(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3724064号
(P3724064)
(45)発行日　平成17年12月7日(2005.12.7)　(24)登録日　平成17年9月30日(2005.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H01M 8/02	H01M 8/02	P
C08G 75/20	C08G 75/20	
H01M 8/10	H01M 8/10	

請求項の数 7　(全 11 頁)

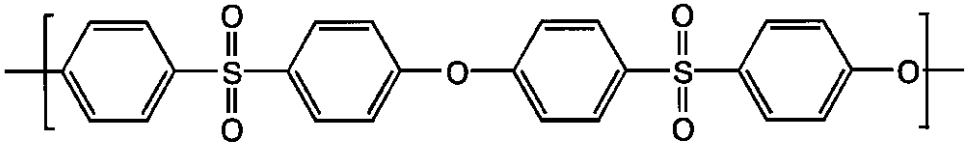
(21)出願番号　特願平8-169932
(22)出願日　平成8年6月28日(1996.6.28)
(65)公開番号　特開平10-21943
(43)公開日　平成10年1月23日(1998.1.23)
審査請求日　平成14年12月3日(2002.12.3)

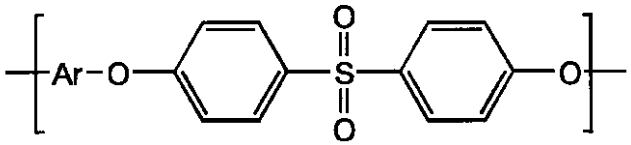
(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　岩崎　克彦
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　山本　武継
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　原田　博史
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池用高分子電解質及び燃料電池

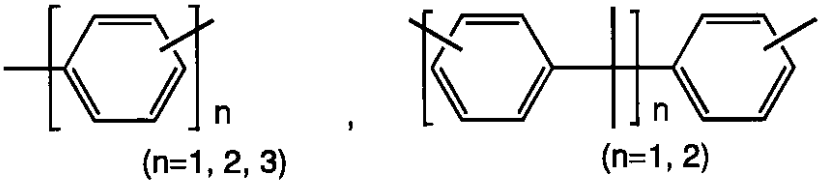
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記構造式（Ｉ）で表される構造単位及び下記構造式（II）で表される構造単位を共に有する共重合体の、実質的に構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が５００～２５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリマーからなることを特徴とする燃料電池用高分子電解質。

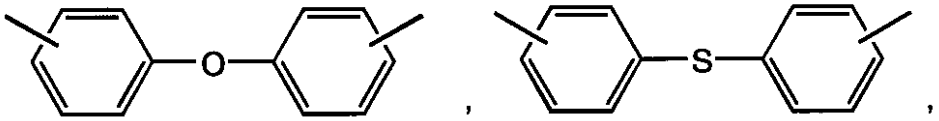

（Ｉ）

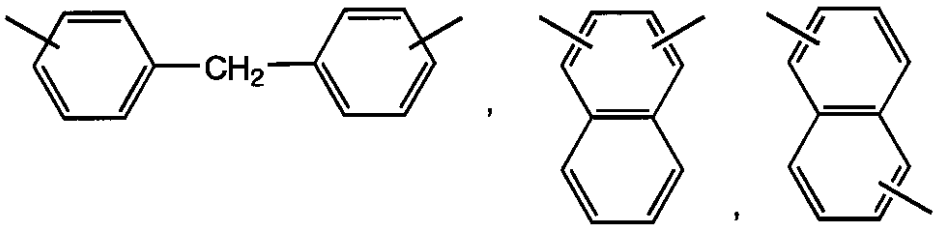


（II）

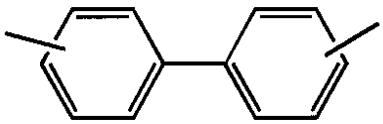
（式中、Ａｒは下記の構造のうち少なくとも一つである。）







【請求項２】
イオン交換基当量重量が５５０～１５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリマーからなることを特徴とする請求項１記載の燃料電池用高分子電解質。
【請求項３】
Ａｒが、下記の構造であることを特徴とする請求項１または２記載の燃料電池用高分子電解質。



【請求項４】
構造式（Ｉ）と（II）の共重合比を制御することにより得られたことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質。
【請求項５】
請求項１～３のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質よりなることを特徴とする燃料電池用高分子電解質膜。
【請求項６】
請求項１～３のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質を、溶液キャスト法、溶融プレス法または溶融押し出し法により製膜して得ることを特徴とする燃料電池用高分子電解質膜の製造方法。
【請求項７】
請求項５記載の燃料電池用高分子電解質膜を使用してなることを特徴とする燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、燃料電池用高分子電解質、その製造方法、及び燃料電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、環境問題のクローズアップとともに新エネルギー技術が社会の脚光を浴びるようになってきた。燃料電池技術は、これら新エネルギー技術の柱の一つとして数えられており、将来、最も重要なテクノロジーの一つとなるものと期待されている。なかでも電解質にプロトン伝導性の高分子を用いた高分子型燃料電池は、低温における作動性が良好であり、小型軽量化が可能等の特徴から特に注目されている。
【０００３】

高分子型燃料電池用の高分子電解質としては、例えば超強酸基含有フッ素系高分子であるナフィオン（Nafion、デュポン社の登録商標。以下同様。）が知られている。しかし、ナフィオンはフッ素系のポリマーであるため非常に高価であると同時に、燃料電池として使用する際には低保水性のために水分管理を十分にする必要がある。また、含フッ素化合物は、合成時および廃棄時の環境への配慮も必要となってくる。そこで、非フッ素系のプロトン伝導体の高分子電解質が市場から望まれていた。

【０００４】

非フッ素系ポリマーをベースとした高分子プロトン伝導体についても既にいくつかの取り組みがなされている。例えばスルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンを電解質に用いた燃料電池の検討がなされている。スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンの合成およびその特性に関する詳細な報告が、Polymer, 1987, vol. 28, 1009. にある。この中で、有機溶媒に難溶性の芳香族ポリエーテルエーテルケトンが、高度にスルホン化することにより有機溶媒に可溶となり成膜が容易になることが紹介されている。しかし、これらのスルホン化芳香族ポリエーテルケトンは、同時に親水性も向上し、水溶性となったりあるいは吸水時の強度低下などを引き起こす。特に、水溶性となる場合には、かかる燃料電池が通常燃料と酸素の反応により水を副生することから、そのまま燃料電池用電解質へ利用するには適さない。スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンの電解質に関する特開平６－９３１１４号公報では、ポリマー合成時に架橋を起こし得る官能基を導入し、製膜後にこの官能基を架橋するプロセスを経て、強度的にも優れた電解質の製造に成功している。

【０００５】

Polymeric Materials Science and Engineering, 68, 122-123 (1993).及び米国特許第５２７１８１３号明細書には、スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンやスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンなどのポリマーのスルホン化物が、水の電気分解装置の電解質として利用できることが記載されている（ここでポリエーテルスルホンとして用いられているＵＤＥＬ　Ｐ－１７００は、ポリスルフォン（ＰＳＦ）に分類されるポリマーである。）。しかし、これらのポリマーのスルホン化物の一次構造あるいはイオン交換基当量重量等の諸物性に関する記載は全くなく、得られたスルホン化ポリスルホンは吸水率が高くて水に溶解しないようにするのは困難であった。

【０００６】

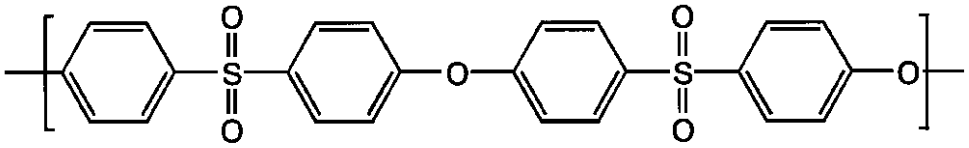
【発明が解決しようとする課題】

これら従来の技術においては、電解質が高価であったり、強度が不十分であったり、あるいは、高分子材料の合成が困難である等の問題点があった。本発明の目的は、安価で合成が容易であり、耐水性が高く、かつ高性能な燃料電池用高分子電解質を提供するものである。

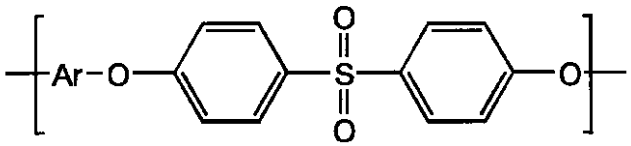
【０００７】

【課題を解決するための手段】

このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、下記構造式（Ｉ）で表される構造単位及び下記構造式（II）で表される構造単位を共に有する共重合体の、実質的に構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が５００～２５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリマーからなる燃料電池用高分子電解質、該燃料電池用高分子電解質よりなる燃料電池用高分子電解質膜、及び該燃料電池用高分子電解質膜を使用する燃料電池にかかるものである。

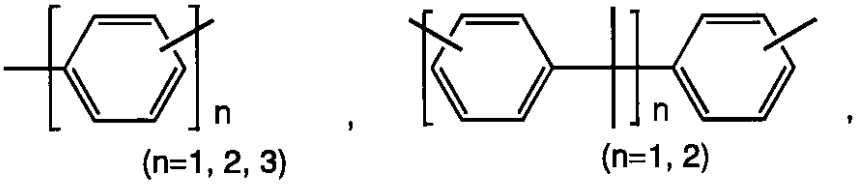


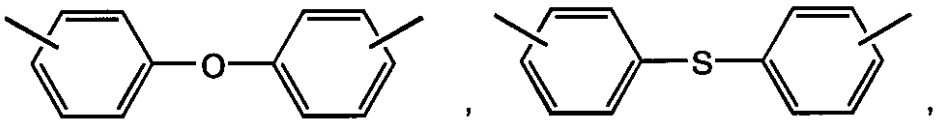
（Ｉ）

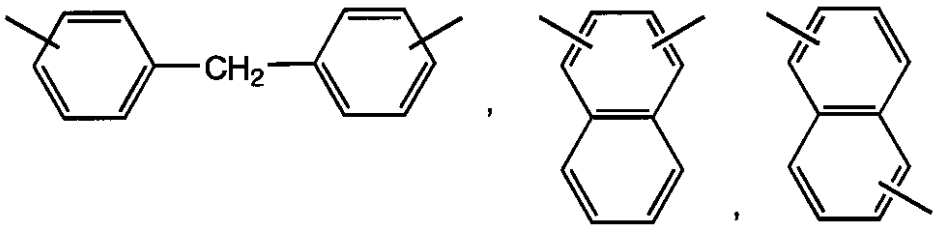


（Ⅱ）

（式中、Ａｒは下記の構造のうち少なくとも一つである。）







以下、本発明を詳細に説明する。

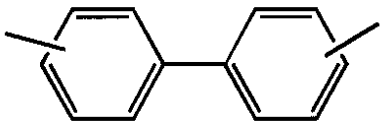
【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池用高分子電解質は、上記構造式（Ｉ）で表される構造単位及び上記構造式（II）で表される構造単位を共に有するポリエーテルスルホン共重合体の、実質的に構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が５００～２５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリマーからなる。

【０００９】

該ポリエーテルスルホン共重合体における構造式（II）で表される構造単位において、Ａｒは上記の２価の芳香族基であり、好ましくは下記の構造のものである。



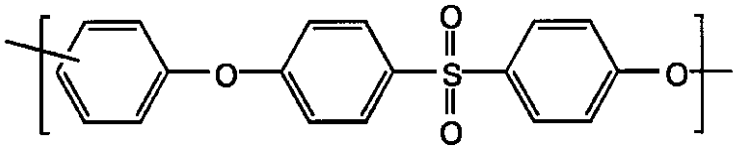
【００１０】

該ポリエーテルスルホン共重合体の合成方法は、たとえば特公昭６２－２８１６９号公報記載の方法等が公知である。該高分子の分子量は、特に制限はないが、好ましくは重量平均分子量が５，０００～２００，０００、さらに好ましくは１０，０００～１００，０００である。分子量が５，０００より小さいと製膜後に得られる膜の強度が弱くなり、分子量が２００，０００より大きいと成形加工が困難となる。

【００１１】

該ポリエーテルスルホン共重合体をスルホン化する方法、すなわちスルホン酸基をポリマー鎖中に導入する方法としては、たとえば特公昭６１－３６７８１号公報、特公平２－１７５７１号公報や特公平１－５４３２３号公報が公知である。特公昭６１－３６７８１号

公報においては、上記構造式（Ｉ）で表される構造単位及び下記構造式(III）で表される構造単位を有する共重合体を濃硫酸によりスルホン化する方法が記載されている。具体的には、該共重合体を濃硫酸に溶解し、室温にて数時間撹拌することで、下記構造式(III）で表される構造単位のみが選択的にスルホン化できることが記載されている。



（Ⅲ）

【００１２】

本発明の該ポリエーテルスルホン共重合体をスルホン化する際に用いるスルホン化剤には、特に制限はないが、上記構造式（II）で表される構造単位のみを選択的かつ定量的にスルホン化し得る濃硫酸を用いるのが好ましい。

【００１３】

本発明の燃料電池用高分子電解質は、該ポリエーテルスルホン共重合体の上記構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が５００～２５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリマーからなる。好ましくは、イオン交換基当量重量は５５０～１５００ｇ／ｍｏｌであり、さらに好ましくは６００～１０００ｇ／ｍｏｌである。イオン交換基当量重量が２５００ｇ／ｍｏｌを越えると出力性能が低下することがあり、５００ｇ／ｍｏｌより低いと該共重合体の耐水性が低下し、それぞれ好ましくない。

【００１４】

なお、本発明でイオン交換基当量重量とは、導入されたスルホン酸基単位モルあたりの該スルホン化ポリマーの分子量を表し、スルホン酸基の導入量を示す。イオン交換基当量重量は、たとえば特公平１－５２８６６号明細書に記載の酸塩基滴定法等により測定が可能である。

【００１５】

スルホン化された該ポリエーテルスルホン共重合体のイオン交換基当量重量を５００～２５００ｇ／ｍｏｌに制御する方法としては、該ポリエーテルスルホン共重合体の上記構造式（Ｉ）と上記構造式（II）で表される構造単位の共重合比を制御する方法を用いることができる。

【００１６】

該ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化に際しては、上記構造式（II）で表される構造単位の中でもスルホン基（$-SO_2-$）と隣接しない芳香環、即ちＡｒで表されるユニットにのみ実質的にスルホン酸基（$-SO_3H$）が導入される。導入されるスルホン酸基の個数は、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置がオルト位またはパラ位の場合は該芳香環１個につき最高１個、該芳香環がメタ位にてポリマー主鎖中に結合している場合は該芳香環１個につき最高２個である。よって、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置により、同じ分子量のポリマーでもスルホン化度（イオン交換基当量重量）の異なるスルホン化ポリマーを得ることができる。

即ち本発明においては、目的とするスルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量が決定されれば、それに見合った共重合比、Ａｒユニットのポリマー主鎖中での結合位置のポリエーテルスルホン共重合体を選択あるいは合成し、定量的にスルホン化することで、目的とするスルホン化ポリマーを得ることができる。

【００１７】

高分子電解質は燃料電池用として使用する際には、通常膜の状態で使用される。スルホン化ポリマーを膜へ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）あるいは溶融状態より製膜する方法（溶融プレス法もしくは溶融押し出し法）等が可能である。具体的には前者については、たとえばポリマーをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液よりガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する。製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解し、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。

【００１８】

膜の厚みは、特に制限はないが１０～２００μｍが好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには１０μｍより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには２００μｍより薄い方が好ましい。膜厚は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態より製膜する場合は、溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等が可能である。

【００１９】

また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【００２０】

燃料電池として用いる際の電解質と電極の接合法についても特に制限はなく、公知の方法（例えば、電気化学，1985，53，269.記載の化学メッキ法、Ｊ．Electrochem．Soc.：Electrochemical Science and Technology，1988，135(9)，2209．記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など）を適用することが可能である。

【００２１】

【実施例】

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

【００２２】

（１）イオン交換基当量重量

測定しようとするスルホン化ポリマーを密閉できるガラス容器中に精秤（ａ（グラム））し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌する。系内に発生した塩化水素を０．１Ｎの水酸化ナトリウム標準水溶液（力価ｆ）にて、指示薬にフェノールフタレインを用いて滴定（ｂ（ｍｌ））する。以上の測定値からイオン交換基当量重量（ｇ／ｍｏｌ）は下式より求められる。

イオン交換基当量重量＝（１０００×ａ）／（０．１×ｂ×ｆ）

【００２３】

（２）燃料電池出力性能

電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素／酸素を用い、共に１気圧の圧力にて、２３℃の水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。ガス流量は、水素６０ｍｌ／ｍｉｎ．、酸素４０ｍｌ／ｍｉｎ．、セル温度は、２３℃とした。電池出力性能は、Ｈ２０１Ｂ充放電装置（北斗電工社製）により評価した。

【００２４】

実施例１

（１）ポリエーテルスルホン共重合体の製造

４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジヒドロキシビフェニルおよび４，４’－ジクロロジフェニルスルホンをモノマーとしてなるポリエーテルスルホン共重合体は、重合溶媒としてジフェニルスルホンを用い、炭酸カリウムの存在下において４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンと４，４’－ジヒドロキシビフェニルを４，４’－ジクロロジフェニルスルホンと６：４：１０の比にて反応させることにより調製した。重合温度は２００～２９０℃の範囲内であった。実質的に等モル成分の全ビスフェノールとジハライドとをジハライドのモル当量の２倍よりわずかに過剰のモル当量の炭酸カリウムとともに用いた。上記構造式（Ｉ）と（II）で表される構造単位の比が６：４となる、仕込みどおりの組成比の共重合体が得られていることを ^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。得

られたポリマーの１％Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液中での２５℃における還元粘度は、０．３８であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）より求められる得られたポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、５５，０００であった。

【００２５】

（２）ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化

温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび撹拌機を備えた５００ｍｌ丸底フラスコに、上記（１）で得られたポリエーテルスルホン共重合体２５ｇと濃硫酸１２５ｍｌを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して該ポリマーをスルホン化した。反応溶液を３リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーを用いた脱イオン水洗浄と吸引ろ過器による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、８０℃にて一晩減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換基当量重量は６６０ｇ／ｍｏｌであった。スルホン化後のポリマーの滴定および ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果より、スルホン酸基はポリマー主鎖中の４，４’－ジヒドロキシビフェニルユニットにのみ選択的かつ定量的に導入されていることを確認した。

【００２６】

（３）燃料電池評価

Ｎ－メチル－２－ピロリドンに溶解した、上記（２）で得られたスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を、ガラス基板上に流延塗布し、８０℃にて徐々に減圧度を上げながら一晩減圧乾燥後、さらに１５０℃に昇温して３時間減圧乾燥し、完全に溶媒を除去した。得られた膜は、淡褐色透明の柔軟な膜であり、厚みは１４０μｍであった。該膜を直径３０ｍｍφに打ち抜いた後、ガス拡散電極を熱プレス接合し、燃料電池評価に用いた。ガス拡散電極には、０．３５ｍｇ／ｃｍ^{2} の白金を担持させた米国Ｅ－ＴＥＫ　Ｉｎｃ．製電極を使用した。２０ｍｍφに打ち抜いたガス拡散電極に、接合剤として５ｗｔ％ナフィオン溶液（米国アルドリッチ社、低級アルコール／水混合溶媒）０．１ｍｌを均一に含浸させ、８０℃にて２時間減圧乾燥して溶媒を除去した。該電極は、電解質膜とともに沸騰した脱イオン水中に２時間浸漬することで、接合剤部分に吸水させた。水中より取り出し、表面に付着した水分を除いた後、電極２枚で電解質膜を電極の触媒面が電解質側に向くようにして挟み、８０℃、８０ｋｇｆ／ｃｍ^{2} にて９０秒間プレスし、電極接合体を得た。得られた電極接合体を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度－電圧プロットを図１に示す。

【００２７】

実施例２

（１）燃料電池評価

実施例１（２）で得られたスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を熱プレス成形機により製膜した。２枚の０．２ｍｍ厚のテフロンシートの間に、該ポリマー粉末０．５ｇを０．２ｍｍ厚、内径３０ｍｍφのアルミ製スペーサーとともに挟み、さらに２枚の３ｍｍ厚鉄板に挟んだ。２８０℃、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2} にて３分間加熱した後、２８０℃、２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2} にて２分間熱プレス成形し、２００μｍ厚の膜を得た。実施例１（３）と同様にして電極接合し、電池出力性能を評価したところ、実施例１と同等の出力性能を示した。

【００２８】

実施例３

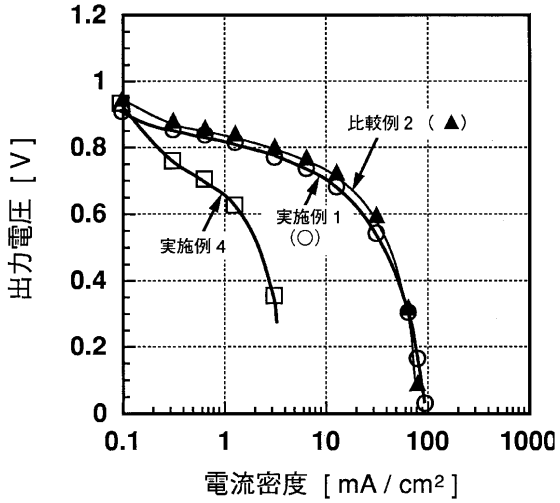
（１）ポリエーテルスルホン共重合体の製造

４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンと４，４’－ジヒドロキシビフェニルと４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの比を７：３：１０とした以外は、実施例１と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式（Ｉ）と（II）で表される構造単位の比が７：３となる、仕込みどおりの組成比の共重合体が得られていることを ^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。得られたポリマーの１％Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液中での２５℃における還元粘度は０．３９であり、ＧＰＣより求められる重量平均分子量

（ポリスチレン換算）は５７，０００であった。
【００２９】
（２）ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化
上記（１）で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例１（２）と同様にしてスルホン化し、イオン交換基当量重量が８６０ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリエーテルスルホンを得た。スルホン化後のポリマーの滴定および ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果より、スルホン酸基はポリマー主鎖中の４，４’－ジヒドロキシビフェニルユニットにのみ選択的かつ定量的に導入されていることを確認した。
【００３０】
（３）燃料電池評価
該ポリマーを実施例１（３）と同様にして製膜（淡褐色透明、１２０μｍ厚）し、ガス拡散電極接合後、燃料電池出力性能を評価した。その結果、実施例１および２同様に燃料電池として動作した。電流密度１０ｍＡ／ｃｍ^{2} におけるセル電位は０．７Ｖであった。
【００３１】
実施例４
（１）ポリエーテルスルホン共重合体の製造
４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンと４，４’－ジヒドロキシビフェニルと４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの比を９：１：１０とした以外は、実施例１と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式（Ｉ）と（II）で表される構造単位の比が９：１となる、仕込みどおりの組成比の共重合体が得られていることを ^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。得られたポリマーの１％Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液中での２５℃における還元粘度は０．３８であり、ＧＰＣより求められる得られたポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は５４，０００であった。
【００３２】
（２）ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化
上記（１）で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例１（２）と同様にしてスルホン化し、イオン交換基当量重量が２５００ｇ／ｍｏｌのスルホン化ポリエーテルスルホンを得た。
【００３３】
（３）燃料電池評価
該ポリマーを実施例１（３）と同様にして製膜（淡褐色透明、１００μｍ厚）し、ガス拡散電極接合後、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度－電圧プロットを図１に示す。燃料電池として動作するものの、イオン交換基当量重量が高すぎるためか実施例１～３と比較して発電能が低下している。
【００３４】
比較例１
（１）ポリエーテルスルホン共重合体の製造
４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンと４，４’－ジヒドロキシビフェニルと４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの比を３：７：１０とした以外は、実施例１と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式（Ｉ）と（II）で表される構造単位の比が３：７となる、仕込みどおりの組成比の共重合体が得られていることを ^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。得られたポリマーの１％Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液中での２５℃における還元粘度は０．３７であり、ＧＰＣより求められる重量平均分子量（ポリスチレン換算）は５２，０００であった。
【００３５】
（２）ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化
上記（１）で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例１（２）と同様にしてスルホン化したところ、水に不溶のポリマーを得ることはできなかった。なお、上記構造式（Ｉ）で表される構造単位のみがスルホン化されていると仮定して計算したイオン交換基当量重量は、４００ｇ／ｍｏｌであった。

【００３６】
比較例２
ナフィオン１１７膜（膜厚：１８０μｍ）を電解質膜として用い、燃料電池出力性能を評価した。ナフィオン膜は、３０ｍｍφに打ち抜いた後、１００℃の５％過酸化水素水中にて３０分、続いて１００℃の５％希硫酸中にて３０分浸漬した後、100 ℃の脱イオン水にてよく洗浄した。洗浄後の膜に、実施例１（３）に示した方法によりガス拡散電極を接合し、電池出力性能を評価した。得られた電流密度－電圧プロットを図１に示す。
【００３７】
比較例３
（１）ポリエーテルスルホンホモポリマーのスルホン化
上記構造式（Ｉ）で表される構造単位のみからなるポリエーテルスルホンのスルホン化物を合成し、燃料電池用高分子電解質としての評価を以下のとおり試みた。ポリエーテルスルホン、スミカエクセルＰＥＳ５２００Ｐ（１％Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液の２５℃における還元粘度＝０．５２）を、１００℃にて一晩減圧乾燥した。温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび撹拌機を備えた５００ｍｌ丸底フラスコに、２５ｇの乾燥したポリエーテルスルホンと濃硫酸１２５ｍｌを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して均一な溶液とした（ポリエーテルスルホンホモポリマーは、本発明のポリエーテルスルホン共重合体とは異なり、濃硫酸では全くスルホン化されない）。この溶液に、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートより４８ｍｌのクロロ硫酸を添加した。滴下開始後しばらくはクロロ硫酸が濃硫酸中の水分と激しく反応して発泡するためゆっくりと滴下し、発泡が穏やかになった後は５分以内に滴下を完了させた。滴下完了後の反応溶液を、３５℃にて５時間攪拌してポリエーテルスルホンのスルホン化を実施した。反応溶液を３リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホンを析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーを用いた脱イオン水洗浄と吸引ろ過器による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、８０℃にて一晩減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換基当量重量は７２０ｇ／ｍｏｌであった。
【００３８】
（２）燃料電池評価
上記（１）で得られたスルホン化ポリエーテルスルホンを、実施例１（３）に記載した方法により製膜した。得られた膜は、実施例１（３）と同様にして電極接合を試みたが、沸騰水処理中に膜が完全に沸騰水に溶解してしまった。この結果より、実施例１の膜は、本比較例の膜よりスルホン酸基の導入量が多いにもかかわらず耐水性が高く、燃料電池用高分子電解質としてより好ましいと言える。
【００３９】
【発明の効果】
以上説明してきたように、本発明において、安価で合成が容易であり、耐水性が高く、かつ出力性能が高い燃料電池用高分子電解質、その製造方法、及び該高分子電解質を用いる燃料電池を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例および比較例における燃料電池出力性能を示す電流密度－電圧プロットである。

【図１】


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.1
1
10
100
1000
出力電圧［V］
電流密度［mA / cm²］
比較例２（▲）
実施例１
（○）
実施例４

フロントページの続き

(72)発明者　寺原　淳
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　佐藤　邦久
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内

審査官　高木　康晴

(56)参考文献　特開平０１－２５６５３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８２１６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８８００５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０４８２２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－００４５０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２２２５０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２２５２１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０８９７３０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５２７１８１３（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M 8/02
H01M 8/10
C08G 75/20