

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-44611

(P2005-44611A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO1M 8/02	HO1M 8/02	4D006
BO1D 53/22	BO1D 53/22	5G301
BO1D 69/10	BO1D 69/10	5H026
BO1D 69/12	BO1D 69/12	
BO1J 39/20	BO1J 39/20	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-202574 (P2003-202574)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成15年7月28日 (2003.7.28)	(72) 発明者	永原 重徳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	坂口 佳充 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	北村 幸太 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		Fターム(参考)	4D006 GA41 MA09 MA12 MA31 MC22 MC28 MC46 MC54 MC58 PA02 PC80
		最終頁に続く	

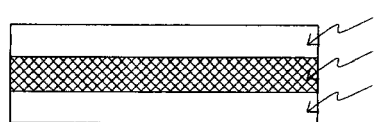
(54) 【発明の名称】 複合イオン交換膜およびそれを用いた固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】イオン伝導性、発電特性特に低温および高温発電性に優れた高分子固体電解質膜として使用するのに適した複合イオン交換膜ならびにそれを用いた燃料電池を提供するものである。

【解決手段】多孔性基材にポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層、該複合層の一方の表面にポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層と他方の表面にフッ素系イオン交換樹脂からなる表面層を形成した複合イオン交換膜である。さらに、そのポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層をアノード側に、フッ素系イオン交換樹脂からなる表面層をカソード側に設けることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

多孔性基材にイオン交換樹脂を充填して得られる複合層と該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された表面層を有する複合イオン交換膜であって、該複合層と少なくとも一方の表面層のイオン交換樹脂が非フッ素系イオン交換樹脂からなり、他方の表面層のイオン交換樹脂がフッ素系イオン交換樹脂からなることを特徴とする複合イオン交換膜。

**【請求項 2】**

該複合層と少なくとも一方の表面層のイオン交換樹脂がイオン交換容量  $0.9 \sim 5.5 \text{ meq/g}$  のポリアリーレンエーテル系共重合体からなることを特徴とする請求項 1 の範囲の複合イオン交換膜。

**【請求項 3】**

該複合層の厚みが全膜厚の 5% 以上 95% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 いずれかに記載の複合イオン交換膜。

**【請求項 4】**

複合層の両面に形成された表面層が、ポリアリーレンエーテル系共重合体とフッ素系イオン交換樹脂であり、それぞれの厚みが  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の複合イオン交換膜。

**【請求項 5】**

ポリベンザゾール系ポリマー、フッ素樹脂系、ポリイミド樹脂系、アミド樹脂系、ポリオレフィン樹脂系からなる多孔質膜の少なくとも 1 種を多孔性基材として使用したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の複合イオン交換膜。

**【請求項 6】**

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の複合イオン交換膜を使用し、非フッ素系イオン交換樹脂からなるイオン交換樹脂の表面層をアノード側に、フッ素系イオン交換樹脂からなる表面層をカソード側に設けることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は機械的強度、イオン伝導性および低加湿や高温環境での発電性に優れる複合イオン交換膜、特に高分子固体電解質膜に関するものである。

**【0002】****【従来技術】**

近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも高分子固体電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有し、電気自動車や分散発電等の電源装置としての開発が進んできている。また、同じく高分子固体電解質膜を使用し、燃料としてメタノールを直接供給するダイレクトメタノール形燃料電池も携帯機器の電源などの用途に向けた開発が進んでいる。高分子固体電解質膜には通常プロトン伝導性のイオン交換樹脂膜が使用される。高分子固体電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素等の透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような高分子固体電解質膜としては例えば米国デュポン社製ナフィオン（商品名）に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜が知られている。

**【0003】**

固体高分子形燃料電池の高出力化や高効率化のためには高分子固体電解質膜のイオン伝導抵抗を低減させることが有効であり、その方策のひとつとして膜厚の低減が挙げられる。ナフィオン（商品名）に代表されるような高分子固体電解質膜でも膜厚を低減させる試みが行われている。しかしながら、膜厚を低減させると機械的強度が小さくなり、高分子固体電解質膜と電極をホットプレスで接合させる際に膜が破損しやすくなったり、膜の寸法の変動により、高分子固体電解質膜に接合した電極がはがれて発電特性が低下したり

10

20

30

40

50

するなどの問題点を有していた。さらに、膜厚を低減させることで燃料透過抑止性が低下し、起電力の低下や燃料の利用効率の低下を招くなどの問題点を有していた。一方、近年、低加湿での発電性や高温・低加湿環境で発電性が得られる高分子固体電解質膜の要求が高まっている。

#### 【0004】

高分子固体電解質膜は上記に示した燃料電池のイオン交換樹脂膜としての用途だけでなく、アルカリ電解や水からの水素製造のような電解用途、リチウム電池やニッケル水素電池などの種々の電池における電解質用途などの電気化学分野での用途、微小アクチュエータや人工筋肉のような機械的機能材料用途、イオンや分子等の認識・応答機能材料用途、分離・精製機能材料用途など幅広い用途にも適用が可能であり、それぞれの用途においても高分子固体電解質膜の高強度化や薄膜化を達成することでこれまでにない優れた機能を提供することができると考えられる。

10

#### 【0005】

高分子固体電解質膜の機械的強度を向上させ、寸法変化を抑制する方法として、高分子固体電解質膜に種々の補強材を組み合わせた複合高分子固体電解質膜が提案されている。特許文献1には多孔質なポリテトラフルオロエチレンシートにパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを含浸させ析出させ、固体高分子電解質の両面にスキン層として形成させた固体高分子固体電解質膜が記載されている。しかしながら、これらの固体高分子固体電解質膜は、特に最近、固体高分子形燃料電池の高出力化や高効率化のために100以上及びまたは130での高温発電性能が要求されているが、多孔質補強材の熱による軟化の問題点や含浸されたパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー自身の耐熱性が乏しいことから高温発電性能が得られない問題点を有している。

20

#### 【0006】

ポリベンゾオキサゾール(PBO)やポリベンズイミダゾール(PBI)のようなポリベンザゾール系ポリマーは高耐熱性、高強度、高弾性率の点で優れることから、高分子固体電解質膜の補強材料に適していることが期待される。特許文献2にはPBO多孔質膜と種々のイオン交換樹脂を複合化した高分子固体電解質膜が記載されている。しかしながら、これに記載されているような液晶性を示すドープから製膜したPBO溶液膜を直接水浴で凝固する方法で得られるPBO多孔質膜の表面には両面とも開孔部の少ない緻密な層が形成され、イオン交換樹脂を複合化させる際にイオン交換樹脂溶液が膜の内部に含浸されにくく、複合膜中のイオン交換樹脂の含有率が低くなり、イオン交換樹脂本来のイオン伝導性などの特性が大幅に低下するといった問題点を有していた。また、これに記載された複合イオン交換膜は表面のイオン交換樹脂層の形成やその厚みを特に規定していないが、複合イオン交換膜における表面層の存在やその厚みは、複合イオン交換膜の表面に電極を形成する場合などにバインダーとなるイオン交換樹脂と高分子固体電解質膜を形成するイオン交換樹脂との密着性などに影響し、これらを最適に制御することが重要である。

30

#### 【0007】

特許文献3にはPBI多孔質膜の空隙に酸をトラップした燃料電池用ポリマーフィルムの製造方法が記載されている。しかしながら、これに記載されているような方法で得られる遊離の酸をトラップしたフィルムは、100以下といった低温領域でのイオン伝導性が先述のナフィオンのようなイオン交換膜に比べて低いほか、酸が漏出しやすいなどの問題点を有していた。さらに、特許文献4には光学異方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液を製膜してから吸湿による等方化の過程を経て凝固しポリベンザゾールフィルムを得る方法が開示されているが、これに記載されているような方法で得られるポリベンザゾールフィルムは透明な緻密性の高いフィルムであり、イオン交換樹脂を含浸してイオン交換膜とする目的には適していなかった。

40

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2002-313363号公報

##### 【特許文献2】

50

国際公開第W O 0 0 / 2 2 6 8 4号パンフレット

【特許文献3】

国際公開第W O 9 8 / 1 4 5 0 5号パンフレット

【特許文献4】

特開2000-273214号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は機械的強度、イオン伝導性および低加湿や高温環境での発電性に優れる複合イオン交換膜、特に高分子固体電解質膜に関するものである。

【0010】

【問題を解決する手段】

すなわち本発明は、多孔性基材にイオン交換樹脂を充填して得られる複合層と該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された表面層を有する複合イオン交換膜であって、該複合層と少なくとも一方の表面層のイオン交換樹脂がイオン交換容量0.9~5.5 meq/gのポリアリーレンエーテル系共重合体からなり、他方の表面層のイオン交換樹脂がフッ素系イオン交換樹脂からなる複合イオン交換膜で、その複合イオン交換膜の多孔性基材としては、一方の面の開孔率が40%以上または空隙率が70%以上のポリベンザゾール系ポリマー、フッ素樹脂系、ポリイミド樹脂系、アミド樹脂系、ポリオレフィン樹脂系からなる多孔質膜の少なくとも何れかを用い、得られた複合イオン交換膜の複合層の厚みが全膜厚の5%以上95%以下で、表面層のそれぞれの厚みが1 μm以上50 μm以下である。また得られた複合イオン交換膜を燃料電池として用いる時、ポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層をアノード側に、フッ素系イオン交換樹脂からなる表面層をカソード側に設けた固体高分子型燃料電池を提供する。

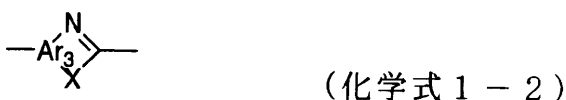
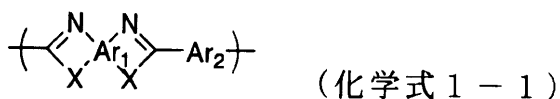
【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔性基材(支持体膜)として使用されるポリベンザゾール系ポリマーを例にすると、ポリマー鎖中にオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を含む構造のポリマーをいい、下記一般式で表される繰り返し単位をポリマー鎖中に含むものをいう。

【0012】

【化1】



【0013】

ここで、Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>は、芳香族単位を示し、各種脂肪族基、芳香族基、ハロゲン基、水酸基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基等の置換基を有していても良い。これら芳香族単位は、ベンゼン環などの単環系単位、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合環系単位、それらの芳香族単位が2個以上任意の結合を介してつながった多環系芳香族単位でも良い。また、芳香族単位におけるNおよびXの位置はベンザゾール環を形成できる配置であれば特に限定されるものではない。さらに、これらは炭化水素系芳香族単位だけでなく、芳香環内にN, O, S等を含んだヘテロ環系芳香族単位でも良い。XはO, S, NHを示す。

上記Ar<sub>1</sub>は、下記一般式で表されるものが好ましい。

【0014】

【化2】

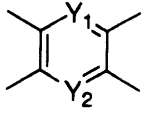
10

20

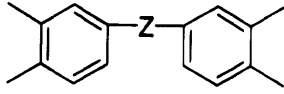
30

40

50



(化学式 2 - 1)



(化学式 2 - 2)

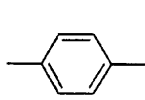
## 【 0 0 1 5 】

ここで、 $Y_1$ 、 $Y_2$  はCHまたはNを示し、Zは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ を示す。

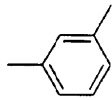
$Ar_2$  は、下記一般式で表されるものが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

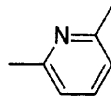
## 【 化 3 】



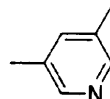
化学式 3-1



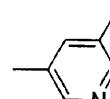
化学式 3-2



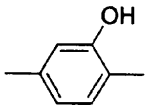
化学式 3-3



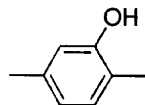
化学式 3-4



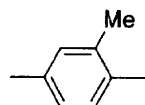
化学式 3-5



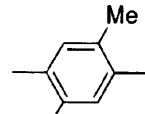
化学式 3-6



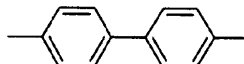
化学式 3-7



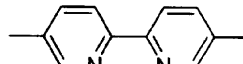
化学式 3-8



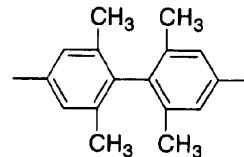
化学式 3-9



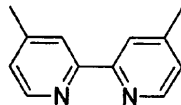
化学式 3-10



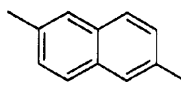
化学式 3-11



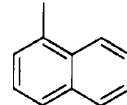
化学式 3-12



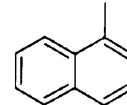
化学式 3-13



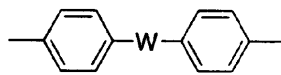
化学式 3-14



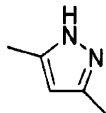
化学式 3-15



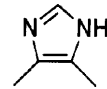
化学式 3-16



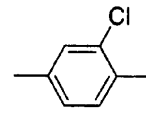
化学式 3-17



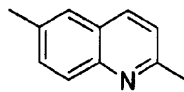
化学式 3-18



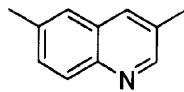
化学式 3-19



化学式 3-20



化学式 3-21



化学式 3-22

10

20

30

40

50

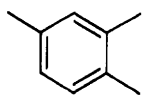
【0017】

ここで、Wは - O - , - S - , - SO<sub>2</sub> - , - C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - , - C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - , - CO - を示す。

Ar<sub>3</sub> は、下記一般式で表されるものが好ましい。

【0018】

【化4】



(化学式 4)

## 【0019】

これらポリベンザゾール系ポリマーは、上述の繰り返し単位を有するホモポリマーであっても良いが、上記構造単位を組み合わせたランダム、交互あるいはブロック共重合体であっても良く、例えば米国特許第4703103号、米国特許第4533692号、米国特許第4533724号、米国特許第4533693号、米国特許第4539567号、米国特許第4578432号等に記載されたものなども例示される。

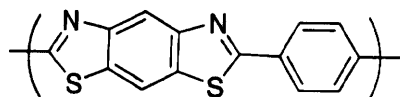
## 【0020】

これらポリベンザゾール系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

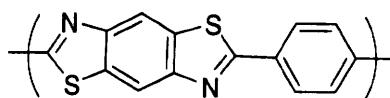
## 【0021】

10

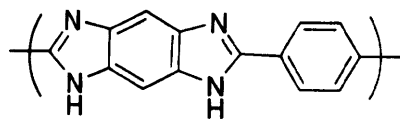
## 【化5】



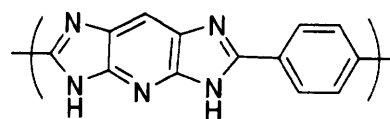
化学式 5-1



化学式 5-2

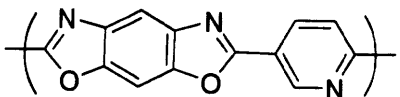


化学式 5-3

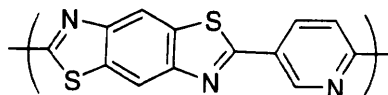


化学式 5-4

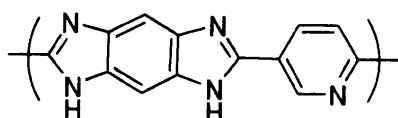
20



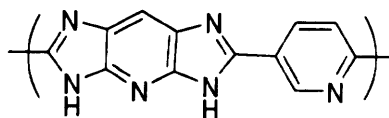
化学式 5-5



化学式 5-6



化学式 5-7

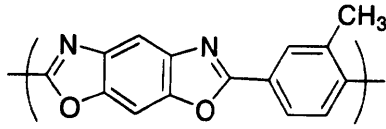


化学式 5-8

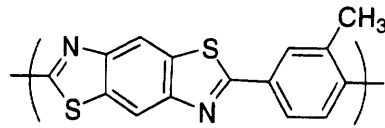
30

## 【0022】

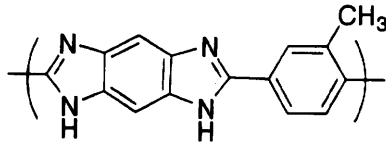
## 【化6】



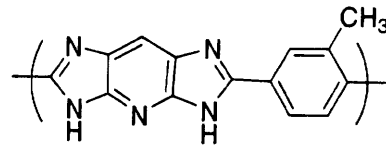
化学式 6-1



化学式 6-2

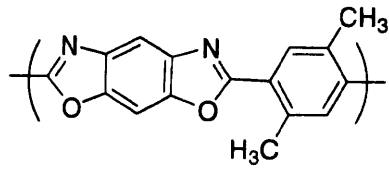


化学式 6-3

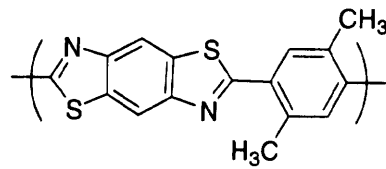


化学式 6-4

10

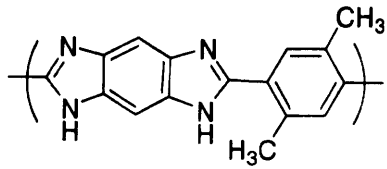


化学式 6-5

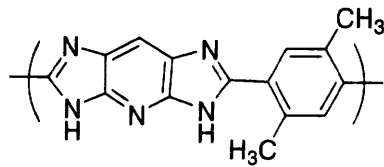


化学式 6-6

20



化学式 6-7



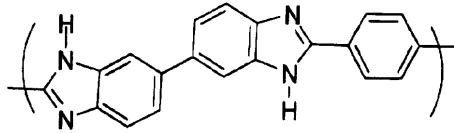
化学式 6-8

【 0 0 2 3 】

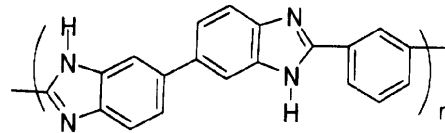
【 化 7 】

30

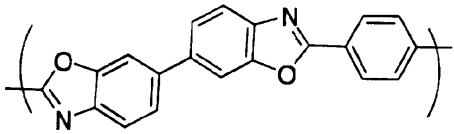




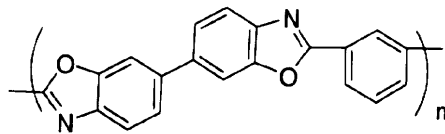
化学式 7-1



化学式 7-2

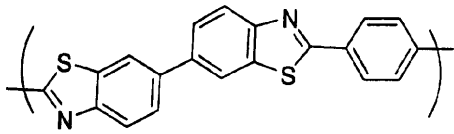


化学式 7-3

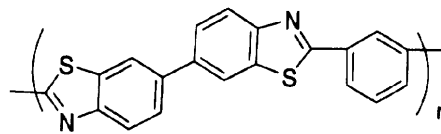


化学式 7-4

10

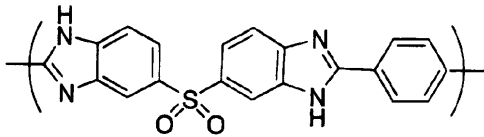


化学式 7-5

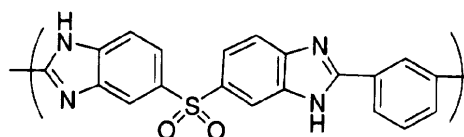


化学式 7-6

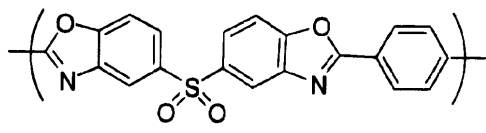
20



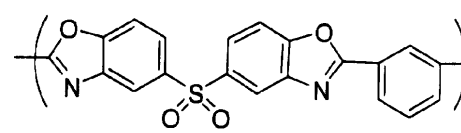
化学式 7-7



化学式 7-8

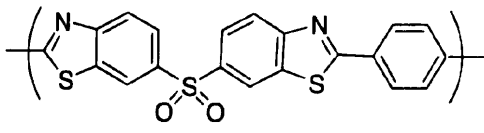


化学式 7-9

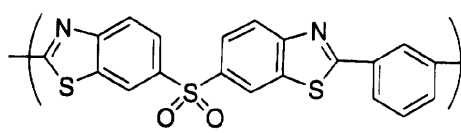


化学式 7-10

30



化学式 7-11

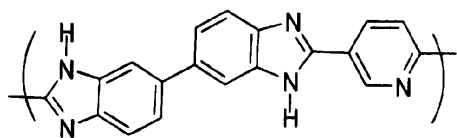


化学式 7-12

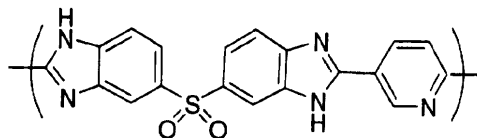
40

【 0 0 2 4 】

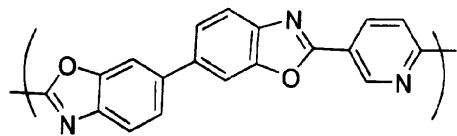
【 化 8 】



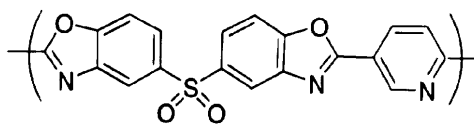
化学式 8-1



化学式 8-2

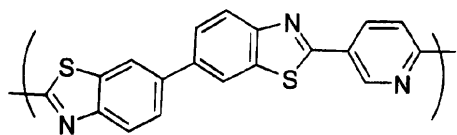


化学式 8-3

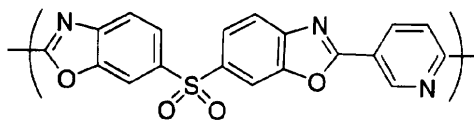


化学式 8-4

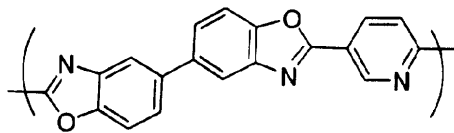
10



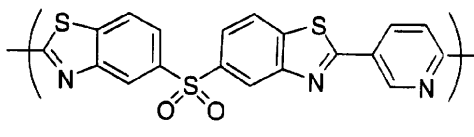
化学式 8-5



化学式 8-6



化学式 8-7



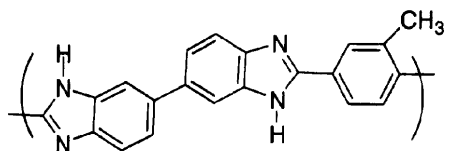
化学式 8-8

20

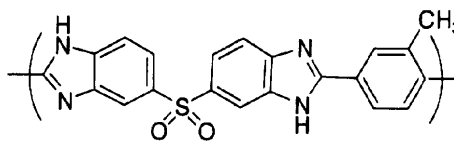
【 0 0 2 5 】

【 化 9 】

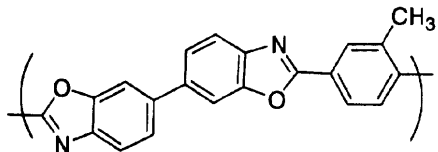
30



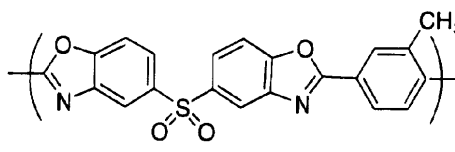
化学式 9-1



化学式 9-2

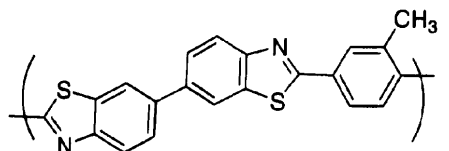


化学式 9-3

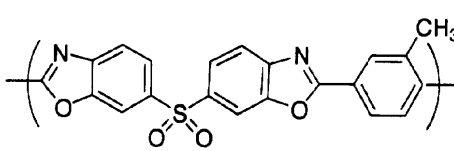


化学式 9-4

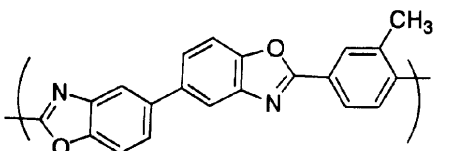
10



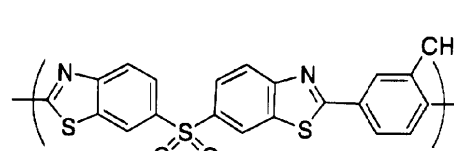
化学式 9-5



化学式 9-6



化学式 9-7

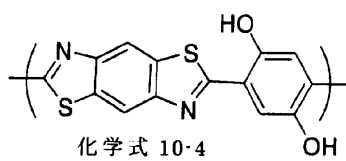
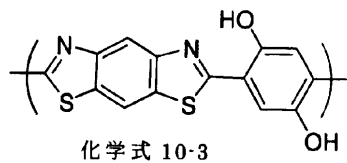
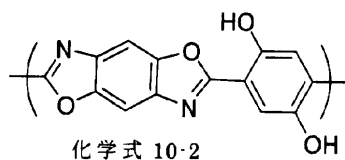
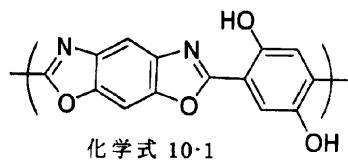


化学式 9-8

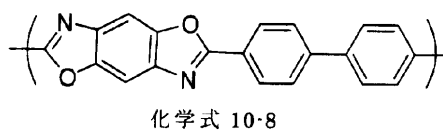
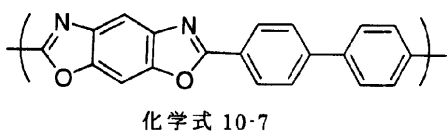
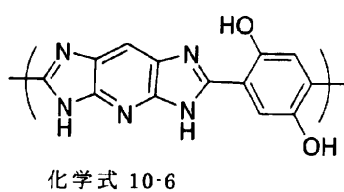
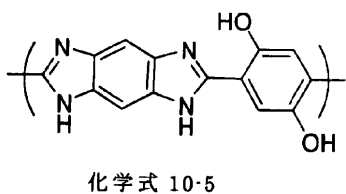
20

【 0 0 2 6 】

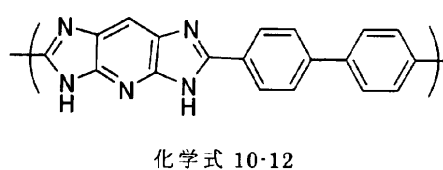
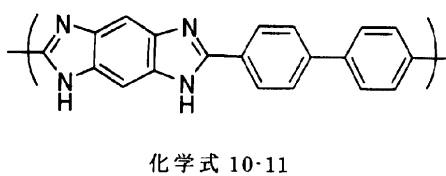
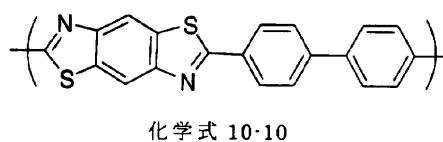
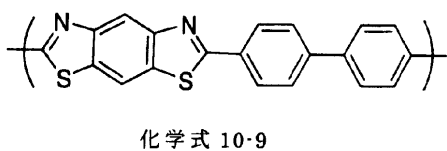
【 化 1 0 】



10



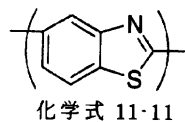
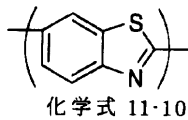
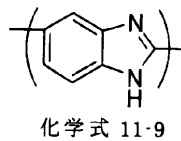
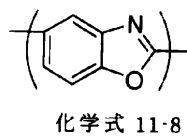
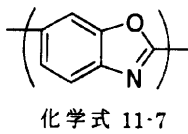
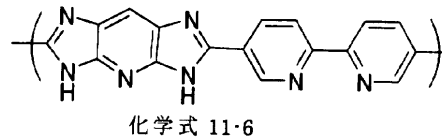
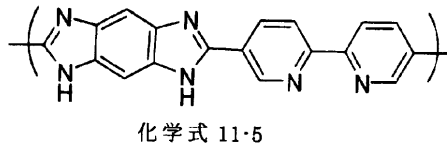
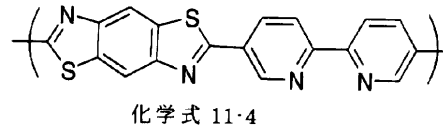
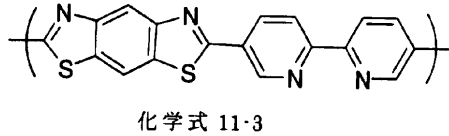
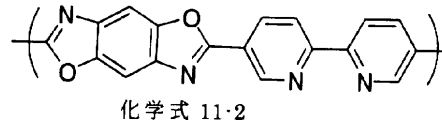
20



30

【 0 0 2 7 】

【 化 1 1 】



10

20

## 【0028】

さらに、これらポリベンザゾール系構成単位だけでなく、他のポリマー構成単位とのランダム、交互あるいはブロック共重合体であっても良い。この時、他のポリマー構成単位としては耐熱性に優れた芳香族系ポリマー構成単位から選ばれることが好ましい。具体的には、ポリイミド系構成単位、ポリアミド系構成単位、ポリアミドイミド系構成単位、ポリオキシジアゾール系構成単位、ポリアゾメチン系構成単位、ポリベンザゾールイミド系構成単位、ポリエーテルケトン系構成単位、ポリエーテルスルホン系構成単位などを挙げることができる。

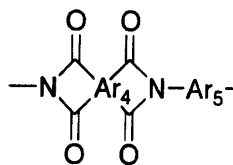
30

## 【0029】

ポリイミド系構成単位の例としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

## 【0030】

## 【化12】



(化学式 1 2)

40

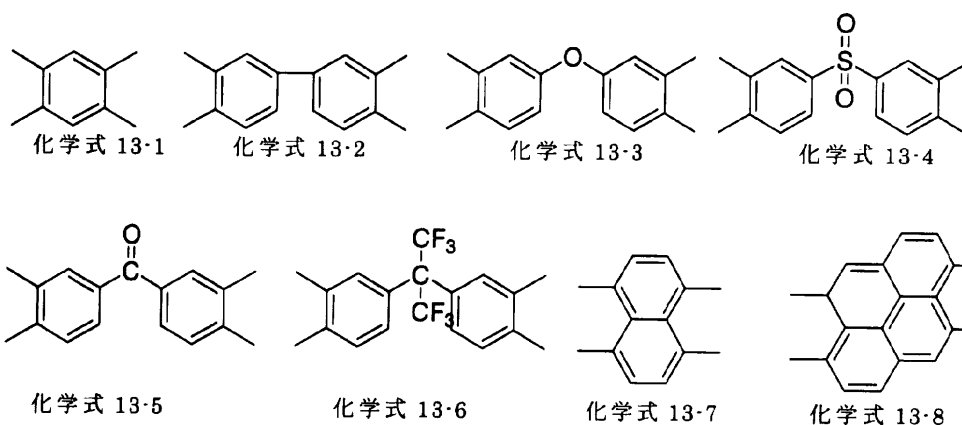
## 【0031】

ここで、 $Ar_4$  は4価の芳香族単位で表されるが、下記構造で表されるものが好ましい。

50

【 0 0 3 2 】

【 化 1 3 】



10

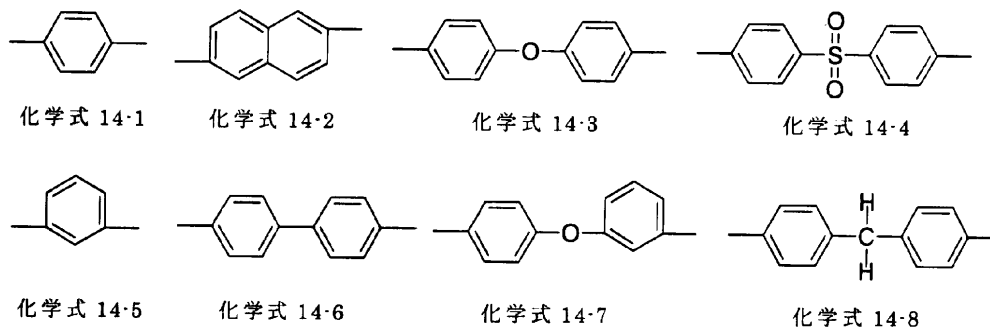
【 0 0 3 3 】

また、Ar<sub>5</sub> は二価の芳香族単位であり、下記構造で表されるものが好ましい。ここで示される芳香環上には、メチル基、メトキシ基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基等の各種置換基が存在していても良い。

20

【 0 0 3 4 】

【 化 1 4 】



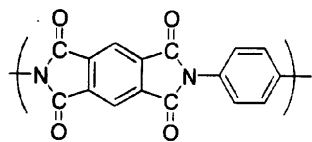
30

【 0 0 3 5 】

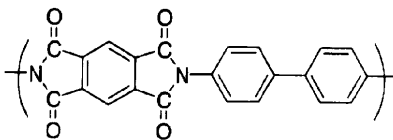
これらポリイミド系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

【 0 0 3 6 】

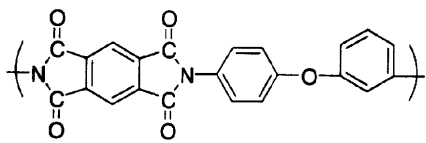
【 化 1 5 】



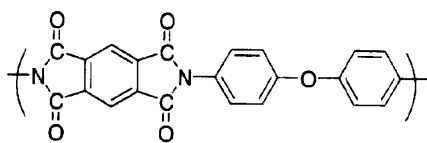
化学式 15-1



化学式 15-2

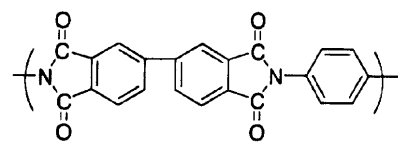


化学式 15-3

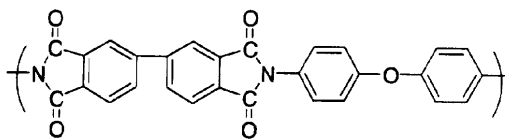


化学式 15-4

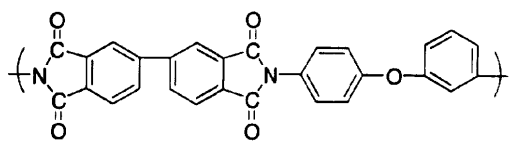
10



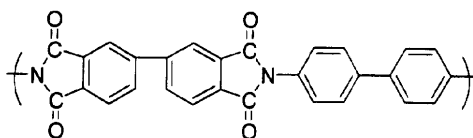
化学式 15-5



化学式 15-6



化学式 15-7

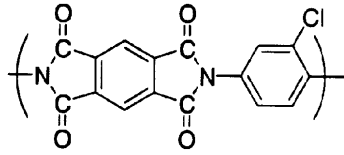


化学式 15-8

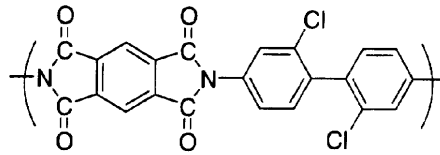
20

【 0 0 3 7 】

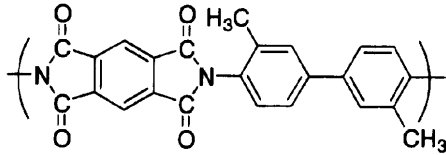
【 化 1 6 】



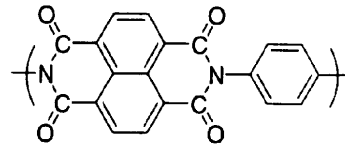
化学式 16-1



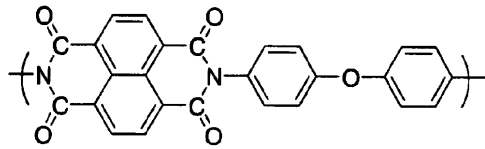
化学式 16-2



化学式 16-3



化学式 16-4



化学式 16-5

10

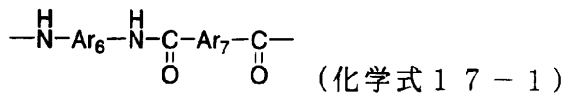
20

【0038】

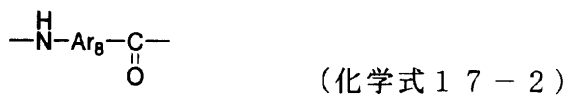
ポリアミド系構成単位の例としては、下記構造式で表されるものが挙げられる。

【0039】

【化17】



30



【0040】

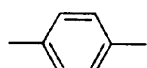
ここで、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 、 $\text{Ar}_8$  はそれぞれ独立に下記構造から選ばれるものが好ましい。ここで示される芳香環上には、メチル基、メトキシ基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基等の各種置換基が存在していても良い。

40

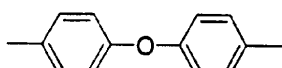
【0041】

【化18】

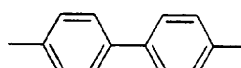




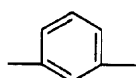
化学式 18-1



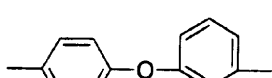
化学式 18-2



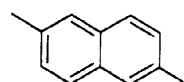
化学式 18-3



化学式 18-4



化学式 18-5



化学式 18-6

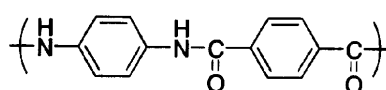
10

【0042】

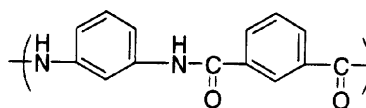
これらポリアミド系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

【0043】

【化19】

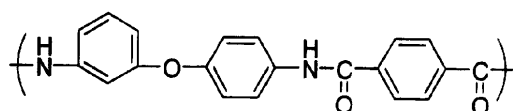


化学式 19-1

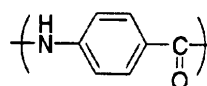


化学式 19-2

20



化学式 19-3



化学式 19-4

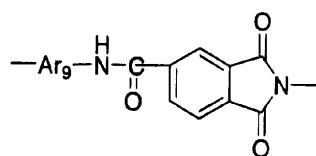
30

【0044】

ポリアミドイミド系構成単位的具体例としては、下記構造で表されるものが挙げられる。

【0045】

【化20】



(化学式 20)

40

【0046】

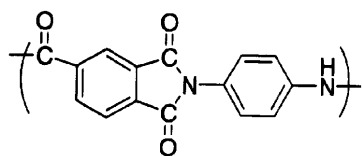
ここで、Ar<sub>9</sub> は上記 Ar<sub>5</sub> の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

【0047】

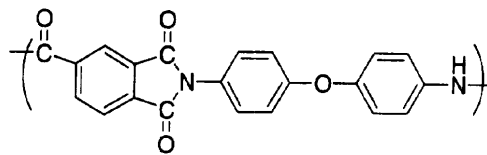
これらポリアミドイミド系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

【0048】

【化21】



化学式 21-1



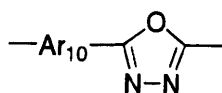
化学式 21-2

【 0 0 4 9 】

ポリオキシジアゾール系構成単位の例としては、下記構造式で表されるものが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

【 化 2 2 】



(化学式 2 2)

【 0 0 5 1 】

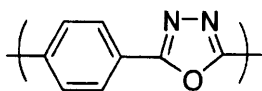
ここで、 $Ar_{10}$  は上記  $Ar_5$  の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

【 0 0 5 2 】

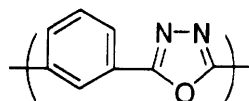
これらポリオキシジアゾール系構成単位の具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

【 0 0 5 3 】

【 化 2 3 】



化学式 23-1



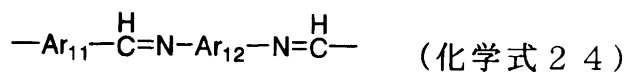
化学式 23-2

【 0 0 5 4 】

ポリアゾメチン系構成単位の例としては、下記構造で表されるものが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【 化 2 4 】



10

20

30

40

50

## 【0056】

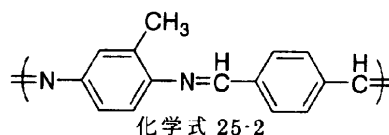
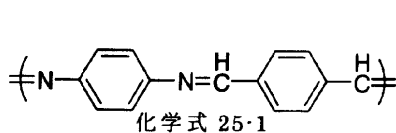
ここで、 $Ar_{11}$ 、 $Ar_{12}$  は、上記  $Ar_6$  の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

## 【0057】

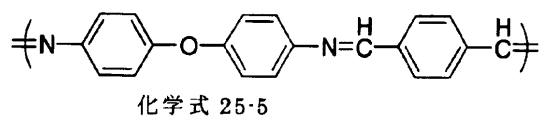
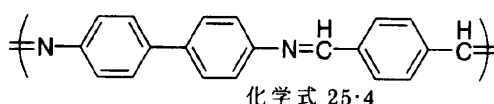
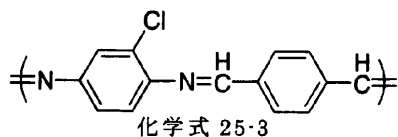
これらポリアゾメチン系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

## 【0058】

## 【化25】



10



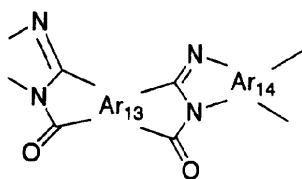
20

## 【0059】

ポリベンザゾールイミド系構成単位の例としては、下記構造式で表されるものが挙げられる。

## 【0060】

## 【化26】



(化学式 26)

30

## 【0061】

ここで、 $Ar_{13}$ 、 $Ar_{14}$  は上記  $Ar_4$  の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

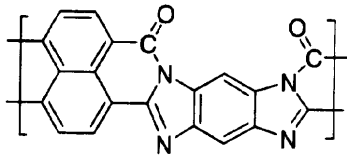
## 【0062】

これらポリベンザゾールイミド系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

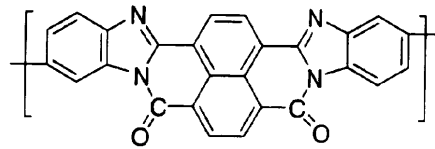
## 【0063】

## 【化27】

40



化学式 27-1



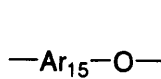
化学式 27-2

## 【0064】

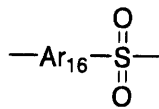
ポリエーテルケトン系構成単位、ポリエーテルスルホン系構成単位は、一般に芳香族ユニットをエーテル結合とともにケトン結合やスルホン結合で連結した構造を有するものであり、下記構造式から選択される構成成分を含む。

## 【0065】

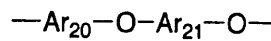
## 【化28】



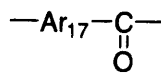
化学式 28-1



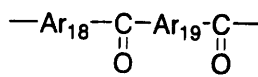
化学式 28-2



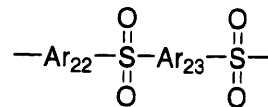
化学式 28-3



化学式 28-4



化学式 28-5



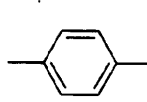
化学式 28-6

## 【0066】

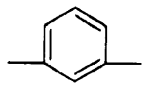
ここで、 $\text{Ar}_{15} \sim \text{Ar}_{23}$  はそれぞれ独立に下記構造で表されるものが好ましい。ここで示される芳香環上には、メチル基、メトキシ基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基等の各種置換基が存在していても良い。

## 【0067】

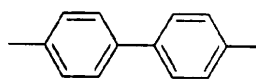
## 【化29】



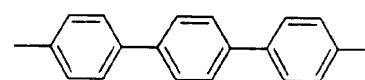
化学式 29-1



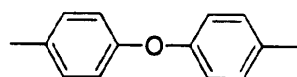
化学式 29-2



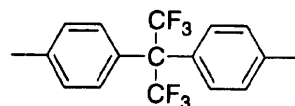
化学式 29-3



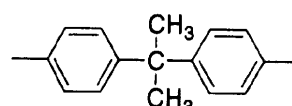
化学式 29-4



化学式 29-5



化学式 29-6



化学式 29-7

## 【0068】

これらポリエーテルケトン系構成単位的具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。

## 【0069】

10

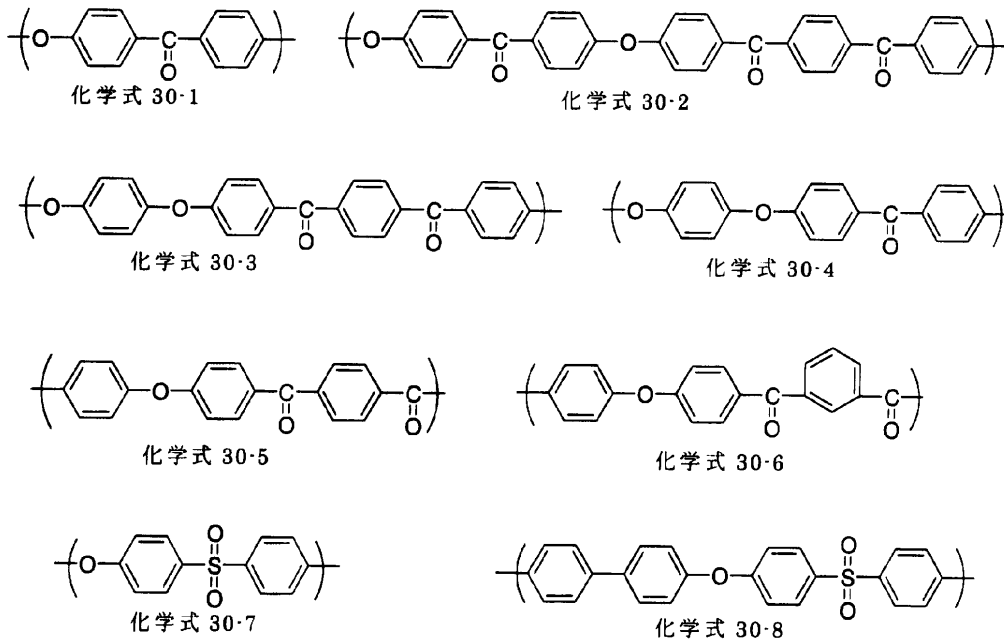
20

30

40

50

## 【化 3 0】



10

20

## 【0070】

これらポリベンザゾール系ポリマー構成単位と共に共重合できる芳香族ポリマー構成単位は、厳密にポリマー鎖内の繰り返し単位を指しているのではなく、ポリマー主鎖中にポリベンザゾール系構成単位と共に存在できる構成単位を示しているものである。これら共重合できる芳香族ポリマー構成単位は一種だけでなく二種以上を組み合わせることもできる。このような共重合体を合成するには、ポリベンザゾール系ポリマー構成単位からなるユニット末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ハロゲン基等を導入して、これらの芳香族系ポリマーの合成における反応成分として重合しても良いし、これらの芳香族系ポリマー構成単位を含むユニット末端にカルボキシル基を導入してポリベンザゾール系ポリマーの合成における反応成分として重合しても良い。

30

## 【0071】

前記ポリベンザゾール系ポリマーは、ポリ燐酸溶媒中で縮合重合されポリマーが得られる。ポリマーの重合度は極限粘度で表され、15 dL/g以上が好ましく、より好ましくは20 dL/g以上である。この範囲を下回った場合、得られる支持体膜の強度が低く好ましくない。また極限粘度は、35 dL/g以下が好ましく、26 dL/g以下がより好ましい。この範囲を上回った場合、等方性の溶液が得られるポリベンザゾール系ポリマー溶液の濃度範囲が限られ、等方性の条件での製膜が困難となるため好ましくない。

40

## 【0072】

ポリベンザゾール系ポリマー溶液の製膜方法としては、ドクターブレード等を用いてポリマー溶液を基体上にキャストする流延法と呼ばれる製膜方法のほかにも、直線状スリットダイから押し出す方法や円周状スリットダイからブロー押し出しする方法、二枚の基体に挟んだポリマー溶液をローラーでプレスするサンドイッチ法、スピコート法など、溶液を膜状に成型するあらゆる方法が使用できる。本発明の目的に適した好ましい製膜方法は流延法、サンドイッチ法である。流延法の基板やサンドイッチ法の基体にはガラス板や金属板、樹脂フィルム等の他、凝固時の支持体膜の空隙構造を制御する等の目的で種々の多孔質材料を基板、基体として好ましく用いることができる。

## 【0073】

本発明で用いるポリベンザゾール系ポリマー溶液は、均一でかつ空隙率の大きな支持体膜

50

を得るために等方性条件の組成で製膜することが重要であり、ポリベンザゾール系ポリマー溶液の好ましい濃度範囲は、0.5重量%、さらに好ましくは0.8重量%である。この範囲よりも濃度が低いとポリマー溶液の粘度が小さくなり、適用できる製膜方法に限られるほか、得られる支持体膜の強度が小さくなるため好ましくない。またさらに、濃度範囲は、2重量%以下が好ましく、より好ましくは1.5重量%以下である。この範囲よりも濃度が高いと空隙率の大きな支持体膜が得られないばかりか、ポリベンザゾール系ポリマーのポリマー組成や重合度によっては溶液が異方性を示すため好ましくない。

#### 【0074】

ポリベンザゾール系ポリマー溶液の濃度を上記で示したような範囲に調整するには次に示すような方法をとる事ができる。すなわち、重合されたポリベンザゾール系ポリマー溶液から一旦ポリマー固体を分離し、再度溶媒を加えて溶解することで濃度調整を行なう方法。さらには、ポリ燐酸中で縮合重合されたままのポリマー溶液からポリマー固体を分離することなく、そのポリマー溶液に溶媒を加えて希釈し、濃度調整を行なう方法。さらにはポリマーの重合組成を調整することで上記濃度範囲のポリマー溶液を直接得る方法などである。

10

#### 【0075】

ポリマー溶液の濃度調整に用いるのに好ましい溶媒としては、メタンスルホン酸、ジメチル硫酸、ポリ燐酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などがあげられ、あるいはこれらの溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることもできる。中でも特にメタンスルホン酸、ポリリン酸が好ましい。

20

#### 【0076】

支持体膜の多孔質構造を実現する手段としては、製膜された等方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液を、貧溶媒と接触させて凝固する方法を用いる。貧溶媒はポリマー溶液の溶媒と混和できる溶媒であって、液相状態であっても気相状態であっても良い。さらに、気相状態の貧溶媒による凝固と液相状態の貧溶媒による凝固を組み合わせることも好ましく用いることができる。凝固に用いる貧溶媒としては、水、酸水溶液や無機塩水溶液の他、アルコール類、グリコール類、グリセリンなどの有機溶媒等を利用することができるが、使用するポリベンザゾール系ポリマー溶液との組み合わせによっては、支持体膜の表面開孔率や空隙率が小さくなったり、支持体膜の内部に不連続な空洞ができたりするなどの問題が生じるため、凝固に用いる貧溶媒の選択には特に注意が必要である。本発明における等方性のポリベンザゾール系ポリマー溶液の凝固においては、水蒸気、メタンスルホン酸水溶液、リン酸水溶液、グリセリン水溶液の他、塩化マグネシウム水溶液などの無機塩水溶液などの中から貧溶媒と凝固条件を選択することにより支持体膜表面および内部の構造、空隙率を制御するに至った。特に好ましい凝固の手段は水蒸気と接触させて凝固する方法や、凝固の初期において水蒸気に短時間接触させた後に水に接触させて凝固する方法、メタンスルホン酸水溶液に接触させて凝固する方法などである。

30

#### 【0077】

ポリマーの凝固が進むと、支持体膜は収縮しようとする。凝固が進行する間は支持体膜の不均一な収縮によるシワの発生などを抑制する目的でテンターや固定枠を用いる場合もある。また、ガラス板などの基板上に成型したポリマー溶液を凝固する場合には、基板面の粗さを制御することで基板上での収縮を制御する場合もある。

40

#### 【0078】

上記のようにして凝固された支持体膜は、残留する溶媒によるポリマーの分解の促進や、複合電解質膜を使用する際に残留溶媒が流出するなどの問題を避ける目的で、十分に洗浄することが望ましい。洗浄は支持体膜を洗浄液に浸漬することで行なうことができる。特に好ましい洗浄液は水である。水による洗浄は、支持体膜を水中に浸漬したときの洗液のpHが5~8の範囲になるまで行なうことが好ましく、さらに好ましくはpHが6.5~7.5の範囲である。

#### 【0079】

上記に述べた特定の濃度範囲のポリベンザゾール系ポリマー等方性溶液を用い、上記に述

50

べたような方法から選ばれた適当な凝固手段を用いることにより本発明の目的に適した構造を有するポリベンザゾール系ポリマーよりなる支持体膜が得られる。すなわち、支持体膜の少なくとも一方の表面に開口部を持つ連続した空隙を有する多孔質の支持体膜である。支持体膜はポリベンザゾール系ポリマーのフィブリル状繊維から形成される立体網目構造からなり、三次元的に連続した空隙を有することを、実施例に示したような原子間力顕微鏡を用いる水中での支持体膜表面の観察、および、エポキシ包埋 - 脱エポキシにより水中の構造を保持した支持体膜の透過型電子顕微鏡観察による断面観察から確認した。特開 2002-203576 には膜の厚さ方向に貫通する連通孔を有する膜支持体にイオン伝導性物質が導入された電解質膜が記載されているが、これに記載されているような連通孔の方向性が主に膜の厚さ方向に限定されている支持体を燃料電池の電解質膜に用いた場合、膜の面方向のイオン伝導性物質の連続性が小さいために燃料電池のイオン交換膜に用いた場合に燃料ガスの濃度分布や電極触媒の付着量など面方向に不均一な状態が生じるとイオン交換膜の局所的な劣化が生じやすいなどの問題があるため好ましくない。

10

**【0080】**

本発明の支持体膜の空隙率は70体積%以上であることが好ましく、さらに好ましくは90体積%以上である。空隙率がこの範囲よりも小さいと、イオン交換樹脂を複合化させた場合のイオン交換樹脂の含有率が小さく、イオン導電性が低下するため好ましくない。

**【0081】**

本発明の支持体膜は、少なくとも一方の面の開孔率が40%以上であることが好ましく、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは60%以上である。少なくとも一方の面の開孔率がこの範囲よりも小さいと、支持体膜とイオン交換樹脂を複合化させる際に支持体膜の空隙内部にイオン交換樹脂が含浸されにくくなるため好ましくない。

20

**【0082】**

上述のような方法で得られたポリベンザゾール系ポリマーよりなる多孔質の該支持体膜にイオン交換樹脂を含浸させてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された支持体膜を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有する複合イオン交換膜を得る方法について説明する。即ち、含水した支持体膜を乾燥させずにイオン交換樹脂溶液の溶媒組成と異なる場合、その溶媒組成にあわせてあらかじめ内部の液を置換した後、イオン交換樹脂溶液に浸漬し、その後、乾燥させることによってイオン交換樹脂を含む複合層が得られる。この場合、該支持体膜の内部にイオン交換樹脂を含浸させ乾燥させる時に、予め支持体膜を金属の枠などで固定して行う方法とかポリエチレンフィルム等の支持体に固定して浸漬する方法等があり、この方法に限定するものではないが特に、ポリエチレンフィルムを支持体として複合層を形成する方法では、乾燥して得られた複合層の一方の面に表面層が形成されるので好ましい方法である。前記載の方法で得られた複合層の厚みは、複合イオン交換膜全厚みの5%以上95%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以上90%以下、さらに好ましくは30%以上85%以下である。該複合層の厚みが複合イオン交換膜全厚みに占める割合がこの範囲より大きい場合、発電時の内部抵抗が大きくなり発電性能が低下し、また、この範囲よりも小さい場合には内部抵抗が小さくなり発電性能は向上するものの支持体膜の補強効果が小さくなるため好ましくない。

30

**【0083】**

本発明の複合層に含浸されるイオン交換樹脂としては、炭化水素系構成単位を主成分とする非フッ素系イオン交換樹脂を使用することができる。この場合、部分的に水素原子がフッ素原子に置き換わっている構造が含まれていても構わない。非フッ素系イオン交換樹脂としては、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリ(トリフルオロスチレン)スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸成分の少なくとも1種を含むアイオノマーが挙げられる。さらに、芳香族系のポリマーとして、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリールケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド等の構成成分の少な

40

50

くとも1種を含むポリマーに、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシ基、およびそれらの誘導体の少なくとも1種が導入されているポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポエテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含むとともに、特定のポリマー構造に限定するものではない。

**【0084】**

上記酸性基を含有するポリマーのうち、芳香環上にスルホン酸基を持つポリマーは、上記例のような骨格を持つポリマーに対して適当なスルホン化剤を反応させることにより得ることができる。このようなスルホン化剤としては、例えば、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入する例として報告されている、濃硫酸や発煙硫酸を使用するもの（例えば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998)）、クロル硫酸を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 295 (1984)）、無水硫酸錯体を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985)）等が有効である。これらの試薬を用い、それぞれのポリマーに応じた反応条件を選定することにより目的のスルホン化ポリマーを得ることができる。また、特許第2884189号に記載のスルホン化剤等を用いることも可能である。これら芳香環がスルホン化されたポリマーの構造は特に限定されることはないが、例えば、J. Electrochem. Soc., Vol. 147, P. 1677 (2000)、WO2000-15691国際公開特許公報、WO00/24796国際公開特許公報、Macromol. Symp., Vol. 188, P. 73 (2002)、Macromol. Rapid Commun. Vol. 23, P. 753 (2002)、J. Memb. Sci., Vol. 185, P. 73 (2001)、J. Polym. Sci. Polym. Chem., Vol. 39, P. 3211 (2001)、J. Memb. Sci., Vol. 173, P. 17 (2000)、等に記載されているものが例示される。

10

20

**【0085】**

また、上記酸性基含有ポリマーは、重合に用いるモノマーの中の少なくとも1種に酸性基を含むモノマーを用いて合成することもできる。例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から合成されるポリイミドにおいては、芳香族ジアミンの少なくとも1種にスルホン酸基含有ジアミンを用いてスルホン酸基含有ポリイミドとすることが出来る。スルホン酸基含有ジアミンの例としては、1,3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1,4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、1,3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸、ベンジジン-3,3'-ジスルホン酸、等が例示される。ポリイミド合成に使用されるテトラカルボン酸無水物は、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物や、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物などの六員環酸無水物を含んでいることが好ましい。これらスルホン酸基含有ポリイミドの構造は特に限定されるわけではないが、例えば、Polymer, Vol. 42, P. 359 (2001)、Macromolecules, Vol. 35, P. 6707 (2002)、Macromolecules, Vol. 35, P. 9022 (2002)、US2002/0091225特許公報、等に記載されているものが例示される。

30

40

**【0086】**

芳香族ジアミンジオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズオキサゾール、芳香族ジアミンジチオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズチアゾール、芳香族テトラミンと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズイミダゾールの場合には、芳香族ジカルボン酸の少なくとも1種にスルホン酸基含有ジカルボン酸やホスホン酸基含有ジカルボン酸を使用することにより酸性基含有ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾールとすることが出来る。ここで使用されるスルホン酸

50



基含有ジカルボン酸としては、2, 5 - ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5 - ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5 - ジカルボキシ - 1, 4 - ベンゼンジスルホン酸、4, 6 - ジカルボキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸、2, 2' - ジスルホ - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、3, 3' - ジスルホ - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸などのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。また、2, 5 - ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5 - ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5 - ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を用いることにより、ホスホン酸基含有ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾールとすることが出来る。また、ここで用いる芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体としては、特に限定されるものではないが、たとえば、2, 5 - ジヒドロキシパラフェニレンジアミン、4, 6 - ジヒドロキシメタフェニレンジアミン、2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ベンゼンジチオール、4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジチオール、2, 5 - ジアミノ - 3, 6 - ジメチル - 1, 4 - ベンゼンジチオール、1, 2, 4, 5 - テトラアミノベンゼン、3, 3' - ジヒドロキシベンジジン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェニルベンゼンジオール、3, 3' - ジメルカプトベンジジン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェニルベンゼンジチオール、3, 3' - ジアミノベンジジン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)エーテル、ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルエーテル、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)チオエーテル、ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)チオエーテル、3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルチオエーテル、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)スルホン、3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)プロパン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)メタン、ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)メタン、ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)メタン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェニル)ケトン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)ケトン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)ケトン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(4 - アミノ - 3 - メルカプトフェノキシ)ベンゼン、ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェノキシ)ベンゼン、ビス(3, 4 - ジアミノフェノキシ)ベンゼンなどおよびこれらの誘導体が挙げられる。これら酸性基含有ポリベンザゾールの構造は特に限定されることはないが、例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., Vol. 15, P. 1309 (1977)、USP - 5, 312, 895号公報、WO 02/38650 国際公開公報、等に記載されているものが例示される。

10

20

30

40

【0087】

50

芳香族ジハライドと芳香族ジオールから合成されるポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどは、モノマーの少なくとも1種にスルホン酸基含有芳香族ジハライドやスルホン酸基含有芳香族ジオールを用いることで合成することが出来る。この際、スルホン酸基含有ジオールを用いるよりも、スルホン酸基含有ジハライドを用いる方が、重合度が高くなりやすいとともに、得られた酸性基含有ポリマーの熱安定性が高くなるので好ましいと言える。スルホン酸基含有ジハライドの例としては、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、およびそれらのスルホン酸基が1価カチオン種との塩になったものが挙げられる。これらのスルホン酸基含有ジハライドは、スルホン酸基導入量をコントロールするためにスルホン酸基を有さない芳香族ジハライドと併用することができる。これらスルホン酸基を有さない芳香族ジハライドとしては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル等が例示される。また、これらの芳香族ジハライドとともに重合に使用される芳香族ジオールとしては、例えば、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これらより合成されるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンの構造は特に限定されることはないが、例えば、US 2002/0091225 特許公報、Macromol. Chem. Phys., Vol. 199, P. 1421 (1998)、Polymer, Vol. 40, P. 795 (1999)、等に記載されているものが例示される。

10

20

30

40

50

#### 【0088】

本発明の支持体膜に含浸されるポリアリーレンエーテル系共重合体からなる非フッ素系イオン交換樹脂のポリマー対数粘度 (dl/g) は、0.3 ~ 2.5、好ましくは0.6 ~ 1.8、更に好ましくは1.0 ~ 2.0のものが好ましく使用でき、含浸イオン交換樹脂溶液濃度は、0.5 ~ 25 wt%、好ましくは10 ~ 18 wt%、更に好ましくは13 ~ 15 wt%が好ましく使用できる。この時の含浸イオン交換樹脂溶液粘度 (Pa·s @ 30) は、0.2 ~ 4.0、好ましくは0.3 ~ 2.0、更に好ましくは0.4 ~ 1.5が好ましく使用できる。含浸イオン交換樹脂溶液濃度が25 wt%以上及び樹脂溶液粘度が4.0以上であると、支持体膜への含浸性が不十分で含浸斑が発生し発電性能が低下するので好ましくない。

#### 【0089】

前記載のポリアリーレンエーテル系共重合体からなる非フッ素系イオン交換樹脂溶液の支持体膜への含浸条件は、支持体膜の厚みやイオン交換樹脂溶液特性に大きく依存するが、含浸時間は5分以上が好ましく、更に好ましくは10分から15分である。含浸時間5分以下では発電特性が乏しい結果となる場合があり、15分以上含浸時間を延ばしても必ずしも発電特性が向上するものではない。前記載のポリエチレンフィルムを支持体として含浸・乾燥した複合膜には、一方の面に同時に複合層に含まれるイオン交換樹脂と同種の表面層が得られる。そして得られた複合膜は、スルホン酸基を酸型変換することが好ましい

。そして、複合層中に占めるイオン交換樹脂の含有率は50重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは80重量%以上である。この範囲より小さい含有率の場合、十分な発電性能が得られない。

【0090】

本発明のポリアリーレンエーテル系イオン交換樹脂のイオン交換容量(IEC)は、0.9~5.5 meq/gで、好ましくは1.0~3.5 meq/gである。IECが0.9以下の場合、イオン導電率が低下し発電性能が得られず、IECが5.5以上の場合、水溶性が強くなり耐水性が低下し好ましくない。

【0091】

またイオン導電率(80~95%RH環境下)は、0.1 S/cm以上、好ましくは0.15 S/cm以上が好ましい。0.1 S/cm以下では発電性能が得られないので好ましくない。 10

【0092】

次に、ポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂を含浸・充填して得た複合層および一方の面に形成された複合イオン交換膜の他方の面にフッ素系イオン交換樹脂からなる表面層を形成する方法について述べる。予め準備したフッ素系イオン交換樹脂溶液を酸変換した複合膜表面へ塗工してフッ素系イオン交換樹脂を表面に有する複合イオン交換膜とする方法が採用できる。更には、米国デュポン社製ナフィオン(商品名)に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなるフッ素系イオン交換樹脂フィルム或いはフッ素系イオン交換樹脂溶液をガラス板等に塗工し任意の厚みとして得たフィルム等を用い熱圧着してフッ素系イオン交換樹脂を表面層に付与した複合イオン交換膜とする方法等も例示できる。 20

【0093】

本発明の複合イオン交換膜に形成された表面層の厚みは、1 μm以上50 μm以下が好ましく、更に好ましくは5 μm以上20 μm以下が好ましい。1 μm以下の場合、電極との接合性が不十分で発電性能が得られず、50 μm以上の場合、支持体膜の補強効果が小さくなるため好ましくない。

【0094】

本発明の方法で得られた複合イオン交換膜は、熱処理して置くことが好ましい。熱処理温度は、イオン交換樹脂の耐熱性によるが、130~150、30~60分の窒素雰囲気 30

【0095】

本発明から得られた複合イオン交換膜を燃料電池に使用する時、ポリアリーレンエーテル系共重合体からなる表面層をアノード側に、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなるフッ素系イオン交換樹脂からなる表面層をカソード側に設けることが好ましい。この形態での燃料電池では、アノード側で相対湿度の低い環境下でもプロトン移動に必要な水分が確保され、カソード側では、フッ素系イオン交換樹脂からなる表面層で耐ラジカル性を押さえ長期の発電にも絶え得る性能を付与させるものである。

【0096】

本発明の複合イオン交換膜は、前述したポリベンザゾール系ポリマーからなる多孔質膜を支持体とする以外に、フッ素樹脂系、ポリイミド樹脂系、アミド樹脂系、ポリオレフィン樹脂系等からなる多孔質膜を支持体として使用できる。フッ素樹脂系としては特許文献1中に記載のフルオロカーボン重合体からなり、その具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオール-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサール、ポリパーフルオロブテニルビニルエーテル等が挙げられる。ポリイミド樹脂系としては、電気化学会講演(2003.4)要旨記載(P290)の方法によって得られたポリイミド多孔質膜やアミド系多孔質膜等が挙げられる。また、ポリオレフィン樹脂系の具体例としてポリエチレン、ポリプロピレン等から成る超高分子ポリオレフィン樹脂から成る多 40 50

孔質膜が好ましい例示として挙げられる。

【0097】

本発明の複合イオン交換膜は、耐熱性を有するポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂を含浸させ複合層とし、この複合層の一方の面にポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層を形成し、他方の面にフッ素系イオン交換樹脂からなる表面層を形成させ、その複合イオン交換膜を燃料電池としてアノード側にポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層を、カソード側にフッ素系イオン交換樹脂からなる表面層とすることによって電極との接合性・低湿度環境性および耐ラジカル性が一層向上し、その結果固体高分子形燃料電池の高出力化や高効率化が計られ有用に利用できるものである。

10

【0098】

実施例

以下に本発明を実施例を用いて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。なお、各種測定は次のようにおこなった。

【0099】

評価法・測定法

<複合イオン交換膜の厚さおよび、それを構成する層の厚さ>

該複合イオン交換膜を構成する複合層および該複合層を挟む形で複合層の両面に形成されたイオン交換樹脂からなる表面層の厚さは、幅300 $\mu$ m $\times$ 長さ5mmに切り出した複合膜片を、ルベアック812(ナカライテスク製)/ルベアックNMA(ナカライテスク製)/DMP30(TAAB製)=100/89/4の組成とした樹脂で包埋し、60 $^{\circ}$ Cで12時間硬化させて試料ブロックを作製した。ウルトラミクロトーム(LKB製2088 ULTRATOME 5)を用いて平滑な断面が露出するようにブロックの先端をダイヤモンドナイフ(住友電工製SK2045)で切削した。このようにして露出させた複合膜の断面を光学顕微鏡で写真撮影し、既知の長さのスケールを同倍率で撮影したものと比較することで測定した。

20

【0100】

<複合イオン交換膜のイオン交換樹脂(ICP)含有率>

複合イオン交換膜のイオン交換樹脂含有率は以下の方法により測定した。110 $^{\circ}$ Cで6時間真空乾燥させた複合イオン交換膜の目付けDc[g/m<sup>2</sup>]を測定し、複合イオン交換膜の作製に用いたのと同じ製造条件の支持体膜をイオン交換樹脂を複合化させずに乾燥させて測定した乾燥支持体膜の目付けDs[g/m<sup>2</sup>]とから、以下の計算によりイオン交換樹脂含有率を求めた。

30

イオン交換樹脂含有率[重量%] = (Dc - Ds) / Dc  $\times$  100

【0101】

<強度・引張弾性率>

イオン交換膜の強度特性は、気温25 $^{\circ}$ C、相対湿度50%の雰囲気中、オリエンテック社製テンシロンを用いて測定した。試料は幅10mmの短冊状とし、支間長40mm、引張り速度20mm/secで測定した応力歪み曲線から算出した。

40

【0102】

<イオン導電率>

イオン導電率は次のようにして測定した。自作測定用プローブ(ポリテトラフルオロエチレン製)上で幅10mmの短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押しあて、80 $^{\circ}$ C、相対湿度95%の恒温恒湿槽中に試料を保持し、白金線間の10kHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を10mmから40mmまで10mm間隔で変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした直線の勾配Dr[ $\Omega$ /cm]から下記の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルして算出した。

[S/cm] = 1 / (膜幅 $\times$ 膜厚[cm]  $\times$  Dr)

【0103】

50

< 複合イオン交換膜のイオン交換容量 ( I E C ) >

乾燥試料を 50 ~ 60 mg 秤量し 2.5 mmol / l 水酸化ナトリウム水溶液 110 ml に浸漬し 1 時間攪拌する。この液を濾過し、濾液 100 ml を分取りして 0.01 mol / l 塩酸標準溶液により逆滴定する。また、同操作を試料のない状態で行いブランクとする。

計算式  $\text{イオン交換容量 (meq/g)} = 1.1 \times D \times K \div W$

D : ブランクの滴定量 - 試料の滴定量

K : 0.01 mol / l 塩酸標準溶液の規定度 (0.01 × ファ

クター)

W : 試料重量 (mg)

10

【0104】

< 発電特性 >

デュボン社製 20% ナフィオン (商品名) 溶液 (品番: SE-20192) に、白金担持カーボン (カーボン: Cabot 社製 Vulcan XC-72、白金担持量: 40 重量%) を、白金とナフィオンの重量比が 2.7 : 1 になるように加え、攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパー TGP-H-060 に白金の付着量が 1 mg / cm<sup>2</sup> になるように塗布、乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作成した。2 枚の電極触媒層付きガス拡散層の間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により 120 °C、2 MPa にて 3 分間加圧、加熱することにより、膜 - 電極接合体とした。この接合体を Electrochem 社製評価用燃料電池セル FC25-02SP に組み込んで 1) 電極面積 9 cm<sup>2</sup> セル温度 80 °C、ガス加湿温度 75 °C、2) 電極面積 9 cm<sup>2</sup>、セル温度 130 °C、ガス加湿温度 120 °C で、1)、2) 共に電極面積燃料ガスとして水素 100 mL / min、酸化ガスとして酸素 100 mL / min のガス流量において発電特性評価を行った。

20

【0105】

< 溶液粘度 >

ポリマー粉末を 0.5 g / dl の濃度で N-メチルピロリドンに溶解し、30 °C の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度  $\ln [t_a / t_b] / c$  で評価した (t<sub>a</sub> は試料溶液の落下秒数、t<sub>b</sub> は溶媒のみの落下秒数、c はポリマー濃度)。

30

【0106】

本発明の実施例および比較例に用いる支持体膜を以下の方法で作成した。

< ポリベンザゾール系支持体膜 (多孔性基材) a の作成 >

ポリ燐酸中に IV = 24 dl / g のポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだドープにメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾビスオキサゾール濃度 1 重量% の等方性溶液を調製した。この溶液を、70 °C に加熱したガラス板上にクリアランス 300 μm のアプリケーションタを用いて製膜速度 5 mm / 秒で製膜した。このようにしてガラス板上に製膜したドープ膜をそのまま 25 °C、相対湿度 80% の恒温恒湿槽中に置いて 1 時間凝固し、生成した膜を洗液が pH 7 ± 0.5 を示すまで水洗を行って支持体膜を作成した。得られた支持体膜の開孔率は 69%、空隙率は 98% であった。また、未乾燥の支持体膜の厚みは 90 μm であった。

40

【0107】

本発明の実施例に用いるイオン交換樹脂を、以下の方法で合成した。

< イオン交換樹脂 A の合成 >

9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 20.000 g (0.05708 mole)、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 2 ナトリウム塩 (略号: S-DCDPS) 11.215 g (0.02283 mole)、4,4'-ジク

50

ロロジフェニルスルホン 9.834 g (0.03425 mole)、炭酸カリウム 9.072 g (0.06563 mole)、N-メチルピロリドン (NMP) 120 ml を、300 ml 四つ口フラスコに仕込んだ。この混合物を窒素気流下 150 に加熱して攪拌した後、175、200 と順次昇温して 200 で 6 時間重合を続けた。冷却後、この溶液を 900 ml メタノール中に注ぎポリマーを析出させた後、ポリマーを水洗した後、乾燥した。収率 91%。その結果対数粘度 0.98 dl/g のポリマーが得られた。このポリマーを濃硫酸 2 l とともに 30 で 2 時間攪拌した。反応後、過剰の塩酸水溶液中に注いで生成した沈殿を濾取し、乾燥することでスルホン化ポリマーを得た。得られたポリマーの対数粘度は 1.14 dl/g であった。本試料の滴定でもとめた IEC は、5.02 meq/g を示した。

10

## 【0108】

&lt;イオン交換樹脂 B の作成&gt;

S-DCDPS 25.000 g (0.05089 mole)、2,6-ジシアノベンゾニトリル (略号: DCBN) 2.918 g (0.01696 mole)、4,4'-ピフェノール 12.6351 g (0.06785 mole)、炭酸カルシウム 10.7848 g (0.07803 mole) を 300 ml 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。120 ml の NMP を入れて、150 で一時間攪拌した後、反応温度を 195-200 に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた (約 10 時間)。放冷の後、水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、水中で 1 時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 0.79 を示した。本試料の滴定でもとめた IEC は、2.98 meq/g を示した。

20

## 【0109】

&lt;イオン交換樹脂 C の作成&gt;

S-DCDPS を 10.000 g (0.02036 mole)、DCBN を 15.951 g (0.09273 mole)、4,4'-ピフェノール 21.0585 g (0.1131 mole)、炭酸カルシウム 17.975 g (0.130 mole) とする以外は、ポリマー B の合成と同様にして反応を行った (反応時間 6 時間)。ポリマーの対数粘度は 1.28 を示した。本試料の滴定でもとめた IEC は、0.99 meq/g を示した

## 【0110】

&lt;実施例 1&gt;

合成して得られたイオン交換樹脂 A のポリマーを NMP で溶解し 13 wt% 濃度樹脂溶液 2 L 作成し、オープン含浸槽に投入し準備した。予め支持体膜 a を水中でステンレス製のフレームに固定し、含まれる水を NMP で置換した後支持体膜 a を室温下含浸槽に投入し 10 分間浸漬し、上げた後ポリエチレンフィルムで含浸膜の片面を押さえ、150 設定の遠赤外線セラミックヒーターからなる乾燥機にセットし、15 分間溶媒の蒸発・乾燥を行った。そして得られた複合膜を 80 の 1 mol/L 硫酸水溶液で 30 分間処理しスルホン酸基を酸型に変換し、酸が検出できなくなるまで超純水で洗浄し、100 で乾燥しイオン交換樹脂 A を含浸してなる複合膜を作成した。更に得られた複合膜の表面に 10 μm 厚みの表面層が存在することを確認した。

30

## 【0111】

続いて、別に準備したデュポン製 20% ナフィオン溶液 (品番: SE-20192) を用いて、前記載で得られた複合膜の他方の面にブレード塗工し 00 設定の熱風乾燥機で 10 分間溶媒の蒸発・乾燥を実施した。そして得られた複合膜を窒素雰囲気下 130 60 分で熱処理した。そして得られた複合イオン交換膜は、一方の面にイオン交換樹脂 A の 10 μm 厚みの表面層を有し、他方の面には 10 μm 厚みのナフィオン層を有する複合イオン交換膜をであった。

40

## 【0112】

&lt;実施例 2&gt;

イオン交換樹脂 A からイオン交換樹脂 B に変更した以外、実施例 1 と同様な方法で複合イオン交換膜を得た。

50

## 【0113】

## &lt;実施例3&gt;

イオン交換樹脂 A からイオン交換樹脂 C に変更した以外、実施例 1 と同様な方法で複合イオン交換膜を得た。

## 【0114】

## &lt;実施例4&gt;

厚さ 20  $\mu\text{m}$ 、空隙率 89% の延伸多孔質膜 PTFE ( ジャパンゴアテック製 ) からなる多孔性基材に、イオン交換樹脂 A からなる 13 wt% 濃度溶液を 20 分間含浸し複合膜を作成し、酸変換した。実施例 1 と同様に 20% ナフィオン溶液を塗工し、熱処理した複合イオン交換膜を得た。

10

## 【0115】

## &lt;比較例1&gt;

実施例 1 で用いたイオン交換樹脂 A 溶液を支持体膜 a に含浸した後、ポリエチレンフィルムを用いず乾燥し酸変換し両面に表面層を有しない複合イオン交換膜を作成した。この複合イオン交換膜のイオン導電率は非常に低い値を示した。

## 【0116】

## &lt;比較例2&gt;

実施例 1 で作成した複合層および表面層にイオン交換樹脂 A を有する複合膜で、20% ナフィオン溶液を塗工しない複合イオン交換膜を作成した。この複合イオン交換膜のイオン伝導率はやや低い値を示した。

20

## 【0117】

実施例 1 ~ 4 の複合イオン交換膜、比較例 1 ~ 2 の複合イオン交換膜を用い発電評価を行った。実施例 1 ~ 4 では、表面層がポリアリーレンエーテル系重合体からなる面をアノード側に、ナフィオン層の表面層をカソード側にして実施した。比較例 1 は、測定面の指定はなく、比較例 2 は、ポリアリーレンエーテル系重合体からなる面をアノード側にして行った。

## 【0118】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2 の特性値を表 1 に示す。

## 【0119】

## 【表1】

30

	支持体 (多孔性基材)		含浸イオン 交換樹脂		表面層形成イオ ン交換樹脂		複合イオン交換膜				ICP含有率 %	イオン導 電率 80°C/95% s/cm	発電特性		
	種類	開孔率 %	種類	IEC meq/g	種類	種類	全厚 μm	樹脂 μm	F樹脂 μm	V(at1A/cm <sup>2</sup> )					
										80/60°C	80/75°C	130/120°C			
実施例1	樹脂a	69	A	5.02	A	F	40	10	10	95	0.40	0.50	0.75	0.45	
実施例2	樹脂a	69	B	2.98	B	F	40	10	10	90	0.38	0.45	0.70	0.45	
実施例3	樹脂a	69	C	0.98	C	F	40	10	10	87	0.2	0.25	0.55	0.62	
実施例4	PTFE	空隙率89	A	5.02	A	F	40	10	10	96	0.35	0.30	0.60	0.30	
比較例1	樹脂a	69	A	5.02	A	なし	20	なし	なし	65	0.02	得られず	得られず	得られず	
比較例2	樹脂a	69	A	5.02	A	なし	30	10	なし	70	0.13	得られず	得られず	得られず	

樹脂a:ポリベンザゾール系ポリマーからなる支持体膜  
イオン交換樹脂AからC:ポリアリーレンエーテル系重合体  
F:デュポン製「ナフィオン」(パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー)  
F:デュポン製「ナフィオン」(パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー)  
IEC:イオン交換容量  
ICP:イオン交換樹脂

10

20

30

40

50



実施例 1 から 4 の複合イオン交換膜は、比較例 1 から 2 の複合イオン交換膜と対比して発電性能に優れ、燃料電池の高分子固体高分子膜として有用で優れた特性を備えていることが明らかとなった。

【 0 1 2 1 】

【 発 明 の 効 果 】

上記の結果より、本発明の複合イオン交換膜は発電性特に低加湿及び高温発電性に優れた複合イオン交換膜である。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

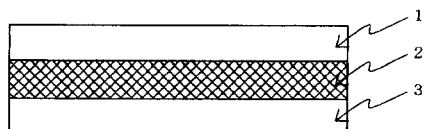
【 図 1 】 本発明にかかる複合イオン交換膜の断面図である。

【 符 号 の 説 明 】

- 1 . ポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂の表面層
- 2 . ポリアリーレンエーテル系共重合体からなるイオン交換樹脂を充填した複合層
- 3 . フッ素系イオン交換樹脂からなる表面層

10

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 47/12	B 0 1 J 39/20	E
H 0 1 B 1/06	B 0 1 J 39/20	H
H 0 1 M 8/10	B 0 1 J 47/12	C
	H 0 1 B 1/06	A
	H 0 1 M 8/10	

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 CX01 CX05 EE19 HH00 HH03