

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

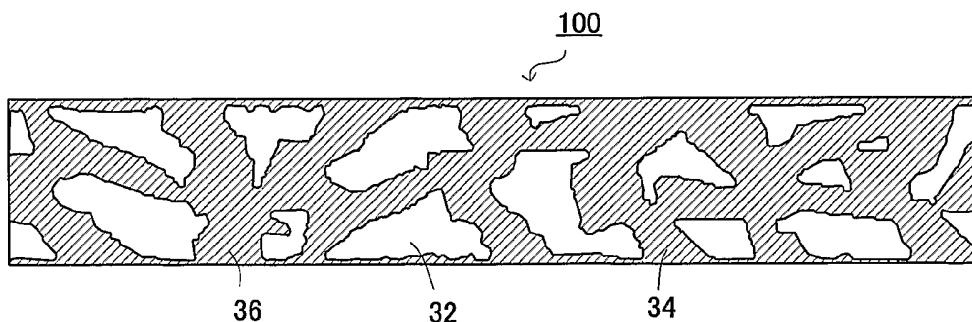
(10) 国際公開番号
WO 2006/028292 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017085
 - (22) 国際出願日: 2005年9月9日 (09.09.2005)
 - (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2004-263708 2004年9月10日 (10.09.2004) JP
特願2004-280212 2004年9月27日 (27.09.2004) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 憲二 (FUKUTA, Kenji) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 磯村 武範 (ISOMURA, Takenori) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 岸野 剛之 (KISHINO, Masayuki) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
 - (74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋3丁目1番4号 メゾンサンシャイン1004号 Tokyo (JP).
 - (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, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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

[続葉有]

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE FOR FUEL BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池用隔膜、及びその製造方法



(57) Abstract: This invention provides a separation membrane for a fuel battery comprising a crosslinking-type ion exchange resin containing both covalently bonded cation exchange and anion exchange groups filled into void parts in a porous membrane, and a process for producing the same. This separation membrane is characterized in that the number of ion exchange groups having any one of the polarities is larger than the number of ion exchange groups having the polarity opposite to this polarity and at least 40% of the ion exchange groups having the opposite polarity form an ion complex with the ion exchange groups having the polarity which is larger in number.

(57) 要約: 本発明により、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方を共有結合により有する架橋型のイオン交換樹脂が、多孔質膜の空隙部に充填されてなる燃料電池用隔膜であって、いずれか一方の極性のイオン交換基をこれとは逆極性のイオン交換基よりも多く有しており、該逆極性のイオン交換基の少なくとも40%が前記多く有する方の極性のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成していることを特徴とする燃料電池用隔膜、及びその製造方法が開示される。



WO 2006/028292 A1



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。

明細書

燃料電池用隔膜、及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、架橋されたイオン交換樹脂が、多孔質膜中に分散されてなる燃料電池用隔膜、及びその製造方法に関する。

10 背景技術

イオン交換膜は、固体高分子型燃料電池、レドックス・フロー電池、亜鉛-臭素電池等の電池用隔膜、透析用隔膜等として汎用されている。燃料電池の電解質としてイオン交換膜を用いる固体高分子型燃料電池は、連続的に供給される燃料と酸化剤とが反応して生成する化学エネルギーを電力として取り出す発電システムの一つである。この発電システムはクリーンで高効率な発電システムである。近年、この発電システムには低温作動や小型化できる可能性があることから、自動車の用途、家庭用や携帯用の用途としてその重要性を増している。

20 一般的に、固体高分子型燃料電池は、電解質として作用するプロトン伝導性の固体高分子からなる隔膜と、前記隔膜で分割された燃料室及び酸化剤室とで構成されている。前記隔膜の両面には、触媒を担持したガス拡散電極が接合されている。一方のガス拡散電極が存在する側の室（燃料室）に水素ガスあるいはメタノール
25 等からなる燃料が供給され、他方のガス拡散電極が存在する側の室（酸化剤室）に酸化剤である酸素や空気等の酸素含有ガスがそれぞれ供給される。両ガス拡散電極間に外部負荷回路を接続する

ことにより、外部負荷回路に電力が供給され、燃料電池として作用する。

5 プロトン伝導型の燃料電池において、メタノールを直接燃料として用いる直接メタノール型燃料電池は、使用する燃料が液体であるので、その取り扱いが簡単で、また燃料も安価である。このため、直接メタノール型燃料電池は特に携帯機器用の比較的小出力規模の電源の用途として期待されている。

10 従来の直接メタノール型燃料電池の基本構造を図1に示す。図中、1a、1bは互いに対向して配置された電池隔壁である。2は前記隔壁1aの内表面に形成された溝状の燃料流通孔である。3は前記隔壁1bの内表面に形成された溝状の酸化剤ガス流通孔である。6は固体高分子電解質膜で、その一面には燃料室側拡散電極4が、その他面には酸化剤室側ガス放散電極5がそれぞれ形成されている。前記固体高分子電解質膜6により、燃料室7と酸化材室8とは電氣的に絶縁されている。

20 この直接メタノール型燃料電池においては、燃料室7にメタノールが供給される。この供給されたメタノールは、燃料室側拡散電極4の作用によりプロトン(水素イオン)と電子とを生成する。生成したプロトンは固体高分子電解質6内を通過して他方の酸化剤室8に移動し、ここで空気中の酸素又は酸素ガス中の酸素と反応して水を生成する。一方、燃料室側拡散電極4で生成した前記電子は、外部負荷回路(不図示)を通過して酸化剤室側ガス拡散電極(5)へと移動する。この際に負荷回路に電気エネルギーが与えられる。

25 このような構造である直接メタノール型燃料電池において、隔膜としては、通常、カチオン交換膜が使用される。該カチオン交換膜には、電気抵抗が小さく、物理的な強度が強く、燃料として

使用されるメタノールの透過性が低い特性が要求される。

例えば、メタノール透過性が高いカチオン交換膜を燃料電池用隔膜として使用する場合には、燃料室のメタノールが酸化室側に拡散することを十分に阻止することが出来ないため、大きな電池出力が得られない。

従来、直接メタノール型燃料電池用隔膜として使用されるカチオン交換膜として、商品名ナフィオンを代表とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が多用されている。この膜は化学的安定性に優れている。しかし、この膜は物理的強度が不十分であるため、薄膜化することが困難で、その結果膜の電気抵抗を低減させることが困難である。

更に、燃料にメタノールを用いているので、パーフルオロカーボンスルホン酸膜がメタノールで著しく膨潤して変形する。また更に、膜が膨潤するので酸化室側へのメタノールの拡散がより促進される問題点がある。その他、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は高価である。

これらの問題を克服するため、パーフルオロカーボンスルホン酸のような含フッ素重合体ではなく、炭化水素系重合体を母材とするカチオン交換膜が種々検討されている。例えば、ポリオレフィン系やフッ素系樹脂製多孔質膜を基材として使用し、この基材に、カチオン交換基を導入可能な官能基を有する単量体を特定の手法により含浸させ、次いで前記含浸させた単量体を重合させた後、得られた重合体にカチオン交換基を導入する方法が提唱されている（特開2001-135328号公報、特開平11-310649号公報）。これらの文献には、この方法により、電気抵抗が小さく、水素ガスの透過性が小さいカチオン交換膜が得られることが記載されている。

しかしながら、これ等の方法で製造されるカチオン交換膜においても、直接メタノール型燃料電池用隔膜として用いた場合には、メタノールの透過性は十分に抑制されていない。その結果、燃料室側から酸化剤室側へメタノールが拡散し、電池性能が低下する
5 という問題が残る。さらに、メタノールの透過性を抑制するため膜組成を変更すると、膜の電気抵抗が増大し、その結果電池出力が低下する問題が起きる。

メタノールの透過性が低い燃料電池用の隔膜として、基材となっている多孔質膜面に、さらに無機フィラーとイオン交換膜から
10 なる層を有するイオン交換膜が本発明者等により提案されている（特開2004-217921号公報）。しかしながら、このイオン交換膜においても、メタノールの透過性は十分低減されていない。

一方、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンなどの酸性基を
15 分子内に有するポリマーと、ポリベンズイミダゾールなどの塩基性基を分子内に有するポリマーとを混合した、いわゆるポリオイオンコンプレックス膜を直接メタノール型燃料電池用隔膜に用いる技術が報告されている（特表2003-535940号公報）。従来、このポリオイオンコンプレックス膜は水素ガスを燃料とする
20 燃料電池の隔膜に利用することが検討されてきたものである。この報告によれば、前記隔膜は高いプロトン伝導性、高温安定性、低いメタノール透過性を示すと記載されている。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、確かに、それぞれ
25 単独のポリマーからなる隔膜に比べればメタノールに対する膨潤安定性の改善効果やメタノール透過性の低減効果はある程度認められる。しかし、この隔膜は共有結合による架橋を有さない、いわゆる非架橋膜であるため、依然として、メタノール透過性の

低減に関しては十分満足できるものではないことが明らかとなっている。

ポリイオンコンプレックス膜中の酸性基や塩基性基の含有量を少なくすることにより、メタノール透過性を低減させる方法も
5 考えられる。しかし、この方法によれば、ポリイオンコンプレックス膜のプロトン伝導性が低下する問題がある。

さらに、上記のポリイオンコンプレックス膜の製造に際し、酸性基含有ポリマーと塩基性基含有ポリマーを混合する必要があるが、この際に沈殿が生じる。この問題を避けるため、上記方法
10 に於いては、一旦上記両ポリマーの混合液を塩基性にして製膜し、その後得られた膜に酸処理を施している。しかし、この方法は煩雑である。

一方、スルホン化されたスチレンージビニルベンゼン樹脂等の架橋型のカチオン交換樹脂に、ポリベンズイミダゾール等のアニオン交換基を有するポリマーを含浸させてポリイオンコンプレ
15 ックス膜を形成させることも知られている（特開 2001-167775）。しかし、このような膜では、架橋型のカチオン交換樹脂の架橋が高度になると、浸透したアニオン交換基を有するポリマーの膜内での動きの自由度が小さくなり、イオンコンプレ
20 クスの形成量が低下し、その効果を十分に発揮させることが困難である。

この他、主鎖の反復単位中に、ベンズイミダゾール構造を有し、更に主鎖同士を架橋させることも可能なポリベンズイミダゾール系ポリマーが、耐熱性に優れる等の理由から、燃料電池用隔膜
25 の素材となるイオン交換樹脂として採用されている。その耐熱性をさらに向上させる目的から、主鎖中に共存するベンゼン環にスルホン酸基を導入することが提案されている（特開 2004-1

3 1 5 3 3 号公報)。また、こうしたポリベンズイミダゾール系
ポリマーは、その主鎖に含まれるイミダゾール環のNH基に、炭
化水素基を介してスルホン酸基等の酸性基を導入することもで
5 けるので、このようにして酸性基を導入して製造したイオン交換
樹脂を用いて、燃料電池用の隔膜を製造することも提案されてい
る（特表2002-535467号公報）。

これらの酸性基を導入したポリベンズイミダゾール系ポリマ
ーにおいては、導入した酸性基と主鎖のイミダゾール環とが、あ
る程度はイオンコンプレックスを形成していると推察される。し
10 かし、このようにイミダゾール環が主鎖に含まれる構造の場合は、
反応の自由度が少なく、該イオンコンプレックスを高率に形成す
ることは困難である。したがって、これらの手法により形成され
た燃料電池用の隔膜でも、そのメタノール透過性は今一步満足で
きるレベルで低減させることはできていない。

15 上述のように、直接メタノール型燃料電池の隔膜用として従来
用いられているカチオン交換膜において、メタノール透過性が低
く、かつプロトン伝導性が高いものは知られていないのが現状で
ある。

20 発明の開示

本発明は、上記問題を解決することを目的としてなされたもの
である。その目的とするところは、燃料透過性、特にメタノール
透過性が低く、かつプロトン伝導性が高いイオン交換膜を提供す
ることであり、プロトン伝導型の燃料電池用隔膜、特に、直接メ
25 タノール型燃料電池用隔膜として用いた場合に、高い電池出力を
安定して取出すことができるカチオン交換膜を提供することにあ
る。

本発明者等は、上記問題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、多孔質膜の空隙部内にイオンコンプレックスを高率に形成させた架橋型カチオン交換樹脂を分散させると、プロトンに対する隔膜の膜抵抗を増大させることなく、隔膜のメタノール透過性を著しく低減できることを見出した。さらに、これら隔膜の好適な製造方法を見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方を共有結合により有する架橋型のイオン交換樹脂が、多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換膜であって、いずれか一方の極性のイオン交換基をこれとは逆極性のイオン交換基よりも多く有しており、該逆極性のイオン交換基の少なくとも40%が前記多く有する方の極性のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成していることを特徴とする燃料電池用隔膜である。

上記燃料電池用隔膜に充填されてなるイオン交換樹脂は、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方がランダムに共有結合してなる高分子鎖が架橋された樹脂である場合を含む。

更に、上記燃料電池用隔膜に充填されてなるイオン交換樹脂は、カチオン交換基またはアニオン交換基のいずれか一方のイオン交換基が共有結合する高分子鎖が架橋されてなる樹脂と、該樹脂が有するイオン交換基とは逆極性のイオン交換基が共有結合する高分子鎖からなる樹脂との混合物により形成されてなる場合を含む。

更に本発明の第1の製造方法は、カチオン交換基を導入可能な官能基またはカチオン交換基が共有結合する重合性単量体と、アニオン交換基を導入可能な官能基またはアニオン交換基が共有結合する重合性単量体と、架橋剤と、重合開始剤とを含む重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有

する空隙部に含浸させた後、含浸させた重合性組成物を重合硬化させ、ついで一方の極性のイオン交換基がこれと逆極性のイオン交換基よりも多くなるように、カチオン交換基又はアニオン交換基を導入可能な官能基に、必要に応じてカチオン交換基および／
5 またはアニオン交換基を導入することを特徴とする燃料電池用隔膜の製造方法である。

さらに、本発明者らは、一旦、架橋型のイオン交換樹脂を作成して、これに逆極性のイオン交換基を共有結合により有する重合性単量体を浸透させてイオンコンプレックスを形成させ、その後
10 該重合性単量体を重合させることで、著しくメタノール透過性が低減された隔膜が製造できることを見出し、以下に記載する第2の製造方法を発明した。

即ち、本発明の第2の製造方法は、カチオン交換基またはアニオン交換基を共有結合により有する架橋型のイオン交換樹脂が、
15 多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換原膜と、該架橋型のイオン交換原膜が有するイオン交換基と逆極性のイオン交換基が共有結合する重合性単量体とを接触させて、該重合性単量体を前記イオン交換原膜に浸透させ、ついで、浸透させた重合性単量体を重合させることを特徴とする燃料電池用隔膜の製造方法
20 である。

本発明の燃料電池用隔膜は、架橋型のポリイオンコンプレックスで形成されたイオン交換樹脂が多孔質膜中に分散している構造を有する。このため、非架橋型のカチオン交換性高分子と非架橋型のアニオン交換性高分子とを単に混合した従来のポリイオン
25 ンコンプレックス膜に比べて、極めてメタノールの透過性が低い。しかも、ポリベンズイミダゾール系ポリマー等に酸性基を導入した架橋型のイオン交換樹脂を用いて製造した膜と比較しても、そ

のイオンコンプレックスの形成率が大きく、メタノールの非透過性に関して上回っている。

更に、本発明の隔膜は樹脂が架橋型であることからメタノールによる膨潤が少ない。このため、隔膜にカチオン交換基及びアニオン交換基を多量に導入できる。その結果本発明の隔膜は、高い
5 プロトン伝導性を有する。この構成によって、従来達成困難であった、高いメタノール非透過性と高いプロトン伝導性が両立した直接メタノール型燃料電池用隔膜が得られる。さらに、本発明の製造方法によれば、上記の優れた直接メタノール型燃料電池用隔膜が簡便な製造方法で安価に得られる。
10

従って、本発明の燃料電池用隔膜を使用した直接メタノール型燃料電池の内部抵抗は低い。更に該燃料電池の燃料であるメタノールが燃料室から酸化剤室に移動するクロスオーバーが抑制されるため高い電池出力が得られる。以上のように、本発明は、高
15 出力の直接メタノール燃料電池を製造する上で極めて有用な技術である。

本発明の第1の製造方法によれば、重合性組成物の調製時や、膜の製造後のイオン交換基の導入時において、高率にイオンコンプレックスが形成される。イオンコンプレックスの形成量は、従来の燃料電池用隔膜として使用されているポリイオンコンプレックス系の架橋型イオン交換膜と比較しても、それを大きく上回る。その結果、製造される隔膜は、極めて優れたメタノール非透過性とプロトンに対する高伝導性を示す。
20

本発明の第2の製造方法によれば、先ずイオン交換基を共有結合により有する重合性単量体をイオン交換樹脂内に浸透させる。
25 次いで、イオン交換樹脂の有する上記イオン交換基と重合性単量体のイオン交換基とでイオンコンプレックスを形成させた後、該

重合性単量体を重合させる。この製造方法では、イオン交換樹脂内に、逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体が自由に動き回れる状態で浸透し、樹脂側のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成するため、その形成量はさらに大きくできる。しかも、この方法では、先に一旦、イオン交換原膜を製造してから、イオンコンプレックスの形成を行うため、該イオン交換原膜を構成するイオン交換樹脂に多量のイオン交換基を導入しておくことができる。その結果、上記共重合で膜形成を行う第1の製造方法と比較して、より多くのイオン交換基を有する隔膜を得ることが可能である。

図面の簡単な説明

図1は、固体高分子形燃料電池の基本構造を示す概念図である。
図2は、メタノール透過率の測定に用いるセルの概念図である。
15 図3は、本発明の燃料電池用隔膜の一例を示す概念図である。
図面中、1a及び1bは電池隔壁；2は燃料ガス流通孔；3は酸化剤ガス流通孔；4は燃料室側ガス拡散電極；5は酸化剤室側ガス拡散電極；6は固体高分子電解質；7は燃料室；8は酸化剤室である。
20 9はイオン交換膜；10a、10bはポリテトラフルオロエチレンパッキン；11はゴムパッキン；12は開口部付きキャップ；13はメタノール；14はガラス容器である。
100は燃料電池用隔膜；32は多孔質膜；34は空隙部；36はイオン交換樹脂である。

25

発明を実施するための最良の形態

(燃料電池用隔膜)

図 3 は、本発明の燃料電池用隔膜の一例を示す模式図である。図 3 に示すように、本発明の燃料電池用隔膜 100 は、多孔質膜 32 と、前記多孔質膜 32 の空隙部 34 に充填されたイオン交換樹脂 36 とからなる。

5 本発明の燃料電池用隔膜 100 に充填されているイオン交換樹脂 36 は共有結合により結合したカチオン交換基及びアニオン交換基をそれぞれ有する。したがって、イオンコンプレックスを形成させるため、イオン交換樹脂が有するイオン交換基とは逆極性のイオン交換基を有する低分子化合物を、後処理として吸着
10 させ、その結果、上記両極性のイオン交換基をそれぞれ有しているような膜とは異なるものである。

本発明の隔膜は、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方が樹脂の母材部分（イオン交換樹脂からイオン交換基を除いた残りの構成部分）に共有結合により強固に結合している。このため、
15 これらのイオン交換基により形成されるイオンコンプレックスの奏する効果が安定的に発揮される（イオン交換樹脂や重合性単量体がイオン交換基を共有結合により有することを、以下単に「イオン交換基を有する」とも略する）。

さらに、イオン交換樹脂 36 は、カチオン交換基とアニオン交換
20 基の何れか一方を他方よりも多く有する架橋型のイオン交換樹脂である。

ここで、上記イオン交換樹脂 36 が、水溶液中でカチオン交換能を示すカチオン交換基をアニオン交換能を示すアニオン交換基よりも多数有する場合は、イオン交換樹脂 36 は総合的にカチ
25 オン交換樹脂として振舞う。上記イオン交換樹脂 36 が、水溶液中でカチオン交換能を示すカチオン交換基をアニオン交換能を示すアニオン交換基よりも小数有する場合は、イオン交換樹脂 3

6 は総合的にアニオン交換樹脂として振舞う。

本発明の燃料電池用隔膜100は、各種の燃料電池用隔膜に利用できるが、特にカチオン交換基をアニオン交換基よりも多数有するイオン交換樹脂を充填した隔膜は、プロトンに対する電気抵抗が特に低くできるため、直接メタノール型燃料電池用隔膜として好ましいものである。以下、このカチオン交換基をアニオン交換基よりも多数有することにより、プロトンに対する電気抵抗が特に低い燃料電池膜を中心に、本発明の隔膜を説明する。

なお、アニオン交換基をカチオン交換基よりも多数有するイオン交換樹脂を充填した隔膜も、メタノール透過性が低く、プロトン伝導性も有するため、該直接メタノール型燃料電池用隔膜として有用である。しかし、この膜の場合、プロトンよりもむしろ、水酸化物イオンに対する電気抵抗を特に低くできるため、該水酸化物イオン伝導型の燃料電池膜として好適に使用可能である。

本発明においてイオン交換樹脂36が架橋型であるとは、イオン交換樹脂が炭素-炭素結合、炭素-酸素結合などの共有結合性の架橋構造を有することを示す。イオン結合や水素結合などのみで架橋されている樹脂は、本発明における架橋型の樹脂に含めない。これらのイオン結合や水素結合は周囲のイオン強度により結合性が変化する。

上記のカチオン交換基及びアニオン交換基は、従来公知のカチオン交換基、アニオン交換基が特に制限無く採用できる。具体的には、カチオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。得られる隔膜のプロトン伝導性が高い点で強酸性基であるスルホン酸基が特に好ましい。

アニオン交換基としては、第1～3級アミノ基、第4級アンモニウム基、ピリジル基、イミダゾリル基、第4級ピリジニウム基、

第4級イミダゾリウム基等が挙げられる。

これらのイオン交換基はイオン交換機能を発現する窒素原子として第1～3級窒素原子を有している。これらの窒素原子は少なくとも1つのプロトン（水素イオン）を配位結合できる。この
5 プロトンの配位結合性によって、メタノール透過性が低く、プロトン伝導性が高い隔膜が得られる。

上記カチオン交換基とアニオン交換基とは、イオン交換樹脂中で、イオンコンプレックスを形成している。このため、イオン交換樹脂中には、架橋剤により形成される共有結合性の架橋と、該
10 イオンコンプレックスにより形成されるイオン結合性の架橋が存在する。その結果、見掛けの架橋密度は極めて高くなる。該イオン交換樹脂はこのように架橋密度が高いため、イオン交換樹脂中のメタノールの移動が制限される。一方、プロトンは両イオン交換基に対する付加・脱離を次々と繰り返すことによりイオン交換樹脂内を容易に移動できる。このため、メタノール透過性が低
15 く、プロトン伝導性が高いイオン交換樹脂が得られると推測される。

本発明の燃料電池用隔膜は、このイオンコンプレックスの形成量が著しく大きい特徴を有している。すなわち、カチオン交換基とアニオン交換基との内、少ない方の極性のイオン交換基数を基準としてその少なくとも40%が、多い方の極性のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成している（以下、このように定義されるイオンコンプレックスの形成量のことを単に「イオンコンプレックス形成量」と称する）。少なくとも60%がイオンコンプレックスを形成していることがより好ましく、少なくとも8
20 0%がイオンコンプレックスを形成していることが最も好ましい。カチオン交換基及びアニオン交換基の双方が共有結合により

結合する架橋型のイオン交換樹脂において、これほどまでにイオンコンプレックス形成量が多い燃料電池用隔膜は、本発明によって初めて提供されるものである。

そして、このように高い率でイオンコンプレックスが形成されているため、本発明の燃料電池用隔膜では、上記したメタノール透過性を低下させる効果が極めて顕著に発揮される。ここで、イオンコンプレックス形成量が40%より小さい場合、メタノール透過性を低下させる効果が十分でなくなる。

ここで、イオン交換膜のイオンコンプレックス形成量は、次の方法により測定することができる。すなわち、まず、本発明の燃料電池隔膜の元素分析を行い、カチオン交換基のみに由来する元素（例えば、スルホン酸基では硫黄）の量と、アニオン交換基のみに由来する元素（例えば、ピリジル基では窒素）の量を測定する。その後、測定して得られた元素の量から、隔膜中のそれぞれの交換基の存在総量（イオンコンプレックスを形成している量も含む。）を算出する。次いで、同じ燃料電池隔膜のイオン交換容量を定法により測定する。イオンコンプレックスを形成しているイオン交換基は、イオン交換基として機能しない。従って、該イオン交換基の上記膜中での存在総量から、この実際に測定されたイオン交換容量から算出されるイオン交換基量の差を求めることにより、その基のイオンコンプレックス形成量を求めることができる。本発明では、逆極性のイオン交換基量に対するイオンコンプレックス形成量の比から、量が少ないほうの極性のイオン交換基量を基準としたイオンコンプレックス形成割合を求める。

なお、上記膜中でのイオン交換基の存在総量を求めるに当たって、隔膜を構成する母材樹脂部分に、測定対象のイオン交換基の構成元素が全て含まれている場合がある。この場合は、その共通

元素のうちの特徴的な一つについて、膜製造の際に重合させた重合性単量体の組成比から母材樹脂部分に含まれる分の量を求める。その後、前記元素分析から求められる該元素の量からその母材樹脂部分の量を差し引いて、該測定対象のイオン交換基の存在
5 総量を求める。

さらに、本発明の燃料電池用隔膜は、前記のようにアニオン交換基として第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を採用すると、アニオン交換基とカチオン交換基がイオンコンプレックスを形成している状態のままで、該プロトンがイオン交換樹脂内
10 を移動していくことが更に容易となる。その結果、燃料電池用隔膜として、さらに優れたプロトン伝導性を発現できると考えられる。この効果をより顕著に発揮させる観点からは、アニオン交換基はピリジル基を用いるのが最も好ましい。

なお、メタノール非透過性を発現させる観点からは、アニオン
15 交換基はイミダゾリル基を用いるのが最も好ましい。

多孔質膜の空隙内に充填されている前記イオン交換樹脂の有するカチオン交換基及びアニオン交換基の内、多く有する方の極性のイオン交換基の量は、特に制限されるものではないが、多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換樹脂を基準として、3.
20 0 mmol / g - 乾燥質量以上が好ましく、特に、4. 8 mmol / g - 乾燥質量以上が好ましい。イオン交換基の量の上限は、特に制約があるものではないが、製造の容易性の観点からは6. 0 mmol / g - 乾燥質量程度が上限である。

また更に、前記イオン交換樹脂は、多く有するイオン交換基と
25 は逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体に由来する低分子化合物（未反応の単量体や低重合度の重合体）の含有量が、該低分子量化合物のイオン交換基量で表して0. 05 mmol / g

—乾燥質量以下、好適には $0.03 \text{ mmol} / \text{g}$ —乾燥質量以下であるのが好ましい。

ここで、該低分子量化合物の含有量は、以下の方法により測定することができる。すなわち、まず、燃料電池隔膜の元素分析を行い、少ない方のイオン交換基のみに由来する元素（例えば、ピリジル基では窒素）の量を求め（母材部分に各構成元素が全て含まれる場合は、前記したとおりイオン交換樹脂を合成した重合性単量体の組成比から、該母材部分に含まれる量を求め、差し引く）、その値からイオン交換基量を求める。次いで、同じ燃料電池隔膜を $0.5 \text{ mol} / \text{l}$ —水酸化ナトリウムの水—メタノール混合溶液（水：50質量%）に浸漬して、膜内の前記低分子量化合物を抽出する。その後再び、隔膜の少ない方のイオン交換基量を元素分析で測定する。イオン交換基量の変化が認められなくなるまで該抽出操作を繰り返す。その後、最後のイオン交換基量と、抽出前のイオン交換基量の差から、多い方のイオン交換基とは逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物の含有量を求める。

なお、こうした方法の他、上記低分子量化合物の含有量は、前記水酸化ナトリウムによる抽出液をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分析することでも測定できる。この場合には、予め、逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体の低分子量重合物を作成し、該低分子量重合物による検量線を使用して定量を行えばよい。

直接メタノール型燃料電池用の隔膜に用いるイオン交換樹脂は、前記アニオン交換基量よりもカチオン交換基量を多く有することが好ましい。アニオン交換基とカチオン交換基とが同量又は、アニオン交換基が多い場合には、カチオン交換基が多いイオン交換樹脂と比較し、燃料電池出力は低い。その理由は、イオン交換

樹脂内におけるプロトンの移動が制限されるためであると推測される。直接メタノール型燃料電池用のイオン交換樹脂としては、以下のものが好ましい。即ち、アニオン交換基量よりもカチオン交換基量を多く有するカチオン交換膜において、定法で測定したカチオン交換容量が $0.1 \sim 3 \text{ mmol/g}$ のものが好ましく、 $0.1 \sim 2 \text{ mmol/g}$ のものがより好ましく、 $0.3 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ のものが特に好ましい。

この場合、カチオン交換樹脂中のアニオン交換基は、 $0.1 \sim 3 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ が特に好ましい。

前記のように本発明において使用するイオン交換樹脂は架橋型の樹脂、即ち、共有結合性の架橋を有するイオン交換樹脂である。

カチオン交換基を有する高分子とアニオン交換基を有する高分子を単に混合したイオン交換樹脂もイオンコンプレックスを形成している。従って、イオンコンプレックスに基づくイオン結合性の架橋を有する。しかし、このようなイオン結合性の架橋のみを有するイオン交換樹脂はメタノールや水に触れると膨潤しやすく、極端な場合には溶解してしまう。従って、このようなイオン交換樹脂はメタノールの透過を十分に抑制できない。

架橋型のイオン交換樹脂は本質的に溶媒不溶性である。イオン交換樹脂にイオン交換基を多量に導入しても、樹脂の安定性（水やメタノールに対する不溶解性など）は低減しない。従って、イオン交換基の導入量を極めて多くできる。その結果、プロトン伝導性は極めて大きくなる。

架橋型イオン交換樹脂の架橋密度（共有結合性の架橋によるもの）は特に限定されるものではないが、架橋密度が高いほどメタ

ノール透過性が低く、架橋密度が低いほどプロトン伝導性が高い傾向がある。

架橋型イオン交換樹脂の架橋密度は、任意の単官能の重合性単量体 100 モルに対して、2 官能の重合性単量体を 0.1 ~ 40
5 モル配合し、これを重合させて得られるものと同程度の架橋密度であることが好ましく、2 官能の重合性単量体を 1 ~ 10 モル配合して重合させて得られるものと同程度の架橋密度であることがより好ましい。

むしろ、架橋型イオン交換樹脂を得る方法は、上記のような 2
10 官能の重合性単量体を共重合させる方法に限られない。例えば、3 官能以上の重合性単量体を共重合させる方法がある。また、鎖状の高分子を形成させた後、用いた単量体の重合反応とは異なる形式の化学反応を起こす単量体を加えて鎖状の高分子鎖間で架橋させる方法がある。更に、紫外線や電子線を照射して架橋させる方法がある。これら公知の如何なる方法で架橋させても良い。
15 例えば、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂やポリエーテルスルホンなどのエンジニアリングプラスチック類のような線状の高分子化合物に紫外線や電子線を照射して架橋することにより、架橋型のイオン交換樹脂を製造する方法は公知である。
20

イオン交換樹脂の構造は、母材部分が上記の架橋構造を有す点を除けば、特に制限はない。即ち、イオン交換樹脂は架橋構造を持つ公知の如何なるイオン交換樹脂の母材構造であっても良い。
25 パーフルオロカーボンスルホン酸などの含フッ素母材に比べて製造コストが安価になる点で、イオン交換樹脂の母材は炭素と水素を主とする構造の樹脂が好ましい。

なお母材部分にフッ素、塩素、臭素、酸素、窒素、珪素、硫黄、

ホウ素、リン等のその他の原子を含有していても良い。しかし、その含有量は母材を構成する原子の総数に対して40モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい（以下、このようなイオン交換樹脂を、炭化水素系イオン交換樹脂とも称す）。特に好ましい母材は、スチレン系の重合性単量体と該スチレン系単量体と共重合可能な架橋性単量体とを共重合させたポリスチレン系の母材である。

本発明の燃料電池用隔膜は、多孔質膜を基材とし、該多孔質膜の空隙内に前記イオン交換樹脂が不均質に分散されたものである。多孔質膜の両表面間は、多孔質膜の空隙部に充填された前記架橋型イオン交換樹脂の連続構造により連絡され、この架橋型イオン交換樹脂を通してプロトンが隔膜の一表面から他表面に移動する。

多孔質膜を基材とする燃料電池用隔膜は、該多孔質膜が機械的強度を補強する。この隔膜はプロトン伝導性などを犠牲にすることなく燃料電池用隔膜の物理的強度を高めることができる。

多孔質膜としては、平均孔径0.01~2 μ mの細孔を有し、当該細孔の少なくとも一部が多孔質膜の表裏間を連通しているものであれば特に限定されず、公知の如何なる多孔質膜でもよい。

多孔質膜の空隙率（気孔率とも呼ばれる）は20~95%が好ましく、30~90%がより好ましい。透気度（JIS P-8117）は1500秒以下、特に1000秒以下であるのが好ましい。その厚みは5~150 μ mが好ましく、10~120 μ mがより好ましく、10~70 μ mが特に好ましい。これらの構成により、プロトン伝導性が高く、高い物理的強度を与える燃料電池用隔膜が得られる。

多孔質膜の表面平滑性は、粗さ指数で表して10 μ m以下が好

ましく、5 μm 以下がより好ましい。この構成によりガス拡散電極との密着性が高くなり、より高出力の燃料電池用隔膜が得られる。

平均孔径が0.01 μm 以下の多孔質膜を使用して隔膜を製造する場合は、多孔質膜の空隙に充填されるイオン交換樹脂量が不足し、プロトン伝導性の高い隔膜が得られない。平均孔径が2 μm 以上の多孔質膜を使用して隔膜を製造する場合は、メタノール透過性の低い隔膜が得られない。

当該多孔質膜の形態は特に限定されず、多孔質フィルム、織布、不織布、紙、無機膜等が制限なく使用できる。多孔質膜の材質は特に制限が無く、熱可塑性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物、無機物、又はそれらの混合物が例示される。多孔質膜の材質は熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。熱可塑性樹脂を用いると多孔質膜の製造が容易になる。かつ、前述のイオン交換樹脂との密着強度が高い利点がある。

該熱可塑性樹脂組成物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘプテン等の α -オレフィンを単独重合又はこれらを共重合させたポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-オレフィン共重合体等の塩化ビニル系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体等のフッ素径樹脂；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂等が例示さ

れる。

これらの樹脂のなかでも、特に機械的強度、化学的安定性、耐薬品性に優れ、炭化水素系イオン交換樹脂との馴染みがよいことから、ポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂のうちでも、ポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂が特に好ましく、
5 ポリエチレン樹脂が最も好ましい。

前記平均孔径を有する多孔質膜の入手が容易で、かつ強度に優れる点でポリオレフィン樹脂製の多孔質フィルムが好ましく、ポリエチレン樹脂製の多孔質フィルムがより好ましい。

10 これらの多孔質フィルムは、例えば特開平9-235399号公報、特開2002-338721号公報等に記載された方法によって製造することができる。あるいは、市販品（例えば、旭化成「ハイポア」、宇部興産「ユーポア」、東燃タピルス「セテラ」、日東電工「エクセポール」、三井化学「ハイレット」等）を入手
15 することも可能である。

本発明の燃料電池用隔膜を構成するイオン交換樹脂の含水率は、5%以上、好適には10%以上であるのが好ましい。含水率が5%未満の場合、イオン交換樹脂が乾燥した際に、プロトン伝導性が大きく低下する。通常は、イオン交換基の量及び架橋度を
20 前記範囲内に制御することにより、含水率は5~90%程度、多くの場合には10~80%程度に保持される。

本発明の燃料電池用隔膜を構成するイオン交換樹脂は共有結合により架橋されている。従って、イオン交換樹脂にカチオン交換基、アニオン交換基を多量に導入しても不溶性は保たれている。
25 その結果、イオン交換基を多量に導入してイオン交換樹脂のプロトンに対する電気抵抗値を極めて低くすることができる。具体的には、イオン交換膜のプロトンに対する電気抵抗値を、0.70

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、より好適には $0.40 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、更に好適には $0.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下（ 3 mol/L - 硫酸水溶液中の電気抵抗値）と非常に小さくすることができる。

更に、前記のように該イオン交換樹脂はプロトンに対する電気抵抗を小さく保ったままメタノール透過性を極めて小さくできる。具体的には、 25°C における 100% メタノール溶液に対するメタノールのイオン交換膜に対する透過率を、 $1000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下、より好適には $10 \sim 700 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 、更に好適には $10 \sim 300 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ の範囲のものとするこ
5
10

本発明の燃料電池用隔膜は上述のようにプロトンに対する電気抵抗が低く、メタノールの透過率が小さいため、直接メタノール型燃料電池用隔膜として使用した場合に、燃料室に供給したメタノールが該隔膜を透過して酸化剤室に拡散することを十分低減でき、その結果高い出力の燃料電池が得られ好ましい。その他、本発明の燃料電池用隔膜は、上記メタノールだけでなく、水素、エタノール、天然ガス等を燃料とする他の形態の固体高分子型燃料電池の隔膜として使用しても、上記各燃料に対して優れた非透過性を有する。
15

上記説明はカチオン交換基をアニオン交換基よりも多数有するカチオン交換膜を主に想定してのことである。しかし、アニオン交換基をカチオン交換基よりも多数有するアニオン交換膜の場合には、水酸化物イオンに対する電気抵抗が低く、燃料に対する非透過性が高いため、該水酸化物イオン伝導型燃料電池用隔膜としても良好に使用できる。
20
25

以上説明した本発明の隔膜を、直接メタノール型燃料電池用隔膜として用いる直接メタノール型燃料電池の一般的構成例を図

1 に示す。本発明のイオン交換膜は、その他の公知の構造を有する直接メタノール型燃料電池にも勿論適用することができる。

本発明の燃料電池用隔膜は、如何なる方法により製造しても良いが、好適には、以下に記載する方法により製造される。

5

(第1の製造方法)

第1の製造方法を以下に記載する。先ず、カチオン交換基を導入可能な官能基またはカチオン交換基が共有結合する重合性単量体と、アニオン交換基を導入可能な官能基またはアニオン交換基が共有結合する重合性単量体と、架橋剤と、重合開始剤とを含む重合性組成物を、多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させる。

次いで空隙部に含浸させた単量体、架橋剤を重合させて硬化させる。

15 その後、必要に応じてカチオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を導入可能な官能基にカチオン交換基及び／又はアニオン交換基を、一方の極性のイオン交換基がこれと逆極性のイオン交換基よりも多くなるように導入する。上記操作により、本発明の燃料電池用隔膜が製造される。

20 この方法によれば、重合性組成物の調製時や、膜の製造後のイオン交換基の導入時において、極めて高率でイオンコンプレックスが形成される。その結果、前記したような従来の燃料電池用隔膜に使用されているポリイオンコンプレックス系のイオン交換膜では達成し得ないような、少なくとも40%以上、好適には少なくとも60%以上のイオンコンプレックス形成率を有するイオン交換膜が製造できる。

25

なお、この方法の場合、イオン交換樹脂の同一高分子鎖には、

多く有する方の極性のイオン交換基とともに、逆極性のイオン交換基を有する単量体ユニットも共重合されている。従って、前者のイオン交換基の導入量をあまり多くすることは困難である。この製造方法による場合は、前者のイオン交換基の量は、多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換樹脂を基準として4.8 mmol/g - 乾燥質量未満、より一般的には4.3 mmol/g - 乾燥質量以下であるのが普通である。

重合性単量体としては、重合基がエチレン性不飽和基であるラジカル重合性単量体が好ましい。このようなエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性単量体を用いる場合は、得られるイオン交換樹脂は、通常、該エチレン性不飽和基の重合により形成された炭化水素の主鎖に、カチオン交換基やアニオン交換基を有する側鎖が結合した構造になる。この場合、該側鎖に結合する各イオン交換基は、主鎖にイオン交換基を有する場合に比較してイオンコンプレックスを格段に形成し易くなるため好ましい。

このような重合基がエチレン性不飽和基であるラジカル重合性単量体の中でも、ビニル基を有するものが好ましい。具体的には、芳香環に直結したビニル基を有するスチレン等の重合性単量体が好ましい。これらの単量体は、アクリル系単量体よりも加水分解を受け難いので好ましい単量体である。

特に、芳香族炭化水素基等のスルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体、架橋剤及び重合開始剤を含む重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させた後、重合性組成物を重合させ、ついで重合体の有する前記芳香族炭化水素基をスルホン化する方法が好ましい。

この方法によれば、カチオン交換基としてスルホン酸基を、ア

ニオン交換基として第1～3級窒素原子を有する基（第1～3級アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基など）を持つイオン交換樹脂を容易に製造できる。

第1～3級窒素原子を有する重合性単量体は液体であるものが多い。しかし、スルホン酸基を有する重合性単量体は通常固体である。重合性組成物を多孔質基材中に含浸させる際には、固体状のスルホン酸基を有する重合性単量体は溶媒を用いて溶液状にして多孔質膜の空隙に供給する必要がある。しかし、溶媒を使用すると重合性組成物の濃度が低くなる。その結果、多孔質基材の空隙部に充填するイオン交換樹脂の密度が高くできない場合がある。あるいは、イオン交換基の密度を高くできない場合がある。

スルホン酸基を有する重合性単量体が液体の場合であっても、このスルホン酸基を有する重合性単量体と第1～3級窒素原子を有する重合性単量体などのアニオン交換基を有する重合性単量体とを混合すると、これらがイオンコンプレックスを形成して固体となる場合が多い。この場合はやはり溶剤が必要となる。また、芳香族炭化水素基は極めて容易にスルホン化の可能な官能基である。従って、上記重合性組成物を重合させ、次いで、重合体の有する前記芳香族炭化水素基をスルホン化する方法は特に好ましい方法である。

上記芳香族炭化水素基を有する重合性単量体としては公知の化合物を特に制限なく使用できる。上記芳香族炭化水素基を有する重合性単量体としては、スチレンの誘導体（スチレン系単量体）が好ましい。スチレン系単量体は、スルホン化の際や、燃料電池に組込んで使用している際に加水分解等の望ましくない化学反応を起こしにくい。当該スチレン系単量体を具体的に例示すると、

スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -ハロゲン化スチレン類等が挙げられる。

第1～3級窒素原子を有する重合性単量体としては、前記第1
5 ～3級窒素を構成元素として有するアニオン交換基を有する公知の単量体を特に制限なく使用できる。スルホン化の際や燃料電池に組込んで使用する際に加水分解等の望ましくない化学反応を起こしにくい点で、第1～3級アミノ基を結合したスチレン誘導体や含窒素複素環系単量体が好ましい。

10 該単量体の具体例としては、ビニルベンジルジメチルアミン、ビニルベンジルジエチルアミン等のアミン系単量体、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン系単量体、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール等のビニルイミダゾール系単量体などの含窒素複素環系単量体、及び
15 それらの塩類が挙げられる。

前記したとおり、燃料電池隔膜のプロトン伝導性を特に優れたものにする観点からは、導入するカチオン交換基はピリジル基が良好である。このことから上記第1～3級窒素原子を有する重合性単量体としては、ビニルピリジン系単量体を用いるのが特に好
20 ましい。

他方、燃料電池隔膜のメタノール非透過性を特に優れたものにする観点からは、導入するカチオン交換基はイミダゾリル基が良好である。このことから上記第1～3級窒素原子を有する重合性単量体としては、ビニルイミダゾール系単量体を用いるのが特に
25 好ましい。

架橋剤としては、上記のような重合性単量体と共重合して架橋型の高分子を生成する公知の如何なる架橋剤も採用できる。例え

ば、ジビニルベンゼン類、ジビニルスルホン、ブタジエン、クロロプレン、ジビニルビフェニル、トリビニルベンゼン類、ジビニルナフタレン、ジアリルアミン、ジビニルピリジン類等のジビニル化合物が挙げられる。

- 5 重合開始剤としては、上記重合性単量体を重合させることが可能な化合物であれば特に限定されるものではないが、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えば、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-
- 10 2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等が挙げられる。

- 本第1の製造方法において使用される重合性組成物は、上記芳香族炭化水素基を有する重合性単量体、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体、架橋剤及び重合開始剤で構成することが好ましい。しかし、重合物の機械的強度や、重合性等の物性を調節するために、必要に応じて上記重合性組成物に他の成分を配合してもよい。他の成分としては、例えば、アクリロニトリル、アクロレイン、メチルビニルケトン等の重合性単量体や、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジブチルアジペート、トリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート等の可塑剤類が挙げられる。
- 15 20

- 第1の好ましい製造方法において、重合性組成物に含まれる上記各成分の配合割合は、最終的に架橋型の樹脂となり、かつ後述するスルホン化後に、スルホン酸基の量が第1～3級アミノ基等のアニオン交換基よりも多くなる割合又は少なくなる割合であれば特に制限はない。
- 25

通常、芳香族炭化水素基はほぼ定量的にスルホン化される。従って、配合される全重合性単量体の合計量を基準として、芳香族炭化水素基を有する重合性単量体を、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体よりも0.1～3 mmol/g、好ましくは0.1～2 mmol/g 過剰になる割合又は不足する割合で重合性組成物中に配合すれば良い。

架橋剤は芳香族炭化水素基を有する重合性単量体、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体、及び任意成分として配合される単官能の重合性単量体の合計100モルに対して、0.1～40モル配合することが好ましく、1～10モルがより好ましい（但し、架橋剤が2官能の場合である。架橋剤が3官能の場合は、2官能の場合と同様の考え方に従う。）。

重合開始剤の配合量は、全重合性単量体の合計100質量部に対して0.1～20質量部が好ましく、0.2～10質量部がより好ましい。また、イオン交換基が導入可能な官能基またはイオン交換基を有する重合性単量体100質量部に対して、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を0～100質量部、可塑剤類を添加する場合は0～50質量部配合することが好ましい。

第1の製造方法においては、上記重合性組成物を前記多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させた後、該重合性組成物を重合させて硬化させる。

重合性組成物と多孔質膜との接触方法は、多孔質膜の有する空隙部に重合性組成物が含浸できる方法であれば特に制限がない。例えば、重合性組成物を多孔質膜に塗布又スプレーする方法、あるいは多孔質膜を重合性組成物又はその溶液や懸濁液中に浸漬する方法などが例示される。浸漬する方法による場合、浸漬時間は多孔質膜の種類や懸濁液の組成にもよるが、一般的には0.1

秒～十数分である。

重合方法は特に限定されず、用いた重合性単量体及び重合開始剤に応じて適宜公知の方法を採用すればよい。重合開始剤として前記有機過酸化物を用いる場合は、重合方法は加熱により重合させる方法（熱重合）が一般的である。この方法は、操作が容易で、
5 また比較的均一に重合させることができるので、他の重合方法よりも好ましい。

重合に際しては、重合性組成物を空隙部に侵入させた多孔質膜をポリエステル等のフィルムにより覆って、フィルムの外部方向から内部方向に向って加圧した状態を保つことが好ましい。この
10 状態で重合させることにより、酸素による重合阻害を防止し、得られる隔膜の表面を平滑にすることができる。更に、フィルムで前記多孔質膜の表面を覆って加圧することにより、多孔質膜内に過剰に含浸されている重合性組成物を取り除かれ、薄く均一な重
15 合膜が得られる。

重合温度は特に制限されず、公知の重合温度条件を適宜選択すればよい。一般的には50～150℃が好ましく、60～120℃がより好ましい。

重合時間は10分～10時間が好ましく、30分～6時間がより好ましい。
20

得られる重合膜は、第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を持つ架橋型のアニオン交換樹脂を多孔質膜内に分散させた重合膜である。前記アニオン交換基は、原料として用いた第1～3級窒素原子を有する重合性単量体に由来している。この重合膜は、
25 更に芳香族炭化水素基を含有している。前述のように、芳香族炭化水素基の含有量は、該アニオン交換基よりも多く、又は少ない。

この芳香族炭化水素基を定法によりスルホン化すると、前述し

たようにほぼ定量的に芳香族炭化水素基はスルホン化され、イオンコンプレックスが高率で形成される。その結果、カチオン交換基（スルホン酸基）がアニオン交換基よりも多く、又は少なく含有する架橋型のイオン交換樹脂膜が得られる。

- 5 スルホン化の方法としては、公知のスルホン化剤を用いる方法がある。スルホン化剤としては、濃硫酸、発煙硫酸、二酸化硫黄、クロロスルホン酸などを例示でき、これらは特に制限なく使用できる。

- 10 むろん本発明の燃料電池用隔膜を製造する方法は上記方法に限定されるものではなく、カチオン交換基／アニオン交換基の種類に応じて、適宜、重合性単量体やイオン交換基導入方法を選択、採用することができる。

- 15 上記方法以外に用いる重合性単量体としては、カチオン交換基を有する単量体として、 α -ハロゲン化ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸系単量体；メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸等のカルボン酸系単量体；ビニルリン酸、ビニルホスホン酸等のホスホン酸系単量体、それらの塩類等の酸性基含有重合性単量体類が挙げられる。

カチオン交換基を導入可能な重合性単量体としては、酸性基含有重合性単量体類のエステル類等が挙げられる。

- 25 第1～3級窒素原子を有する基以外のアニオン交換基を有する重合性単量体としては、ビニルベンジルトリメチルアミン塩、ビニルベンジルトリエチルアミン塩、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステル塩等が挙げられる。

アニオン交換基を導入可能な重合性単量体としては、スチレン、

ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。またイオン交換基を導入する方法としては公知の加水分解、ホスホン化、エステル化、アミノ化などの方法が挙げられる。

- 5 なお、重合膜を成膜後に、上述した本発明の製造方法以外の方法を用いて、重合膜にイオン交換基を導入する場合には、まずカチオン交換基を導入した後、アニオン交換基を導入することが好ましい。これは、カチオン交換基の導入反応は、比較的強い酸化雰囲気下で行われるので、予めアニオン交換基が導入されていると、このアニオン交換基を酸化分解し易いからである。

10 上記方法で製造する燃料電池用隔膜を構成する架橋型のイオン交換樹脂は、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方がランダムに高分子鎖に共有結合しており、更に前記高分子鎖が共有結合により架橋されている構造を有する。

- 15 このようにして得られた燃料電池用隔膜は、必要に応じて洗浄、裁断などを行い、定法に従って直接メタノール型燃料電池用の隔膜として用いる。

(第2の製造方法)

- 20 本発明の燃料電池用隔膜の第2の製造方法においては、まず、架橋型のイオン交換樹脂が多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換原膜と、該イオン交換樹脂の有するイオン交換基とは逆極性を有するイオン交換基を有する重合性単量体とを接触させる。本操作により、イオン交換樹脂に重合性単量体が含浸され、
- 25 架橋型のイオン交換樹脂の有するイオン交換基と重合性単量体の有するイオン交換基の間でイオンコンプレックスが形成される。このイオンコンプレックスの形成割合は、低分子量のために

動きの自由度が大きい上記重合性単量体を利用して行われるため、極めて高率になる。その結果、前記した第1の製造方法で得られるイオン交換膜が達成するイオンコンプレックス形成率よりも、その他の条件が同様の膜において、さらにその形成率を高めることができる。

なお、この方法の場合、先に一旦、イオン交換原膜を製造してから、イオンコンプレックスの形成を行うため、該イオン交換原膜を構成するイオン交換樹脂に多量のイオン交換基を導入しておくことができる。従って、この方法の場合、上記共重合で膜形成を行う第1の製造方法に比較して、より多くのイオン交換基を有する隔膜を得ることが可能である。具体的には、多く有する方の極性のイオン交換基の量を、多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換樹脂を基準として4.8 mmol/g - 乾燥質量以上、より一般的には5.2 mmol/g - 乾燥質量以上とすることができる。

上記イオン交換原膜において、多孔質膜の空隙部に充填される架橋型のイオン交換樹脂の該架橋構造は、前記した本発明の燃料電池用隔膜が備えるものと全く同じ意味であり、炭素-炭素結合、炭素-酸素結合などの共有結合性の架橋構造を意図するものである。このようにイオン交換原膜のイオン交換樹脂として架橋型のものを用いることで、第2の方法で製造される燃料電池用隔膜においても、水やメタノールに対する膨潤が抑制され、メタノール透過性を充分低くすることができる。また、本質的に溶媒不溶性にでき、イオン交換基を多量に導入しても、水やメタノールに対する溶解性を増加させるなどの樹脂の安定性を低減させる不都合はない。従って、イオン交換原膜に導入可能なイオン交換基の量を極めて多くでき、その結果、プロトンの透過に対する膜抵

抗もまた極めて小さくできる。

また、イオン交換樹脂とイオン交換基を有する重合性単量体とを接触させた場合、通常溶液である重合性単量体で大きく膨潤したり、溶解することをさけることができ、燃料電池用隔膜を安定して製造することが可能となる。また、重合性単量体に対する膨潤が抑制されるので、必要以上の量の逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体が架橋型のイオン交換樹脂に浸透せず、膜抵抗の低い燃料電池用隔膜が製造できる。

本発明の製造方法において、上記のイオン交換原膜に使用される架橋型のイオン交換樹脂は、従来公知の架橋型のイオン交換樹脂が何ら制限なく適用できる。

該イオン交換樹脂のイオン交換基は、カチオン交換基またはアニオン交換基のいずれでも良いが、得られる燃料電池用隔膜の良好なプロトン伝導性を確保するためカチオン交換基を有するものであることが好ましい。上記のカチオン交換基及びアニオン交換基の具体例は、既に、本発明の燃料電池用隔膜の説明で示したとおりである。

このイオン交換原膜に使用される架橋型のイオン交換樹脂のイオン交換容量は、 $0.1 \sim 6 \text{ mmol/g}$ が好ましい。このイオン交換容量のイオン交換樹脂を使用することにより、得られる燃料電池用隔膜のプロトンに対する電気抵抗を低く出来る。

前記架橋型のイオン交換樹脂の架橋密度（共有結合性の架橋によるもの）、架橋型の樹脂を得る方法、母材部分の構造も、本発明の燃料電池用隔膜で説明したのと同様にすればよい。

これらイオン交換原膜に使用される架橋型のイオン交換樹脂のプロトンに対する電気抵抗値は、 $0.40 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $0.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましい。電気抵抗値は

3 m o l / L - 硫酸水溶液中の電気抵抗で表す。

イオン交換樹脂の含水率は、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。上記含水率のイオン交換樹脂を用いることにより、得られる燃料電池用隔膜のプロトンに対する電気抵抗を低く
5 出来、更に得られる燃料電池用隔膜が乾燥することによりプロトン伝導性が低下することを防止する。

当該基材となる多孔質膜としては、前記第1の製造方法で記載したものと同一の多孔質膜が使用できる。

前記多孔質膜を基材とするイオン交換原膜は、如何なる方法により製造しても良い。一般には、以下の方法により製造することが好ましい。即ち、先ずイオン交換基が導入可能な官能基またはイオン交換基を共有結合により有する重合性単量体、架橋剤及び重合開始剤を含む重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させる。その後、侵入
10 させた重合性組成物を重合硬化させる。ついで、必要に応じて重合硬化させた重合性組成物にイオン交換基を導入する。

上記重合性単量体、さらには、架橋剤及び重合開始剤としては、第1の製造方法において使用した化合物がそれぞれ使用できる。その各配合量も、第1の製造方法において説明した量と同様である。
20 る。

前記重合性組成物には、さらに、機械的強度や重合性等の物性を調節するために、必要に応じて他の成分を配合してもよい。他の成分の具体例としては、第1の製造例に於いて使用したものが使用でき、その配合量も同様である。

本第2の製造方法に於いては、前述したように上記重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させた後、該重合性組成物を重合硬化させる。その
25

方法も、第1の製造例における重合性組成物と多孔質膜との接触の場合と同様に実施すればよい。

5 以上のようにして得られる重合膜は、必要に応じて更に公知のイオン交換基導入処理が施されてイオン交換原膜が得られる。イオン交換基導入処理の方法も、第1の製造例において説明した方法と同様である。

10 上記操作により得られるイオン交換原膜は、スルホン基等のカチオン交換基又は第1～3級窒素原子を含む基等のアニオン交換基が共有結合により結合した架橋型のイオン交換樹脂を多孔質膜内に分散させたイオン交換膜である。

15 本発明の第2の製造方法においては、上記に代表されるような方法で製造された架橋型のイオン交換樹脂を含有するイオン交換原膜と、該イオン交換原膜の有するイオン交換基と逆極性のイオン交換基を共有結合により有する重合性単量体とを接触させる。即ち、イオン交換原膜の有するイオン交換基がカチオン交換基であれば、接触させる重合性単量体はアニオン交換基を有する重合性単量体である。イオン交換原膜の有するイオン交換基がアニオン交換基であれば、接触させる重合性単量体はカチオン交換基を有する重合性単量体である。

20 該重合性単量体としては、上記説明したイオン交換基を共有結合により有するものであれば特に制限はないが、架橋型のイオン交換樹脂が有するイオン交換基と高率にイオンコンプレックスを形成させる観点からは、あまり分子量が大きいとイオン交換原膜内での動きの自由度が小さくなり上記反応性が低下するおそれがあるため、分子量が280以下、好ましくは200
25 以下であるのが好ましい。こうした重合性単量体としては、前記架橋型のイオン交換樹脂を製造する際に使用される、イオン交換

基を有する重合性単量体が例示できる。

本発明の燃料電池用隔膜は、アニオン交換基と、カチオン交換基の両交換基を有し、且つ何れか一方の交換基を他方の交換基よりも多く有する。即ち、アニオン交換基又はカチオン交換基の何れが多くても良い。

しかし、前記のように、得られる燃料電池用隔膜のプロトン伝導性は、カチオン交換基をアニオン交換基よりも多く有するイオン交換膜の方が、アニオン交換基をカチオン交換基よりも多く有するイオン交換膜よりも高い。

10 カチオン交換基をアニオン交換基よりも多量に有する燃料電池用隔膜を製造する場合は、該イオン交換原膜と接触させるイオン交換基を有する重合性単量体としては、アニオン交換基を有する重合性単量体が使用される。

15 アニオン交換基を有する重合性単量体としては、前記第1の製造方法で使用される第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体が、第1の製造方法と同様に使用される。

20 イオン交換基を有する重合性単量体と、イオン交換原膜に充填されている架橋型のイオン交換樹脂とを接触させる方法は、重合性単量体がイオン交換樹脂内に浸透できる形態であれば、如何なる形態で接触させても良い。接触させ易さ及びイオン交換樹脂への浸透のし易さの点で、該重合性単量体を液状でイオン交換原膜と接触させることが好ましい。

25 イオン交換基を有する重合性単量体が液体である場合には、そのままイオン交換原膜と接触させても良い。しかし、イオン交換原膜内に必要以上に重合性単量体が浸透すると、得られる隔膜のプロトンの移動に対する膜抵抗が過度に増大する場合がある。この場合は、重合性単量体を溶媒で希釈してイオン交換原膜と接触

させることが好ましい。

希釈溶媒としては、前記イオン交換基を有する重合性単量体を完全に溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、1-オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジメチルオクチルアミン、ピリジン等のアミン類；トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メチレンクロライド、クロロホルム、エチレンブロマイド等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジブチルアジペート、トリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート等の芳香族酸や脂肪族酸のアルコールエステル類；及びアルキルリン酸エステル類等が挙げられる。これら希釈溶媒は必要に応じて複数種のを併用しても良い。

イオン交換基を有する重合性単量体を単独で、又は上記各種溶媒の溶液としてイオン交換原膜と接触させても良いが、架橋剤や重合開始剤を含む混合物をイオン交換原膜に接触させることが好ましい。上記混合物を接触させることにより、重合時の反応性が向上し、更に得られる燃料電池用隔膜のメタノール非透過性が長期間維持される。

これら架橋剤や重合開始剤は特に制限がなく、前述した架橋型のイオン交換樹脂の製造に際し使用される架橋剤や重合開始剤を使用出来る。

さらには、必要に応じて、例えば、重合速度の調整や得られる

燃料電池用隔膜の機械的強度を調整することを目的として、イオン交換基を有さない他の重合性単量体を、イオン交換基を有する重合性単量又はその溶液に混合することも可能である。

これらイオン交換基を有する重合性単量体以外の成分の使用量は特に限定されるものではないが、イオン交換基を有する重合性単量体 1 質量部に対して、溶媒は通常 0 ~ 200 質量部で、0 ~ 100 質量部が好ましい。架橋剤の配合量は、イオン交換基を有する単官能の重合性単量体、及び任意成分であるイオン交換基を有さない単官能の重合性単量体の合計量 100 モルに対して通常 0 ~ 15 モルで、0 ~ 10 モルが好ましい。重合開始剤の配合量は、全重合性単量体の合計 100 質量部に対し、通常 0 ~ 20 質量部であり、0 ~ 10 質量部が好ましい。

上記のイオン交換基を有する重合性単量体、及び必要に応じて配合される任意成分の混合物を、架橋型のイオン交換樹脂を充填してなるイオン交換原膜に接触させる方法には特に制限がない。

具体的には、該混合物をイオン交換原膜に塗布する方法、スプレーする方法、あるいは、イオン交換原膜を前記混合物中に浸漬する方法などが例示される。浸漬する方法を採用する場合、浸漬時間はイオン交換原膜の種類や混合物中のイオン交換基を有する重合性単量体の濃度等によって相違するが、一般的には 0.1 秒 ~ 1 時間である。

なお、イオン交換樹脂は親水基を有するので、通常水分を含む湿潤状態にある。湿潤したイオン交換原膜を常温常圧下で 24 時間程度乾燥させた後、重合性単量体又はその溶液と接触させると、イオン交換基を有する重合性単量体がイオン交換原膜内に浸透し易くなる。従って、接触前にイオン交換原膜を乾燥させておくことが望ましい。

本第2の燃料電池用隔膜の製造方法においては、次いで、イオン交換原膜内に浸透させた前記イオン交換基を有する重合性単量体を重合させる。

重合方法は特に限定されず、用いた重合性単量体（及び重合開始剤）に応じて適宜公知の方法を採用できる。重合開始剤として
5 前記したような有機過酸化物を用いる場合は、加熱して重合させる方法（熱重合）が一般的である。この方法は、その操作が容易で、また比較的均一に重合させることができるので、他の方法よりも好ましい方法である。

10 重合に際しては、酸素による重合阻害を防止し、また表面の平滑性を得るため、ポリエステル等のフィルムによりイオン交換原膜の表面を覆った後、フィルムの外部からイオン交換原膜方向に加圧した状態で重合させることがより好ましい。

更に、フィルムで前記多孔質膜の表面を覆って加圧することにより、多孔質膜内に過剰に侵入している重合性組成物が取り除かれ、薄く均一な重合膜が得られる。
15

重合温度は特に制限されず、公知の重合温度条件を適宜選択すればよい。一般的には50～150℃が好ましく、60～120℃がより好ましい。

20 重合時間は10分～10時間が好ましく、30分～6時間がより好ましい。

上記操作により、多孔質膜の空隙部にイオン交換樹脂が充填された燃料電池用隔膜が製造される。

上記多孔質膜の空隙部に充填されているイオン交換樹脂は、カチオン交換基又はアニオン交換基が高分子鎖に共有結合をして
25 なる架橋型イオン交換樹脂と、前記架橋型イオン交換樹脂のイオン交換基と逆極性のイオン交換基を高分子鎖に共有結合してな

るイオン交換樹脂とが混合されたイオン交換樹脂である。

5 以上の本発明の製造方法で製造される燃料電池用隔膜は、そのまま燃料電池に組込んで使用することができる。しかし、この隔膜には未反応の重合性単量体や重合開始剤残渣などが残存することが考えられ、これらは燃料電池触媒の活性低下を引き起こす
5 場合がある。従って、メタノールやエタノールなどの、これら単量体等を溶解可能な溶媒で隔膜を洗浄した後、燃料電池用隔膜として使用することが好ましい。

10 特に、第2の製造方法では、イオン交換原膜における架橋型のイオン交換樹脂に浸透させた、逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体を、完全に近い状態で重合させることが難しく、未反応の上記重合性単量体や低重合度の重合体などの低分子量化合物が
15 残存し易い。そして、このような逆極性のイオン交換基を有する低分子量重合体は、前記燃料電池触媒の活性低下を特に顕著に発生させる。したがって、該第2の製造方法により製造される燃料電池用隔膜において、このような膜の洗浄処理はきわめて効果的であり、この処理により、逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物の含有量を、イオン交換基量で表して0.05 mmol / g - 乾燥質量以下、より好ましくは0.03 mmol / g -
20 乾燥質量以下にするのが好適である。

該逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物は、イオン交換原膜のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成していることが多いため、洗浄の効率を増すために塩基性溶液または酸性溶液を洗浄液として洗浄することが効果的である。

25 上記洗浄の具体的手法は、前記低分子量化合物が有する単量体のイオン交換基がアニオン交換基である場合は、塩基性溶液で洗浄すればよい。塩基性溶液としては、0.05 ~ 3 mol / l の

水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水、メタノール、エタノール、またはこれらの混合溶媒の溶液が好ましい。

前記低分子量化合物が有するイオン交換基がカチオン交換基である場合には、酸性溶液で洗浄すればよい。酸性溶液としては、
5 0.05～3 mol/lの塩酸、硫酸、硝酸などの水、メタノール、エタノール、またはこれらの混合溶媒の溶液を用いることが好ましい。

また、洗浄液は、燃料電池隔膜1質量部に対して100～50
10 00質量部程度使用するのが好ましい。洗浄液の温度は、20～100℃として洗浄するのが一般的である。

以上説明した第1の製造方法と第2の製造方法において、得られる燃料電池隔膜のプロトンに対する電気抵抗値は、前者の方法では、通常0.50Ω・cm²以下、更には0.35Ω・cm²
15 以下(3 mol/l-硫酸水溶液中の電気抵抗値)になる。後者の方法では、通常0.70Ω・cm²以下、更には0.40Ω・cm²以下になる。他方、25℃における100%メタノール溶液に対する透過率は、前者の方法では、通常1000 g/m²・hr以下、特に10～700 g/m²・hrになる。後者の方法
20 では、通常500 g/m²・hr以下、特に10～300 g/m²・hrになる。

上記した方法により得られる本発明の燃料電池用隔膜は、前記アニオン交換基またはカチオン交換基のいずれか一方を他方よりも多く有する。カチオン交換基をアニオン交換基よりも多く有
25 する場合は、プロトン伝導型の燃料電池用隔膜として特に好ましいものである。アニオン交換基とカチオン交換基とが同量又は、アニオン交換基が多い場合には、上記水素イオンの移動が制限さ

れるためであると推測されるが、十分な燃料電池出力を得ることが困難になる場合もある。しかし、このような膜であっても、アニオン交換基が多い膜の場合は、前記したとおり水酸化物イオン伝導型の燃料電池用隔膜として有用である。

- 5 なお、上記カチオン交換基をアニオン交換基よりも多く有するカチオン交換膜のカチオン交換容量は、定法により測定して0.1～3 mmol/gであり、特に好ましくは0.1～2 mmol/gである。そして、隔膜中のアニオン交換基の絶対量としては、0.1～3 mmol/gが好ましく、0.2～2 mmol/gが
- 10 より好ましい。このようなイオン交換基密度を得る方法としては、前記第2の製造方法において逆極性のイオン交換基を有する重合性単量体を溶液としてイオン交換樹脂に含浸させる際に、単量体濃度を調整する方法、ピリジンなどの非重合性のイオン交換性を有する化合物を溶媒として用い、含浸後、溶媒などによりピリ
- 15 ジン等を洗浄除去する方法、接触時間を調整する方法等がある。

実施例

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- 20 実施例、比較例において製造した燃料電池用隔膜のカチオン交換容量、含水率、カチオン交換基量、アニオン交換基量、イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量、イオンコンプレックス形成量、膜抵抗、メタノール透過率、燃料電池出力電圧の測定方法を以下に説明する。

- 25 1) カチオン交換容量および含水率

燃料電池用隔膜を1 mol/L-HCl水溶液に10時間以上浸漬し、水素イオン型とした。この水素イオン型隔膜を、1 m

0.1 / L - NaCl 水溶液に浸漬してナトリウムイオン型に置換させた。前記置換により遊離した水素イオンを水酸化ナトリウム水溶液を用いて定量した (Amol)。定量には、電位差滴定装置 (COMTITE-900、平沼産業株式会社製) を用いた。

- 5 次に、同じ隔膜を 1 mol / L - HCl 水溶液に 4 時間以上浸漬した後、イオン交換水で十分水洗した。ティッシュペーパーを用いて隔膜表面の水分を拭き取った後、湿潤時の質量 (Wg) を測定した。次いで、隔膜を 60℃ で 5 時間減圧下で乾燥させその質量を測定した (Dg)。上記測定値に基づいて、イオン交換容
10 量および含水率を次式により求めた。

イオン交換容量 = $A \times 1000 / D$ [mmol / g - 乾燥質量]

含水率 = $100 \times (W - D) / D$ [%]

2) カチオン交換基量及びアニオン交換基量

- 15 燃料電池用隔膜を 1 mol / L - HCl 水溶液に 10 時間以上浸漬して水素イオン型にした。その後、イオン交換水で隔膜を十分水洗し、60℃ で 5 時間減圧下乾燥させた。スルホン酸 (またはその塩) 基及びピリジル (またはピリジニウム) 基又はアミノ (またはアンモニウム) 基が導入されていることを赤外分光法
20 で確認した。隔膜を元素分析し、カチオン交換基量は硫黄 (S) の含有量から、アニオン交換基量は窒素 (N) の含有量から算出した。

3) イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量

- 20 cm × 20 cm の多孔質膜を 60℃ で 5 時間減圧乾燥させ、その質量を測定した。次いで、この多孔質膜を用いて、実施例に従って、本発明の燃料電池用隔膜を作成した。得られた燃料電池用隔膜を 1 mol / L - HCl 水溶液に 10 時間以上浸漬

して水素イオン型にした。その後、イオン交換水で隔膜を十分水洗し、60℃で5時間減圧下乾燥させ、燃料電池用隔膜の質量を測定した。用いた多孔質膜の質量と、燃料電池用隔膜の質量の差から燃料電池用隔膜中のイオン交換樹脂の含有量を求めた。前記
5 カチオン交換基量とイオン交換樹脂の含有量から、イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量を算出した。

4) イオンコンプレックス形成量

カチオン交換容量、カチオン交換基量およびアニオン交換基量から、少ないほうのイオン交換基量に対するイオンコンプレックスを形成した量の割合を次式により算出した。
10

$$X = (C_2 - C_1) / A_2$$

X : イオンコンプレックス形成量[%]

C₁ : カチオン交換容量[m m o l / g - 乾燥質量]

C₂ : カチオン交換基量[m m o l / g - 乾燥質量]

15 A₂ : アニオン交換基量[m m o l / g - 乾燥質量]

5) 隔膜抵抗

白金黒電極をそれぞれ備えた2室セルの中央に燃料電池用隔膜を挟み、隔膜の両側に3 m o l / L-硫酸水溶液を満たした。交流ブリッジ(周波数1000サイクル/秒)回路を用いて、2
20 5℃における白金黒電極間の抵抗を測定した。該電極間の抵抗値と、隔膜を挟んでいない場合の該電極間の抵抗値との差から、隔膜抵抗値を求めた。上記測定に使用する隔膜は、あらかじめ3 m o l / L-硫酸水溶液に浸漬して平衡状態にしたものを用いた。

6) メタノール透過率

25 図3に示す、0.8 c m²の開口部を有する50 m lのガラス容器に40 m lのメタノールを入れた。開口部に図3に示すように隔膜をセットした後、容器の質量を測定した。次いで、隔膜が

底になるようにガラス容器を倒立させ、直ちに 25℃で相対湿度 40%に保った恒温恒湿器中に入れ、24時間以上放置した。放置後容器の質量を測定した。これらの測定値からメタノール透過率を次式により算出した。なお、上記測定に使用する隔膜は、あ
5 らかじめ 1 mol/L-塩酸水溶液に浸漬して平衡状態にしたものを用いた。

$$Q = (G_1 - G_2) / (a \times t)$$

Q : メタノール透過率 [g / (m² · hr)]

10 G₁ : 測定前質量 [g]

G₂ : 測定後質量 [g]

a : メタノール透過面積 = 0.8 / 10000 [m²]

t : 測定時間 [hr]

7) 燃料電池出力電圧

15 ポリテトラフルオロエチレンで撥水化処理した厚さ 100 μm、空孔率 80%のカーボンペーパーを用意した。

白金とルテニウムとの合金触媒（ルテニウム 50 mol%）を 50 質量%担持させたカーボンブラックと、パーフルオロカーボンスルホン酸をアルコール-水に 5%溶解した溶液（デュポン社
20 製、商品名ナフィオン）とを混合した。この混合物を触媒量が 2 mg/cm²となるように前記カーボンペーパーに塗布した。これを 80℃で 4 時間減圧下乾燥し、ガス拡散電極を得た。

次に、あらかじめ 1 mol/L-塩酸水溶液に浸漬して平衡状態にした燃料電池用隔膜の両面に上記のガス拡散電極をセット
25 し、100℃、圧力 5 MPa の加圧下で 100 秒間熱プレスした後、室温で 2 分間放置した。ガス拡散電極を取付けた隔膜を用いて図 1 に示す構造の燃料電池セルを製造した。得られた燃料電池

セルの温度を25℃に設定し、燃料室に20質量%メタノール水溶液を、酸化剤室に大気圧の酸素を200ml/min.で供給して発電させた。電流密度0A/cm²、及び0.1A/cm²におけるセルの端子電圧を測定することにより、隔膜の評価を行った。

8) イオン交換樹脂中の逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物の含有量

燃料電池用隔膜を0.5mol/lの水酸化ナトリウムの水-メタノール混合溶液(水:50質量%)に、室温で10時間浸漬した。次いで、燃料電池用隔膜を取り出し、イオン交換水で洗浄後、アニオン交換基量を窒素の元素分析によって測定した。以上の操作をアニオン交換基量の減少が認められなくなるまで数回繰返した。最後に得られたアニオン交換基量と、水酸化ナトリウム溶液浸漬前のアニオン交換基量の差から、逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物の含有量を求めた。

(第1の製造方法)

実施例1~5

表1に示す単量体組成物を得た。これら単量体組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、表1に示す多孔質膜(AまたはB、各20cm×20cm)を各単量体組成物に浸漬した。

次に、これら多孔質膜AまたはBを単量体組成物中から取り出し、厚さ100μmのポリエステルフィルム(剥離材)で多孔質膜の両面を被覆した後、オートクレーブ内で、0.29MPa(3kg/cm²)加圧下、窒素中で、80℃で5時間加熱重合させた。

得られた膜状物を98%濃硫酸と純度90%以上のクロロス

ルホン酸の 1 : 1 の混合物中に 40℃で 60 分間浸漬してスルホン化し、燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜のカチオン交換基量、イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量、アニオン交換基量、カチオン交換容量、
5 イオンコンプレックス形成量、含水率、膜抵抗、膜厚、メタノール透過率、燃料電池出力電圧を測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 6

表 1 の実施例 6 の単量体組成物と多孔質膜を用い、実施例 1 と同様の操作で、スルホン酸基とピリジル基を持つイオン交換膜を得た。次いで、このイオン交換膜をヨウ化メチルと n-ヘキサンの
10 1 : 3 (質量比) の混合物中に 30℃で 24 時間浸漬し、ピリジル基を 4 級ピリジニウム基として、燃料電池用隔膜を得た。

この燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 1

15 表 1 に示した単量体組成物と多孔質膜を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行い燃料電池用隔膜を得た。

この燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 2、3

20 ポリエーテルエーテルケトン (Victrex 社製) を 98% 硫酸中で 72 時間スルホン化した。得られたスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを含む溶液をイオン交換水中に注いでスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを沈殿させ、さらにイオン交換水で 2 回洗浄した後、50℃で 10 時間減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルエーテルケトンのカチオン交換容量
25 は 2.1 mmol / g であった。

上記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの 10 質量% ジメチルホルムアミド溶液に、ポリ-4-ビニルピリジン (Ald

r i c h 社製、分子量 7 万) の 1 0 質量%ジメチルホルムアミド溶液を表 3 に示す割合で加えると沈殿が生成した。2 5 %アンモニア水溶液を加えて生成した沈殿を溶解させて、キャスト溶液を得た。

5 次いで、このキャスト溶液をガラス板上にキャストし、室温で 2 4 時間乾燥後、6 0 °C で 5 時間乾燥した。得られたキャストフィルムを 0 . 5 m o l / L - 硫酸水溶液に 1 2 時間浸漬して、過剰のアンモニアを除去した。以上の操作により、ポリイオンコンプレックスが形成された燃料電池用隔膜を得た。

10 この燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 7、8

表 5 に示した単量体組成物と多孔質膜を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行いスルホン酸基と、アニオン交換基の前駆体であるクロロメチル基を持つイオン交換膜を得た。

15 次いで、1 0 質量%トリメチルアミンのアセトンと水との混合溶液(アセトン:水=1:1)に、上記イオン交換膜を 2 4 時間浸漬して、クロロメチル基を 4 級アンモニウム基に誘導し、本発明の燃料電池用隔膜を得た。

得られた燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 6 に示す。

20 実施例 9 ~ 1 1

表 7 に示す単量体組成物を得た。これら単量体組成物 4 0 0 g を 5 0 0 m l のガラス容器に入れ、表 1 に示す多孔質膜 A (各 2 0 c m × 2 0 c m) を各単量体組成物に浸漬した。

次に、これら多孔質膜を単量体組成物中から取り出し、厚さ 1
25 0 0 μ m のポリエステルフィルム(剥離材)で多孔質膜の両面を被覆した後、オートクレーブ内で 3 k g / c m ² の加圧下、窒素中で、4 3 °C で 3 時間、次いで 7 5 °C で 2 時間加熱重合させた。

得られた膜状物を 98% 濃硫酸と純度 90% 以上のクロロスルホン酸の 1:1 の混合物中に 40℃ で 60 分間浸漬してスルホン化し、燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 8 に示す。

5 実施例 12

実施例 10 において加熱重合条件を 90℃ で 5 時間に変えた以外は実施例 10 同様にして燃料電池用隔膜を作製した。

この燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 8 に示す。

表 1

	多孔質膜	組成(質量部)				DVB(単官能単 量体基準 mol%)
		St	4VP	DVB	PO	
実施例 1	A	55	45	5	5	4.0
2	A	55	45	10	5	8.0
3	A	55	45	15	5	12.1
4	A	77	23	5	5	4.0
5	B	55	45	5	5	4.0
6	A	55	45	5	5	4.0
比較例 1	A	100	0	10	5	8.0

多孔質膜

A : 重量平均分子量 25 万のポリエチレン製、膜厚 25 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 37%

5 B : 重量平均分子量 20 万のポリエチレン製、膜厚 16 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 41%

St : スチレン 4VP : 4-ビニルピリジン

DVB : ジビニルベンゼン

PO : t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート

表2

	カチオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	イオン交 換樹脂基 準のカチ オン交換 基量 mmol/g-乾 燥質量	アニオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	カチオン 交換容量 mmol/g-乾 燥膜	イオンコ ンプレッ クス形成 量 %	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノー ル透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
										0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
実施例 1	1.6	3.8	1.2	0.45	95	29	0.13	30	350	0.82	0.37
2	1.6	3.8	1.2	0.63	80	25	0.16	29	390	0.81	0.35
3	1.5	3.6	1.1	0.91	54	23	0.32	28	430	0.80	0.31
4	1.9	4.2	0.6	1.4	83	33	0.09	31	650	0.73	0.31
5	1.6	3.8	1.2	0.52	90	30	0.10	17	410	0.81	0.37
6	1.6	3.8	1.2	0.56	86	27	0.14	30	410	0.81	0.36
比較例 1	2.4	5.7	0	2.4	-	29	0.08	31	1080	0.60	0.25

表 3

比較例	組成(質量部)	
	S - P E E K	P - 4 V P
2	9 3	7
3	8 7	1 3

S - P E E K : スルホン化ポリエーテルエーテルケトン
P - 4 V P : ポリ-4-ビニルピリジン

表4

	カチオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	イオン交 換樹脂基 準のカチ オン交換 基量 mmol/g-乾 燥質量	アニオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	カチオン 交換容量 mmol/g-乾 燥膜	イオンコ ンプレッ クス形成 量 %	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノー ル透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
										0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
比較例 2	2.0	2.0	0.7	1.42	83	44	0.12	28	溶解	0.30	0
3	1.9	1.9	1.2	0.95	79	26	0.28	26	1510	0.42	0.10

表 5

実施例	多孔質膜	組成(質量部)				DVB(単官能単 量体基準 mol%)
		St	CMS	DVB	PO	
7	A	83	7	10	5	8.3
8	A	62	28	10	5	9.6

多孔質膜

A : 重量平均分子量 25 万のポリエチレン製、膜厚 25 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 37%

5

St : スチレン CMS : クロロメチルスチレン

DVB : ジビニルベンゼン

PO : t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート

表6

	カチオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	イオン交 換樹脂基 準のカチ オン交換 基量 mmol/g-乾 燥質量	アニオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	カチオン 交換容量 mmol/g-乾 燥膜	イオンコ ンプレッ クス形成 量 %	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノー ル透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
										0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
実施例 7	2.0	4.7	0.2	1.8	99	26	0.12	28	500	0.77	0.34
実施例 8	1.8	4.2	0.8	1.2	75	18	0.40	28	350	0.82	0.31

表 7

実施例	多孔質膜	組成(質量部)				DVB(単官能単 量体基準 mol%)
		St	VIm	DVB	PO	
9	A	65	25	10	5	8.6
10	A	52	38	10	5	8.5
11	A	32	58	10	5	8.3
12	A	52	38	10	5	8.5

多孔質膜

A : 重量平均分子量 25 万のポリエチレン製、膜厚 25 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 37%

5 St : スチレン VIm : 1-ビニルイミダゾール

DVB : ジビニルベンゼン

PO : t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート

表 8

	カチオン 交換基量 mmol/g- 乾燥膜	イオン交 換樹脂基 準のカチ オン交換 基量 mmol/g-乾 燥質量	アニオン 交換基量 mmol/g-乾 燥膜	カチオン 交換容量 mmol/g- 乾燥膜	イオンコ ンプレッ クス形成 量 %	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノー ル透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
										0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
実施例 9	1.8	4.3	0.2	1.7	50	18	0.16	26	500	0.77	0.32
10	1.6	3.8	0.3	1.4	67	16	0.25	25	260	0.84	0.30
11	1.2	2.9	0.7	0.6	86	13	0.47	25	80	0.86	0.25
12	1.5	3.6	0.6	1.1	67	16	0.34	26	160	0.85	0.28

(第2の製造方法)

製造例1~3

表9に示す単量体組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、表1に示す多孔質膜(AまたはB、各20cm×20cm)を浸漬した。

次に、これらの多孔質膜を単量体組成物中から取り出し、100 μ mのポリエステルフィルム(剥離材)で多孔質膜の両面を被覆した後、オートクレーブ内で、0.29MPa(3kg/cm²)の加圧下、窒素雰囲気中で、80℃で5時間加熱重合させた。

得られた膜状物を98%濃硫酸と純度90%以上のクロロスルホン酸の1:1の混合物中に40℃で60分間浸漬し、架橋型のカチオン交換樹脂を多孔質膜内に含むカチオン交換膜を得た。

得られたカチオン交換膜の、カチオン交換容量、含水率、膜抵抗を表9に示す。

実施例13~20

製造例1のカチオン交換膜を室温で24時間乾燥した後、表10に示すイオン交換基を持つ重合性単量体を含む液状物に室温で30分間浸漬した。

上記イオン交換膜を単量体組成物中から取り出し、100 μ mのポリエステルフィルム(剥離材)でカチオン交換膜の両面を被覆した後、オートクレーブ内で、0.29MPa(3kg/cm²)の加圧下、窒素雰囲気中で80℃で5時間加熱重合した。さらに、得られた重合物をメタノールに2時間浸漬して洗浄し、本発明の燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜のカチオン交換基量、イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量、アニオン交換基量、カチオン交換容量、イオンコンプレックス形成量、含水率、膜抵抗、膜厚、メタノー

ル透過率、燃料電池出力電圧、アニオン交換基を有する低分子量化合物の含有量を測定した。結果を表11に示す。

実施例21、22

5 実施例19、20の燃料電池隔膜0.1gを0.5mol/lの水酸化ナトリウムの水-メタノール混合溶液(水:50質量%)50gに、室温で10時間浸漬した。隔膜を取り出した後、イオン交換水で洗浄し、次いで、室温で10時間乾燥して、本発明の燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜の特性を表11に示す。

10 実施例23~25

製造例1のカチオン交換膜を室温で24時間乾燥した後、表10に示すイオン交換基を持つ重合性単量体を含む液状物に室温で30分間浸漬した。

15 上記イオン交換膜を単量体組成物中から取り出し、100μmのポリエステルフィルム(剥離材)でカチオン交換膜の両面を被覆した後、オートクレーブ内で、0.29MPa(3kg/cm²)の加圧下、窒素雰囲気中で80℃で5時間加熱重合した。

20 得られた重合物0.1gをメタノールに2時間浸漬し、次いで、0.5mol/lの水酸化ナトリウムの水-メタノール混合溶液(水:50質量%)50gに、室温で10時間浸漬した。隔膜を取り出した後、イオン交換水で洗浄し、次いで、室温で10時間乾燥して、本発明の燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表11に示す。

25 実施例26、27

製造例2または3のカチオン交換膜を用い、表10に示す重合性単量体組成物を用いた以外は、実施例13と同様にして、本発

明の燃料電池用隔膜を得た。

これらの燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 1 1 に示す。

比較例 4、5

- 5 製造例 1、3 のカチオン交換膜をそのまま燃料電池用隔膜として用いた。これら燃料電池用隔膜の特性を評価した結果を表 1 1 に示す。なお、製造例 2 のカチオン交換膜をそのまま燃料電池隔膜とした結果は、表 2 に示してある。

比較例 6

- 10 N a f i o n 1 1 7 (デュポン社製) をイオン交換膜として用いた以外は、実施例 1 3 と同様にして燃料電池用隔膜を作製した。この燃料電池用隔膜の特性を評価した。結果を表 1 1 に示す。

比較例 7、8

- 15 製造例 1 のカチオン交換膜を、表 1 2 に示す分子量のポリ-4-ビニルピリジンの 1.0 質量%メタノール溶液に、室温で 7 時間浸漬した。次いで、カチオン交換膜を前記溶液から取り出し、メタノールに 2 時間浸漬して洗浄した後、室温で 10 時間、40℃で 5 時間減圧乾燥して燃料電池用隔膜とした。

- 20 これらの燃料電池用隔膜の特性を評価した結果を表 1 3 に示す。

比較例 9、10

N a f i o n 1 1 7 (デュポン社製) を用いた以外は、比較例 1 2 と同様にしてポリ-4-ビニルピリジンを N a f i o n 1 1 7 に含浸させた燃料電池用隔膜を作製した。

- 25 これらの燃料電池用隔膜の特性を評価した結果を表 1 3 に示す。

表9

製造例	多孔質膜	組成(質量部)			DVB (単官能単量体 基準 mol%)	カチオン 交換容量 mmol/g-乾燥膜	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
		St	DVB	PO				
1	A	100	3	5	2.4	2.5	33	0.05
2	A	100	10	5	8.0	2.4	29	0.08
3	B	100	10	5	8.0	2.6	30	0.07

多孔質膜

A : 重量平均分子量 25 万のポリエチレン製、膜厚 25 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 37%

B : 重量平均分子量 20 万のポリエチレン製、膜厚 16 μm 、
平均孔径 0.03 μm 、空隙率 41%

St : スチレン

DVB : ジビニルベンゼン

PO : t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート

表 10

実施例	イオン交換膜	組成(質量部)										DVB (単官能単量体 基準 mol%)
		4VP	DMC	Vim	St	DVB	PO	トルエン	ピリジン			
13	製造例 1	100	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
14	製造例 1	100	0	0	3	3	5	5	0	0	0	2.4
15	製造例 1	100	0	0	12	12	5	5	0	0	0	9.7
16	製造例 1	100	0	0	3	3	5	5	300	0	0	2.4
17	製造例 1	100	0	0	3	3	5	5	1000	100	100	2.4
18	製造例 1	0	100	0	3	3	5	5	0	100	100	4.8
19	製造例 1	80	0	0	500	20	50	50	400	200	200	2.8
20	製造例 1	80	0	0	700	20	50	50	200	200	200	2.1
23	製造例 1	0	0	90	0	10	5	5	900	200	200	9.0
24	製造例 1	0	0	80	500	20	50	50	400	200	200	2.8
25	製造例 1	0	0	80	900	20	50	50	0	200	200	1.6
26	製造例 2	100	0	0	0	3	5	5	300	0	0	2.4
27	製造例 3	100	0	0	0	3	5	5	300	0	0	2.4
比較例 11	Nafion	100	0	0	0	3	5	5	0	0	0	2.4

4VP: 4-ビニルピリジン
 DMC: ジメチルアミノエチルメタクリレートのもチルクロライド塩
 Vim: 1-ビニルイミダゾール
 St: スチレン
 DVB: ジビニルベンゼン
 PO: t-ブチルパーオキシエチルヘキサンオエート

表11

	カチオン交換基量 mmol/g-乾燥膜	イオン交換樹脂基準のカチオン交換基量 mmol/g-乾燥樹脂	アニオン交換基量 mmol/g-乾燥膜	カチオン交換容量 mmol/g-乾燥膜	イオンコンプレックス形成量 %	低分子量化合物の含有量 mmol/g-乾燥膜	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノール透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
											0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
実施例 13	2.4	5.7	1.0	1.54	86	0.4	26	0.23	30	250	0.83	0.38
14	2.4	5.7	1.5	1.04	91	0.3	22	0.32	31	110	0.87	0.40
15	2.4	5.7	1.8	0.69	95	0.3	16	0.42	32	70	0.89	0.39
16	2.4	5.7	2.0	0.45	97	0.4	20	0.32	32	70	0.89	0.39
17	2.4	5.7	1.5	0.93	98	0.4	21	0.22	31	100	0.88	0.44
18	2.4	5.7	1.6	0.76	100	0.5	27	0.32	32	200	0.84	0.38
19	2.3	5.5	1.5	0.93	91	0.3	19	0.31	30	160	0.85	0.38
20	2.2	5.2	1.4	0.94	90	0.3	20	0.35	30	100	0.88	0.39
21	2.3	5.5	1.1	1.35	86	0.04	21	0.28	30	250	0.84	0.46
22	2.2	5.2	1.0	1.33	87	0.01	22	0.32	30	120	0.89	0.45
23	2.4	5.7	1.2	1.25	96	0.04	22	0.31	31	150	0.87	0.42
24	2.3	5.5	1.4	1.02	91	0.01	19	0.40	31	90	0.89	0.40
25	2.3	5.5	1.4	1.03	91	0.01	16	0.46	32	60	0.90	0.32
26	2.4	5.7	1.5	0.95	97	0.3	19	0.35	30	90	0.88	0.39
27	2.4	5.6	1.5	0.98	94	0.3	20	0.29	21	120	0.87	0.42
比較例 4	2.4	5.7	0	2.4	-	0	39	0.06	32	1300	0.58	0.23
5	2.4	5.6	0	2.4	-	0	30	0.05	20	1150	0.59	0.26
6	0.8	0.8	0.7	0.1	100	0.5	17	90	200	1070	0.21	0

表 1 2

比較例	カチオン交換膜	ポリ-4-ビニルピリジン
7	製造例 1	P1
8	製造例 1	P2
9	Nafion117	P1
10	Nafion117	P2

P 1 : 分子量 5 0 0 0、A l d r i c h 社 製

P 2 : 分子量 6 万、A l d r i c h 社 製

表 13

比較例	カチオン交換基量 mmol/g-乾燥膜	イオン交換樹脂の標準のカチオン交換基量 mmol/g-乾燥樹脂	アニオン交換基量 mmol/g-乾燥膜	カチオン交換容量 mmol/g-乾燥膜	イオンコンプレックス形成量 %	含水率 %	膜抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	膜厚 μm	メタノール透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$	燃料電池出力電圧 V	
										0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
7	2.4	5.7	0.6	2.3	17	25	0.08	33	900	0.60	0.26
8	2.4	5.7	0.6	2.3	17	26	0.08	33	1100	0.58	0.24
9	0.8	0.8	0.8	0.06	93	22	250	190	60	0.10	0
10	0.8	0.8	0.6	0.2	100	25	1.2	200	1300	0.13	0.01

請求の範囲

1. カチオン交換基及びアニオン交換基の双方を共有結合により有する架橋型のイオン交換樹脂が、多孔質膜の空隙部に充填されてなる燃料電池用隔膜であって、いずれか一方の極性のイオン交換基をこれとは逆極性のイオン交換基よりも多く有しており、該逆極性のイオン交換基の少なくとも40%が前記多く有する方の極性のイオン交換基とイオンコンプレックスを形成していることを特徴とする燃料電池用隔膜。

5
- 10 2. 多く有する方の極性のイオン交換基がカチオン交換基であり、これと逆極性のイオン交換基がアニオン交換基である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。
- 15 3. カチオン交換基がスルホン酸基であり、アニオン交換基が第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基である請求の範囲第2項に記載の燃料電池用隔膜。
4. 第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が、イミダゾリル基である請求の範囲第3項に記載の燃料電池用隔膜。
5. 第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が、ピリジル基である請求の範囲第3項に記載の燃料電池用隔膜。
- 20 6. 多く有する方の極性のイオン交換基の量が、多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換樹脂を基準として4.8 mm o 1 / g - 乾燥質量未満である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。
- 25 7. 架橋型のイオン交換樹脂が、カチオン交換基及びアニオン交換基の双方をランダムに共有結合してなる高分子鎖が架橋されてなる樹脂である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。
8. 多く有する方の極性のイオン交換基の量が、多孔質膜の空

隙部に充填されてなるイオン交換樹脂を基準として $4.8 \text{ mmol} / \text{g}$ - 乾燥質量以上である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。

9. 逆極性のイオン交換基を有する低分子量化合物の含有量が、
5 該イオン交換基量で $0.05 \text{ mmol} / \text{g}$ - 乾燥質量以下である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。

10. 架橋型のイオン交換樹脂が、カチオン交換基またはアニオン交換基のいずれか一方のイオン交換基が共有結合する高分子鎖が架橋されてなる樹脂と、該樹脂主成分が有するイオン交換基とは逆極性のイオン交換基が共有結合する高分子鎖からなる樹脂との混合物により形成されてなる請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。

11. 燃料電池が直接メタノール型燃料電池用である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用隔膜。

15 12. カチオン交換基を導入可能な官能基またはカチオン交換基が共有結合する重合性単量体と、アニオン交換基を導入可能な官能基またはアニオン交換基が共有結合する重合性単量体と、架橋剤と、重合開始剤とを含む重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させた後、含浸させた
20 重合性組成物を重合硬化させ、ついで一方の極性のイオン交換基がこれと逆極性のイオン交換基よりも多くなるように、カチオン交換基又はアニオン交換基を導入可能な官能基に必要に応じてカチオン交換基および/またはアニオン交換基を導入することを特徴とする燃料電池用隔膜の製造方法。

25 13. 芳香族炭化水素基が共有結合する重合性単量体と、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体と、架橋剤と、重合開始剤とを含む重合性組成物を多孔質膜と

接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させた後、含浸させた重合性組成物を重合硬化させ、ついで前記芳香族炭化水素基にスルホン酸基を、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基よりも多くなるように、導入することを特徴とする請求の

5 範囲第12項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

14. 芳香族炭化水素基が共有結合する重合性単量体が、スチレン系単量体であり、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体が、ビニルイミダゾール系単量体である請求の範囲第13項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

10 15. 芳香族炭化水素基が共有結合する重合性単量体が、スチレン系単量体であり、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体が、ビニルピリジン系単量体である請求の範囲第13項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

16. 請求の範囲第12項乃至15項のいずれか一項に記載の方法により製造されてなる燃料電池用隔膜。

15

17. カチオン交換基またはアニオン交換基を共有結合により有する架橋型のイオン交換樹脂が多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換原膜と、該イオン交換原膜が有するイオン交換基と逆極性のイオン交換基が共有結合する重合性単量体とを接触させることにより該重合性単量体を前記架橋型のイオン交換樹脂に浸透させ、ついで浸透させた重合性単量体を重合させることを特徴とする燃料電池用隔膜の製造方法。

20

18. 多孔質膜の空隙部に充填されてなるイオン交換樹脂が、カチオン交換基を共有結合により有する架橋型のカチオン交換樹脂であり、これにアニオン交換基が共有結合する重合性単量体を浸透させる請求の範囲第17項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

25

19. 架橋型のカチオン交換樹脂に共有結合するカチオン交換

基がスルホン酸基であり、アニオン交換基が共有結合する重合性単量体が第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体である請求の範囲第18項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

5 20. 第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体が、ビニルイミダゾール系単量体である請求の範囲第19項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

21. 第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基が共有結合する重合性単量体が、ビニルピリジン系単量体である請求の範囲第10 19項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

22. 逆極性のイオン交換基が共有結合する重合性単量体を重合させた後、酸性溶液または塩基性溶液により洗浄することを特徴とする請求の範囲第17項に記載の燃料電池用隔膜の製造方法。

23. 請求の範囲第17項乃至第22項のいずれか一項に記載15 の方法により製造されてなる燃料電池用隔膜。

Fig. 1

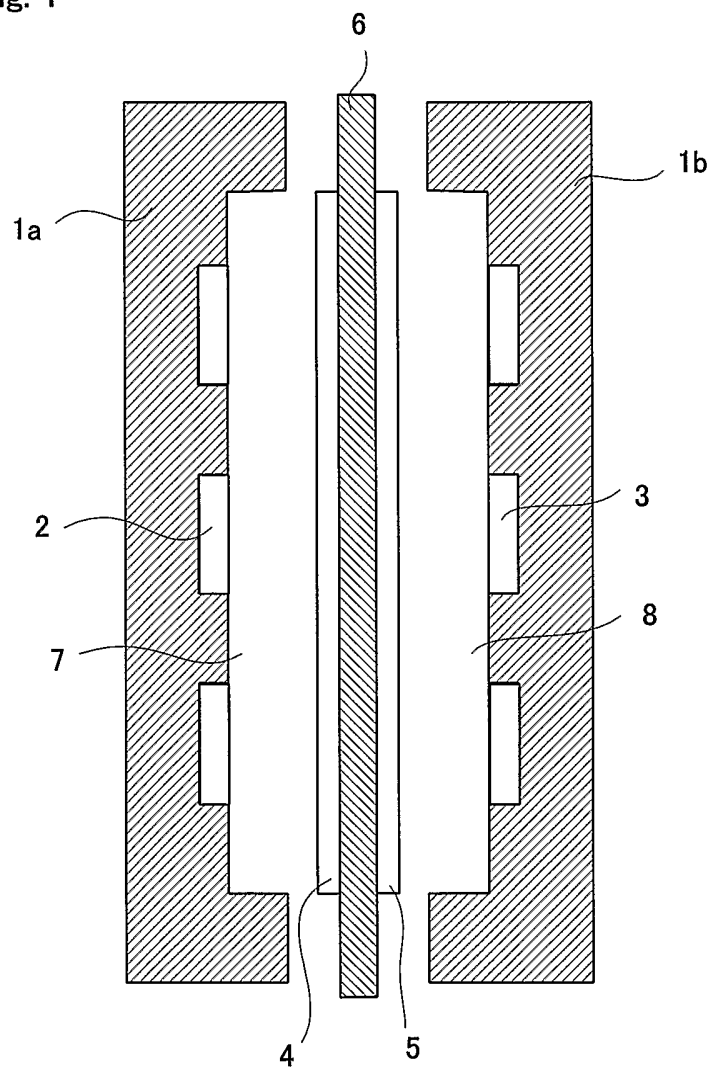


Fig. 2

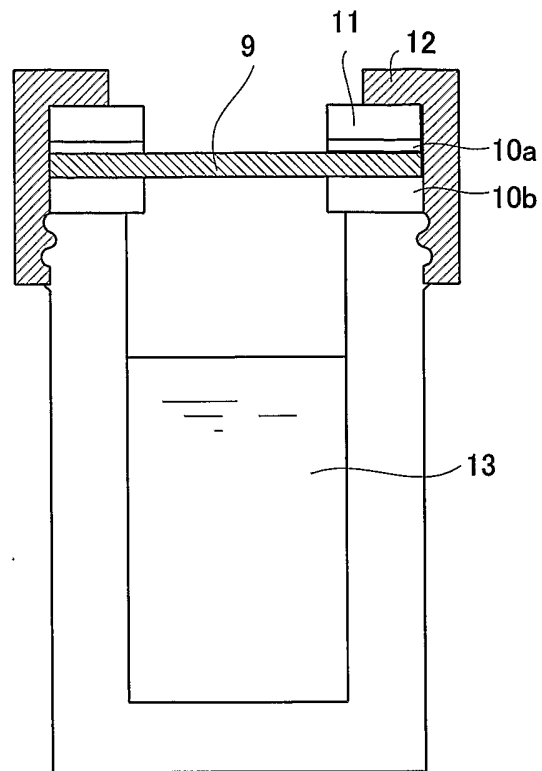
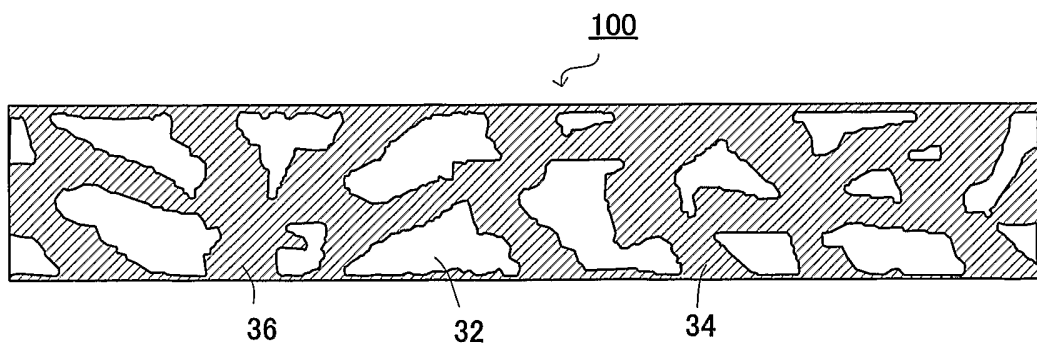


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

H01M8/02 (2006.01), *H01M8/10* (2006.01), *H01B1/06* (2006.01), *C08J5/22* (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
A	JP 11-135137 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 2001-135328 A (Tokuyama Corp.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 64-22932 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 January, 1989 (25.01.89), Full text (Family: none)	1-23

 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
06 December, 2005 (06.12.05)Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-535940 A (SRI International), 02 December, 2003 (02.12.03), Full text & US 2002/0127454 A1 & WO 01/094450 A2	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 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. H01M8/02 (2006.01), H01M8/10 (2006.01), H01B1/06 (2006.01), C08J5/22 (2006.01)		
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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
A	JP 11-135137 A (旭硝子株式会社) 1999.05.21, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2001-135328 A (株式会社トクヤマ) 2001.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 06.12.2005		国際調査報告の発送日 20.12.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4X 9347

C (続き) . 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
A	JP 64-22932 A (東亜燃料工業株式会社) 1989.01.25, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2003-535940 A (エスアールアイ インターナショナル) 2003.12.02, 全文 & US 2002/0127454 A1 & WO 01/094450 A2	1-23