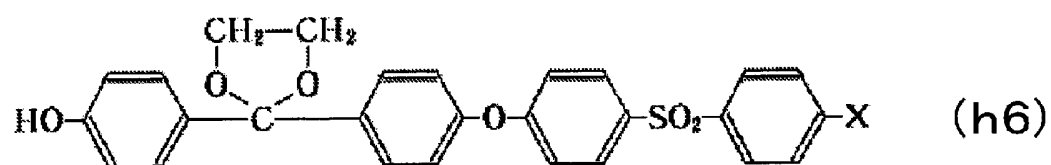
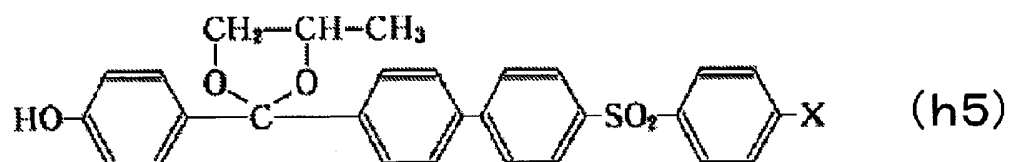
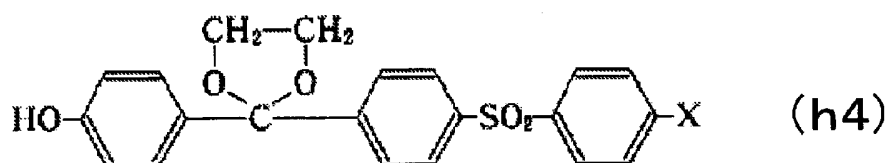
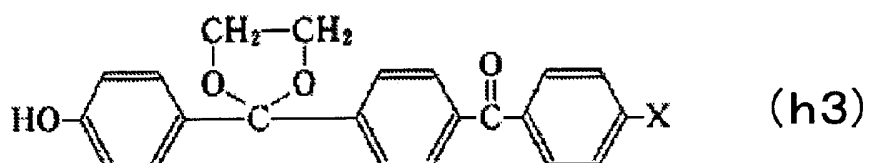
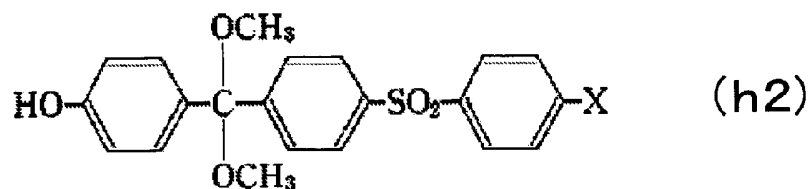
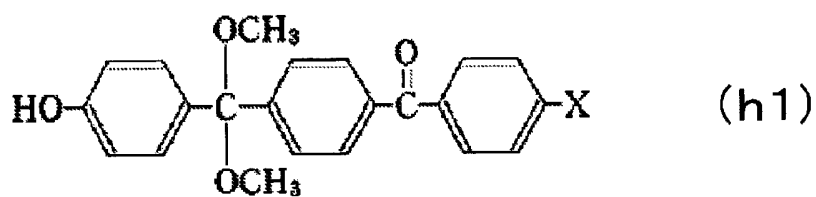
[0098] 芳香族活性ジハライド化合物としては、2価フェノール化合物との芳香族求核置換反応により高分子量化が可能なものであれば、特に限定されるものではない。芳香族活性ジハライド化合物の好適な具体例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、4, 4'-ジクロロジフェニルフェニルホスフィンオキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンズニトリル、2, 6-ジフルオロベンズニトリル、等を挙げるができる。中でも4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、または、4, 4'-ジフルオロジフェニルケトンが結晶性付与、機械強度、物理的耐久性、耐熱メタノール性および燃料遮断性の点からより好ましく

、重合活性の点から4, 4'-ジフルオロジフェニルケトンが最も好ましい。これら芳香族活性ジハライド化合物は、単独で使用することも、複数の芳香族活性ジハライド化合物を併用することも可能である。

[0099] また、ハロゲン化芳香族フェノール化合物としては、4-ヒドロキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロジフェニルスルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-クロロフェニル)スルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-フルオロフェニル)スルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-クロロフェニル)ケトン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-フルオロフェニル)ケトン、等を例として挙げることができる。これらは、単独で使用することも、2種以上の混合物として使用することもできる。さらに、活性化ジハロゲン化芳香族化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の反応において、ハロゲン化芳香族フェノール化合物を共に反応させて芳香族ポリエーテル系化合物を合成しても良い。

[0100] また、ハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物として、保護基を含有したものも好ましい。具体例としては下記一般式(h1)～(h7)を挙げることができる。

[0101] [化13]



[0102] (ここで、XはFまたはClである)

芳香族ポリエーテル系重合体を合成するにあたって、イオン性基を有するモノマーも好ましく併用される。芳香族活性ジハライド化合物にイオン性基を導入した化合物

をモノマーとして用いることは、得られるポリマーに含まれるイオン性基の量を精密制御できる点から好ましい。プロトン伝導度および耐加水分解性の点から、モノマーに含まれるイオン性基としてはスルホン酸基が最も好ましいが、他のイオン性基を有していても構わない。イオン性基としてスルホン酸基を有するモノマーの例としては、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジクロロジフェニルフェニルホスフィンオキシド、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロジフェニルフェニルホスフィンオキシド、等を挙げることができる。

[0103] なかでも耐熱メタノール性、および燃料遮断性の点から3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロジフェニルケトンがより好ましく、重合活性の点から3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロジフェニルケトンが最も好ましい。

[0104] スルホン酸基は重合の際には、スルホン酸基が1価カチオン種との塩になっていることが好ましい。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アンモニウムカチオン等が挙げられる。

[0105] 高分子電解質材料として用いるポリマー中のスルホン酸基はブロック共重合で導入しても、ランダム共重合で導入しても構わない。用いるポリマーの化学構造や結晶性の高さによって適宜選択することができる。燃料遮断性や低含水率が必要である場合にはランダム共重合がより好ましく、プロトン伝導性や高含水率が必要である場合にはブロック共重合がより好ましく用いられる。

[0106] 芳香族ポリエーテル系重合体を得るために行う、芳香族求核置換反応による重合は、上記モノマーの混合物を塩基性化合物の存在下で反応させることで行うことができる。重合は、0~350℃の温度範囲で行うことが好ましく、50~250℃の温度で行うことがより好ましい。反応温度が0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。好ましい溶媒としては

、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホントリアミド等の非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。溶媒としては、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物としても使用されることができる。

[0107] 好ましい塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられる。芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にし得るものであれば、これらに限定されず使用することができる。

[0108] 芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、トルエンなどの共沸剤を反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水剤を使用することもできる。

[0109] 反応は不活性雰囲気下で実施するのが望ましい。

[0110] 芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなり、反応物の後処理が困難になる傾向がある。

[0111] 重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低く、副生する無機塩の溶解度が高い溶媒中に加えることによって、無機塩を除去し、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。回収されたポリマーは、場合により水やアルコールまたは他の溶媒で洗浄され、乾燥される。ハライドあるいはフェノキシド末端基は、場合によっては安定な末端基を形成させるフェノキシドまたはハライド末端封止剤と反応させることができる。

[0112] 成形段階まで保護基を脱保護させずに導入しておくために、保護基が安定に存在できる条件を考慮して、重合および精製を行う。例えば、ケタールを保護基として使

用する場合には、酸性下では脱保護反応が進行してしまうため、系を中性あるいはアルカリ性に保つ。

[0113] 次に、このようにして得られた高分子電解質前駆体の保護基の少なくとも一部を脱保護せしめ、高分子電解質材料を得る。高分子電解質成型体を得る方法としては、高分子電解質前駆体を成形した後、脱保護して高分子電解質成型体を得る方法と、高分子電解質前駆体を脱保護して高分子電解質材料を得た後、該高分子電解質材料を成型する方法がある。本発明においては、機械強度、物理的耐久性および耐溶剤性の観点から、高分子電解質前駆体を膜等に成形した後で酸処理する方法が好ましい。以下に、成型体が膜であり、保護基がケタール基である場合について、詳細に説明する。

[0114] 高分子電解質前駆体を膜に成形する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法あるいは熔融状態より製膜する方法等が可能である。前者では、たとえば、該高分子電解質前駆体をN-メチル-2-ピロリドン等の溶媒に溶解し、その溶液をガラス板等の上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する方法が例示できる。

[0115] 製膜に用いる溶媒としては、芳香族ポリエーテル系重合体を溶解し、その後に除去し得るものであればよく、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホントリアミド等の非プロトン性極性溶媒、 γ -ブチロラクトン、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、あるいはイソプロパノールなどのアルコール系溶媒、水およびこれらの混合物が好適に用いられる。非プロトン性極性溶媒が最も溶解性が高く好ましい。

[0116] 必要な固形分濃度に調製したポリマー溶液を常圧の濾過もしくは加圧濾過などに供し、高分子電解質溶液中に存在する異物を除去することは、強靱な膜を得るために好ましい方法である。ここで用いる濾材は特に限定されるものではないが、ガラスフ

フィルターや金属性フィルターが好適である。該濾過で、ポリマー溶液が通過する最小のフィルターの孔径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

- [0117] ケタールで保護したケトン部位の脱保護反応は、不均一または均一条件下に水および酸の存在下において行うことが可能である。具体的には、成形された膜を、酸触媒の水溶液中に浸漬することにより脱保護することが可能である。
- [0118] 好適な酸触媒としては塩酸、硝酸、フルオロスルホン酸、硫酸などのような強鉱酸、およびp-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのような強有機酸が挙げられる。高分子電解質材料の膜厚等に応じて、酸触媒および過剰水の量、反応圧力などは適宜選択できる。酸触媒は、好ましくは存在する水の0.1～50重量%の濃度において使用することが好ましい。酸性水溶液の量は、重量比で高分子電解質材料に対して、好ましくは1～100倍であるけれども、大過剰に使用してもよい。
- [0119] 例えば、膜厚 $50\ \mu\text{m}$ の膜であれば、6N塩酸水溶液に浸漬し、 95°C で1～48時間加熱することにより、容易にほぼ全量を脱保護することが可能である。また、 25°C の1N塩酸水溶液に24時間浸漬しても、大部分の保護基を脱保護することは可能である。ただし、脱保護の条件としてはこれらに限定されるものではなく、酸性ガスや有機酸等で脱保護したり、熱処理によって脱保護しても構わない。
- [0120] 脱保護によって得られた高分子電解質材料において、残存する前記一般式(P1)または(P2)から選ばれる構成単位の含有量は、結晶性、機械特性、耐熱メタノール性および燃料遮断性の点から全ての2価フェノール残基の合計モル量に対して、50モル%以下であることが好ましい。なかでも機械特性、燃料遮断性および寸法安定性の点から20モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは5モル%以下であり、検出限界以下であることが最も好ましい。
- [0121] 一方、得られた高分子電解質材料を成形する用途に用いる場合には、溶解性を付与するために、全2価フェノール化合物の合計モル量に対して前記一般式(P1-1)および(P2-1)の合計モル量が5モル%以上含まれることが好ましい。前記一般式(P1-1)および(P2-1)の合計モル量が5モル%未満であれば溶解性が不足して、製膜性が不十分となる場合がある。前記一般式(P1-1)および(P2-1)の合計モル量としては、溶解性への向上効果の点で30モル%以上がより好ましく、さらに好ま

しくは45モル%以上である。前記一般式(P1)および/または(P2)で表される構成単位を多量に含むものは、溶解性や加工性に優れることから、極めて強靱な高分子電解質膜を製造する上で、その成形用可溶性高分子電解質材料として特に好ましく使用することができる。

[0122] 前記一般式(P1)または(P2)から選ばれる構成単位の含有量は、高分子電解質材料に溶剤溶解性がある場合は、溶剤に溶解して核磁気共鳴スペクトル(NMR)で測定することが好適である。しかしながら、高分子電解質材料が溶剤不溶性である場合には、固体 ^{13}C -CP/MAS核磁気共鳴スペクトルの測定が好適な定量方法となる。

[0123] また、高分子電解質材料中の保護基の量については、熱重量減少測定(TGA)、昇温熱脱離-質量分析法(TPD-MS)による発生ガス分析、熱分解ガスクロマトグラフ、熱分解GC-MS、赤外吸収スペクトル(IR)等の測定結果も参照することができる。

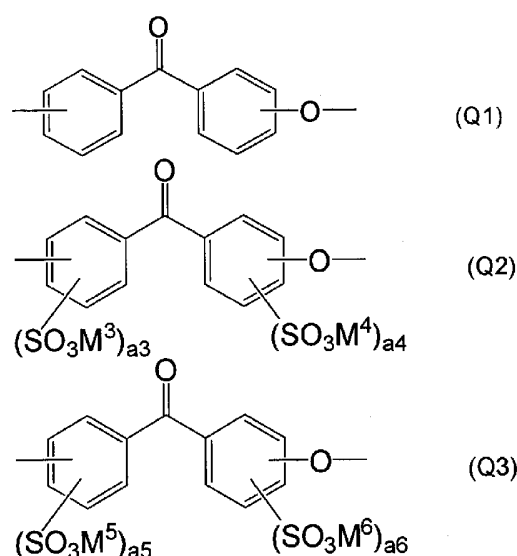
[0124] 例えば、高分子電解質材料が、前記一般式(P2)を構成単位として含有し、 R_3 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である場合においては、昇温熱脱離-質量分析法(TPD-MS)による発生ガス分析によって少なくとも $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ガスおよび/または $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ガスが検出される。本発明の高分子電解質材料において、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 発生気体量と $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 発生気体量の合計が、高分子電解質材料の乾燥重量に対して20重量%以下であることが好ましい。耐溶剤性や機械特性を必要とする場合には、1重量%以下であることがさらに好ましく、さらに好ましくは0.3重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下である。一方、成形用可溶性高分子電解質材料として用いる場合は、溶剤可溶性の点から1重量%以上、20重量%以下であることがより好ましい。

[0125] このようにして得られる高分子電解質材料として用いるポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、0.1万～500万が好ましく、より好ましくは1万～50万である。

[0126] 本発明の製造方法を経ることによって、結晶性を有するポリマーに可溶性を与え、均一で強靱な膜を得ることができる。これにより、均一で強靱かつ燃料遮断性や耐溶剤性に優れた高分子電解質膜を得ることができる。

[0127] 本発明の他の態様は、特定の好ましい構造を有する高分子電解質材料である。本発明の高分子電解質材料は、少なくとも下記一般式(Q1)および(Q3)で表される構成単位を含有するイオン性基含有ポリマー、すなわち、芳香族ポリエーテルケトン系重合体、を含有し、かつ、一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の含有モル率が式(S1)を満たすものである。

[0128] [化14]



[0129] ここで、 a_3 および a_4 は $a_3 + a_4 = 1$ を満たす整数、 a_5 および a_6 は $2 \leq a_5 + a_6 \leq 8$ を満たす整数である。また、 $M^3 \sim M^6$ は水素イオン、金属カチオンおよびアンモニウムカチオンから選ばれたカチオンを表す。 a_5 および a_6 は $a_5 + a_6 = 2$ を満たす整数が最も好ましい。

[0130] $0 \leq Y < Z < X < 1$ (S1)

ここで、 X 、 Y および Z は一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の合計モル量を基準とした各構造単位の含有モル率である。 X が(Q1)、 Y が(Q2)および Z が(Q3)で表される構成単位の含有モル率をそれぞれ表し、 $X + Y + Z = 1$ を満たす。

[0131] 一般式(Q1)～(Q3)において、フェニレン基は、イオン性基を除いて任意の基で置換されていてもよいが、イオン性基以外の置換基を持たないものが、結晶性の点で好ましい。

[0132] 前記一般式(Q1)～(Q3)において、一般式(Q1)で表される構成単位は結晶性に

より機械強度、物理的耐久性、耐溶剤性等を向上させる効果の高い成分、一般式(Q3)で表される構成単位はプロトン伝導性を付与する成分であり、本発明において特に好ましい構成単位である。しかしながら、一般式(Q2)で表される成分は、結晶性にもプロトン伝導性にも効果の高くない成分となり、多量に含まれると機械強度、物理的耐久性やプロトン伝導性、耐溶剤性が不足して好ましくない場合がある。

[0133] 式(S1)を満たす高分子電解質材料は、一般式(Q2)で表される構成単位が少なく、一般式(Q1)および(Q3)で表される構成単位が多いことから、高いプロトン伝導性に加え、耐熱水性や耐熱メタノール性などの耐溶剤性、引張強伸度、引裂強度や耐疲労性等の機械特性、および燃料遮断性に優れる。また、高い化学的安定性、すなわち耐ラジカル性および耐酸化性を有する。

[0134] 従来技術においては、PEKポリマーに対する高分子反応によってスルホン酸基を導入していた。しかし、このような方法では、その反応確率から、一般式(Q2)で表される構成単位を多量に含まざるを得なかった。つまり、一般式(Q1)で表される構成単位が多く存在する状態でスルホン化を行うと、必ず一般式(Q2)で表される構成単位が一般式(Q3)で表される構成単位よりも多く生成していた。従って、 $Y > Z$ となり、本発明の式(S1)で表される組成は達成できなかった。

[0135] 本発明においては、前述のように、一般式(P1-1)あるいは(P2-1)などで表される保護基を有する2価フェノール化合物と、イオン性基を有する芳香族活性ジハライド化合物を反応させて重合を行った後、脱保護反応を行うことにより、イオン性基の量と導入位置が精密に制御されたポリマーを得ることができる。

[0136] 前記式(S1)において、 Y が0.1以下であることが好ましく、 Y が0であることが最も好ましい。

[0137] また、機械特性および物理的耐久性の点から、 X は0.5以上であることが好ましく、最も好ましくは0.7以上である。 Z としては、0.05以上0.4以下であることが好ましく、最も好ましくは0.1以上0.3以下である。

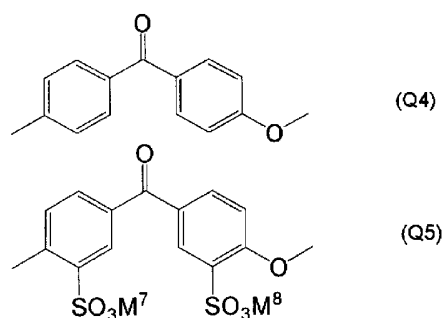
[0138] 高分子電解質材料は、一般式(Q1)および(Q3)で表される構成単位をポリマーに対して50wt%以上含有することが好ましい。

[0139] また、一般式(Q3)で表される構成単位が、一般式(Q1)で表される構成単位に挟

まれていることがより好ましい。一般式(Q3)で表される構成単位同士が隣接すると、機械強度、物理的耐久性および耐溶剤性が不足する場合がある。一般式Q1で表される構成単位は、ケトン基が保護基で保護されたものであってもよい。

[0140] 前記一般式(Q1)で表される構成単位が下記一般式(Q4)で表される構成単位であることが好ましい。また、前記一般式(Q3)で表される構成単位が下記一般式(Q5)で表される構成単位であることが好ましい。フェニレン基がパラ位であり、スルホン酸基の位置が規則正しいことにより、高分子電解質材料の結晶性が高められ、機械強度、物理的耐久性および耐溶剤性に優れるという利点がある。

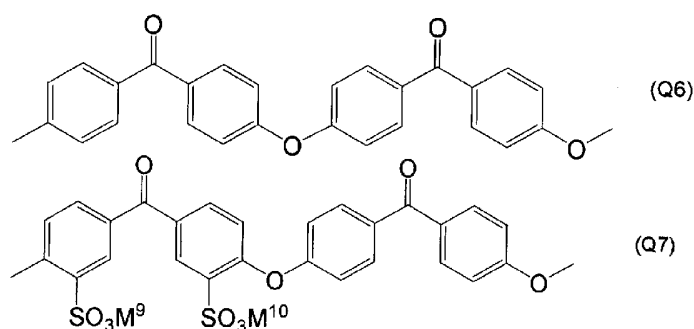
[0141] [化15]



[0142] (ここで、 M^7 、 M^8 は水素イオン、金属カチオンおよびアンモニウムカチオンから選ばれたカチオンを表す。)

なかでも、機械強度、物理的耐久性、耐溶剤性、燃料遮断性等の点から、下記一般式(Q6)で表される構成単位と下記一般式(Q7)で表される構成単位からなる高分子電解質材料が最も好ましい。

[0143] [化16]



[0144] (ここで、 M^9 、 M^{10} は水素イオン、金属カチオンおよびアンモニウムカチオンから選ば

れたカチオンを表す。)

なお、高分子電解質材料の化学構造は、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,030\sim 1,045\text{cm}^{-1}$ 、 $1,160\sim 1,190\text{cm}^{-1}$ のS=O吸収、 $1,130\sim 1,250\text{cm}^{-1}$ のC—O—C吸収、 $1,640\sim 1,660\text{cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認できる。また、核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)により、例えば6.8~8.0ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。また、溶液 ^{13}C -NMRや固体 ^{13}C -NMRによって、スルホン酸基の付く位置や並び方を確認することができる。

[0145] 一般式(Q1)~(Q7)で表される構成単位の含有量や並び方については、 ^1H -NMR、溶液 ^{13}C -NMRおよび固体 ^{13}C -NMRを使用し、モデルサンプル等と詳細に比較することにより構造決定することが可能である。なお、組成比を分析するにあたって、スルホン酸基の中和滴定や元素分析の情報も参考にすることができる。

[0146] 高分子電解質中のスルホン酸基の量は、スルホン酸基密度(mmol/g)の値として示すことができる。高分子電解質のスルホン酸基密度は、プロトン伝導性、燃料遮断性、機械強度および物理的耐久性の点から0.1~5.0mmol/gであることが好ましく、さらに好ましくは、0.5~2.5mmol/g、燃料遮断性の点から最も好ましくは0.8~2.0mmol/gである。燃料電池用電解質膜として使用する際に、スルホン酸基密度が、0.1mmol/gより低いと、プロトン伝導性が低いため十分な発電特性が得られないことがあり、5.0mmol/gより高いと十分な耐水性および含水時の機械的強度が得られないことがある。

[0147] ここで、スルホン酸基密度とは、乾燥した高分子電解質1グラムあたりに導入されたスルホン酸基のモル数であり、値が大きいほどスルホン酸基の量が多いことを示す。スルホン酸基密度は、元素分析または中和滴定により求めることが可能である。高分子電解質がスルホン酸基以外の硫黄源を含まない場合は、測定の容易さから、元素分析法を用い、S/C比から算出することが好ましい。しかし、スルホン酸基以外の硫黄源を含む場合は、中和滴定法によりイオン交換容量を求めることが好ましい。本発明の高分子電解質材料は、後述するようにイオン性基を有するポリマー以外の成分を含む複合体である態様を含むが、その場合もスルホン酸基密度は複合体の全体量を基準として求めるものとする。

[0148] 中和滴定の手順は下記のとおりである。測定は3回以上行ってその平均をとるものとする。

- (1) 試料をミルにより粉碎し、粒径を揃えるため、50メッシュの網ふるいにかけて、ふるいを通したものを測定試料とする。
- (2) サンプル管(蓋付き)を精密天秤で秤量する。
- (3) 前記(1)の試料 約0.1gをサンプル管に入れ、40℃で16時間、真空乾燥する。
- (4) 試料入りのサンプル管を秤量し、試料の乾燥重量を求める。
- (5) 塩化ナトリウムを30重量%メタノール水溶液に溶かし、飽和食塩溶液を調製する。
- (6) 試料に前記(5)の飽和食塩溶液を25mL加え、24時間攪拌してイオン交換する。
- (7) 生じた塩酸を0.02mol/L水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。指示薬として市販の滴定用フェノールフタレイン溶液(0.1体積%)を2滴加え、薄い赤紫色になった点を終点とする。
- (8) スルホン酸基密度は下記の式により求める。

[0149] スルホン酸基密度(mmol/g) =

[水酸化ナトリウム水溶液の濃度(mmol/ml) × 滴下量(ml)] / 試料の乾燥重量(g)

本発明に使用されるイオン性基を有するポリマーには本発明の目的を阻害しない範囲において、他の成分、例えば導電性若しくはイオン伝導性を有さない不活性なポリマーや有機あるいは無機の化合物、が含有されていても構わない。

[0150] 高分子電解質材料は、燃料遮断性や高濃度燃料使用による高エネルギー容量化の観点から、耐溶剤性に優れることが好ましい。具体的には、高分子電解質材を100℃のN-メチルピロリドンに2時間浸漬後の重量減が70重量%以下であることが好ましい。液体燃料としてはメタノールなどのアルコール類が使用される場合が多いが、本発明において耐溶剤性評価としてはポリマー種に関係なく優れた溶解性を有するN-メチルピロリドンを用いて評価する。さらに好ましくは、重量減が50重量%以下、最も好ましくは30重量%以下である。重量減が70重量%を越える場合は、燃料遮

断性だけでなく、結晶性が不足するために、機械強度、物理的耐久性や長期耐久性が不十分であったり、高温高濃度のメタノール水溶液を燃料として用いるDMFC用に用いた場合には、膜が溶解したり大きく膨潤したりするので好ましくない。また、高分子電解質膜に直接、触媒ペーストを塗工して膜電極複合体を作製することが困難となり、製造コストが増大するだけでなく、触媒層との界面抵抗が大きくなり、十分な発電特性が得られない場合がある。

- [0151] かかる高分子電解質材料のN-メチルピロリドンに対する重量減は、実施例に記載の方法で測定する。
- [0152] また、高分子電解質材料には、通常の高分子化合物に使用される結晶化核剤、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、離型剤等の添加剤、各種ポリマー、エラストマー、フィラー、微粒子等を、本発明の目的に反しない範囲内で添加することができる。
- [0153] 本発明の高分子電解質材料は、高分子電解質成形体として好適に使用される。本発明の高分子電解質材料は、特に高分子電解質膜として好適に使用できるので、以下に高分子電解質膜について、さらに説明する。
- [0154] 高分子電解質膜は、前述の成形体の製造方法によって製造することができる。得られた高分子電解質膜は、必要に応じて酸性水溶液に浸漬することによりプロトン置換することができる。
- [0155] 高分子電解質膜は、プロトン置換する前に、熱処理することが好ましい。この熱処理の温度は好ましくは150～550℃、さらに好ましくは160～400℃、特に好ましくは180～350℃である。熱処理時間は、好ましくは10秒～12時間、さらに好ましくは30秒～6時間、特に好ましくは1分～1時間である。この条件で熱処理することにより、高分子電解質膜の燃料透過性の抑制効果、弾性率および破断強度が向上する。
- [0156] 高分子電解質膜は、さらに必要に応じて放射線照射などの手段によって高分子構造を架橋せしめることもできる。かかる高分子電解質膜を架橋せしめることにより、燃料遮断性、燃料に対する膨潤を抑制する効果、および機械的強度が向上し、より好ましくなる場合がある。かかる放射線照射の種類としては例えば、電子線照射やγ線照射を挙げることができる。
- [0157] 高分子電解質膜の膜厚は、1～2000 μmが好ましい。実用に耐える膜の強度を得

るには1 μm より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには2000 μm より薄い方が好ましい。かかる膜厚のさらに好ましい範囲は3～500 μm 、特に好ましい範囲は5～250 μm である。かかる膜厚は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御することができる。

[0158] また、高分子電解質膜には、通常の高分子化合物に使用される結晶化核剤、可塑剤、安定剤、酸化防止剤あるいは離型剤等の添加剤を、本発明の目的に反しない範囲内で添加することができる。

[0159] また、高分子電解質膜には、前述の諸特性に悪影響をおよぼさない範囲内で機械的強度、熱安定性、加工性などの向上を目的に、各種ポリマー、エラストマー、フィラー、微粒子、各種添加剤などを含有させてもよい。また、微多孔膜、不織布、メッシュ等で補強しても良い。

[0160] 高分子電解質膜は、その20℃の条件下、30重量%メタノール水溶液に対する単位面積当たりのメタノール透過量が $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下であることが好ましい。該高分子電解質膜を用いた燃料電池において、燃料濃度が高い領域において高出力および高エネルギー容量が得られる。高い燃料濃度を保持するためには、燃料遮蔽性が高いことが望まれる。メタノール透過量は、25℃の純水に高分子電解質膜を24時間浸漬した後で測定する。

[0161] かかる観点からは、メタノール透過量は、 $0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ が最も好ましいが、プロトン伝導性を確保する観点からは $0.01\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上が好ましい。

[0162] なおかつ、本発明の高分子電解質膜は、20℃の条件下、1モル%メタノール水溶液に対する単位面積・単位厚み当たりのメタノール透過量が $100\text{nmol}/\text{min}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $50\text{nmol}/\text{min}/\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $10\text{nmol}/\text{min}/\text{cm}$ 以下である。高分子電解質材料の膜を用いた燃料電池において、燃料濃度が高い領域において高出力および高エネルギー容量が得られるという観点から、高い燃料濃度を保持すべく、燃料透過量が小さいことが望まれるからである。一方、プロトン伝導度を確保する観点からは $0.01\text{nmol}/\text{min}/\text{cm}$ 以上が好ましい。

[0163] なおかつ、本発明の高分子電解質膜は、20℃の条件下、1モル%メタノール水溶

液に対する単位面積当たりのメタノール透過量が $5\mu\text{mol}/\text{min}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。高分子電解質膜を用いた燃料電池において、燃料濃度が高い領域において高出力および高エネルギー容量が得られるという観点から、高い燃料濃度を保持すべく、燃料透過量が小さいことが望まれるからである。かかる観点からは、前記メタノール透過量が $2\mu\text{mol}/\text{min}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、最も好ましくは $1\mu\text{mol}/\text{min}/\text{cm}^2$ 以下である。プロトン伝導度を確保する観点からは $0.01\mu\text{mol}/\text{min}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

- [0164] 高分子電解質膜は、単位面積当たりのプロトン伝導度が $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上であることが好ましく、 $2\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上がより好ましい。プロトン伝導度は、 25°C の純水に高分子電解質膜を24時間浸漬した後、 25°C 、相対湿度50～80%の雰囲気中に取り出し、できるだけ素早く行う定電位交流インピーダンス法により測定することができる。
- [0165] 単位面積当たりのプロトン伝導度を $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上とすることにより、燃料電池用高分子電解質膜として使用する際に、十分なプロトン伝導性、すなわち十分な電池出力を得ることができる。プロトン伝導度は高い方が好ましいが、高プロトン伝導度の膜はメタノール水などの燃料により溶解や崩壊しやすくなり、また燃料透過量も大きくなる傾向があるので、現実的な上限は $50\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。
- [0166] また、高分子電解質膜は、単位面積・単位厚み当たりのプロトン伝導度が $10\text{mS}/\text{cm}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $20\text{mS}/\text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{mS}/\text{cm}$ 以上である。単位面積・単位厚み当たりのプロトン伝導度を $10\text{mS}/\text{cm}$ 以上とすることにより、燃料電池用高分子電解質膜として使用する際に、十分なプロトン伝導性、すなわち十分な電池出力を得ることができる。プロトン伝導度は高い方が好ましいが、あまり高すぎると、高プロトン伝導度の膜はメタノール水などの燃料により溶解や崩壊しやすくなり、また燃料透過量も大きくなる傾向があるので、好ましくは上限を $5000\text{mS}/\text{cm}$ とするのがよい。
- [0167] 高分子電解質膜は、上記したような低メタノール透過量と高プロトン伝導度を同時に達成することが、高出力と高エネルギー容量を両立させる上から好ましい。
- [0168] 本発明の別の態様は、イオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質膜であって、 23°C 、相対湿度50%の雰囲気下で測定したエルメンドルフ引裂強度が $45\text{N}/\text{cm}$ 以

上、1000N/cmである高分子電解質膜である。

- [0169] 高分子電解質型燃料電池を実用的な条件で運転する際には、燃料電池の起動・停止に対応する膨潤・収縮が繰り返される。通常、高分子電解質膜は高いプロトン伝導性が必要とされるため、多量の水分を含有する必要があるが、前記膨潤・収縮が繰り返される条件下においては膜の機械強度や物理的耐久性が不足し、膜が破損するという問題があった。本発明者らは、鋭意検討し、前記膨潤・収縮に対する物理的耐久性向上には、ポリマー分子鎖の凝集力向上が有効であることを見いだした。そして、ポリマー分子鎖の凝集性と相関のある引裂強度に着目し、特定の引裂強度を有する高分子電解質膜によって、高分子電解質型燃料電池としたときに長期耐久性を達成できることを見出した。
- [0170] 高分子電解質膜のエルメンドルフ引裂強度は、物理的耐久性の点で、好ましくは80N/cm以上、最も好ましくは120N/cm以上である。エルメンドルフ引裂強度が45N/cm未満である場合には、長時間発電を続けたり、膨潤乾燥を繰り返すような条件で使用すると膜が破れる場合があり、好ましくない。エルメンドルフ引裂強度は大きいほどより好ましいが、大きいほどプロトン伝導性が小さくなる傾向があるので、現実的な上限は1000N/cmである。かかる高分子電解質膜のエルメンドルフ引裂強度測定は、実施例記載の方法で行う。
- [0171] 本発明の別の態様は、イオン性基含有ポリマーを含む高分子電解質膜であって、25℃、相対湿度60%の雰囲気下での引張破断強度が80MPa以上1000MPa以下、かつ、引張破断伸度が100%以上1000%以下である高分子電解質膜である。
- [0172] 本発明者らは、鋭意検討し、高分子電解質型燃料電池としたときに実用的な条件で長期安定性を達成するためには、機械強度の中でも特に引張破断強度と引張破断伸度の両方に優れた膜が必要なことを見出した。
- [0173] 高分子電解質膜の引張破断強度は、好ましくは100MPa以上、最も好ましくは120MPa以上である。引張破断強度は大きいほど好ましいが、大きいほど触媒層との界面抵抗が大きくなる傾向があるので、現実的な上限は1000MPaである。また、引張破断伸度としては、好ましくは250%以上、さらに好ましくは350%以上である。最も好ましくは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下での引張破断強度が120MPa以上

1000MPa以下、かつ引張破断伸度350%以上1000%以下である。引張破断強度が80MPa未満である場合は、耐クリープ性が不足して薄膜化による破損が発生しやすくなる場合があるので好ましくない。また、引張破断伸度100%未満である場合には、靱性が不足し、長時間発電を続けたり、膨潤乾燥を繰り返すような条件で使用すると膜が破れる場合があり、好ましくない。

[0174] 高分子電解質膜は、長期耐久性の観点から、25℃、相対湿度60%の雰囲気下での引張弾性率が0.8GPa以上、5GPa以下であることが好ましい。さらに好ましくは1GPa以上、3GPa以下、最も好ましくは、1.2GPa以上、2.5GPa以下である。引張弾性率が0.8GPa未満である場合には、耐クリープ性に劣るために長期耐久性が不十分となる場合がある。引張弾性率が5GPaを越える場合には、触媒層との接着が弱くなったり、靱性が不十分で膜が破れやすい場合がある。

[0175] また、高分子電解質膜は、25℃、相対湿度60%の雰囲気下での引張降伏点強度が30MPa以上であることが好ましい。さらに、好ましくは、50MPa以上である。30MPa未満である場合には、耐クリープ性に劣るために長期耐久性が不十分となったり、膨潤乾燥を繰り返すような条件で使用すると膜が破れる場合がある。

[0176] かかる高分子電解質膜の引張破断強度、引張破断伸度、引張弾性率および引張降伏点強度は引張強伸度測定により求められる。引張強伸度測定は、実施例に記載の方法で行う。

[0177] 本発明の高分子電解質材料あるいは高分子電解質成型体は、種々の用途に適用可能である。例えば、体外循環カラム、人工皮膚などの医療用途、ろ過用途、イオン交換樹脂用途、各種構造材用途、電気化学用途に適用可能である。また、人工筋肉としても好適である。中でも種々の電気化学用途により好ましく利用できる。電気化学用途としては、例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、水電解装置、クロロアルカリ電解装置等が挙げられるが、中でも燃料電池が最も好ましい。

[0178] 本発明の高分子電解質材料を燃料電池用として使用する際には、高分子電解質膜あるいは触媒層のバインダーとして特に好適に使用できる。

[0179] また、本発明の高分子電解質材料あるいは高分子電解質成型体は、高分子電解質部品に好適に用いることができる。高分子電解質部品とは、高分子電解質材料あ

るいは高分子電解質成型体を用いた部品を意味する。高分子電解質部品には、高分子電解質材料あるいは高分子電解質成型体以外の材料との複合体、例えば、膜電極複合体なども含まれる。膜電極複合体とは、高分子電解質膜と電極が複合化された部品である。

- [0180] かかる膜電極複合体を燃料電池に用いる際の高分子電解質膜と電極の接合法については特に制限はなく、公知の方法(例えば、電気化学, 1985, 53, p.269.記載の化学メッキ法、電気化学協会編(J. Electrochem. Soc.)、エレクトロケミカルサイエンス アンド テクノロジー (Electrochemical Science and Technology), 1988, 135, 9, p. 2209. 記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など)を適用することが可能である。
- [0181] 加熱プレスにより一体化する場合は、その温度や圧力は、高分子電解質膜の厚さ、水分率、触媒層や電極基材により適宜選択すればよい。また、本発明では高分子電解質膜が乾燥した状態または吸水した状態でもプレスによる複合化が可能である。具体的なプレス方法としては圧力やクリアランスを規定したロールプレスや、圧力を規定した平板プレスなどが挙げられる。工業的生産性やイオン性基を有する高分子電解質材料の熱分解抑制などの観点から0℃～250℃の範囲で行うことが好ましい。加圧は高分子電解質膜や電極保護の観点からできる限り弱い方が好ましく、平板プレスの場合、10MPa以下の圧力が好ましい。加熱プレス工程による複合化を実施せずに電極と高分子電解質膜を重ね合わせ燃料電池セル化することもアノード、カソード電極の短絡防止の観点から好ましい選択肢の一つである。この方法の場合、燃料電池として発電を繰り返した場合、短絡箇所が原因と推測される高分子電解質膜の劣化が抑制される傾向があり、燃料電池として耐久性が良好となる。
- [0182] また、高分子電解質材料の軟化温度やガラス転移温度以上で加熱プレスする場合、イオン性基の分解温度が近い場合は高分子電解質材料の軟化温度やガラス転移温度以上の温度は採用困難であるが、このイオン性基を金属塩として分解を抑制し、高分子電解質材料の軟化温度やガラス転移温度以上で加熱プレスをすることができ。例えば、電極の中の結着剤や高分子電解質膜などの高分子電解質材料のイオン性基がスルホン酸基の場合、スルホン酸Naとし、加熱プレスによる接合後、塩酸や硫酸などでプロトン交換し、膜電極複合体を製造することが挙げられる。

[0183] また、電極と高分子電解質膜の複合化時に電極と高分子電解質膜の間に界面抵抗低減層を介することも好ましい方法である。電極と高分子電解質膜間の微細な空隙の少なくとも一部分を該界面抵抗低減層で満たすことにより、実質的に電極と高分子電解質膜の接触面積を増大させることができる。また、空隙に、燃料、空気、発生する水や二酸化炭素などが入り込むことによる抵抗の増大を防ぐことができる。また、電極の触媒層に生じたクラック中にも界面抵抗低減層が浸入し、従来、発電に使用できなかった触媒層クラックの内部壁面も有効に利用できるようになり、高分子電解質と触媒の接触面積を大きくできる。これらの結果として、膜電極複合体の抵抗が低下し、出力密度が大きくなり、高性能な燃料電池を得ることができる。さらに、電極基材や触媒層の突起などを被覆することも可能であり、膜電極複合体作製時の微小短絡や燃料電池として使用中の微小短絡を低減でき、膜電極複合体の性能低下を抑制できる効果も期待できる。さらに、高分子電解質膜にピンホールや表面欠陥等がある場合でも、界面抵抗低減層により保護、補修可能であり、膜電極複合体としての性能安定化や耐久性向上が可能である。

[0184] 界面抵抗低減層に用いられる材料は、イオン伝導性があり、使用する燃料に対する耐性があれば特に限定されないが、機械強度、物理的耐久性および耐燃料性の観点から、本発明で得られた高分子電解質材料を含むことが特に好ましい。例えば、膜電極複合化時は本発明の保護基およびイオン性基を含有する高分子電解質前駆体と溶媒および可塑剤を含んだ組成物を界面抵抗低減層の前駆体として使用し、膜電極複合化後に溶媒および可塑剤を乾燥、抽出洗浄などで除去することで、界面抵抗の低減と機械的強度および耐燃料性を兼ね備えた高性能な膜電極複合体を得ることができる。この時、界面抵抗低減層前駆体は複合工程前に、電極側に形成してもよいし、高分子電解質膜側に形成してもよい。

[0185] 次に、膜電極複合体に好適な電極の例を説明する。かかる電極は、触媒層および電極基材からなるものである。ここでいう触媒層は、電極反応を促進する触媒、電子伝導体、イオン伝導体などを含む層である。かかる触媒層に含まれる触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、金などの貴金属触媒が好ましく用いられる。これらの内の1種類を単独で用いてもよいし、合金、混合物など

、2種類以上を併用してもよい。

[0186] また、触媒層に電子伝導体(導電材)を使用する場合は、電子伝導性や化学的な安定性の点から炭素材料、無機導電材料が好ましく用いられる。なかでも、非晶質または結晶質の炭素材料が挙げられる。例えば、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが電子伝導性と比表面積の大きさから好ましく用いられる。ファーンズブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72R(登録商標)、バルカンP(登録商標)、ブラックパールズ880(登録商標)、ブラックパールズ1100(登録商標)、ブラックパールズ1300(登録商標)、ブラックパールズ2000(登録商標)、リーガル400(登録商標)、ケッチェンブラック・インターナショナル社製ケッチェンブラックEC(登録商標)、EC600JD、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられる。アセチレンブラックとしては、電気化学工業社製デンカブラック(登録商標)などが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素なども使用することができる。これらの炭素材料の形態としては、不定形粒子状のほか繊維状、鱗片状、チューブ状、円錐状、メガホン状のものも用いることができる。また、これら炭素材料を後処理加工したものをを用いてもよい。

[0187] また、電子伝導体を使用する場合は、触媒粒子と均一に分散していることが電極性能の点で好ましい。このため、触媒粒子と電子伝導体は予め塗液として良く分散しておくことが好ましい。さらに、触媒層として、触媒と電子伝導体とが一体化した触媒担持カーボン等を用いることも好ましい実施態様である。この触媒担持カーボンを用いることにより、触媒の利用効率が向上し、電池性能の向上および低コスト化に寄与できる。ここで、触媒層に触媒担持カーボンを用いた場合においても、電子伝導性をさらに高めるために導電剤を添加することも可能である。このような導電剤としては、上述のカーボンブラックが好ましく用いられる。

[0188] 触媒層に用いられるイオン伝導性を有する物質(イオン伝導体)としては、種々の有機材料および無機材料が知られているが、燃料電池に用いる場合には、イオン伝導性を向上するスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などのイオン性基を有するポリ

マー(イオン伝導性ポリマー)が好ましく用いられる。なかでも、イオン性基の安定性の観点から、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるイオン伝導性を有するポリマー、公知の炭化水素系高分子電解質材料あるいは本発明の高分子電解質材料が好ましく用いられる。パーフルオロ系イオン伝導性ポリマーとしては、例えばデュポン社製のナフィオン(登録商標)、旭化成社製のAciplex(登録商標)、旭硝子社製フレミオン(登録商標)などが好ましく用いられる。これらのイオン伝導性ポリマーは、溶液または分散液の状態で触媒層中に設ける。この際に、ポリマーを溶解あるいは分散化する溶媒は特に限定されるものではないが、イオン伝導性ポリマーの溶解性の点から極性溶媒が好ましい。イオン伝導体としては、本発明の高分子電解質材料が、最も好適に使用できる。特に、メタノール水溶液やメタノールを燃料にする燃料電池の場合、耐メタノール性の観点から本発明で得られた高分子電解質材料が耐久性などに有効である。本発明の高分子電解質前駆体を成形用可溶性高分子電解質材料の段階で加工し、MEAとした後で脱保護を行い、耐溶剤性を付与することにより、加工性と耐溶剤性を両立した極めて好ましいバインダーを作製することが可能である。

[0189] 前記、触媒と電子伝導体類は通常粉体であるので、イオン伝導体はこれらを固める役割を担うことが通常である。イオン伝導体は、触媒層を作製する際に触媒粒子と電子伝導体とを主たる構成物質とする塗液に予め添加し、均一に分散した状態で塗布することが電極性能の点から好ましい。触媒層に含まれるイオン伝導体の量としては、要求される電極特性や用いられるイオン伝導体の伝導度などに応じて適宜決められるべきものであり、特に限定されるものではないが、重量比で1～80%の範囲が好ましく、5～50%の範囲がさらに好ましい。イオン伝導体は、少な過ぎる場合はイオン伝導度が低く、多過ぎる場合はガス透過性を阻害する点で、いずれも電極性能を低下させることがある。

[0190] かかる触媒層には、上記の触媒、電子伝導体、イオン伝導体の他に、種々の物質を含んでいてもよい。特に、触媒層中に含まれる物質の結着性を高めるために、上述のイオン伝導性ポリマー以外のポリマーを含んでもよい。このようなポリマーとしては例えば、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオ

ロプロピレン(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)などのフッ素原子を含むポリマー、これらの共重合体、これらのポリマーを構成するモノマー単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマーとの共重合体、あるいは、ブレンドポリマーなどを用いることができる。これらポリマーの触媒層中の含有量としては、重量比で5～40%の範囲が好ましい。ポリマー含有量が多すぎる場合、電子およびイオン抵抗が増大し電極性能が低下する傾向がある。

[0191] また、触媒層は、燃料が液体や気体の場合には、その液体や気体が透過しやすい構造を有していることが好ましく、電極反応に伴う副生成物質の排出も促す構造が好ましい。

[0192] また、電極基材としては、電気抵抗が低く、集電あるいは給電を行えるものを用いることができる。また、前記触媒層を集電体兼用で使用する場合は、特に電極基材を用いなくてもよい。電極基材の構成材としては、たとえば、炭素質、導電性無機物質、例えば、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛および膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。電極基材の、形態は特に限定されず、たとえば繊維状あるいは粒子状で用いられるが、燃料透過性の点から炭素繊維などの繊維状導電性物質(導電性繊維)が好ましい。導電性繊維を用いた電極基材としては、織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。たとえば、東レ(株)製カーボンペーパーTGPシリーズ、SOシリーズ、E-T EK社製カーボクロスなどが好適に用いられる。かかる織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など、特に限定されることなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法によるものなど特に限定されることなく用いられる。また編物であってもよい。これらの布帛において、特に炭素繊維を用いた場合、耐炎化紡績糸を用いた平織物を炭化あるいは黒鉛化した織布、耐炎化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工した後に炭化あるいは黒鉛化した不織布、耐炎化糸あるいは炭化糸あるいは黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に、薄く強度のある布帛が得られる点から不織布やクロスを用いるのが好ましい。

- [0193] かかる電極基材に用いられる炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などがあげられる。
- [0194] また、かかる電極基材には、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐための撥水处理や、水の排出路を形成するための部分的撥水、親水处理や、抵抗を下げるための炭素粉末の添加等を行うこともできる。また、電極基材と触媒層の間に、少なくとも無機導電性物質と疎水性ポリマーを含む導電性中間層を設けることもできる。特に、電極基材が空隙率の大きい炭素繊維織物や不織布である場合、導電性中間層を設けることで、触媒層が電極基材にしみ込むことによる性能低下を抑えることができる。
- [0195] 本発明の高分子電解質材料は、燃料電池のなかでも高分子電解質型燃料電池に好適である。これには水素を燃料とするものとメタノールなどの有機化合物を燃料とするものがあり、炭素数1～6の有機化合物およびこれらと水の混合物から選ばれた少なくとも1種を燃料とする直接型燃料電池に特に好ましく用いられる。炭素数1～6の有機化合物としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの炭素数1～3のアルコール、ジメチルエーテルが好ましく、メタノールが最も好ましく使用される。
- [0196] 燃料電池の燃料としては、酸素、水素およびメタン、エタン、プロパン、ブタン、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、グリセリン、エチレングリコール、ギ酸、酢酸、ジメチルエーテル、ハイドロキノン、シクロヘキサンなどの炭素数1～6の有機化合物およびこれらと水との混合物等が挙げられ、1種または2種以上の混合物でもよい。特に発電効率や電池全体のシステム簡素化の観点から水素、炭素数1～6の有機化合物を含む燃料が好適に使用され、発電効率の点でとりわけ好ましいのは水素およびメタノール水溶液である。メタノール水溶液を用いる場合、メタノールの濃度としては、使用する燃料電池のシステムによって適宜選択されるが、できる限り高濃度のほうが長時間駆動の観点から好ましい。例えば、送液ポンプや送風ファンなど発電に必要な媒体を膜電極複合体に送るシステムや、冷却ファン、燃料希釈システム、生成物回収システムなどの補機を有するアクティブ型燃料電池はメタノールの濃度30

～100%以上の燃料を燃料タンクや燃料カセットにより注入し、0.5～20%程度に希釈して膜電極複合体に送ることが好ましく、補機が無いパッシブ型の燃料電池はメタノールの濃度が10～100%の範囲の燃料が好ましい。

実施例

[0197] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

[0198] (1) スルホン酸基密度

検体となる膜の試料を25℃の純水に24時間浸漬し、40℃で24時間真空乾燥した後、元素分析により測定した。炭素、水素、窒素の分析は全自動元素分析装置varioEL、硫黄の分析はフラスコ燃焼法・酢酸バリウム滴定、フッ素の分析はフラスコ燃焼・イオンクロマトグラフ法で実施した。ポリマーの組成比から単位グラムあたりのスルホン酸基密度 (mmol/g) を算出した。

[0199] (2) プロトン伝導度

膜の試料を25℃の30重量%メタノール水溶液に24時間浸漬した後、25℃、相対湿度50～80%の雰囲気中に取り出し、できるだけ素早く定電位交流インピーダンス法でプロトン伝導度を測定した。このようにして測定したプロトン伝導度を、プロトン伝導度Aとする。

[0200] また、膜の試料を25℃の純水に24時間浸漬した後、25℃、相対湿度50～80%の雰囲気中に取り出し、できるだけ素早く定電位交流インピーダンス法でプロトン伝導度を測定した。このようにして測定したプロトン伝導度を、プロトン伝導度Bとする。

[0201] 測定装置としては、Solartron製電気化学測定システム (Solartron 1287 Electrochemical InterfaceおよびSolartron 1255B Frequency Response Analyzer) を使用した。サンプルは、φ 2mmおよびφ 10mmの2枚の円形電極 (ステンレス製) 間に加重1kgをかけて挟持した。有効電極面積は 0.0314cm^2 である。サンプルと電極の界面には、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)の15%水溶液を塗布した。25℃において、交流振幅50mVの定電位インピーダンス測定を行い、膜厚方向のプロトン伝導度を求めた。

[0202] (3) 重量平均分子量

ポリマーの重量平均分子量をGPCにより測定した。紫外検出器と示差屈折計の一体型装置として東ソー製HLC-8022GPCを用いた。GPCカラムとして東ソー製TSK gel SuperHM-H(内径6.0mm、長さ15cm)2本を用い、N-メチル-2-ピロリドン溶媒(臭化リチウムを10mmol/L含有するN-メチル-2-ピロリドン溶媒)にて、流量0.2mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算により重量平均分子量を求めた。

[0203] (4)耐熱水性および耐熱メタノール性

電解質膜の耐熱水性および耐熱メタノール性は60℃、30wt%メタノール水溶液中での寸法変化率を測定することにより評価した。電解質膜を長さ約5cm、幅約1cmの短冊に切り取り、25℃の水中に24時間浸漬後、ノギスで長さ(L1)を測長した。該電解質膜を60℃の30wt%メタノール水溶液中に12時間浸漬後、再度ノギスで長さ(L2)を測長し、その寸法変化の大きさを目視で観察した。

[0204] (5)膜厚

ミットヨ製グラナイトコンパレータスタンドBSG-20にセットしたミットヨ製ID-C112型を用いて測定した。

[0205] (6)核磁気共鳴スペクトル(NMR)

下記の測定条件で、¹H-NMRの測定を行い、構造確認および4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキソランの混合比の定量を行った。該混合比(mol%)は7.6ppm(4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン由来)と7.2ppm(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキソラン由来)に認められるピークの積分値から算出した。

[0206] 装置 : 日本電子社製EX-270

共鳴周波数 : 270MHz(¹H-NMR)

測定温度 : 室温

溶解溶媒 : DMSO-d₆

内部基準物質:TMS(0ppm)

積算回数 : 16回

また、下記の測定条件で、固体¹³C-CP/MASスペクトルの測定を行い、ケター

ル基の残存有無確認を行った。

- [0207] 装置 : Chemagnetics社製CMX-300Infinity
測定温度 : 室温
内部基準物質: Siゴム(1.56ppm)
測定核 : 75.188829MHz
パルス幅 : 90° パルス、4.5 μ sec
パルス繰り返し時間: ACQTM=0.03413sec、PD=9sec
スペクトル幅: 30.003kHz
試料回転 : 7kHz
コンタクトタイム: 4msec

(7)メタノール透過量

膜状の試料を25℃の熱水に24時間浸漬した後、20℃において1モル%メタノール水溶液を用いて測定した。

- [0208] H型セル間にサンプル膜を挟み、一方のセルには純水(60mL)を入れ、他方のセルには1モル%メタノール水溶液(60mL)を入れた。セルの容量は各80mLであった。また、セル間の開口部面積は1.77cm²であった。20℃において両方のセルを攪拌した。1時間、2時間および3時間経過時点で純水中に溶出したメタノール量を島津製作所製ガスクロマトグラフィ(GC-2010)で測定し定量した。グラフの傾きから単位時間あたりのメタノール透過量を求めた。

- [0209] (8)広角X線回折

検体となる高分子電解質材料を回折計にセットし、以下の条件にてX線回折測定を行った。

- [0210] X線回折装置: リガク社製RINT2500V
X線: Cu-K α
X線出力: 50kV-300mA
光学系: 集中法光学系
スキャン速度: 2 θ = 2° /min
スキャン方法: 2 θ - θ

スキャン範囲: $2\theta = 5 \sim 60^\circ$

スリット: 発散スリット- $1/2^\circ$ 、受光スリット-0.15mm、散乱スリット- $1/2^\circ$

結晶化度はプロファイルフィッティングを行うことにより各成分の分離を行い、各成分の回折角と積分強度を求め、得られた結晶質ピークと非晶質ハローの積分強度を用いて一般式(S2)の計算式から結晶化度を算出した。

結晶化度(%) = (全ての結晶質ピークの積分強度の和) / (全ての結晶質ピークと非晶質ハローの積分強度の和) $\times 100$ (S2)

(9) N-メチルピロリドンに対する重量減

検体となる高分子電解質膜(約0.1g)を純水で十分に洗浄した後、 40°C で24時間真空乾燥して重量を測定した。高分子電解質膜を1000倍重量のN-メチルピロリドンに浸漬し、密閉容器中、攪拌しながら 100°C 、2時間加熱した。次に、アドバンテック社製濾紙(No. 2)を用いて濾過を行った。濾過時に1000倍重量の同一溶剤で濾紙と残渣を洗浄し、十分に溶出物を溶剤中に溶出させ、さらに残渣中に含まれるN-メチルピロリドンに純水で十分に洗浄させた。残渣を 40°C で24時間真空乾燥して重量を測定することにより、重量減を算出した。

[0211] (10) ケタール基の残存量の分析(TPD-MS測定)

検体となる高分子電解質材料を以下の条件にて加熱時発生気体分析を行い、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ など($m/z=29$)および2-メチル-1,3-ジオキソラン($m/z=73$)の和からケタール基の残存量(wt%)を定量した。

A. 使用装置

TPD-MS装置

<主な仕様>

加熱部: TRC製加熱装置(電気ヒーター式加熱炉, 石英ガラス製反応管)

MS部: 島津製作所製 GC/MS QP5050A

B. 試験条件

加熱温度条件: 室温 $\sim 550^\circ\text{C}$ (昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

雰囲気: He流($50\text{mL}/\text{min}$)(岩谷産業(株)製, 純度99.995%)

C. 試料

使用試料量：約1.5mg

前処理：80℃,180分間真空乾燥

D. 標準品

タングステン酸ナトリウム2水和物(H_2O 標準試料)：シグマアルドリッチ，特級 99%

1-ブテン(有機成分標準試料)：GLサイエンス，7.92%/N₂ バランス

二酸化炭素：GLサイエンス，99.9%

二酸化硫黄：住友精化，1.000%/N₂ バランス

フェノール：和光純薬，特級 99.0%

2-メチル-1,3-ジオキソラン($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ などおよび2-メチル-1,3-ジオキソラン標準試料)：東京化成工業，特級 98%

E. 測定室温度(室温の範囲)

23±2℃

(11) 結晶化ピークの有無確認および結晶化熱量測定

検体となる高分子電解質材料(3.5～4.5mg)をスルホン酸基が分解しない温度(例えば40～100℃)で予備乾燥して水分を除去後、重量を測定する。この際、ポリマーの化学構造や高次構造が変化する可能性があるので、結晶化温度や熱分解温度以上に温度を上げない。重量を測定後、該高分子電解質材料について、以下の条件にて1回目の昇温段階の温度変調示差走査熱量分析を行った。

[0212] DSC装置:TA Instruments社製DSC Q100

測定温度範囲:25℃～熱分解温度(例えば310℃)

昇温速度:5℃/分

振幅:±0.796℃

試料量:約4mg

試料パン:アルミニウム製クリップパン

測定雰囲気:窒素 50ml/min

予備乾燥:真空乾燥 60℃、1時間

低温側からピークトップまでの熱量を2倍した値を結晶化熱量として計算した。また、検体が水分を含んでいたため、検出された水の蒸発熱量から水分量を計算し、高

分子電解質材料の重量を補正した。なお、水の蒸発熱は2277J/gである。

[0213] 試料中の水の重量(g) = 試料の水の蒸発熱(J/g) × 試料量(g) / 2277(J/g)

結晶化熱量補正值(J/g) = 結晶化熱量(J/g) × 試料量(g) / (試料量 - 試料中の水の重量(g))

(12) エルメンドルフ引裂強度測定

検体となる高分子電解質膜を25℃、50%RHに24時間放置した後、装置にセットし、以下の条件にて、JIS-K7128に基づいてエルメンドルフ引裂強度測定を行った。

[0214] 測定装置: エルメンドルフ引裂試験機(東洋精機製)

試験荷重: FS=100g

試験片: 幅63mm × 長さ76mm

試験温度: 25℃、50%RH

試験数: n=5

重ね枚数: 1枚

エルメンドルフ引裂強度は、試験回数5回の平均値で算出した。また、膜厚の影響を除くために、単位膜厚当たりの引裂強度として表記した。膜の引裂強度に異方性がある場合には、直行する2方向について測定を行い、その平均値を引裂強度とする。本実施例の膜については、異方性が認められなかったので1方向のみのデータを表記した。

[0215] (13) 引張強伸度測定

検体となる高分子電解質膜を25℃、60%RHに24時間放置した後、装置にセットし、以下の条件にて引張強伸度測定を行った。引張強伸度は、試験回数5回の平均値で算出した。

[0216] 測定装置: SV-201型引張圧縮試験機(今田製作所製)

荷重: 50N

引張り速度: 10mm/min

試験片: 幅5mm × 長さ50mm

サンプル間距離: 20mm

試験温度: 25°C、60%RH

試験数: n=5

(14) 膜電極複合体の性能評価

A. 電圧保持率

膜電極複合体をエレクトロケム社製単セル“EFC05-01SP”(電極面積 5cm^2 用セル)に組み込み、セル温度を 50°C とし、アノード側に20%メタノール水溶液 $0.2\text{ml}/\text{分}$ の速度で供給し、カソード側に合成空気を $50\text{ml}/\text{分}$ の速度で供給し、東陽テクニカ製評価装置、ポテンシオスタットはSolartron製1470、周波数応答アナライザはSolartron製1255Bを用いて電圧-電流特性を測定し、電流密度 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電圧を読みとり、以後5時間毎に1時間発電休止を入れるパターンで、 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で通算100時間の運転を行った。定電流評価後、電流-電圧曲線から電流密度 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電圧をよみとり、初回からの保持率を算出した。

[0217] B. 燃料(メタノール)透過量(以下、「MCO」と称する場合がある。)の測定

電流を印加する前にカソードからの排出される合成空気をガス捕集用の袋に捕集してジーエルサイエンス製オートサンプラー付ガスクロマトグラフ“MicroGC CP4900”を用いてサンプリングガス中のメタノールと、酸化されて生成する二酸化炭素の両方の濃度を測定し算出した。ここでの二酸化炭素は、全て透過したメタノール由来で発生したものと仮定した。カソードの空気流量を $L(\text{ml}/\text{分})$ 、ガスクロマトグラフによるメタノールと二酸化炭素の合計濃度を $Z(\text{体積}\%)$ および合計体積を $V(\text{ml})$ 、開口面積(膜電極複合体中のメタノール水溶液燃料が直接接触する面積)を $A(\text{cm}^2)$ とし下式で計算した。

$$\text{MCO}(\text{mol}/\text{cm}^2/\text{分}) = (L + V) \times (Z/100) / 22400 / A$$

C. 発電評価(メタノール水燃料)

30重量%メタノール水をアノードに溜めた状態で、東陽テクニカ製評価装置、ポテンシオスタットはSolartron製1470、周波数応答アナライザはSolartron製1255Bを用いて測定した。電流スイープ速度を $10\text{mV}/\text{分}$ とし、電圧が 30mV まで測定した。電流-電圧曲線の電流と電圧の積が最高になる点を電極面積で割った値を出力密度とした。

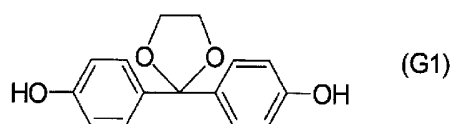
[0218] D. 発電評価(水素燃料)

燃料電池セルをセル温度:60℃、燃料ガス:水素、酸化ガス:空気、ガス利用率:アノード70%/カソード40%、加湿;アノード側90%/カソード90%において電流-電圧(I-V)測定した。電流-電圧曲線の電流と電圧の積が最高になる点を電極面積で割った値を出力密度とした。

[0219] 合成例1

下記一般式(G1)で表される2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソランを合成した。

[0220] [化17]

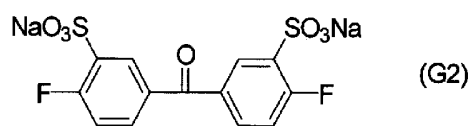


[0221] 攪拌羽根および温度計を備えたフラスコに、モンモリロナイトクレイK10(750g)および4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン495gを入れ、窒素置換した。エチレングリコール1200mLとオルトギ酸トリメチル500mLを添加し、生成する副生成物を蒸留させながら、バス温110℃で8時間反応させた。オルトギ酸トリメチルを500mL追加し、さらに8時間、合計16時間反応させた。反応溶液に酢酸エチル1Lを加えて希釈し、濾過してクレイを除去した後、2%炭酸水素ナトリウム水溶液で4回抽出を行った。抽出液を濃縮した後、得られたスラリー状の化合物をジクロロエタンで洗浄することにより、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン/4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン混合物(=85. 5/14. 5mol%)を得た。構造は¹H-NMRで確認した。その他の不純物はガスクロマトグラフィーで認められなかった。

[0222] 合成例2

下記一般式(G2)で表されるジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン

[0223] [化18]

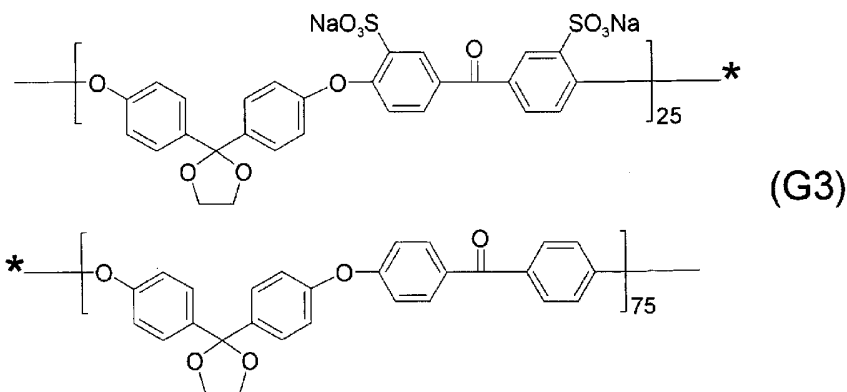


[0224] 攪拌羽根および温度計を備えたフラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン109.1g(アルドリッチ試薬)および発煙硫酸(50重量%SO₃)150mL(和光純薬試薬)を入れ、100℃で10時間反応させた。反応溶液を、多量の水中に少しずつ投入し、NaOHで中和した後、食塩200gを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、エタノール水溶液で再結晶し、上記一般式(G2)で示されるジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンを得た。純度は99.3%であった。構造は¹H-NMRで確認した。不純物はキャピラリー電気泳動(有機物)およびイオンクロマトグラフィー(無機物)で定量分析を行った。

[0225] 実施例1

下記一般式(G3)で表されるポリマーを合成した。

[0226] [化19]



[0227] (一般式中、*はその位置で上一般式の右端と下一般式の左端とが結合していることを表す。)

炭酸カリウム3.5g、前記合成例1で得た2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン混合物5.0g、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン3.3g、および前記合成例2で得たジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン2.1gを用いて、N-メチルピロリドン(NMP)中、230℃で重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈することで精製を行い、上記一般式(G3)で示される高分子電

解質前駆体を得た。重量平均分子量は21万であった。

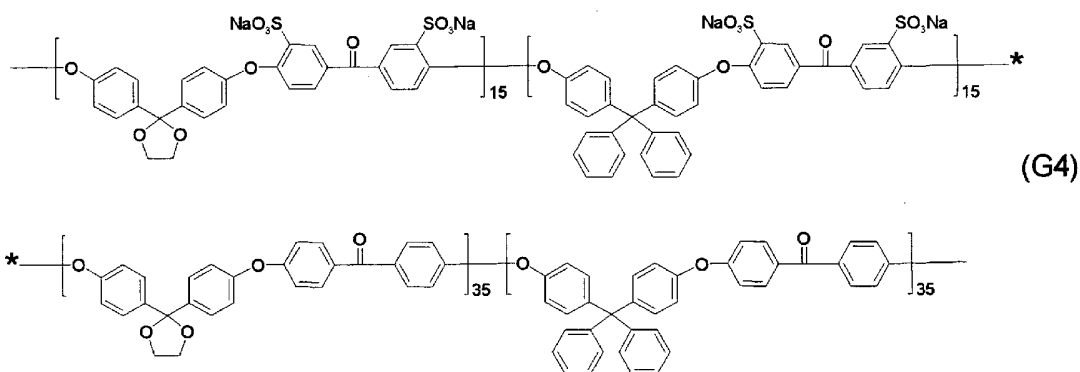
[0228] 得られた高分子電解質前駆体の25重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液をガラス基板上に流延塗布し、100℃にて4時間乾燥後、窒素下300℃で10分間熱処理し、膜を得た。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。得られた膜を、95℃で6N塩酸に24時間浸漬してプロトン置換および脱保護反応を行った後に、大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄した。得られた高分子電解質膜のスルホン酸基密度は1.2mmol/gであった。

[0229] 得られた高分子電解質膜は膜厚41 μm 、面積当たりのプロトン伝導度Aは、5.6S/cm²であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中ではほとんど寸法変化が認められず、耐熱メタノール性に優れていた。100℃のNMPに浸漬しても溶解することはない。また、IRにおいて2960cm⁻¹のピークが消失しており、ケタール基の存在は認められなかった。

[0230] 実施例2

下記一般式(G4)で表されるポリマーを合成した。

[0231] [化20]



[0232] (一般式中、*はその位置で上一般式の右端と下一般式の左端とが結合していることを表す。)

炭酸カリウム3.5g、前記合成例1で得た2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキソラン混合物2.5g、4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン3.5g、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン3.1g、および前記合成例2で得たジソジウム 3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン2.5gを用いて、N-メチルピロリドン(NMP)中、230℃で重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈することで精製を

行い、上記一般式(G4)で示される高分子電解質前駆体を得た。重量平均分子量は22万であった。

[0233] 高分子電解質前駆体(G3)を高分子電解質前駆体(G4)に変えた以外は、実施例1に記載の方法で膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。得られた高分子電解質膜のスルホン酸基密度は1.2mmol/gであった。

[0234] 得られた高分子電解質膜は膜厚43 μ m、面積当たりのプロトン伝導度Aは、6.2S/cm²であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中でほとんど寸法変化が認められず、耐熱メタノール性に優れていた。また、IRにおいて2960cm⁻¹のピークが消失しており、ケタール基の存在は認められなかった。

[0235] 実施例3

プロトン置換および脱保護反応の条件を25℃で1N塩酸に24時間浸漬に変更した以外は実施例1に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0236] 得られた高分子電解質膜は膜厚40 μ m、面積当たりのプロトン伝導度Aは、5.3S/cm²であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中でほとんど寸法変化が認められず、耐熱メタノール性に優れていた。また、IRにおいて2960cm⁻¹のピークが少し認められ、微量のケタール基の存在が確認できた。

[0237] 実施例4

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン3.3gを2.6gに変更し、ジソジウム 3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン2.1gを3.4gに変更した以外は実施例1に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。得られた高分子電解質膜のスルホン酸基密度は1.8mmol/gであった。

[0238] 得られた高分子電解質膜は膜厚50 μ m、面積当たりのプロトン伝導度Aは、7.7S/cm²であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中でほとんど寸法変化が認められず、耐熱メタノール性に優れていた。100℃のNMPに浸漬しても溶解することはない。また、IRにおいて2960cm⁻¹のピークが消失しており、ケタール基の存在は認められなかった。

[0239] 合成例3

前記式(G1)で表される2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキソラン(

K-DHBP)の合成

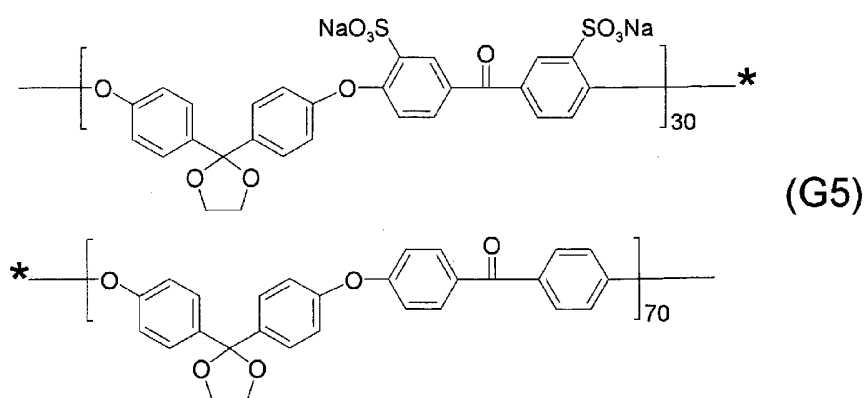
テフロン(登録商標)製攪拌羽根、温度計を備えた3Lフラスコに4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン(495g、DHBP、東京化成試薬)、およびモンモリロナイトクレイK10(750g、アルドリッチ試薬)を入れ、窒素置換した。その後、エチレングリコール(1200mL、和光純薬試薬)とオルトギ酸トリメチル(500mL、和光純薬試薬)を添加した。攪拌しながらバス温110℃/内温74℃/蒸気温52℃で、生成するメタノールおよびギ酸メチルをオルトギ酸トリメチルとともに徐々に蒸留させながら8時間反応させた。次に、オルトギ酸トリメチル500mLを追加し、さらに8時間反応させた。

[0240] 反応溶液を酢酸エチル1Lで希釈後、濾過によりクレイを除去した。酢酸エチル各500mLで3回洗浄し、洗液も加えた。濾液を2%NaHCO₃水溶液1Lで4回、飽和食塩水1Lで1回抽出し、Na₂SO₄で脱水後、濃縮した。得られた白色スラリー溶液へ、ジクロロメタン500mLを添加し、濾過し、ジクロロメタン各250mLで3回洗浄した。目的のK-DHBP/DHBP混合物を淡黄色固体として得た(収量:347g、K-DHBP/DHBP=94/6(mol%))。構造は¹H-NMRで確認し、K-DHBP/DHBPの比を算出した。その他不純物はガスクロマトグラフィーで認められなかった。

[0241] 実施例5

下記式(G5)で表されるポリマーの合成

[0242] [化21]



[0243] (式中、*はその位置で上式の右端と下式の左端とが結合していることを表す。スルホン酸基はNa型で記載しているが、重合中にK型に置換された場合を含む。ビスフェノール残基は全てK-DHBP残基で記載しているが、DHBP残基を含む。)

かき混ぜ機、窒素導入管およびDean-Starkトラップを備えた500mL三口フラスコに、炭酸カリウム13.82g(アルドリッチ試薬、100mmol)、前記合成例3で得たK-DHBP/DHBP=94/6(mol%)混合物20.4g(80mmol)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン12.2g(アルドリッチ試薬、56mmol)、および前記合成例2で得たジソジウム 3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン10.1g(24mmol)を入れ、窒素置換後、N-メチルピロリドン(NMP)100mLおよびトルエン50mLを加えた。180℃で脱水を行った後、昇温してトルエンを除去し、さらに230℃で6時間重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈殿することで精製を行い、上記式(G5)で示される高分子電解質前駆体を得た。重量平均分子量は25万であった。

[0244] 式(G5)の高分子電解質前駆体についてTPD-MS測定によるケタール基由来物質の定量分析を行ったところ、250℃あたりに C_2H_4O などが5.12w%、2-メチル-1,3-ジオキソランが0.41wt%と合計5.53wt%のケタール基由来物質が検出された。

[0245] 得られた式(G5)の高分子電解質前駆体の25重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液をガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過した後、ガラス基板上に流延塗布した。100℃にて4時間乾燥後、窒素下300℃まで30分かけて昇温、300℃で10分間熱処理し、膜を得た。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。膜を95℃で6N塩酸に24時間浸漬してプロトン置換および脱保護反応を行った後に、大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄し、高分子電解質膜を得た。

[0246] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。また、熱水中や熱メタノール中に浸漬しても溶解や崩壊することなく、強靱な膜であり、耐熱水性および耐熱メタノール性に極めて優れていた。

[0247] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0248] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の含有モル率は、 $X=0.85$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0.15$ であり、式(S1)を満たしていた。また、ポリマー中の一般式(Q1)と(Q3)で表される構成単位の含有量は、100wt%であった。

[0249] 実施例6

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ11.3g(52mmol)および11.8g(28mmol)に変えた以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は28万であった。

[0250] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。

[0251] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0252] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の含有モル率は、 $X=0.825$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0.175$ であり、式(S1)を満たしていた。また、ポリマー中の一般式(Q1)と(Q3)で表される構成単位の含有量は、100wt%であった。

[0253] 実施例7

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ10.5g(48mmol)および13.5g(32mmol)に変えた以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は23万であった。

[0254] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピ

ークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。

[0255] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0256] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の含有モル率は、 $X=0.8$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0.2$ であり、式(S1)を満たしていた。また、ポリマー中の一般式(Q1)と(Q3)で表される構成単位の含有量は、100wt%であった。

[0257] 実施例8

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0258] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも極めて優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。

[0259] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0260] 実施例9

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例6に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0261] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性も比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。

[0262] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカ

ルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0263] 実施例10

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例7に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0264] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性も比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。

[0265] また、固体¹³C-CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0266] 実施例11

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ9.6g(44mmol)および15.2g(36mmol)に変えた以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は23万であった。

[0267] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性も比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度が高く、燃料遮断性にも優れていた。

[0268] また、固体¹³C-CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0269] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の

含有モル率は、 $X=0.775$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0.225$ であり、式(S1)を満たしていた。また、ポリマー中の一般式(Q1)と(Q3)で表される構成単位の含有量は、100wt%であった。

[0270] 実施例12

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ8.7g(40mmol)および13.5g(40mmol)に変えた以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は21万であった。

[0271] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性も比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度が高く、燃料遮断性も比較的優れていた。

[0272] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0273] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の含有モル率は、 $X=0.75$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0.25$ であり、式(S1)を満たしていた。また、ポリマー中の一般式(Q1)と(Q3)で表される構成単位の含有量は、100wt%であった。

[0274] 比較例1

市販のナフィオン(登録商標)117膜(デュポン社製)を、100℃の5%過酸化水素水中にて30分、続いて100℃の5%希硫酸中にて30分浸漬した後、100℃の脱イオン水でよく洗浄した。

[0275] 評価結果は表1にまとめた。なお、面積当たりのプロトン伝導度 A は $5.0\text{S}/\text{cm}^2$ であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中で20%寸法変化(膨潤)が認められた。プロトン伝導度は高いが、耐熱メタノール性および燃料遮断性には劣っていた。

[0276] 比較例2

市販のナフィオン(登録商標)111膜(デュポン社製)を、100℃の5%過酸化水素水中にて30分、続いて100℃の5%希硫酸中にて30分浸漬した後、100℃の脱イオン水でよく洗浄した。

[0277] 評価結果は表1にまとめた。プロトン伝導度は高いが、燃料遮断性には劣っていた。

[0278] 比較例3

ポリエーテルエーテルケトン(ビクトレックス(登録商標)PEEK(登録商標)(ビクトレックス社製))10gを濃硫酸100mL中、25℃で20時間反応させた。反応溶液を大量の水中に徐々に投入することにより、ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化物を得た。得られたポリマーのスルホン酸基密度は2.1mmol/gであった。ポリマーが溶けながらスルホン化されるのでスルホン酸基の位置、量を再現性良く得ることは困難であった。

[0279] 得られたポリエーテルエーテルケトンスルホン化物の25重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液をガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過した後、ガラス基板上に流延塗布し、100℃にて4時間乾燥し、膜を得た。ポリエーテルエーテルケトンスルホン化物の溶解性は良好であった。大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄し、高分子電解質膜を得た。

[0280] 評価結果は表1にまとめた。得られた高分子電解質膜は、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。プロトン伝導度は比較的高いが、燃料遮断性には劣っていた。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中や95℃熱水中で崩壊してしまった。耐溶剤性に劣っていた。

[0281] 得られた高分子電解質膜において、一般式(Q1)～(Q3)で表される構成単位の含有モル率は、 $X=100$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0$ であり、式(S1)を満たさなかった。エーテル結合に挟まれたフェニレン基のみがスルホン化されていた。

[0282] 比較例4

ポリエーテルケトン樹脂(ビクトレックス社製)10gを発煙硫酸100mL中、100℃で2時間反応させた。反応溶液を濃硫酸で希釈後、大量の水中に徐々に投入することに

よりポリエーテルケトンのスルホン化物SPEK-2を得た。得られたSPEK-2のスルホン酸基密度は1.2mmol/gであった。

[0283] SPEK-2ポリマーはN-メチルピロリドン(NMP)に溶解させることができず、製膜が困難であった。実施例5のポリマーと組成は類似しているが、溶解性に劣っていた。また、IRおよび固体¹³C-CP/MASスペクトルからケタール基の存在が確認できなかった。各種評価を行うことはできなかった。また、Y>Zであり、式(S1)を満たさなかった。

[0284] なお、粉末状態のポリエーテルケトン樹脂は広角X線回折で結晶質ピークが認められ、結晶化度は30%であった。

[0285] 比較例5

前記合成例3で得たK-DHBP/DHBP=94/6(mol%)混合物20.4gをDHBP17.1g(80mmol)に変えた以外は実施例7に記載の方法でポリエーテルケトンポリマーの重合を行った。重合初期段階から、ポリマーが析出し、重合が困難であった。溶剤不溶性のため分子量測定はできなかった。溶解性が不足するので、製膜することはできず、各種測定を行うこともできなかった。

[0286] [表1]

表1

	スルホン酸基 密度 (mmol/g)	膜厚 (μm)	単位面積あた りプロトン 伝導度B ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚 みあたりプロ トン伝導度B ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	単位面積あたりメタ ノール透過量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚みあた りメタノール透過量 ($\text{nmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	NMPに 対する 重量減(%)	TPD-MS (wt%)	結晶化度 (%)
実施例5	1.36	36	5.2	19	0.5	1.8	11	0.08	0
実施例6	1.56	40	6.8	27	0.7	2.7	23	0.09	0
実施例7	1.75	48	7.7	37	0.9	4.5	33	0.08	0
実施例8	1.36	25	7.2	18	0.7	1.8	13	0.10	0
実施例9	1.56	32	8.1	26	0.8	2.5	25	0.08	0
実施例10	1.75	31	12.6	39	1.6	4.9	33	0.04	0
実施例11	1.94	30	21.3	64	3.3	10	49	0.05	0
実施例12	2.12	33	27.0	89	5.8	19	65	0.08	0
比較例1	—	201	5.5	111	6.8	136	3	—	—
比較例2	—	23	34.8	80	67.0	154	5	—	—
比較例3	2.10	33	33.3	110	48.5	160	100	0	0

[0287] <電極作製例>

(1)メタノール水溶液を燃料とする膜電極複合体用の電極

炭素繊維の織物からなる米国イーテック(E-TEK)社製カーボンのクロス“TL-1400 W”上に、ジョンソン・マッセイ(Johson&Matthey)社製Pt-Ru担持カーボン触媒“HiSPEC”(登録商標)10000、“HiSPEC”(登録商標)6000、実施例5で得られた式(G5)の高分子電解質前駆体およびN-メチル-2-ピロリドンからなるアノード触媒塗液を塗工し、乾燥して電極Aを作製した。該カーボンのクロスは、カーボンブラック分散液が塗工されており、アノード触媒塗液の塗工はカーボンブラック分散液が塗工された面に行った。また、同様に、上記のカーボンのクロス上に、田中貴金属工業社製Pt担持カーボン触媒TEC10V50E、デュポン(DuPont)社製20%“ナフィオン”(“Nafion”)(登録商標)溶液およびn-プロパノールからなるカソード触媒塗液を塗工し、乾燥して電極Bを作製した。

[0288] 電極Aは白金重量換算で $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、電極Bは白金重量換算で $4.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように触媒付着量を調整した。

[0289] (2)水素を燃料とする膜電極複合体用の電極

Aldrich社製“ナフィオン”(登録商標)溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン: Cabot社製ValcanXC-72、白金担持量:50重量%)を白金と“ナフィオン”(登録商標)の重量比が1:0.5になるように加え、よく攪拌して触媒-ポリマー組成物を調製した。この触媒-ポリマー組成物を、予め撥水処理(PTFEを20重量%含浸し焼成する)を行った電極基材(東レ(株)製カーボンペーパーTGP-H-060)に塗布し、直ちに乾燥して、電極Cを作製した。電極Cは白金重量換算で $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように触媒付着量を調整した。

[0290] <界面抵抗低減層前駆体の作製例>

実施例5で得られた式(G5)の高分子電解質前駆体10g、N-メチル-2-ピロリドン55g、およびグリセリン45gを容器にとり、 100°C に加熱して均一になるまで攪拌して、界面抵抗低減層前駆体Bとした。

[0291] 実施例13

電極C2枚を使用しそれぞれが対向するように実施例10で得られた高分子電解質

膜を挟み込み、130℃で10分間、5MPaの圧力で加熱プレスを行い、膜電極複合体を得た。これを発電用セルに組み込み燃料電池とした。

[0292] この燃料電池の水素を燃料とする発電特性を評価したところ、最大出力は600mW/cm²であった。

[0293] 実施例14

電極Aと電極Bで、それぞれが対向するように実施例10で得られた脱保護反応前の高分子電解質前駆体膜を挟み込み、200℃で1分間、3MPaの圧力で加熱プレスを行い接合した。次に接合体を6N塩酸100gに浸し、80℃に加熱し、24時間脱保護反応を行って、膜電極複合体を得た。その後、純水で洗浄液が中性になるまで洗浄し発電用セルに組み込み燃料電池とした。

[0294] 電圧保持率は96%（初回の電圧が0.25V、100時間定電流発電後の電圧は0.24V）であり、優れた耐久性を示した。

[0295] また、2000時間発電の継続評価を行っても、膜の破損による燃料漏れなどが見られず、膜の耐久性も優れていた。

[0296] また、この膜電極複合体のメタノール透過量は4.5 μmol/cm²/分であった。また、パッシブ評価での出力は40mW/cm²を示した。

[0297] 比較例6

電極Aおよび電極Bに市販のナフィオン（登録商標）溶液（アルドリッチ社製試薬）を塗布し100℃で乾燥し、ナフィオン（登録商標）被膜つき電極を得た。デュポン社製“ナフィオン117（登録商標）”を電解質膜として使用し、前述の電極で、界面抵抗低減性組成物を用いることなく電解質膜を挟むように積層し、130℃で30分間、5MPaの圧力で加熱プレスを行い、膜電極複合体を得た。

[0298] この膜電極複合体のメタノール透過量は13.0 μmol/cm²/分と大きく、電圧保持率は48%、（初回の電圧が0.21V、100時間定電流発電後の電圧は0.1V）であり、耐久性が劣った。また、パッシブ評価での出力は10mW/cm²であり低出力であった。これらの評価後の評価セルを解体し、膜電極複合体を取り出して目視で観察したところ、アノード電極と電解質膜の界面に、メタノール水溶液の膨潤による剥離が発生し、触媒の一部が崩壊流出していた。使用した電解質材料の耐熱メタノール

性が不十分であった。

[0299] 実施例15

界面抵抗低減層前駆体Bを前記電極Aおよび電極B上に $3\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗工し、 100°C で1分間熱処理した。これらの電極を電極投影面積が 5cm^2 となるようにカットした。

[0300] 次に、これらの界面抵抗低減層前駆体B付きの電極を実施例10で得られる脱保護反応前の高分子電解質前駆体膜に積層し、 100°C で1分間、 3MPa の圧力で加熱プレスを行い接合した。界面抵抗低減層前駆体Bが膜側となるように積層した。次に、接合体を 6N 塩酸 90g にメタノールを 10g 添加した溶液に浸し、 80°C に加熱し、環流しながら30時間脱保護反応を行い、膜電極複合体を得た(残存溶剤抽出兼プロトン交換)。その後、純水で洗浄液が中性になるまで洗浄し発電用セルに組み込み燃料電池とした。

[0301] 電圧保持率は 96% (初回の電圧が 0.25V 、100時間定電流発電後の電圧は 0.24V)であり、優れた耐久性を示した。

[0302] また、この膜電極複合体のメタノール透過量は $4.5\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{分}$ であった。また、パッシブ評価での出力は $40\text{mW}/\text{cm}^2$ を示した。

[0303] 実施例16

実施例15の膜複合電極体を電極面積 32cm^2 となるように作製して、図1に示すようなスタックセルを使用し、膜電極複合体6枚で燃料電池を作製した。アノード側に 10% メタノール水溶液をポンプで循環させながら、発電したところ、出力 7W が得られた。

[0304] 実施例17

かき混ぜ機、窒素導入管およびDean-Starkトラップを備えた 500mL 三口フラスコに、炭酸カリウム 13.82g (アルドリッチ試薬、 100mmol)、前記合成例3で得たK-DHBP/DHBP=94/6(mol%)混合物 20.4g (80mmol)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 12.2g (アルドリッチ試薬、 56mmol)、および前記合成例2で得たジソジウム 3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 10.1g (24mmol)を入れ、窒素置換後、N-メチルピロリドン(NMP) 90mL およびトルエン 45mL

を加えた。180℃で脱水を行った後、昇温してトルエンを除去し、さらに230℃で10時間重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈殿することで精製を行い、一般式(G5)で示される高分子電解質前駆体を得た。重量平均分子量は35万であった。

[0305] 一般式(G5)の高分子電解質前駆体についてTPD-MS測定によるケタール基由来物質の定量分析を行ったところ、250℃あたりに C_2H_4O などが5.22w%、2-メチル-1,3-ジオキソランが0.39wt%と合計5.61wt%のケタール基由来物質が検出された。

[0306] 得られた一般式(G5)の高分子電解質前駆体の25重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液をガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過した後、ガラス基板上に流延塗布した。100℃にて2時間乾燥後、窒素下300℃まで30分かけて昇温、300℃で10分間熱処理し、膜を得た。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。膜を95℃で6N塩酸に24時間浸漬してプロトン置換および脱保護反応を行った後に、大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄し、高分子電解質膜を得た。

[0307] 評価結果は表2にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められた。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。また、熱水中や熱メタノール中に浸漬しても溶解や崩壊することもなく、強靱な膜であり、耐熱水性および耐熱メタノール性に極めて優れていた。

[0308] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0309] 実施例18

4,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ11.3g(52mmol)および11.8g(28mmol)に変えた以外は実施例17に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は33万で

あった。

[0310] 評価結果は表2にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められた。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、伝導度を維持しながら、燃料遮断性にも優れていた。

[0311] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0312] 実施例19

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ10.5g(48mmol)および13.5g(32mmol)に変えた以外は実施例17に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は28万であった。

[0313] 評価結果は表2にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められた。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、伝導度を維持しながら、燃料遮断性にも優れていた。

[0314] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0315] 実施例20

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例17に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0316] 評価結果は表3にまとめた。得られた高分子電解質膜は引裂強度、引張破断強度

、引張破断伸度に優れており、極めて強靱な電解質膜であった。さらに、プロトン伝導度にも優れていた。

[0317] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0318] この膜を使用し、実施例14と同様に膜電極複合体を作製し、2000時間発電の継続評価を行っても、膜の破損による燃料漏れなどが見られず、膜の耐久性も優れていた。評価後にセルを解体し、目視で膜電極複合体を観察しても、膜の破損等は認められなかった。

[0319] 実施例21

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例18に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0320] 評価結果は表3にまとめた。得られた高分子電解質膜は引裂強度、引張破断強度、引張破断伸度に優れており、極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度にも優れていた。

[0321] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0322] 実施例22

高分子電解質前駆体溶液をガラス基板上に流延塗布する際のクリアランスを薄く変え、電解質膜の膜厚を薄く変更した以外は実施例19に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。

[0323] 評価結果は表3にまとめた。得られた高分子電解質膜は引裂強度、引張破断強度、引張破断伸度に優れており、極めて強靱な電解質膜であった。さらに、プロトン伝導度にも優れていた。

[0324] また、固体¹³C-CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0325] 実施例23

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ9.6g(44mmol)および15.2g(36mmol)に変えた以外は実施例17に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は25万であった。

[0326] 評価結果は表4にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められた。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。引裂強度、引張破断強度、引張破断伸度に優れており、極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも比較的優れていた。さらに、プロトン伝導度にも優れていた。

[0327] また、固体¹³C-CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0328] 実施例24

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの仕込量をそれぞれ8.7g(40mmol)および13.5g(40mmol)に変えた以外は実施例17に記載の方法で高分子電解質前駆体および高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の重量平均分子量は24万であった。

[0329] 評価結果は表4にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められた。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。引裂強度、引張破断強度、引張破断伸度に優れており、極めて強靱な電解質膜であった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度にも優れていた。

[0330] また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前のポリケタールケトン膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜には認められなかった。このことから脱保護反応は高い転化率で進行していた。

[0331] 比較例6

市販のナフィオン(登録商標)117膜(デュポン社製)を100℃の5%過酸化水素水中にて30分、続いて100℃の5%希硫酸中にて30分浸漬した後、100℃の脱イオン水でよく洗浄した。

[0332] 評価結果は表5および表6にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められなかった。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。引裂強度が低く、引張破断伸度に優れているが、引張破断強度には劣っていた。さらに、プロトン伝導度は高いが、燃料遮断性には劣っていた。

[0333] 比較例7

市販のナフィオン(登録商標)111膜(デュポン社製)を100℃の5%過酸化水素水中にて30分、続いて100℃の5%希硫酸中にて30分浸漬した後、100℃の脱イオン水でよく洗浄した。

[0334] 評価結果は表5および表6にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められなかった。また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。引裂強度が低く、引張破断伸度に優れているが、引張破断強度には劣っていた。さらに、プロトン伝導度は高いが、燃料遮断性には劣っていた。

[0335] 比較例8

ポリエーテルエーテルケトン(ビクトレックス(登録商標)PEEK(登録商標)(ビクトレックス社製))10gを濃硫酸100mL中、25℃で20時間反応させた。反応溶液を大量の水中に徐々に投入することにより、ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化物を得た。得られたポリマーのスルホン酸基密度は2.1mmol/gであった。ポリマーが溶けながらスルホン化されるのでスルホン酸基の位置、量を再現性良く得ることは困難であった。

[0336] 得られたポリエーテルエーテルケトンスルホン化物の25重量%N-メチルピロリドン

(NMP) 溶液をガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過した後、ガラス基板上に流延塗布し、100℃にて4時間乾燥し、膜を得た。ポリエーテルエーテルケトンスルホン化物の溶解性は良好であった。大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄し、高分子電解質膜を得た。

[0337] 評価結果は表5および表6にまとめた。得られた高分子電解質膜はDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められず、また、広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。さらに、プロトン伝導度は比較的高いが、燃料遮断性には劣っていた。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中や95℃熱水中で崩壊してしまったので、耐熱水性や耐熱メタノール性には劣っていた。また、耐溶剤性にも劣っていた。引張破断伸度は比較的大きいが、引張破断強度および引裂強度が小さかった。

[0338] この膜を使用し、実施例14と同様に膜電極複合体を作製し、発電評価をおこなったところ、195時間でカソード側に燃料が漏れる現象が見られた。評価後にセルを解体し、目視で膜電極複合体を観察したところ、膜の破損が見られ、膜の耐久性が不十分であった。

[0339] 比較例9

ポリエーテルケトン樹脂(ビクトレックス(登録商標)PEEK-HT(ビクトレックス製)) 10gを発煙硫酸100mL中、100℃で2時間反応させた。反応溶液を濃硫酸で希釈後、大量の水中に徐々に投入することによりポリエーテルケトンのスルホン化物SPEK-2を得た。得られたSPEK-2のスルホン酸基密度は1.2mmol/gであった。

[0340] SPEK-2ポリマーはN-メチルピロリドン(NMP)に溶解させることができず、製膜が困難であった。実施例17のポリマーと組成は類似しているが、溶解性に劣っていた。また、IRおよび固体¹³C-CP/MASスペクトルからケタール基の存在が確認できなかった。各種評価を行うことはできなかった。得られたポリマーはDSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められなかった。

[0341] なお、粉末状態のポリエーテルケトン樹脂は広角X線回折で結晶質ピークが認められ、結晶化度は30%であった。DSC(1回目の昇温段階)で結晶化ピークが認められなかった。

[0342] 比較例10

前記合成例3で得たK-DHBP/DHBP=94/6 (mol%) 混合物20.4gをDHBP17.1g (80mmol) に変えた以外は実施例3に記載の方法でポリエーテルケトンポリマーの重合を行った。重合初期段階から、ポリマーが析出し、重合が困難であった。溶剤不溶性のため分子量測定はできなかった。溶解性が不足するので、製膜することはできず、各種測定を行うこともできなかった。

[0343] [表2]

表2

	スルホン 酸基密度 (mmol/g)	膜厚 (μm)	単位面積あた りプロトン 伝導度B ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚 みあたりプロ トン伝導度B ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	単位面積あた りメタ ノール透過量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚みあた りメタノール透過量 ($\text{nmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	結晶化 ピーク 有無	結晶化 熱量 (J/g)	結晶 化度 (%)	NMPに 対する 重量減 (%)	TPD-MS (wt%)
実施例17	1.38	37	5.4	20	0.5	1.9	有	32.1	0	12	0.03
実施例18	1.57	38	7.4	28	0.8	2.9	有	33.1	0	24	0.06
実施例19	1.76	52	6.7	35	0.9	4.7	有	28.0	0	35	0.06

[0344] [表3]

表3

	スルホン 酸基密度 (mmol/g)	膜厚 (μm)	単位面積あ たりプロトン 伝導度B ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚 みあたりプロ トン伝導度B ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	TPD-MS (wt%)	エリメン ドルフ 引裂強度 (N/cm)	引張破断 強度 (MPa)	引張破断 伸び (%)	引張 弾性率 (GPa)	引張 降伏点 強度 (MPa)
実施例20	1.38	28	7.1	20	0.02	156	185	430	2.1	69
実施例21	1.57	30	9.0	27	0.10	185	165	470	1.8	60
実施例22	1.76	29	13.8	40	0.05	165	160	350	1.7	64

[0345] [表4]

表4

	スルホン 酸基密度 (mmol/g)	膜厚 (μm)	単位面積あ たりプロトン 伝導度B ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚 みあたりプロ トン伝導度B ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	結晶化 ピーク 有無	結晶化 熱量 (J/g)	結晶 化度 (%)	NMPに 対する 重量減 (%)	TPD-MS (wt%)	エルメン ドルフ 引裂強度 (N/cm)	引張 破断 強度 (MPa)	引張 破断 伸度 (%)	引張 弾性率 (GPa)	引張 降伏点 強度 (MPa)
実施例23	1.97	35	19.4	68	有	27.5	0	50	0.09	119	130	350	1.5	58
実施例24	2.15	37	24.9	92	有	23.2	0	64	0.05	88	105	300	1.3	57

[0346] [表5]

表5

	スルホン 酸基 密度 (mmol/g)	膜厚 (μm)	単位面積あた りプロトン 伝導度B ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚 みあたりプロ トン伝導度B ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	単位面積あた りメタ ノール透過量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	単位面積・厚みあた りメタノール透過量 ($\text{nmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	結晶化 ピーク 有無	結晶化 熱量 (J/g)
比較例6	—	201	5.5	111	6.8	136	無	0
比較例7	—	23	34.8	80	67.0	154	無	0
比較例8	2.10	33	33.3	110	48.5	160	無	0

[0347] [表6]

表6

	結晶 化度 (%)	NMPIに 対する 重量減 (%)	TPD -MS (wt%)	エルメン ドルフ 引裂強度 (N/cm)	引張破断 強度 (MPa)	引張破断 伸度 (%)	引張 弾性率 (GPa)	引張 降伏点 強度 (MPa)
比較例6	0	3	-	31	55	340	0.2	無
比較例7	0	5	-	42	51	360	0.2	無
比較例8	0	100	0	35	40	180	0.7	25

[0348] 合成例4

攪拌羽根および温度計を備えたフラスコに、モンモリロナイトクレイK10(150g)お

よびジヒドロキシベンゾフェノン99gを入れ、窒素置換した。エチレングリコール242mLとオルトギ酸トリメチル99mLを添加し、生成する副生成物を蒸留させながら110℃で反応させた。18時間後、オルトギ酸トリメチルを66g追加し、さらに30時間、合計48時間反応させた。反応溶液に酢酸エチル300mLを加えて希釈し、濾過した後、2%炭酸水素ナトリウム水溶液で4回抽出を行った。抽出液を濃縮した後、ジクロロエタンで再結晶することにより目的の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソランを得た。ガスクロマトグラフィーから純度は99.5%であった。

[0349] 実施例25

炭酸カリウム3.5g、前記合成例4で得た2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン5.2g、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン3.3g、および前記合成例2で得たジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン2.1gを用いて、N-メチルピロリドン(NMP)中、190℃で重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈することで精製を行い、前記一般式(G3)で示される高分子電解質前駆体を得た。重量平均分子量は23万であった。

[0350] 得られた高分子電解質前駆体の25重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液をガラス基板上に流延塗布し、100℃にて4時間乾燥後、窒素下200℃で10分間熱処理し、膜を得た。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。得られた膜を、25℃で1N塩酸に24時間浸漬してプロトン置換および脱保護反応を行った後に、大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄した。

[0351] 得られた高分子電解質膜は膜厚41 μm 、面積当たりのプロトン伝導度Aは5.1S/cm²であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中ではほとんど寸法変化が認められず、伝導度が高く、耐熱メタノール性に優れていた。また、IRからケタール基の存在が確認できた。

[0352] 実施例26

炭酸カリウム3.5g、前記合成例4で得た2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン2.6g、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン3.5g、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン3.1g、および前記合成例2で得たジソジウム 3, 3'-ジスルホネート-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン2.5gを用いて、N-メチルピロリドン(NM

P) 中、190℃で重合を行った。反応溶液を多量の水で再沈することで精製を行い、前記一般式(G4)で示される高分子電解質前駆体を得た。重量平均分子量は24万であった。

- [0353] 高分子電解質前駆体(G3)を高分子電解質前駆体(G4)に変えた以外は実施例25に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。高分子電解質前駆体の溶解性は極めて良好であった。得られた高分子電解質膜は膜厚43 μm 、面積当たりのプロトン伝導度Aは5.6 S/cm^2 であった。また、60℃、30wt%メタノール水溶液中でほとんど寸法変化が認められず、伝導度が高く、耐熱メタノール性に優れていた。また、IRからケタール基の存在が確認できた。

実施例27

実施例5において、プロトン置換および脱保護反応の条件を25℃で1N塩酸に24時間浸漬に変更した以外は実施例5に記載の方法で高分子電解質膜の作製を行った。得られた高分子電解質膜は膜厚36 μm 、プロトン伝導度Bは、単位面積あたり6.1 S/cm^2 、単位面積・厚みあたり22 mS/cm であった。メタノール透過量は、単位面積あたり0.6 $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 、単位面積・厚みあたり2.3 $\text{nmol}/\text{min}\cdot\text{cm}$ であった。

- [0354] 得られた高分子電解質膜は広角X線回折で結晶質ピークは認められなかった。耐溶剤性にも優れていた。さらに、プロトン伝導度および燃料遮断性にも優れていた。また、熱水中や熱メタノール中に浸漬しても溶解や崩壊することなく、強靱な膜であり、耐熱水性および耐熱メタノール性に極めて優れていた。

- [0355] TPD-MS測定によるケタール基由来物質の定量分析を行ったところ、0.36wt%のケタール基由来物質が検出された。また、固体 ^{13}C -CP/MASスペクトルにおいて、脱保護前の膜で認められたケミカルシフト約65ppmと約110ppm(ケタール基由来)のピークが、脱保護後の高分子電解質膜にも少量認められた。

産業上の利用可能性

- [0356] 本発明の高分子電解質材料および高分子電解質膜は、種々の電気化学装置、例えば、燃料電池、水電解装置、クロロアルカリ電解装置等に適用可能である。これらの装置の中でも、燃料電池用に好適であり、特に水素またはメタノール水溶液を燃

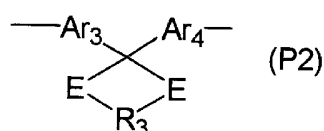
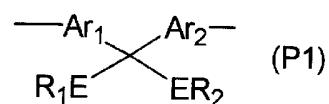
料とする燃料電池に好適である。

[0357] 本発明の高分子電解質型燃料電池は、携帯電話、パソコン、PDA、ビデオカメラ、デジタルカメラなどの携帯機器、コードレス掃除機等の家電、玩具類、電動自転車、自動二輪、自動車、バス、トラックなどの車両や船舶、鉄道などの移動体の電力供給源、据え置き型の発電機など従来の一次電池、二次電池の代替、もしくはこれらとのハイブリット電源として好ましく用いられる。

請求の範囲

- [1] 保護基およびイオン性基を含有する高分子電解質前駆体を成形した後、得られた成形体に含有される該保護基の少なくとも一部を脱保護することにより、高分子電解質成形体を得る高分子電解質成形体の製造方法。
- [2] 前記高分子電解質前駆体が、該保護基を含む構成単位として、下記一般式(P1)および(P2)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1に記載の高分子電解質成形体の製造方法。

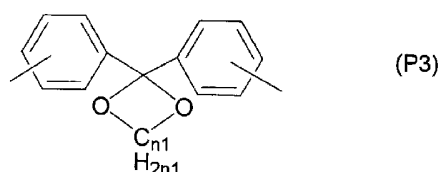
[化1]



(ここで、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は任意の2価のアリーレン基、 R_1 および R_2 はHおよびアルキル基から選ばれた少なくとも1種の基、 R_3 は任意のアルキレン基、Eは酸素または硫黄を表す。それぞれの基として、2種類以上の基が用いられても良い。一般式(P1)および(P2)で表される基は任意に置換されていてもよい。)

- [3] 前記一般式(P1)および(P2)において、Eが酸素である請求項2に記載の高分子電解質成形体の製造方法。
- [4] 前記保護基を含む構成単位として、下記一般式(P3)で表される構成単位を含有する請求項2に記載の高分子電解質成形体の製造方法。

[化2]



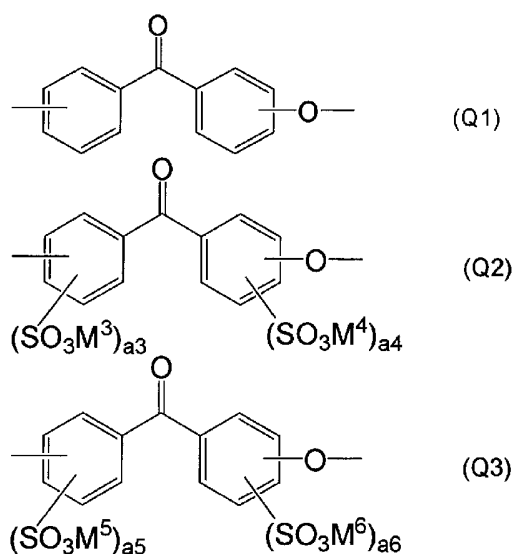
($n1$ は1~7の整数。フェニレン基は任意に置換されていてもよい。)

- [5] 前記高分子電解質材料が芳香族ポリエーテル系重合体である請求項1に記載の

高分子電解質成形体の製造方法。

- [6] 前記高分子電解質材料が、芳香族ポリエーテルケトン系重合体である請求項5に記載の高分子電解質成形体の製造方法。
- [7] イオン性基がスルホン酸基である請求項1に記載の高分子電解質成形体の製造方法。
- [8] 下記の(1)および(2)のいずれかを満たす高分子電解質材料；
 (1) 温度変調示差走査熱量分析法による測定によって結晶化ピークが認められるイオン性基含有ポリマーを含む；
 (2) 少なくとも下記一般式(Q1)および(Q3)で表される構成単位を含有するイオン性基含有ポリマーを含有し、かつ、一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の含有モル率が下記式(S1)を満たす。

[化3]



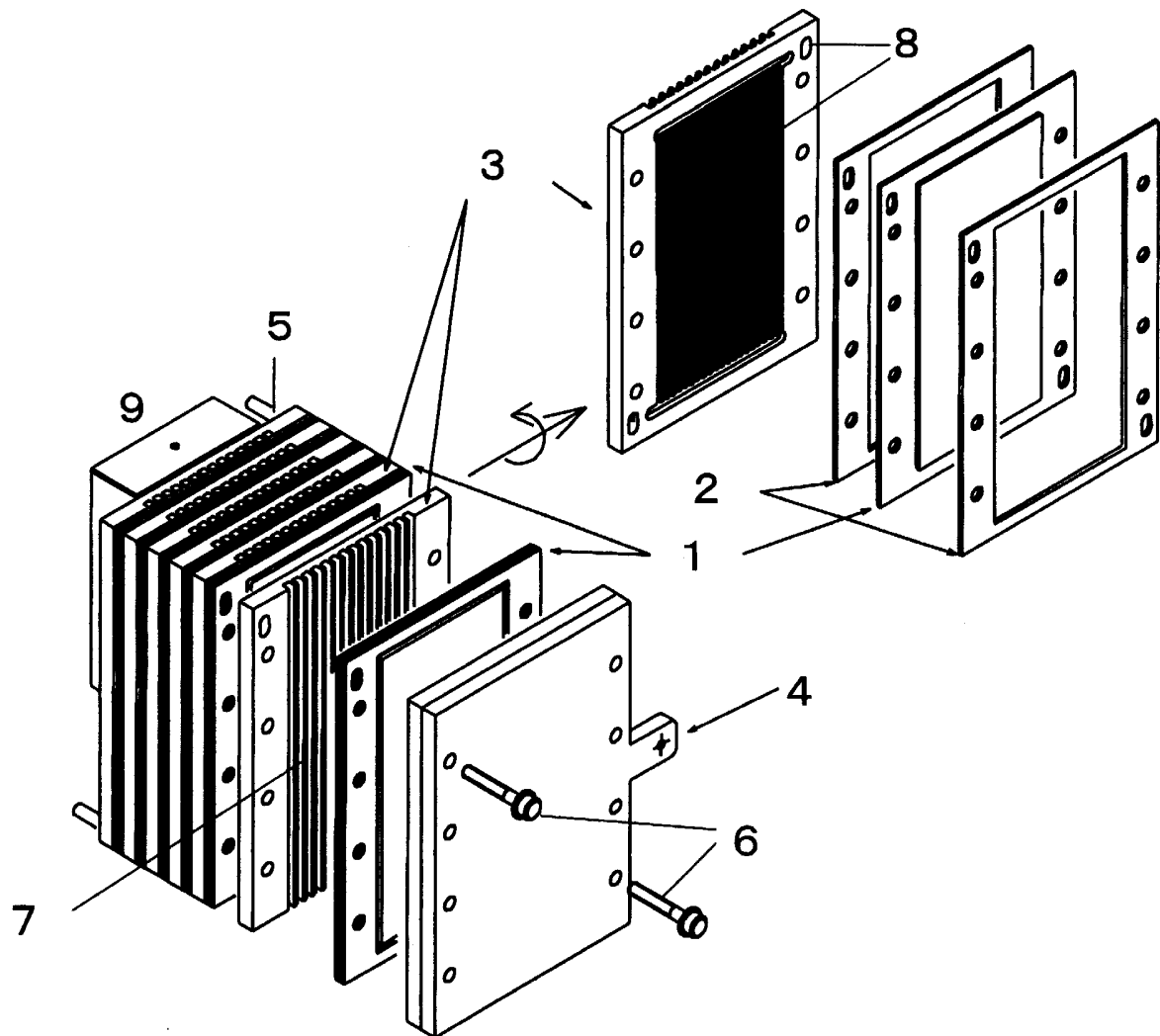
(ここで、 a_3 および a_4 は $a_3 + a_4 = 1$ を満たす整数、 a_5 および a_6 は $2 \leq a_5 + a_6 \leq 8$ を満たす整数である。また、 $M^3 \sim M^6$ は水素、金属カチオンおよびアンモニウムカチオンから選ばれたカチオンを表す。一般式(Q1)～(Q3)において、フェニレン基は、イオン性基を除き、任意の基で置換されていてもよい。)

$$0 \leq Y < Z < X < 1 \quad (S1)$$

(ここで、 X 、 Y および Z は一般式(Q1)、(Q2)および(Q3)で表される構成単位の合計モル量を基準とした各構造単位の含有モル率を表し、 $X + Y + Z = 1$ を満たす。)

- [9] 請求項8に記載の高分子電解質材料を含む高分子電解質部品。
- [10] 請求項8に記載の高分子電解質材料を含む膜電極複合体。
- [11] 請求項8に記載の高分子電解質材料を含む高分子電解質型燃料電池。
- [12] 示差走査熱量分析法によって測定される結晶化熱量が 2J/g 以上である請求項8に記載の高分子電解質材料。
- [13] 広角X線回折によって測定される結晶化度が0.5%未満である請求項8に記載の高分子電解質材料。
- [14] 請求項8に記載の高分子電解質材料を含む高分子電解質膜。
- [15] イオン性基含有ポリマーが主鎖に芳香環を有する炭化水素系ポリマーである請求項14に記載の高分子電解質膜。
- [16] イオン性基含有ポリマーが芳香族ポリエーテルケトン系重合体である請求項14に記載の高分子電解質膜。
- [17] イオン性基がスルホン酸基である請求項14に記載の高分子電解質膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00 (2006.01), **H01B1/06** (2006.01), **H01M8/02** (2006.01), **H01M8/10** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B13/00, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-528683 A (VICTREX MANUFACTURING LTD.), 16 September, 2004 (16.09.04), Full text & WO 2002/075835 A2	8-12, 14-17 1-7, 13
A	WO 2003/095509 A1 (POLYFUEL INC.), 20 November, 2003 (20.11.03), & JP 2006-506472 A	1-17
A	JP 2004-335237 A (Toray Industries, Inc.), 25 November, 2004 (25.11.04), (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2006 (26.04.06)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2006 (16.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00 (2006.01), H01B1/06 (2006.01), H01M8/02 (2006.01), H01M8/10 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2004-528683 A (ビクトレックス マニュファクチャリング リミテッド) 2004.09.16, 全文 & WO 2002/075835 A2	8-12, 14-17 1-7, 13
A	WO 2003/095509 A1 (POLYFUEL INC) 2003.11.20 & JP 2006-506472 A	1-17
A	JP 2004-335237 A (東レ株式会社) 2004.11.25 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2006

国際調査報告の発送日

16.05.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9541