

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4919578号
(P4919578)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 73/18 (2006.01)

C O 8 G 73/18

C O 8 K 3/32 (2006.01)

C O 8 K 3/32

C O 8 L 79/04 (2006.01)

C O 8 L 79/04

A

H O 1 B 1/06 (2006.01)

H O 1 B 1/06

A

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02

P

請求項の数 29 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-579927 (P2002-579927)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月9日(2002.4.9)
 (65) 公表番号 特表2005-536569 (P2005-536569A)
 (43) 公表日 平成17年12月2日(2005.12.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/003901
 (87) 国際公開番号 W02002/081547
 (87) 国際公開日 平成14年10月17日(2002.10.17)
 審査請求日 平成17年4月11日(2005.4.11)
 審判番号 不服2008-15109 (P2008-15109/J1)
 審判請求日 平成20年6月16日(2008.6.16)
 (31) 優先権主張番号 101 17 687.2
 (32) 優先日 平成13年4月9日(2001.4.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 505118475
 ベーアーエスエフ フューエル セル ゲ
 ーエムペーハー
 ドイツ国 6 5 9 2 6 フランクフルト
 アム マイン
 (74) 代理人 100065215
 弁理士 三枝 英二
 (74) 代理人 100099988
 弁理士 斎藤 健治
 (74) 代理人 100108084
 弁理士 中野 睦子
 (74) 代理人 100115484
 弁理士 林 雅仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマー膜およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリベンズイミダゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程 A ~ E :

A . 3 0 0 以下の温度で、かつ、溶融状態で、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族カルボン酸またはそのエステルと反応させるか、または 1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を反応させる工程、

B . 工程 A で得た固体プレポリマーをポリリン酸に溶解させる工程、

C . 工程 B で得た溶液を、不活性ガス中で 3 5 0 以下の温度で加熱して、溶解したポリベンズイミダゾールポリマーを形成する工程、

D . 工程 C で得たポリベンズイミダゾールポリマー溶液を用いて支持体上に膜を形成する工程、

E . 工程 D で形成した膜を、0 から 1 5 0 の温度で、水分もしくは水および / または水の蒸気および / または 8 5 % 以下の濃度のリン酸含有水の存在下で自己支持性を有するまで処理する工程、

からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項 2】

工程 C で、工程 B で得た溶液を、不活性ガス中で 2 8 0 以下の温度で加熱して、溶解したポリベンズイミダゾールポリマーを形成する、請求項 1 に記載の膜。

10

20

【請求項 3】

用いる芳香族またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物が、3, 3', 4, 4' - テトラアミノビフェニル、1, 2, 4, 5 - テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4' - テトラアミノベンゾフェノンまたは3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルメタンである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 4】

用いる芳香族またはヘテロ芳香族カルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、3 - フルオロフタル酸、5 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、これらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 12 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

10

【請求項 5】

用いる芳香族またはヘテロ芳香族カルボン酸が、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、これらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 12 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 6】

用いる芳香族またはヘテロ芳香族カルボン酸が、テトラカルボン酸、これらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 12 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

20

【請求項 7】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量が、用いるジカルボン酸に基づき 0 ~ 30 モル%である、請求項 5 に記載の膜。

【請求項 8】

用いるヘテロ芳香族カルボン酸が、芳香環中に少なくとも 1 つの窒素、酸素、イオウまたはリン原子を持つ、ヘテロ芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸およびテトラカルボン酸である、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 9】

工程 B で、酸滴定による P_2O_5 換算の分析値が少なくとも 83 % のポリリン酸を用いる、請求項 1 に記載の膜。

30

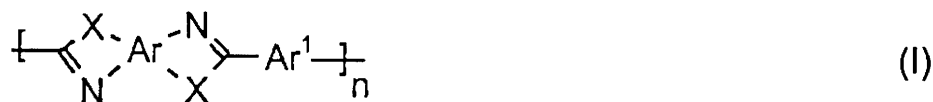
【請求項 10】

工程 B で、溶液の代わりに、分散液もしくは懸濁液を作成する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 11】

工程 C で、下記式 (I) および / または (II) のアゾ - ル繰り返し単位からなる ポリベンズイミダゾール系 ポリマーが形成される、請求項 1 に記載の膜

【化 1】



40

【化 2】



式中、

Ar は同一または異なっても良く各々 4 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar¹ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族または

50

ヘテロ芳香族基であり、

Ar^2 は同一または異なっても良く各々2価または3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

X は同一または異なっても良く各々酸素、イオウまたはアミノ基であり、このアミノ基は水素原子、および更なる置換基として、炭素数1～20を持つ基を持ち、 R は同一または異なっても良く各々水素、アルキル基または芳香族基であり、 n および m は10以上の整数である。

【請求項12】

X は同一または異なっても良く各々酸素またはアミノ基であり、このアミノ基は水素原子、および更なる置換基として、炭素数1～20を持つ基を持つ、請求項11に記載の膜。

10

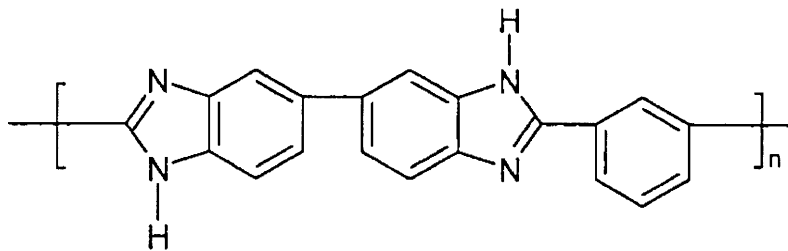
【請求項13】

n および m が、100以上の整数である、請求項11に記載の膜。

【請求項14】

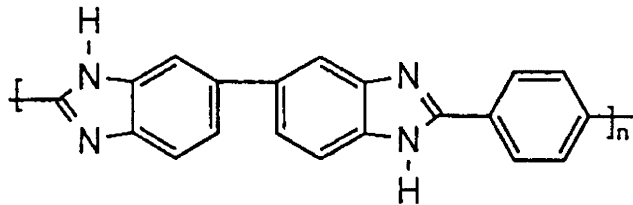
工程Cで形成されるポリマーが、下記式で表されるベンズイミダゾール繰り返し単位からなる、請求項1に記載の膜

【化3】



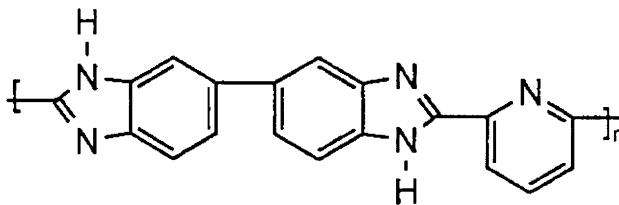
20

【化4】

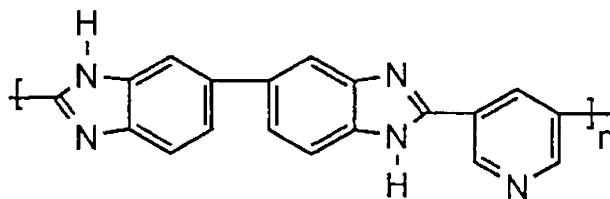


30

【化5】

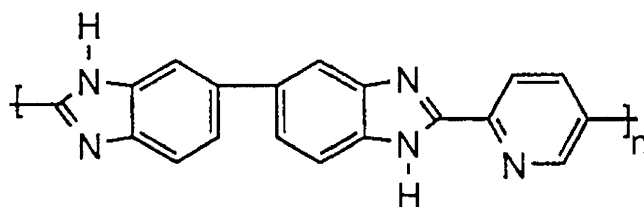


【化6】

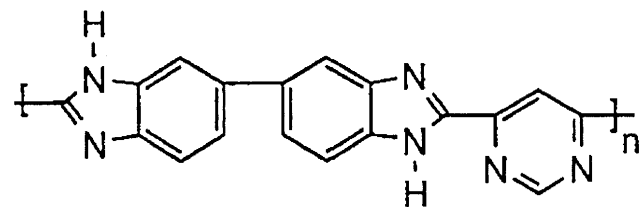


40

【化 7】

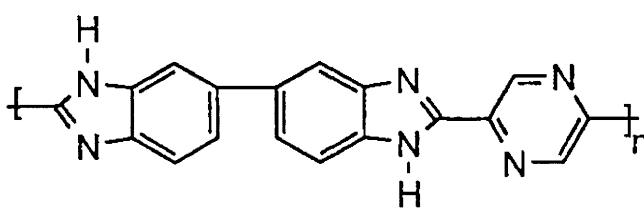


【化 8】



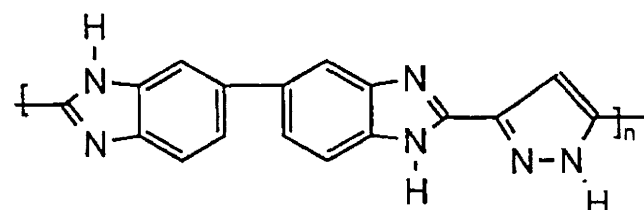
10

【化 9】

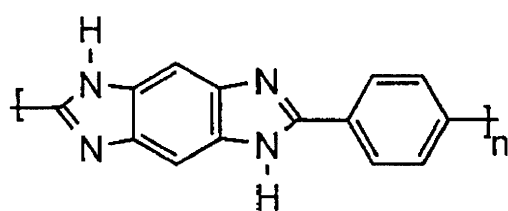


20

【化 10】

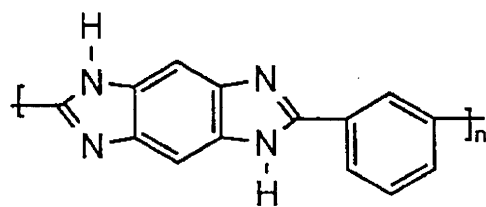


【化 11】



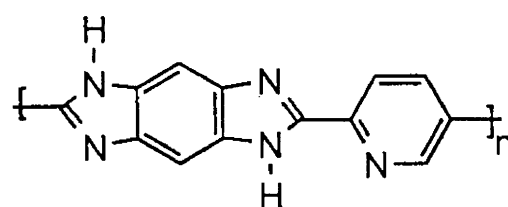
30

【化 12】

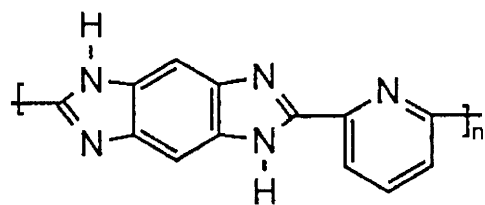


40

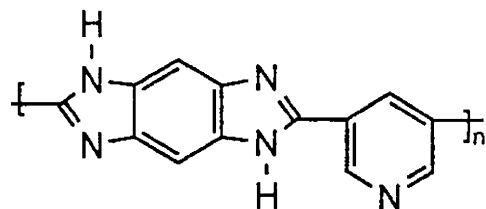
【化 13】



【化 1 4】

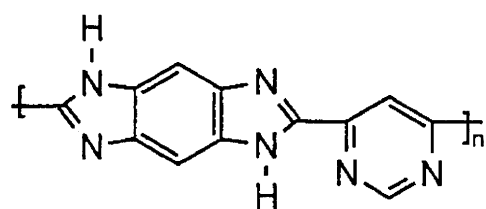


【化 1 5】



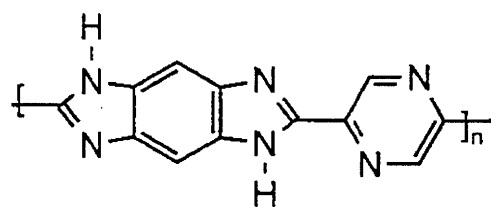
10

【化 1 6】

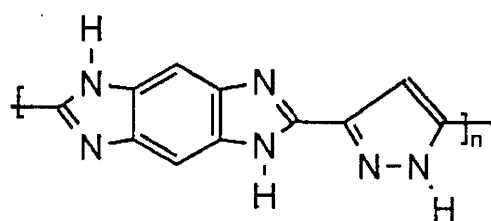


20

【化 1 7】

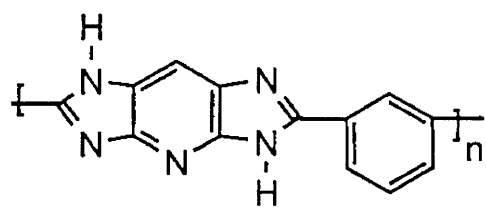


【化 1 8】



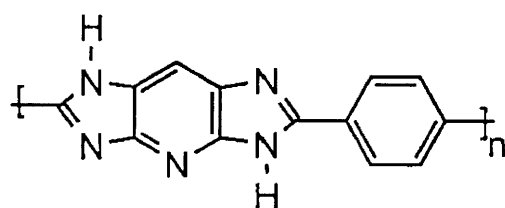
30

【化 1 9】



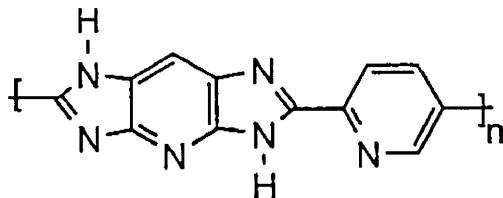
40

【化 2 0】

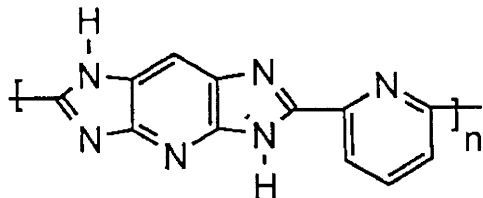


50

【化 2 1】

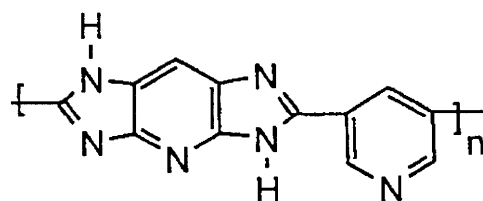


【化 2 2】



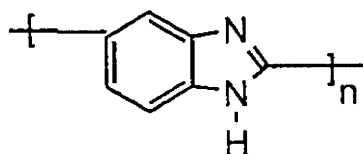
10

【化 2 3】

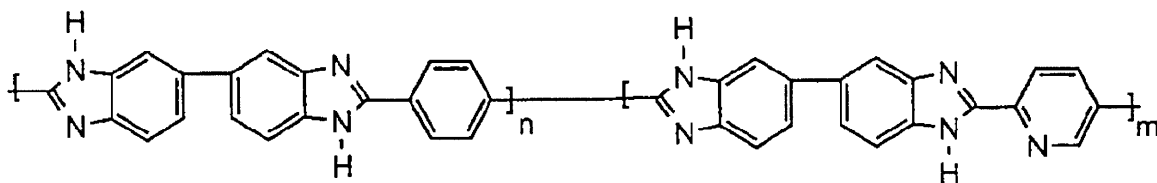


20

【化 2 4】

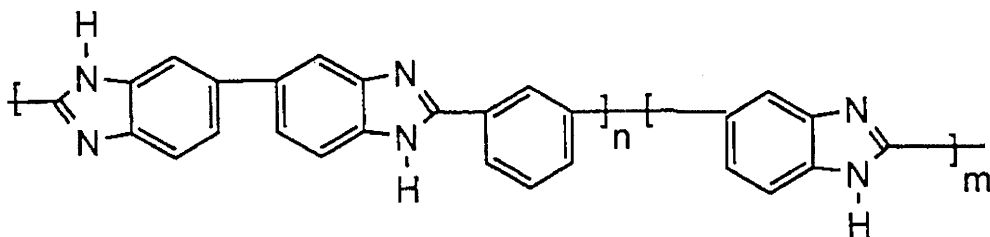


【化 2 5】



30

【化 2 6】



40

式中、 n および m は10以上の整数である。

【請求項 1 5】

n および m が、100以上の整数である、請求項14に記載の膜。

【請求項 1 6】

工程Cの後、かつ、工程Dの前に、リン酸を加えることにより粘度を調整する、請求項1に記載の膜。

【請求項 1 7】

工程Eにおける膜の処理を10 から120 の温度で、水分もしくは水および / また

50

は水の蒸気の存在下で行う、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 18】

工程 E における膜の処理を室温 (20) から 90 の温度で、水分もしくは水および / または水の蒸気の存在下で行う、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 19】

工程 E における膜の処理を 10 秒から 300 時間にわたって行う、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 20】

工程 E における膜の処理を 1 分から 200 時間にわたって行う、請求項 19 に記載の膜。

【請求項 21】

ポリベンズイミダゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程 A ~ E :

A . 300 以下の温度で、かつ、溶解状態で、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族カルボン酸またはそのエステルと反応させるか、または 1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を反応させる工程、

B . 工程 A で得た固体プレポリマーをポリリン酸に溶解させる工程、

C . 工程 B で得た溶液を、不活性ガス中で 350 以下の温度で加熱して、溶解したポリベンズイミダゾールポリマーを形成する工程、

D . 工程 C で得たポリベンズイミダゾールポリマー溶液を用いて電極上に膜を形成する工程、

E . 工程 D で形成した膜を、0 から 150 の温度で、水分もしくは水および / または水の蒸気および / または 85 % 以下の濃度のリン酸含有水の存在下で処理する工程、
からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項 22】

工程 D で形成した膜が、10 から 4000 μm の厚さを持つ、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 23】

工程 E で形成された膜が、15 から 3000 μm の厚さを持つ、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 24】

下記工程 A ~ E :

A . 300 以下の温度で、かつ、溶解状態で、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族カルボン酸またはそのエステルと反応させるか、または 1 つまたは複数の芳香族および / またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を反応させる工程、

B . 工程 A で得た固体プレポリマーをポリリン酸に溶解させる工程、

C . 工程 B で得た溶液を、不活性ガス中で 350 以下の温度で加熱して、溶解したポリベンズイミダゾールポリマーを形成する工程、

D . 工程 C で得たポリベンズイミダゾールポリマー溶液を用いて電極上に膜を塗布する工程、

E . 工程 D で形成した膜を 0 から 150 の温度で、水分もしくは水および / または水の蒸気および / または 85 % 以下の濃度のリン酸含有水の存在下で処理する工程、
からなる方法により得られるポリベンズイミダゾール系プロトン伝導性ポリマー被覆を持つ電極。

【請求項 25】

工程 C で、工程 B で得た溶液を、不活性ガス中で 280 以下の温度で加熱して、溶解したポリベンズイミダゾールポリマーを形成する、請求項 24 に記載の電極。

【請求項 26】

該被覆が、2 から 3000 μm の厚さを持つ、請求項 24 に記載の電極。

10

20

30

40

50

【請求項 27】

少なくとも1つの請求項 24 ~ 26 の1つに記載の電極からなる膜 - 電極ユニット、または少なくとも1つの請求項 1 ~ 23 の1つまたはそれ以上に記載の膜を備える膜 - 電極ユニット。

【請求項 28】

少なくとも1つの電極と、少なくとも1つの請求項 1 ~ 23 の1つまたはそれ以上に記載の膜からなる膜 - 電極ユニット。

【請求項 29】

請求項 27 または 28 に記載の膜 - 電極ユニットを1つまたはそれ以上有する燃料電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜に関する。この膜は優れた化学的および熱的性質を持つため、様々な用途に用いられ、特に、高分子電解質膜 (PEM) 燃料電池用の PEM として有用である。

【背景技術】

【0002】

ポリベンズイミダゾール (登録商標 CELAZOLE) 等のポリアゾールは古くから知られている。ポリベンズイミダゾール (PBI) は、通常、3,3',4,4' - テトラアミノビフェニルをイソフタル酸もしくはジフェニルイソフタル酸またはこれらのエステルと熔融状態で反応させて製造される。得られたプレポリマーは反応器中で固化するが、これを次に機械的に粉碎する。粉碎したプレポリマーを、400度までの温度で固相重合させて目的とするポリベンズイミダゾールを得る。

20

【0003】

ポリマーフィルムとするためには、PBI をジメチルアセタミド (DMAc) などの極性非プロトン性溶媒に溶解させ、これを従来法によりフィルム化する。

【0004】

PEM 燃料電池に用いる、プロトン伝導性、即ち酸ドーピングしたポリアゾール系ポリマー膜は既に公知である。濃リン酸もしくは硫酸でドーピングした塩基性のポリアゾール系ポリマー膜は、高分子電解質膜燃料電池 (PEM 燃料電池) のプロトン伝導体およびセパレータとして作用する。

30

【0005】

ポリアゾール系ポリマーは優れた性質を持つため、この高分子電解質膜は、これを膜 - 電極ユニット (MEE) としたとき、100 以上、特に 120 以上の温度で連続的に作動する燃料電池として用いることができる。高温下で連続運転できるため、膜 - 電極ユニット (MEE) に用いる貴金属系触媒の活性が増大する。特に、炭化水素からの改質生成物を用いる場合、改質ガス中には大量の一酸化炭素が存在するため、通常、高コストなガス処理またはガス精製工程によりこれを除く必要がある。この場合、運転温度を高くすることができれば、より高い一酸化炭素不純物濃度にたいしても長時間耐えることができる。

40

【0006】

ポリアゾール系ポリマーを用いた高分子電解質膜は、第1に、高コストなガス処理またはガス精製工程を少なくとも部分的には削減でき、第2に、膜 - 電極ユニットにおける触媒担持量を減少できる。これらのことは、大規模な PEM 燃料電池システムとするためには不可欠な要件であって、さもないと PEM 燃料電池システムのコストは著しく高くなってしまう。

【0007】

従来の酸ドーピングポリアゾール系ポリマー膜は、好ましい性質を示すものであるが、PEM 燃料電池、特に自動車部門や分散型発電または発熱 (固定施設) に利用する場合などで

50

は、依然として総合的な改良が望まれている。更に、従来のポリマー膜はジメチルアセトアミド(DMAc)の濃度が高く、公知の乾燥方法では完全に除くことができない。ドイツ特許出願第10109829.4号(特許文献1)には、DMAcの混入がないポリアゾール系ポリマー膜が開示されている。このポリアゾール系ポリマー膜は、改良された機械的性質を示すものであるが、その比伝導率は0.1 S/cm(140における)を超えるものではない。

【0008】

【特許文献1】ドイツ特許出願第10109829.4号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明は、第1に、ポリアゾール系ポリマー膜の利点を維持するとともに、第2に、高められた比伝導率、特に100以上の温度で作動において高い比伝導率を示し、燃焼ガスの増湿を行わなくとも作動可能な、酸ドーピングしたポリマー膜を提供することをその課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、ポリアゾールプレポリマーをポリリン酸中で重合させることにより、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜が得られることを見出した。この新規なポリアゾール系ポリマー膜の場合には、前記ドイツ特許出願第10109829.4号に記載されるような特定の後処理が不要である。更に、ドーピングポリマー膜は、著しく優れたプロトン伝導性を示すとともに、その後のフィルムのドーピングが不要となる。

20

【0011】

本発明によれば、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程A～E：

A. 350以下、好ましくは300以下の温度で、かつ、熔融状態で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー1分子あたり少なくとも2つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと反応させるか、または1つまたは複数の芳香族および/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を反応させる工程、

30

B. 工程Aで得た固体プレポリマーをポリリン酸に溶解させる工程、

C. 工程Bで得た溶液を、不活性ガス中で350以下、好ましくは280以下の温度で加熱して、溶解したポリアゾールポリマーを形成する工程、

D. 工程Cで得たポリアゾールポリマー溶液を用いて支持体上に膜を形成する工程、

E. 工程Dで形成した膜を、自己支持性を有するまで処理する工程、

からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜が提供される。

【0012】

本発明で好ましく用いられる芳香族またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物としては、3,3',4,4'-テトラアミノビフェニル、2,3,5,6-テトラアミノピリジン、1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)エーテル、3,3',4,4'-テトラアミノベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルメタン、および3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタン、ならびにこれらの塩、特にモノ、ジ、トリおよびテトラ塩酸誘導体が挙げられる。

40

【0013】

本発明で用いられる芳香族カルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、およびテトラカルボン酸ならびにこれらのエステル、酸無水物および酸クロリドである。ここで「芳香族カルボン酸」なる語はヘテロ芳香族カルボン酸をふくむものである。好ましい芳香族カルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、5-アミノイソフタ

50

ル酸、5 - N , N - ジメチルアミノイソフタル酸、5 - N , N - ジエチルアミノイソフタル酸、2 , 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2 , 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、4 , 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2 , 3 - ジヒドロキシフタル酸、2 , 4 - ジヒドロキシフタル酸、3 , 4 - ジヒドロキシフタル酸、3 - フルオロフタル酸、5 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、1 , 5 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1 , 8 - ジヒドロキシナフタレン - 3 , 6 - ジカルボン酸、ビス (4 - カルボキシフェニル) エーテル、ベンゾフェノン - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、ビス (4 - カルボキシフェニル) スルホン、ビフェニル - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、2 , 2 - ビス (4 - カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4 , 4 ' - スチルベンジカルボン酸、4 - カルボキシ桂皮酸、これらの C 1 ~ C 2 0 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 1 2 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである。

10

【 0 0 1 4 】

好ましい芳香族トリカルボン酸、テトラカルボン酸、これらの C 1 ~ C 2 0 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 1 2 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドとしては、1 , 3 , 5 - ベンゼントリカルボン酸 (トリメシン酸) 、1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸 (トリメリット酸) 、(2 - カルボキシフェニル) イミノジ酢酸、3 , 5 , 3 ' - ビフェニルトリカルボン酸、3 , 5 , 4 ' - ビフェニルトリカルボン酸が挙げられる。好ましい芳香族テトラカルボン酸、これらの C 1 ~ C 2 0 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 1 2 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドとしては、3 , 5 , 3 ' , 5 ' - ビフェニルテトラカルボン酸、1 , 2 , 4 , 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノントテトラカルボン酸、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸、2 , 2 ' 3 , 3 ' - ビフェニルテトラカルボン酸、1 , 2 , 5 , 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンテトラカルボン酸が挙げられる。

20

【 0 0 1 5 】

本発明で用いられるヘテロ芳香族カルボン酸は、ヘテロ芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、およびテトラカルボン酸ならびにこれらのエステルおよび酸無水物である。本発明において、ヘテロ芳香族カルボン酸は、芳香環中に少なくとも1つの窒素、酸素、イオウまたはリン原子を持つものである。好ましいヘテロ芳香族カルボン酸としては、ピリジン - 2 , 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3 , 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2 , 6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2 , 4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2 , 5 - ピリジンジカルボン酸、3 , 5 - ピラゾールジカルボン酸、2 , 6 - ピリミジンジカルボン酸、2 , 5 - ピラジンジカルボン酸、2 , 4 , 6 - ピリジントリカルボン酸、ベンズイミダゾール - 5 , 6 - ジカルボン酸、これらの C 1 ~ C 2 0 アルキルエステルもしくは C 5 ~ C 1 2 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドが挙げられる。

30

【 0 0 1 6 】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量は、用いるジカルボン酸に基づき 0 ~ 3 0 モル % 、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 モル % 、特に 0 . 5 ~ 1 0 モル % である。

40

【 0 0 1 7 】

本発明で用いられる芳香族およびヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸は、好ましくは、ジアミノ安息香酸およびそのモノ塩酸塩およびジ塩酸塩である。

【 0 0 1 8 】

工程 A においては、少なくとも2つの異なる芳香族カルボン酸の混合物を用いることが好ましい。特に、芳香族カルボン酸とヘテロ芳香族カルボン酸の混合物を用いることが好ましい。この場合、ヘテロ芳香族カルボン酸に対する芳香族カルボン酸の混合比は 1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 で、このましくは 1 : 5 0 ~ 5 0 : 1 である。このような混合物としては、特に、N - ヘテロ芳香族カルボン酸と芳香族カルボン酸の混合物が挙げられる。このようなものの具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2 , 5 - ジヒドロキ

50

シテレフタル酸、2, 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、4, 6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3 - ジヒドロキシフタル酸、2, 4 - ジヒドロキシフタル酸、3, 4 - ジヒドロキシフタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1, 8 - ジヒドロキシナフタレン - 3, 6 - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン - 4, 4' - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)スルホン、ピフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、ピリジン - 2, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3, 5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2, 4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2, 5 - ピリジンジカルボン酸、3, 5 - ピラゾールジカルボン酸、2, 6 - ピリミジンジカルボン酸、2, 5 - ピラジンジカルボン酸等が挙げられるが、これらに限るものではない。

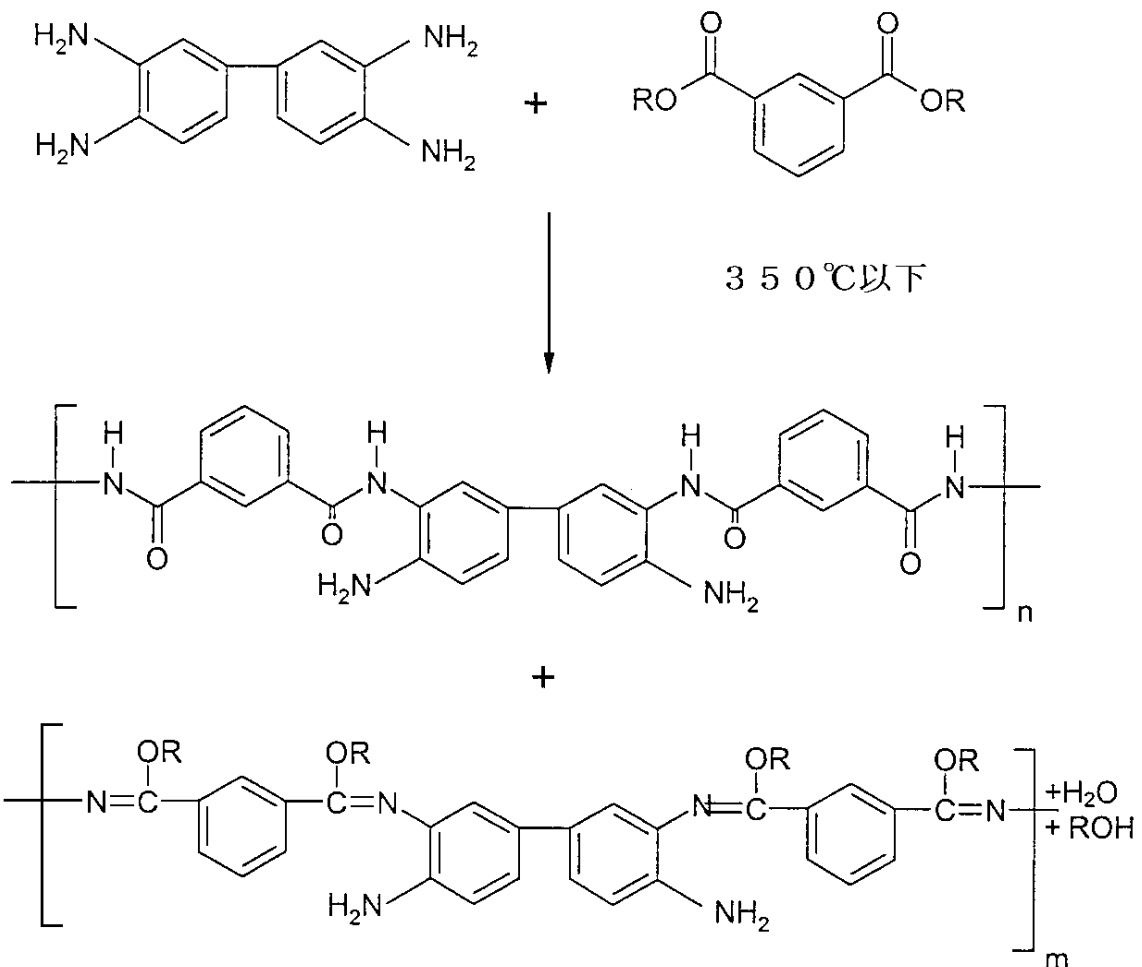
10

【0019】

3, 3' 4, 4' - テトラアミノビフェニル(TAB)とイソフタル酸エステル(OR)を用い、かつ、温度を選択して工程Aでプレポリマー化を行うことにより、対応するアミドまたはイミドが形成される。下記のスキームを参照されたい。

【0020】

【化47】



30

40

【0021】

反応中、得られたプレポリマーは固化するが、これは必要に応じ粗粉碎した後、ポリリン酸に溶解することができる。

【0022】

工程Bにおいて用いるポリリン酸は、例えばリーデルデハーエン社から得られるような市販のポリリン酸である。ポリリン酸 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n > 1$) は、通常、酸滴

50

定による P_2O_5 換算の分析値が少なくとも 83% のものである。モノマーの溶液の代わりに、分散液もしくは懸濁液を用いることができる。工程 B で得られる混合物において、全ポリマー合計量に対するポリリン酸の重量比は、1 : 10000 ~ 10000 : 1、好ましくは 1 : 1000 ~ 1000 : 1、特に 1 : 100 ~ 100 : 1 である。

【0023】

工程 C で形成されるポリアゾール系ポリマーは、下記式 (I) および / または (II) および / または (III) および / または (IV) および / または (V) および / または (VI) および / または (VII) および / または (VIII) および / または (IX) および / または (X) および / または (XI) および / または (XII) (XIII) (XIV) (XV) (XVI) (XVII) および / または (XVIII) および / または (XIX) および / または (XX) および / または (XXI) および / または (XXII) のアゾール繰り返し単位からなる。

10

【0024】

【化 48】



【0025】

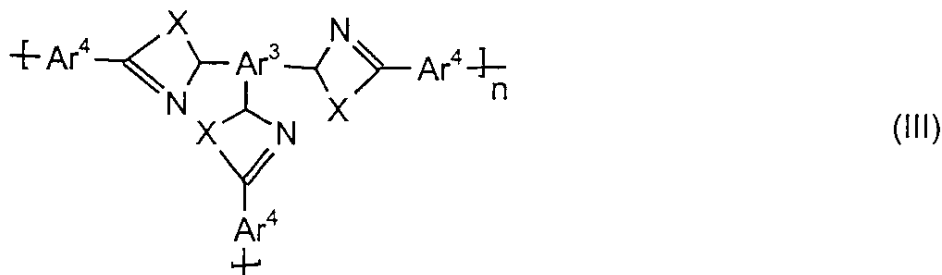
【化 49】



20

【0026】

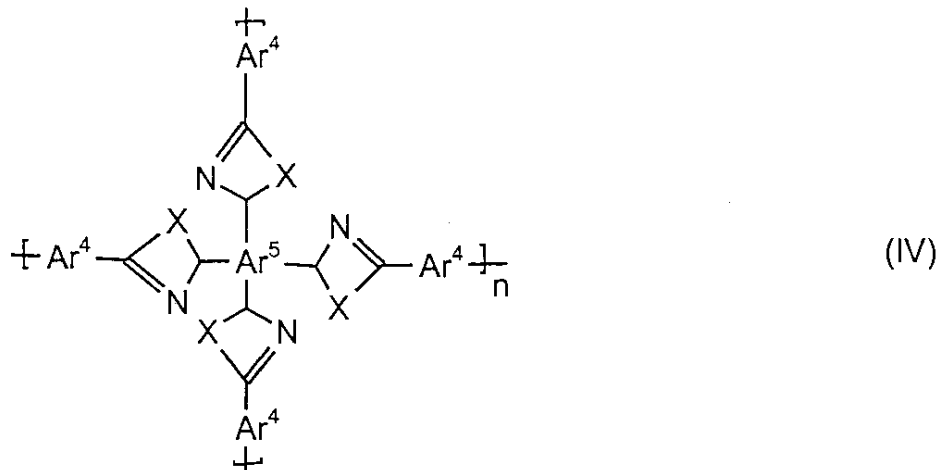
【化 50】



30

【0027】

【化 51】

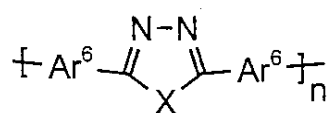


40

50

【 0 0 2 8 】

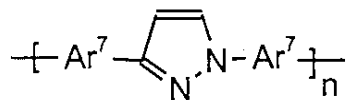
【 化 5 2 】



(V)

【 0 0 2 9 】

【 化 5 3 】

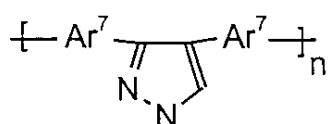


(VI)

10

【 0 0 3 0 】

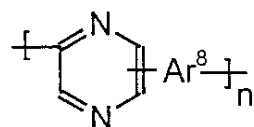
【 化 5 4 】



(VII)

【 0 0 3 1 】

【 化 5 5 】

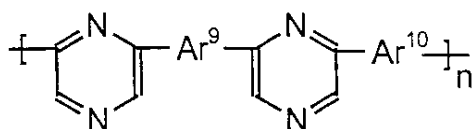


(VIII)

20

【 0 0 3 2 】

【 化 5 6 】

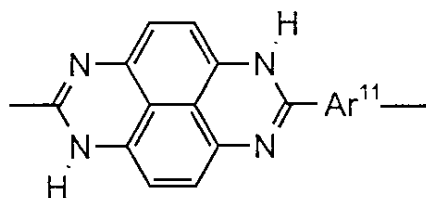


(IX)

30

【 0 0 3 3 】

【 化 5 7 】

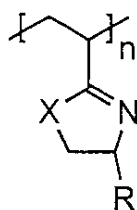


(X)

40

【 0 0 3 4 】

【 化 5 8 】

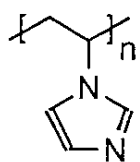


(XI)

50

【 0 0 3 5 】

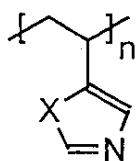
【 化 5 9 】



(XII)

【 0 0 3 6 】

【 化 6 0 】

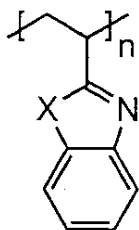


(XIII)

10

【 0 0 3 7 】

【 化 6 1 】

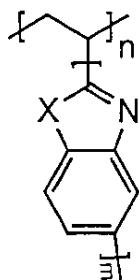


(XIV)

20

【 0 0 3 8 】

【 化 6 2 】

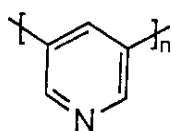


(XV)

30

【 0 0 3 9 】

【 化 6 3 】

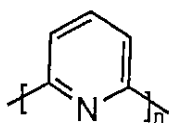


(XVI)

40

【 0 0 4 0 】

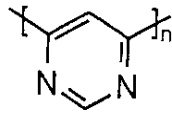
【 化 6 4 】



(XVII)

【 0 0 4 1 】

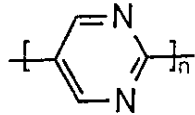
【化 6 5】



(XVIII)

【 0 0 4 2 】

【化 6 6】

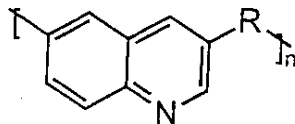


(XIX)

10

【 0 0 4 3 】

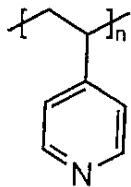
【化 6 7】



(XX)

【 0 0 4 4 】

【化 6 8】

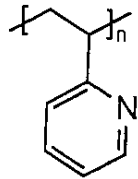


(XXI)

20

【 0 0 4 5 】

【化 6 9】



(XXII)

30

【 0 0 4 6 】

上記式中、

Ar は同一または異なっても良く各々 4 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar¹ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar² は同一または異なっても良く各々 2 価または 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

40

Ar³ は同一または異なっても良く各々 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁴ は同一または異なっても良く各々 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁵ は同一または異なっても良く各々 4 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁶ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁷ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族または

50

ヘテロ芳香族基であり、

Ar^8 は同一または異なっても良く各々 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^9 は同一または異なっても良く各々 2 価または 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^{10} は同一または異なっても良く各々 2 価または 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^{11} は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

X は同一または異なっても良く各々酸素、イオウまたはアミノ基であり、このアミノ基は水素原子、および更なる置換基として、炭素数 1 ~ 20 を持つ基、好ましくは分岐もしくは非分岐のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を持ち、

R は同一または異なっても良く各々水素、アルキル基または芳香族基であり、

n および m は 10 以上の整数、好ましくは 100 以上の整数である。

【0047】

好ましい芳香族またはヘテロ芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、キノリン、ピリジン、ピピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、ピラゾール、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサチアジアゾールベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾピラジン、ベンゾトリアジン、インドーリジン、キノリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アシリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ベンゾプテリジン、フェナントロリンおよびフェナントレンから誘導される基が挙げられる。これらの基は置換基を持つことができる。

【0048】

Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} はいかなる置換パターンをとることができる。例えばフェニレンの場合、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} はオルト -、メタ - またはパラフェニレンであることができる。特に好ましい置換基としては、ベンゼンおよびビフェニルから誘導される基であり、これらのものは更に置換基を持つことができる。好ましいアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 の短鎖アルキル基であり、具体例として、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピルおよび t - ブチル基が挙げられる。好ましい芳香族基は、フェニルまたはナフチル基である。これらのアルキル基および芳香族基は、置換基を持つことができる。

【0049】

好ましい置換基としては、フッ素等のハロゲン原子、アミノ基、水酸基、およびメチル基やエチル基等の短鎖アルキル基が挙げられる。

【0050】

式 (I) で表される繰り返し単位からなり、式中 X が同一のポリアゾールが特に好ましい。ポリアゾールは、原理的には、例えば X が異なるような異なる繰り返し単位からなることができるが、繰り返し単位中、同一の X からのみなるポリアゾールが好ましい。

【0051】

好ましいポリアゾールポリマーとしては、ポリイミダゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類、ポリチアジアゾール類、ポリ(ピリジン)類、ポリ(ピリミジン)類、およびポリテトラアザピレン類が挙げられる。

【0052】

本発明の更なる態様においては、繰り返しアゾール単位からなるポリマーは、互いに異なる式 (I) ~ (X X I I) の少なくとも 2 種からなる共重合体またはブレンドである。このようなポリマーは、ブロック(ジブロック、トリブロック)共重合体、ランダム共重

10

20

30

40

50

合体、周期共重合体および／または交互重合体であることができる。本発明の特に好ましい態様においては、繰り返しアゾール単位からなるポリマーは、式（Ⅰ）および／または式（Ⅱ）の単位のみ含むポリアゾールである。繰り返しアゾール単位数は好ましくは10以上であり、特に好ましいポリマーは100以上の繰り返しアゾール単位からなる。

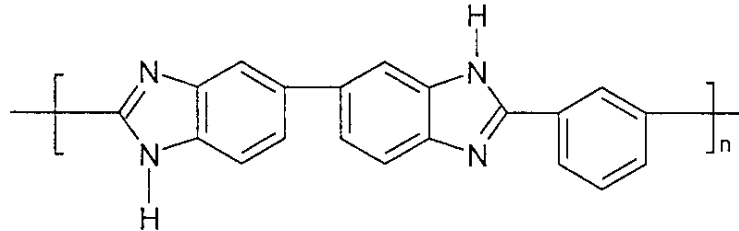
【0053】

本発明においては、ベンズイミダゾール繰り返し単位からなるポリマーが好ましい。特に有利に用いられるベンズイミダゾール繰り返し単位からなるポリマーの例としては下記の式を有するものが挙げられる。

【0054】

【化70】

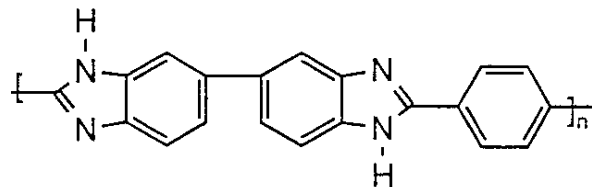
10



【0055】

【化71】

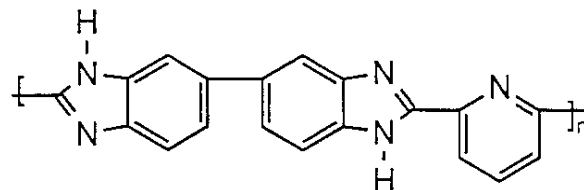
20



【0056】

【化72】

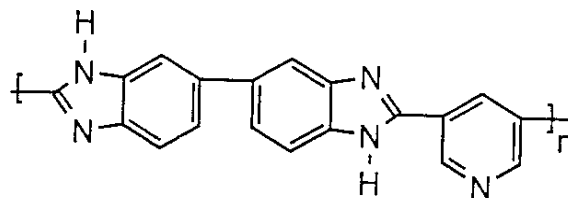
30



【0057】

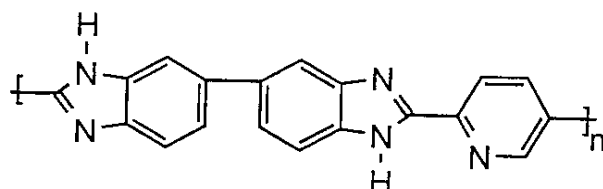
【化73】

40



【0058】

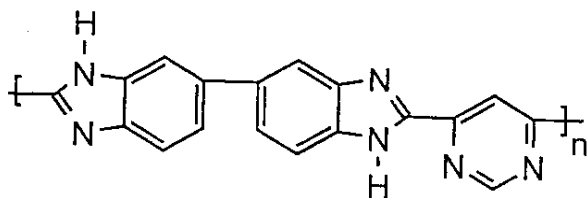
【化74】



【0059】

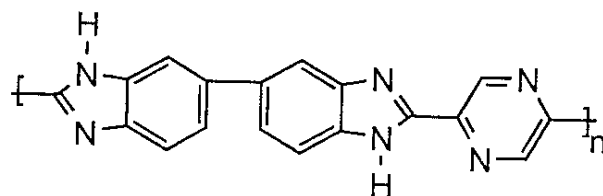
50

【化 7 5】



【 0 0 6 0】

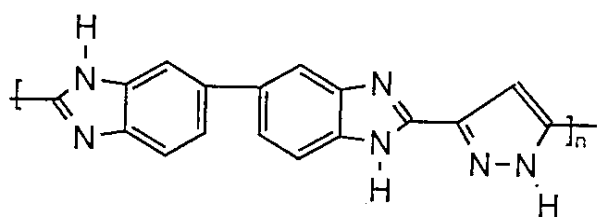
【化 7 6】



10

【 0 0 6 1】

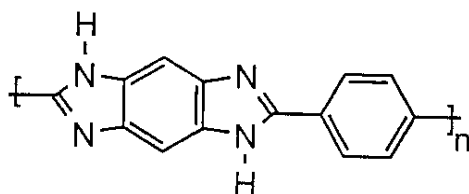
【化 7 7】



20

【 0 0 6 2】

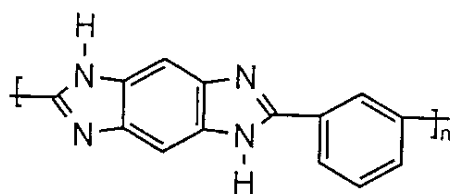
【化 7 8】



30

【 0 0 6 3】

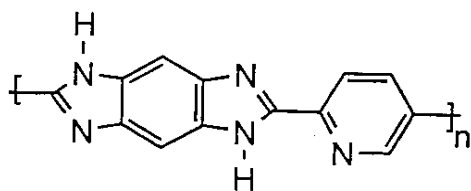
【化 7 9】



40

【 0 0 6 4】

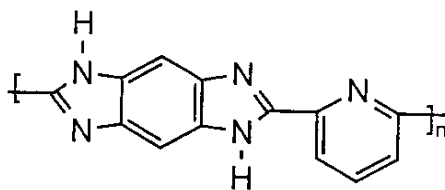
【化 8 0】



【 0 0 6 5】

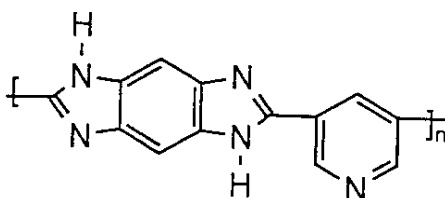
50

【化 8 1】



【 0 0 6 6 】

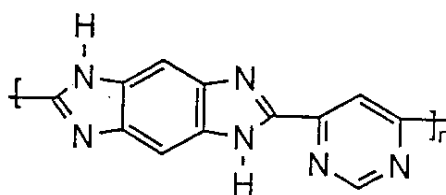
【化 8 2】



10

【 0 0 6 7 】

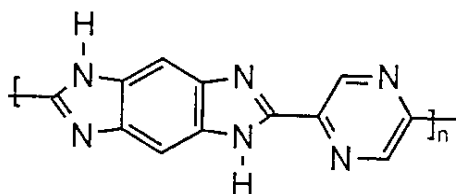
【化 8 3】



20

【 0 0 6 8 】

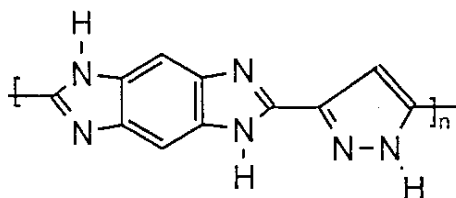
【化 8 4】



30

【 0 0 6 9 】

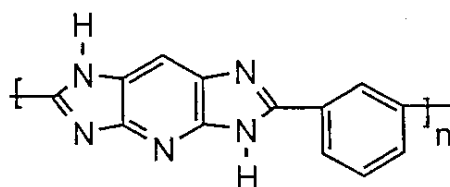
【化 8 5】



40

【 0 0 7 0 】

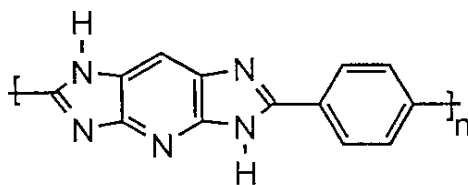
【化 8 6】



【 0 0 7 1 】

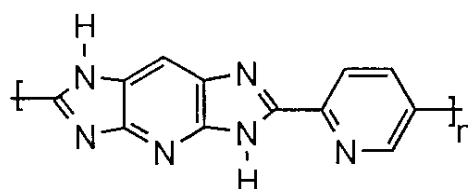
50

【化 8 7】



【 0 0 7 2】

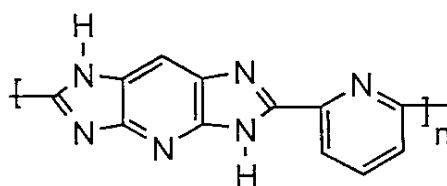
【化 8 8】



10

【 0 0 7 3】

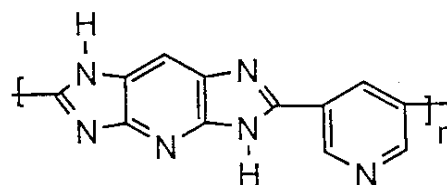
【化 8 9】



20

【 0 0 7 4】

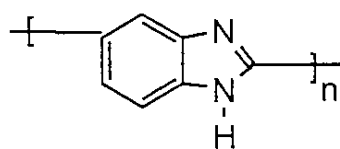
【化 9 0】



30

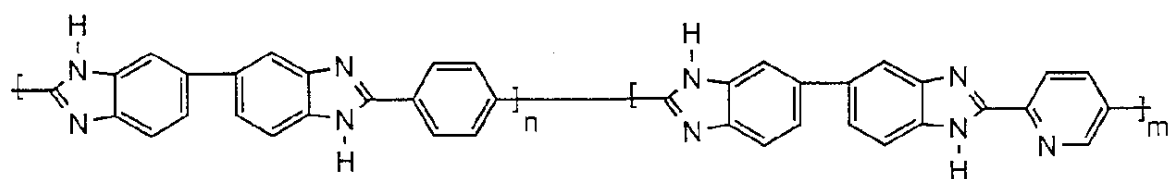
【 0 0 7 5】

【化 9 1】



【 0 0 7 6】

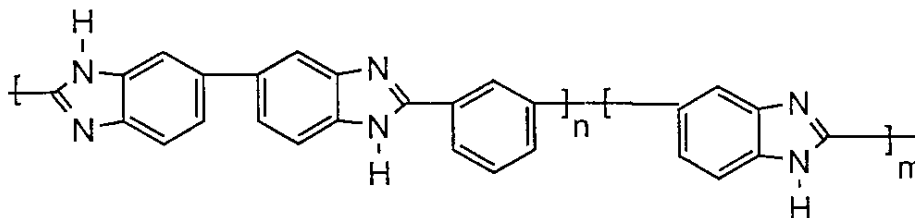
【化 9 2】



40

【 0 0 7 7】

【化 9 3】



【 0 0 7 8 】

上記式中、 n および m は 10 以上の整数、好ましくは 100 以上の整数である。

10

【 0 0 7 9 】

上記の方法で得られたポリアゾール、特にポリベンズイミダゾールは高い分子量を有する。固有粘度で表すと、少なくとも 1.4 dl/g であり、市販のポリベンズイミダゾールの固有粘度 (1.1 dl/g) よりも著しく高い。

【 0 0 8 0 】

工程 A で得られた混合物がトリカルボン酸またはテトラカルボン酸を含む場合、ポリマーの分岐または架橋が起き、それにより機械的性質が改良される。

【 0 0 8 1 】

工程 D のポリマー膜の形成は、フィルム形成法として従来から知られている公知の方法、例えばキャストリング、スプレー、ドクターブレード塗布法、により行われる。支持体としては、採用される条件下で不活性なあらゆる支持体を使用できる。粘度を調整するために、必要に応じて、リン酸 (85% 濃リン酸) を溶液に加えることができる。これにより、粘度を所望の値に調節でき、膜の形成が容易となる。工程 B で得られる膜の厚みは、 $20 \sim 4000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 3500 \mu\text{m}$ 、特に $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ である。

20

【 0 0 8 2 】

工程 E で得られたポリマー層は、水分の存在下、該層が燃料電池に用いるに十分な強度を持つために充分な時間、高められた温度で処理される。この処理は、膜が自己支持性を持つようになるまで行うことができ、その結果、膜は支持体から破損することなく分離できる。

30

【 0 0 8 3 】

工程 E における膜の処理は、 0 から 150 の温度、好ましくは 10 から 120 の温度、特に室温 (20) から 90 の温度で、水分もしくは水および/または水の蒸気および/または 85% 以下の濃度のリン酸含有水の存在下で行う。この処理は好ましくは常圧で行うが、加圧下で行うこともできる。この処理を充分な水分の存在下で行うことが重要である。それにより、存在するポリリン酸が、部分加水分解による膜の強化に寄与でき、低分子量化したポリリン酸またはリン酸が形成される。

【 0 0 8 4 】

工程 E におけるポリリン酸の部分加水分解により、膜は強化されるとともに膜厚が減少して、 15 から $3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは 20 から $2000 \mu\text{m}$ 、特に 20 から $1500 \mu\text{m}$ の厚さの、自己支持性を持つ膜が形成される。工程 B で得られたポリリン酸層に存在する分子間および分子内構造 (相互浸透性ネットワーク) により、工程 C において、規則正しい膜が形成され、それに起因して形成された膜に特別な性質が付与される。

40

【 0 0 8 5 】

工程 D における処理温度の上限は通常 150 である。ただし、過熱スチームの場合のように、水分が極めて短時間存在する場合は、スチーム温度を 150 よりも高くすることができる。処理の時間が処理温度の上限を決定する重要な因子となる。

【 0 0 8 6 】

部分加水分解 (工程 E) は、また、温度および湿度制御室内で行うことができ、これにより加水分解を所定の水分量の存在下で所望の条件下行うことができる。この場合の水分

50

量は、膜が接している環境（例えば、空気、窒素、炭酸ガス、その他の適当なガス、スチーム等）の温度および飽和度を制御することにより、所望の状態に設定できる。処理時間は、選択した上記のパラメータに依存する。また、処理時間は膜の厚みによっても異なる。

【0087】

処理時間は、通常、過熱スチームによる場合などでは数秒から数分の範囲であり、空气中室温、低相対湿度下などでは最大数日である。好ましい処理時間は、10秒から300時間、特に1分から200時間である。部分加水分解を室温(20)で、相対湿度40～80%の大気で行う場合、処理時間は1時間ないし200時間である。

【0088】

工程Eで得られる膜は自己支持性とすることができる。即ち、膜は支持体から破損することなく分離でき、必要に応じ、直ちに次の工程に用いることができる。

【0089】

本発明におけるリン酸の濃度、即ちポリマー膜の伝導性は、加水分解の程度、即ち温度、時間および水分濃度により制御可能である。本発明においては、リン酸の濃度はポリマーの繰り返し単位1モルあたりの酸のモル数で規定されている。本発明においては、この濃度（ポリベンズイミダゾールの繰り返し単位1モルあたりのリン酸のモル数）は10～50が好ましく、特に12～40が好ましい。このような高いドーピング度（濃度）は、市販のオルトリン酸によりポリアゾールをドーピングしても達成は難しいか、または不可能である。

【0090】

上述の工程Eに引き続き、膜を大気中の酸素存在下で加熱することにより、表面を架橋させることができる。この膜表面の硬化により、膜の特性を更に改良することができる。架橋は、また、IRまたはNIR（IRは赤外、即ち波長700nm以上の光；NIRは近赤外、即ち波長約700～2000の光、または約0.6～1.75eVの範囲のエネルギー）の作用で起こさせることができる。更にベータ線照射により行うことができる。この場合の照射量は5～200kGyである。

【0091】

本発明のポリマー膜は、従来公知のドーピングしたポリマー膜と比べ優れた物性を有する。特に、従来公知のドーピングしたポリマー膜と比べ優れた性能を持つ。これは、改良されたプロトン伝導性によるものである。即ち、プロトン伝導性は、120 で、少なくとも0.1S/cm、好ましくは少なくとも0.11S/cm、特に好ましくは少なくとも0.12S/cmである。

【0092】

使用上の特性を更に改良するために、フィラー、特にプロトン伝導性フィラーおよび追加的な酸を膜に添加することができる。この添加は工程Aの間または重合の後で行うことができる。

【0093】

プロトン伝導性フィラーの具体例を以下に示すが、これに限るものではない。

硫酸塩： CsHSO_4 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 LiHSO_4 、 NaHSO_4 、 KHSO_4 、 RbSO_4 、 $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 等；

リン酸塩： $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CsH_2PO_4 、 CaHPO_4 、 MgHPO_4 、 HSbP_2O_8 、 $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 、 $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ 等；

ポリ酸： $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21\sim29$)、 $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21\sim29$)、 H_xWO_3 、 HSbWO_6 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ 、 HTaWO_6 、 HNbO_3 、 HTiNbO_5 、 HSbTeO_6 、 $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 NSbO_3 、 H_2MoO_4 等；

セレン化物および砷素化物： $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 UO_2AsO_4 、 $(\text{NH}_4$

10

20

30

40

50

$\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 KH_2AsO_4 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 等；

酸化物： Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3 等；

ケイ酸塩：ゼオライト、ゼオライト(NH_4^+)、シートケイ酸塩、ネットワークケイ酸塩、H-ナトロライト、H-モルデンナイト、 NH_4 -アナルシン、 NH_4 -ソーダライト、 NH_4 -ガレート、H-モンモリロナイト等；

酸： HClO_4 、 SbF_5 等；

フィラー： SiC 等の炭化物、 Si_3N_4 、ガラス繊維などの繊維、ガラス粉、および／または好ましくはポリアゾール系のポリマー繊維等。

【0094】

本発明の膜は、また、過フッ化スルホン酸添加剤を0.1～20重量%、好ましくは0.2～15重量%、特に好ましくは0.2～10重量%含むことができる。これらの添加剤を用いることにより、陰極近辺での性能が改良され、酸素溶解度が増加し、および白金へのリン酸およびリン酸塩の吸着が減少する。"Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells", Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902および"perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell", Razaq, A.; Yeager, E.; Des Marteau, Darryl D.; Singh, S., Case Cent. Electrochem. Soc. (1989), 136(2) 385-90 参照。

【0095】

過フッ化スルホン酸添加剤の具体例を以下に示すが、これに限るものではない。トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンスルホン酸アンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸トリエチルアンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホンイミド、およびナフィオン。

【0096】

本発明の膜には、更に、特開2001-118591号公報に記載されているような、作動中の酸素の還元により生成する過酸化ラジカルを取り除く(1次的酸化防止剤)か、または破壊する(2次的酸化防止剤)添加剤を加えることができ、これにより膜もしくは膜電極ユニットの寿命および安定性を改善することができる。このような添加剤の分子構造および作用機能に関しては、Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N. S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; またはH. Zweifel, Stabilization of Polymeric materials, Springer, 1998に記載されている。

【0097】

このような添加剤の具体例を以下に示すが、これに限るものではない。ビス(トリフルオロメチル)ニトロオキシド、2,2-ジフェニル-1-ピクリニルヒドラジル、フェノール類、アルキルフェノール類、イルガノックス等の立体障害アルキルフェノール類、芳香族アミン類、キマスソルブ等の立体障害アミン類、立体障害ヒドロキシ

10

20

30

40

50

アミン類、立体障害アルキルアミン類、立体障害ヒドロキシアミン類、立体障害ヒドロキシアミンエーテル類、イルガフォス等の亜リン酸塩、ニトロベンゼン、メチル - 2 - ニトロソプロパン、ベンゾフェノン、ベンズアルデヒド、 α -ブチルニトロソ、システアミン、酸化鉛、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト。

【0098】

本発明のドーブポリマー膜の可能な適用例としては、特に、燃料電池、電解、コンデンサー、バッテリー系などにおける使用が挙げられる。本発明のドーブポリマー膜は、その物性プロファイルに起因して、燃料電池に好ましく用いられる。

【0099】

本発明は、また、少なくとも1つの本発明のポリマー膜を備える膜 - 電極ユニットに関するものである。膜 - 電極ユニットの詳細については専門文献、特にアメリカ合衆国特許第4191618号、第4212714号および第4333805号公報に記載されている。上記の特許文献、アメリカ合衆国特許第4191618号、第4212714号および第4333805号公報、における膜 - 電極ユニットの構造および製造に関する記載をここに引用することにより、それらは本明細書に導入されているものとする。

【0100】

本発明の1態様においては、膜は、支持体上ではなく、電極上に直接形成することができる。これにより、膜を自己支持性とする必要がなくなり、工程Dが簡素化できる。このような膜も本発明の主題の1つである。

【0101】

即ち、本発明は、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー被覆を持つ電極であって、下記工程A～E：

A． 350 以下、好ましくは300 以下の温度で、かつ、熔融状態で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー1分子あたり少なくとも2つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと反応させるか、または1つまたは複数の芳香族および/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を反応させる工程、

B． 工程Aで得た固体プレポリマーをポリリン酸に溶解させる工程、

C． 工程Bで得た溶液を、不活性ガス中で350 以下、好ましくは280 以下の温度で加熱して、溶解したポリアゾールポリマーを形成する工程、

D． 工程Cで得たポリアゾールポリマー溶液を用いて電極上に膜を塗布する工程、

E． 工程Dで形成した膜を処理する工程、

からなる方法により得られる電極を更に提供するものである。

【0102】

被覆の厚みは、2から3000 μm 、好ましくは3から2000 μm 、特に5から1500 μm である。かくして得られた被覆電極は膜 - 電極ユニットに導入できるが、この場合膜 - 電極ユニットは、必要に応じ、少なくとも1つの本発明のポリマー膜を持つことができる。

【0103】

一般的測定法

<IECの測定法>

膜の伝導率は、イオン交換容量 (IEC) で表される酸基の高含有量に依存する。イオン交換容量を測定するために、直径3 cmに打ち抜いた試料を、100 mlの水で満たしたビーカーに浸漬する。放出された酸を0.1 M苛性ソーダで滴定する。次いで、試料を取り出し、過剰の水を拭き取り、160 で4時間乾燥する。乾燥重量 m_0 を0.1 mgの精度で測定する。イオン交換容量は下記式により計算される：

$$\text{IEC} = V_1 \times 300 / m_0$$

(式中、 V_1 は第1中和終了点までに要した0.1 M苛性ソーダの量 (ml)、 m_0 は乾燥重量 (mg) である)。

【0104】

< 比伝導率の測定方法 >

比伝導率は、白金電極（直径 0.25 mm のワイヤ）を用いた定電圧モードの 4 極配置型インピーダンススペクトルスコープにより測定する。電流補足電極間距離は 2 cm である。得られたスペクトルを、オーム抵抗と蓄電器の並列配置からなる単一モデルを用いて評価する。リン酸でドーブした膜試料の断面を、膜を取り付ける直前に測定する。温度依存性を測定するために、測定セルを、オープン中で所定の温度に曝し、試料に近接して配置した Pt - 100 抵抗温度計により温度を制御する。所定温度に到達したら、試料をこの温度に 10 分間保持した後、測定を行う。

【実施例】

【0105】

10

実施例 1

< 試料 1 >

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ 3 つ口フラスコ中に、10 g のプレポリマーを窒素雰囲気下で入れた。このプレポリマーに、90 g のポリリン酸（分析値：83.4 ± 0.5 % の P_2O_5 ）を加えた。この混合物を先ず 150 に加熱し 1 時間攪拌した。次いで温度を 180 に上昇させて 4 時間、更に 240 で 4 時間、最後に 270 で 14 時間加熱した。次に、270 で、85 % 濃度のリン酸 25 g をこの溶液に加え、混合物を 1 時間攪拌した。得られた溶液を、225 に冷却しフィルムキャスト用の流動性溶液を得た。この温液を、100 に予熱したドクターブレード塗布装置（350 μm ）により、100 に予熱したガラスプレート上に塗布した。この膜を室温（20）で 3 日放置した。ポリリン酸は空気中の水分を捕獲し、吸収した水分により加水分解を受けてリン酸になった。形成した過剰のリン酸は膜から流失した。重量減少率は、ドクターブレード塗布により形成した膜に基づいて、22 % であった。

20

加熱処理後の前記溶液の少量を、水で沈殿させ、ろ過し、3 回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、3 回水洗後、1 torr 圧下、120 で 16 時間乾燥させ、2.9 g の PBI 粉を得た。この PBI を、97 % 濃度の硫酸 100 ml 中の 0.4 % PBI 溶液として η_{int} を測定したところ、1.47 dl / g の値を得た。

【0106】

< 試料 2 >

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ 3 つ口フラスコ中に、10 g のプレポリマーを窒素雰囲気下で入れた。このプレポリマーに、90 g のポリリン酸（分析値：83.4 ± 0.5 % の P_2O_5 ）を加えた。この混合物を先ず 150 に加熱し 1 時間攪拌した。次いで温度を 180 に上昇させて 4 時間、更に 240 で 4 時間、最後に 270 で 14 時間加熱した。次に、270 で、85 % 濃度のリン酸 25 g をこの溶液に加え、混合物を 1 時間攪拌した。得られた溶液を、240 に冷却しフィルムキャスト用の均質な流動性溶液を得た。この温液を、100 に予熱したドクターブレード塗布装置（350 μm 、700 μm 、930 μm および 1170 μm ）により、100 に予熱したガラスプレート上に塗布した。この膜を室温で 5 日放置した。ポリリン酸は空気中の水分を捕獲し、吸収した水分により加水分解を受けてリン酸となった。形成した過剰のリン酸は膜から流失した。重量減少率は、ドクターブレード塗布により形成した膜に基づいて、37.5 ~ 40 % であった。膜の最終的な厚みは 210 μm 、376 μm 、551 μm および 629 μm であった。

30

40

加熱処理後の前記溶液の少量を、水で沈殿させ、ろ過し、3 回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、3 回水洗後、1 torr 圧下、120 で 16 時間乾燥させた。この PBI を、97 % 濃度の硫酸 100 ml 中の 0.4 % PBI 溶液として固有粘度 η_{int} を測定したところ、2.23 dl / g の値を得た。

【0107】

< 試料 3 >

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ 3 つ口フラスコ中に、10 g のプレポリマーを窒素雰囲気下で入れた。このプレポリマーに、90 g のポリリン酸（分析値：8

50

3.4 ± 0.5 % の P_2O_5) を加えた。この混合物を先ず 150 に加熱し 1 時間撹拌した。次いで温度を 180 に上昇させて 4 時間、更に 240 で 4 時間、最後に 270 で 14 時間加熱した。次に、270 で、85 % 濃度のリン酸 25 g をこの溶液に加え、混合物を 1 時間撹拌した。得られた溶液を、240 に冷却しフィルムキャスト用の均質な流動性溶液を得た。この 104 % 濃度のポリリン酸中の 6.5 % 濃度の PBI 温液を、100 に予熱したドクターブレード塗布装置 (350 μm、230 μm、190 μm および 93 μm) により、100 に予熱したガラスプレート上に 240 で塗布した。この膜を室温で 7 日放置した。ポリリン酸は空気中の水分を捕獲し、吸収した水分により加水分解を受けてリン酸となった。形成した過剰のリン酸は膜から流失した。重量減少率は、ドクターブレード塗布により形成した膜に基づいて、37.5 ~ 40 % であつた。膜の最終的な厚みは 201 μm、152 μm、126 μm および 34 μm であった。

10

加熱処理後の前記溶液の少量を、水で沈殿させ、ろ過し、3 回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、3 回水洗後、1 torr 圧下、120 で 16 時間乾燥させた。この PBI を、97 % 濃度の硫酸 100 ml 中の 0.4 % PBI 溶液として固有粘度 η_{int} を測定したところ、2.6 dl / g の値を得た。

試料 1 ~ 3 のイオン交換容量および $n(H_3PO_4) / n(PBI)$ を対照試料と比較した結果を表 1 に示す。これらの値は、0.1 M 苛性ソーダで滴定して、測定したものである。

【0108】

【表 1】

20

膜	$n(H_3PO_4) / n(PBI)$	I. E. C.
試料 1	16.2	157.6
試料 2	15.0	145.6
試料 3	18.7	182.6
比較用対照試料	9.1	88.5

【0109】

試料 1、試料 2 および対照試料の、伝導性の温度依存性を図 1 に示す。伝導性の温度依存性は、特殊構造の 4 極ガラス測定セルを用い、IM6 型インピーダンススペクトルメータ (ツァーナーエレクトリック社製) により測定した。

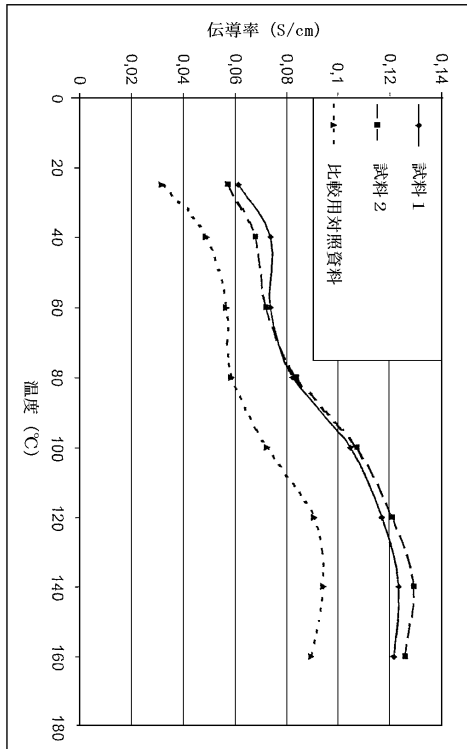
30

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図 1】試料 1、試料 2 および対照試料の、伝導性の温度依存性を示すグラフ

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10

(72)発明者 カルンダン ゴードン
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 6 0 ノース ブレインフィールド ロック アベ
ニュー 1 2 7 5

(72)発明者 サンソン マイケル ジェイ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 9 2 7 パークレイ ハイツ コーネル アベニュー
7 3

(72)発明者 ウエンサル オメエル
ドイツ国 5 5 1 2 8 マインツ シイドリンク 3 8 7

(72)発明者 キエフェル ジョアキム
ドイツ国 6 5 5 1 0 イドスタイン ゲーテシュトラッセ 3 4アー

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 近藤 政克

審判官 田口 昌浩

(56)参考文献 特開平 9 - 7 3 9 0 8 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 3 2 6 2 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 7 9 5 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G73/06-73/22