

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/022081

発行日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(43) 国際公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P	4 J 1 0 0
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 G 3 0 1
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5 H 0 2 6
CO 8 F 222/40 (2006.01)	CO 8 F 222/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

出願番号 特願2006-531328 (P2006-531328)	(71) 出願人 504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/012311	
(22) 国際出願日 平成17年7月4日(2005.7.4)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-246557 (P2004-246557)	(74) 代理人 100110249 弁理士 下田 昭
(32) 優先日 平成16年8月26日(2004.8.26)	(74) 代理人 100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 大山 俊幸 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 横浜国立大学内
	(72) 発明者 友井 正男 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 横浜国立大学内
	Fターム(参考) 4J100 AB02Q AB16R AM48P CA05 JA43 最終頁に続く

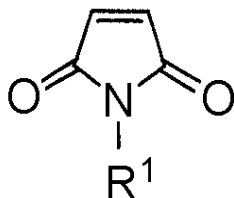
(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、燃料電池等の電解質等として用いることのできるイオン性液体とポリマーとの相溶体であるプロトン伝導体を提供する。

【解決手段】 プレンステッド塩基及びプレステッド酸から成りプロトン有するヘテロ原子を少なくとも一つ有する塩とポリマーとの相溶体であって、該ポリマーが下式(化1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で表されるマレイミド化合物、ビニル化合物及びジビニル化合物を共重合して形成されたポリマーであることを特徴とするプロトン伝導体である。

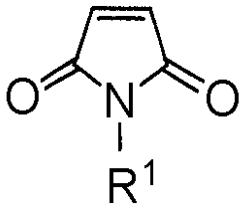
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プレステッド塩基及びプレステッド酸から成りプロトンをも有するヘテロ原子を少なくとも一つ有する塩とポリマーとの相溶体であって、該ポリマーが下式(化1)

【化1】



10

(式中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で表されるマレイミド化合物、ビニル化合物及びジビニル化合物を共重合して形成されたポリマーであることを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項 2】

前記ビニル化合物が、 $CH_2 = CR^2R^3$ (式中、 R^2 は上記 R^1 として挙げた基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)で表されるビニル化合物、 $CH_2 = CR^4CONR^5R^6$ (式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ上記 R^1 として挙げた基を表し、 R^4 は上記 R^3 として挙げた基を表す。)で表されるアクリルアミド系やメタクリルアミド系のビニル化合物、 $CH_2 = CR^7R^8$ (式中、 R^7 は CN 又はハロゲン原子を表し、 R^8 は上記 R^3 として挙げた基を表す。)で表されるアクリロニトリルやハロゲン化ビニルであり、前記ジビニル化合物が、 $CH_2 = CH - R^9 - CH = CH_2$ (式中、 R^9 は置換基を有していてもよいアルキレン基又はアリーレン基を表す。)で表されるジビニル化合物である請求項 1 に記載のプロトン伝導体。

20

【請求項 3】

前記塩及び前記ポリマーを構成するモノマーを溶媒に溶解させ、その後共重合させることにより形成された請求項 1 又は 2 に記載のプロトン伝導体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロトン伝導体を電解質として用いた固体高分子型燃料電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、プロトン伝導性電解質材料に関し、より詳細には、燃料電池等の電解質として用いることのできるプロトン伝導性電解質材料に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池(PEFC)は電気自動車用電源や小形コージェネレーションシステム用電源として研究開発が活発にすすめられている。このPEFCの電解質膜として、一般的にはパーフルオロスルホン酸系のイオン交換膜が使用されており、電解質に要求されるプロトン伝導性及び燃料ガスと酸化剤ガスを分離する機能は十分に水を含んだ状態で発現する。

40

しかし、PEFCに使用されているガス拡散電極では水が過剰になるとフラディングにより電極反応が阻害されるため、供給ガスの湿度管理が重要な技術になっている。また常圧運転で湿度管理を適正に行うためには、運転温度を 80 以上とすることは困難である。そのため運転温度が環境温度と近くなり、冷却するためのシステムが複雑となり、排熱温度が低いため有効利用が困難であるという問題がある。

【0003】

これまでに高温用電解質膜として、耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックをスルホン化したものが検討されているが、その多くは含水状態でプロトン伝導性を発現するため、乾燥した高温では使用できない。また、空気極近傍の酸化性雰囲気での劣化により、

50

十分な信頼性の炭化水素系電解質膜は開発されていない。

このような問題を解決するために、イミダゾール等の塩基化合物から成るプロトン伝導性イオン性液体が開発されている（特許文献1、非特許文献1）。このタイプのイオン性液体は、プロトン伝導のために水を必要とせず、そのため100以上の無加湿状態で使用できるため、高出力の燃料電池等の電解質膜として可能性の有る材料である。更にイオン性液体を安定化するために、イオン性液体中でビニルモノマーを重合させて固定化する方法が提案されている（非特許文献2）。

【0004】

【特許文献1】WO 03/083981

【非特許文献1】Chem. Comm. 2003, 938-939

【非特許文献2】Electrochimica Acta 45 (2000) 1265-1270

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ポリマー中にイオン性液体を固定する場合（非特許文献2）、イオン性液体がポリマーに十分相溶していないと、電解質膜として使用している間にイオン性液体がにじみ出たり、揮散してしまうなどの問題が生じる。

従って、本発明は、プロトン伝導性イオン性液体を相溶させるために適したポリマーを選択することにより、このポリマーとプロトン伝導性イオン性液体から成る相溶体であって、耐熱性、耐酸化性及び耐酸性を有するプロトン伝導体を提供することを目的とする。

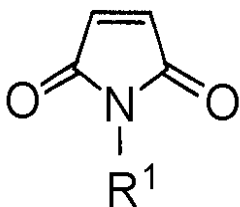
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、イオン性液体としてプレnstテッド塩基及びプレnstテッド酸から成りプロトン伝導性を有するヘテロ原子を少なくとも一つ有する塩に対して、マレイミド構造を有するポリマーが相溶性が高いことを見出し、この塩とこのポリマーとの相溶体が高い耐熱性、耐酸化性及びイオン伝導性を兼ね備えることを見出して、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、プレnstテッド塩基及びプレnstテッド酸から成りプロトン伝導性を有するヘテロ原子を少なくとも一つ有する塩とポリマーとの相溶体であって、該ポリマーが下式（化1）

【化1】



（式中、R¹は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で表されるマレイミド化合物、ビニル化合物及びジビニル化合物を共重合して形成されたポリマーであることを特徴とするプロトン伝導体である。

【発明の効果】

【0007】

本発明のプロトン伝導体は、イオン性液体の滲み出しが少なく、膜などの任意の形状に成形可能である。また、本発明のプロトン伝導体を固体高分子型燃料電池の電解質として用いた場合、無加湿状態で動作が可能であるため、100以上の運転が可能になり、高出力の燃料電池が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のプロトン伝導体を構成する塩は、プレnstテッド塩基及びプレnstテッド酸から成る。この塩はプレnstテッド酸 - 塩基型イオン性液体又はプロトン伝導性イオン性

10

20

30

40

50

液体とも称する。またこの塩はプロトンを有するヘテロ原子を少なくとも一つ有する。プロトンを有するヘテロ原子はブレンステッド塩基及びブレンステッド酸のいずれに有るものでも良いが、ブレンステッド塩基に有るものが好ましい。このヘテロ原子としてはN、P、S、O等が挙げられるが、窒素原子が好ましい。このような塩としてオニウム塩が好ましい。

【0009】

ヘテロ原子を有するブレンステッド塩基として1～3級アミンが好ましい。なお、通常1級及び2級アミンが有する水素原子はここにいうプロトンではなく、このプロトン源は塩を形成するブレンステッド酸又は塩の形成とは関係のないプロトン酸であってもよいが、塩を形成するブレンステッド酸であることが好ましい。通常は1～3級アミンをプロトン源であるブレンステッド酸と反応させて塩(アンモニウム塩)にすることにより容易に移動可能なプロトンを与える。なお、(ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド($(CF_3SO_2)_2NH$)のように強力な電子求引性基がアミンについている場合はこのアミンが有する水素原子はここにいうプロトンとして機能する。

10

【0010】

ブレンステッド塩基としては、例えば、ブチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、メチルフェニルスルフィド、ヒドラジン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の直鎖状ブレンステッド塩基や、アクリジン、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、カルバゾール、シンノリン、1,10-フェナントリン、フェノチアジン、キノリン、イソキノリン、プリン、インドール、チオナフタレン、s-トリアジン、s-トリチアン、ピリミジン、1,3,4-チアジアゾール、ピリジン、イミダゾール、ピラゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラジン、ピリダジン、ピペリジン、2-ピラゾリン、ピラゾリジン、3-ピロリン、ピロリジン、1,3-ジオキサラン、ピロール、モルフォリン、キノキサリン、4,4-トリメチレンジピリジン、ピペラジン、4,4'-トリメチレンジピペリジン、1-(3-アミノプロピル)-イミダゾール、1,3,5-トリアゾール、ステロイド環系化合物、チオフエン、ジベンゾフラン、フラボン、クマリン、ベンゾフラン、4H-ピラン、フラン、ジオキサラン等の環状ブレンステッド塩基、及びこれらの誘導体が挙げられる。この誘導体としては、アルキル基、アルケニル基(又はビニル基)、アリール基、ハロゲン、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、ケトン基等による置換体等が含まれる。

20

30

【0011】

これらブレンステッド塩基のうち、熱安定性や疎水性の観点から、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、トリエチルアミン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、1,2,4-トリアゾール、ブチルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、ベンズイミダゾール、モルフォリン、キノキサリン、4,4-トリメチレンジピリジンが好ましく、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、トリエチルアミン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ベンズイミダゾール及び1,2,4-トリアゾールがより好ましい。

これらブレンステッド塩基は必要に応じて2種以上を併用して用いてもよい。

40

また、このブレンステッド塩基は共有結合等により別の高分子(即ち、後述のポリマーとは別のポリマー)に固定化されていてもよい。

【0012】

ブレンステッド酸としては、例えば、トリフルオロメタンシルホン酸(triflic acid)、ビス(フルオロシルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)メタン、トリス(トリフルオロメタンシルホニル)メタン、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸及びトリス(フルオロシルホニル)メタン、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸及びこれらの誘導体が挙げられる。このうちビス(フルオロシルホニル)イミド及びビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドが好ましい。

また、このブレンステッド酸は共有結合等により別の高分子(即ち、後述のポリマーと

50

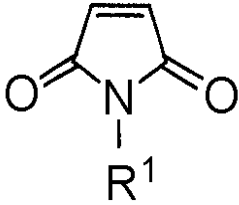
は別のポリマー)に固定化されていてもよい。

これらから形成される塩において、プレステッド塩基に対するプレステッド酸のモル比は好ましくは0.9~1.1、より好ましくは0.95~1.05である。

【0013】

一方、マレイミド構造を有するポリマーは、モノマーとして下式(化1)

【化1】



10

で表されるマレイミド化合物、ビニル化合物及びジビニル化合物を共重合して形成されたポリマーである。

式中、R¹は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基、好ましくはアリール基を表す。アルキル基の炭素数は1~4が好ましい。アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましい。アラルキル基としてはこれらアルキル基とアリール基とから成る基が好ましい。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ケトン基等が挙げられる。

【0014】

20

前記ビニル化合物としては、特に限定はなく、好ましくは $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{R}^3$ (式中、R²は上記R¹として挙げた基が用いられ、R³は水素原子又は炭素数が1~4のアルキル基、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくは水素原子である。)で表されるビニル化合物、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^4 \text{CONR}^5 \text{R}^6$ (式中、R⁵及びR⁶にはそれぞれ独立に上記R¹として挙げた基が用いられ、R⁴には上記R³として挙げた基が用いられる。)で表されるアクリルアミド系やメタクリルアミド系のビニル化合物、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^7 \text{R}^8$ (式中、R⁷はCN又はハロゲン原子を表し、R⁸は上記R³として挙げた基が用いられる。このハロゲン原子としては塩素原子が好ましい。)で表されるアクリロニトリルやハロゲン化ビニルなどが挙げられる。この中で $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{R}^3$ (式中、R²及びR³は上記のとおりである。)で表されるビニル化合物が好ましく用いられる。なお、ビニル化合物としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニルは耐酸性が低いため好ましくない。

30

【0015】

前記ジビニル化合物としては、特に限定はなく、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^9 - \text{CH} = \text{CH}_2$ で表されるジビニル化合物、上記ビニル化合物と類似構造のジビニル化合物、上記化学式(化1)の2個のマレイミド化合物がR¹を介して結合した化合物、メチレンビスアクリルアミド(($\text{CH}_2 = \text{CHCONH}$)₂CH₂)等の架橋剤などを挙げることができるが、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^9 - \text{CH} = \text{CH}_2$ で表されるジビニル化合物が好ましい。

R⁹は置換基を有していてもよいアルキレン基又はアリーレン基、好ましくはアリーレン基を表す。アリーレン基としてはフェニレン基、特にp-フェニレン基が好ましい。アルキレン基の炭素数は2~8が好ましい。置換基としてはアルキル基、アリール基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ケトン基等が挙げられる。このジビニル化合物としてビニルエーテルは単独重合が併発されるため好ましくない。

40

【0016】

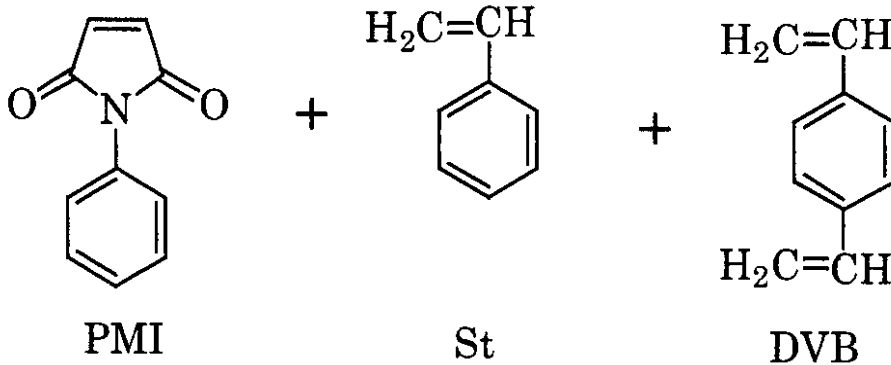
マレイミド化合物に対する、ビニル化合物及びジビニル化合物の合計のモル比(仕込み量)は50モル%を中心として、40~60モル%程度が好ましい。ビニル化合物としてスチレン及びジビニル化合物としてジビニルベンゼンを用いた場合には、仕込み量が50モル%からずれた場合であっても、ポリマーとしては50モル%となる。また、ビニル化合物に対するジビニル化合物のモル比(仕込み量)は好ましくは1~20モル%、より好ましくは2~10モル%である。

50

【0017】

このポリマーを構成するモノマーとして、下記のモノマーが例示される。

【化2】

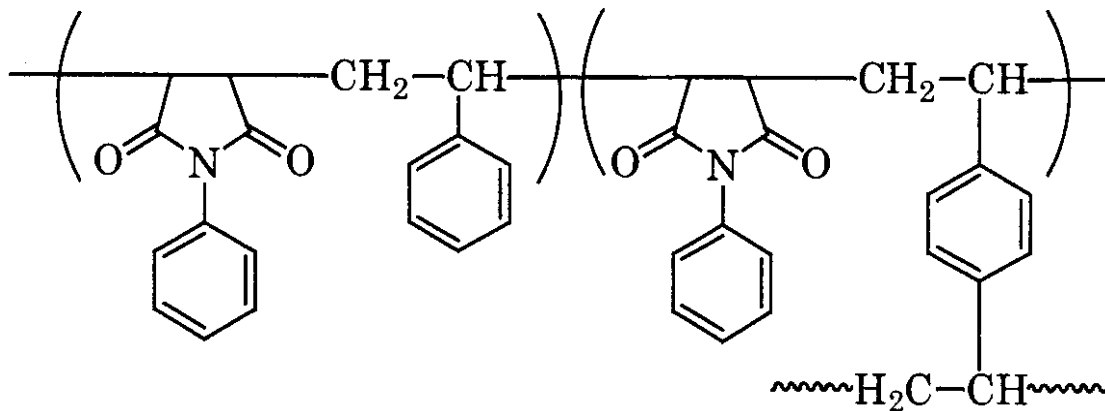


10

【0018】

またポリマーとして下記で表されるポリマーが例示される。

【化3】



20

なお、上式は繰り返し単位を示したに過ぎず、量的関係を示したものではない。

【0019】

本発明の相溶体の製法として、前記塩及び前記ポリマーを構成するモノマーを混合して重合させることにより、塩とポリマーとを相溶させることができる。このような塩とポリマーの混合生成物が相溶体であることは、動的粘弾性測定や、相溶体が透明性であることを定性的に調べることにより確認することができる。動的粘弾性測定においては、ポリマーのガラス転移温度（220）付近にはピークが見られず、より低い温度（例えば、イミダゾールとビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとの塩をイオン性液体として用いた場合には79）付近）に大きなピークが見られることからポリマーがイオン性液体と相溶していることが確認できる。

40

【0020】

この製法として、具体的には、前記塩及び前記ポリマーを構成するモノマーを溶媒に溶解させ、その後共重合させることが好ましい。

この溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等が好ましい。

溶媒中の塩の濃度は3～4 M程度、モノマーの濃度は5～7 M程度が好ましい。

また、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、過酸化ベンゾイル（BPO）等が使用できる。濃度は全モノマーに対して0.5～2mol%程度が好ましい。

反応温度は通常60～100 程度、反応時間は通常6～12時間程度である。

ポリマーに対する上記塩（プロトン伝導性イオン性液体）の重量比は好ましくは1～3、最も好ましくは1.1～1.3程度である。このイオン性液体の割合が増えると伝導度

50

自体は向上するが、ポリマーとの相溶体の強度が低下する傾向にある。

【0021】

本発明のプロトン伝導体は、固体高分子型燃料電池の電解質として用いることができる。固体高分子型燃料電池は、基本的に電解質を2つの電極（燃料極と酸素極）で挟んだ構造をしており、この構造を複数重ねた構造をとってもよい。この電極としては白金担持カーボン電極などが用いられる。燃料には水素ガスなど、酸化剤には酸素ガスや空気などが用いられ、通常の発電規模は1～250kW程度である。

【0022】

以下実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

合成例1

本合成例では、プロトン伝導性イオン性液体 Im/HTFSI及びBI/HTFSIを合成した。イミダゾール（Im、和光純薬）はr.t./15h減圧乾燥後使用した。ベンズイミダゾール（BI、東京化成）はr.t./15h減圧乾燥後使用した。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（HTFSI、森田化学）はそのまま用いた。

Im又はBIとHTFSIを、窒素又はアルゴン雰囲気下グローブバッグ内で(Im又はBI)/HTFSI=5/5(モル比)の割合で秤量、混合し、加熱により完全融解させたのち、均一になるよう攪拌し、白色固体を得た。

構造確認は¹H-NMRを用いて行い、T_mをDSC、T_{d onset}をTGAを用いて測定した。

【実施例1】

【0023】

N-フェニルマレイミド(PMI)、スチレン(St)及びジビニルベンゼン(DVB)(スチレンに対し2～10mol%)を「PMI : (St + DVB)」の当量比が1 : 1になるように仕込み、そこへ合成例1で得たプロトン伝導性イオン性液体(全モノマー : イオン性液体 = 2 : 1 ~ 2 : 2(モル比))及びアセトン(全モノマー/アセトン = 6.6 / 1 (mol / L))を加え、さらにラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)を全モノマーに対し1 mol%加えたのちに、型に流し込み60℃で12時間重合反応を行った。反応終了後、室温/3時間減圧乾燥 + 100℃ / 12時間減圧乾燥を行いアセトンを完全に除去し、ゲル化複合膜を得た。

複合膜の特性評価は次のようにして行った。熱重量分析(TGA、N₂雰囲気下、昇温速度10℃/分)によりT_{d onset}を測定し、各複合膜の耐熱性を評価した。また、複合膜をイオン交換水及びFenton試薬(30 ppm FeSO₄ / 30%過酸化水素水)に浸漬し25℃で24時間振盪試験を行い、試験前後の膜の重量変化率より複合膜の耐水性及び耐酸化性を評価した。さらにインピーダンスアナライザー(Hewlett-Packard 4192ALF)を用い、無加湿下、電圧10 mV、周波数範囲5 Hz ~ 13 Hzで交流インピーダンス法により複合膜のイオン伝導度(σ)を測定した。得られた複合膜の測定結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

複合膜	T _{d onset} [°C]	重量変化率 [%]		σ [S/cm]		
		耐水性試験	耐酸化性試験	30°C	120°C	180°C
Im含有量変化						
PMSD2-ImHTFSI(5/5) [2:1]	359	-5.0	-6.1	5.7 × 10 ⁻⁷	6.9 × 10 ⁻⁴	3.9 × 10 ⁻³
PMSD2-ImHTFSI(5/5) [2:1.5]	363	-12	-11	1.3 × 10 ⁻⁵	2.1 × 10 ⁻³	8.9 × 10 ⁻³
PMSD2-ImHTFSI(5/5) [2:2]	361	-30	-26	3.0 × 10 ⁻⁵	4.5 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻²
BI含有量変化						
PMSD2-BIHTFSI(5/5) [2:1]	348	-3.0	-3.1	—	1.1 × 10 ⁻⁴	9.8 × 10 ⁻⁴
PMSD2-BIHTFSI(5/5) [2:1.5]	346	-9.5	-12	—	4.7 × 10 ⁻⁴	2.6 × 10 ⁻³
PMSD2-BIHTFSI(5/5) [2:2]	347	-20	-22	—	1.2 × 10 ⁻³	4.7 × 10 ⁻³
Im架橋度変化						
PMSD5-ImHTFSI(5/5) [2:1]	371	-5.0	-7.3	—	4.0 × 10 ⁻⁴	2.9 × 10 ⁻³
PMSD10-ImHTFSI(5/5) [2:1]	366	-6.2	-5.6	—	3.8 × 10 ⁻⁴	2.6 × 10 ⁻³

* 複合膜は略称「PMSD(x)-イオン性液体(y)[z]」(xは架橋度(mol%)、yは塩基/酸のモル比、zは全モノマー：イオン性液体のモル比を表す。)で表す。なおPMSDはPMI、St及びDVBの共重合体を表す。

** - は測定限界以下を示す。

【0025】

生成した複合膜はいずれも室温では硬い膜であったが、100 程度まで加熱すると柔軟性のある膜となった。BI/HTFSI(5/5)又はIm/HTFSI(5/5)をモノマーに対してモル比2:2で加え作製した複合膜のみ室温では半透明であり、加熱すると無色透明となった。また、イオンゲル膜に圧力を加えてもイオン性液体の漏れ出しは観察されなかった。

複合膜はいずれも350 あるいはそれ以上の T_{donset} を示し、耐熱性が非常に高い。

生成した複合膜は、全ての系について耐水性と耐酸化性に大きな違いが見られず、疎水性ゲル化ポリマーマトリックスが高い耐酸化性を与えることが明らかとなった。

また試験した複合膜は、無加湿条件下100 以上の中温域で、いずれも高いイオン伝導度(180 において 10^{-3} S/cm以上)を示した。

【実施例2】

【0026】

実施例1で作成した複合膜PMSD2-Im/HTFSI(5/5) [2:1]を用いて膜-電極複合体(MEA)を作製し、発電試験を行った。

まず、電極の基板であるカーボンペーパーの撥水処理を行った。15wt%PTFE溶液を調製し、これにカーボンペーパーを浸漬させ、80 / 30分乾燥、390 / 60分で焼結を行い、カーボンペーパーにPTFEを添加し、撥水処理した。添加されたPTFE量はカーボンペーパーに対し22wt%であった。

次に、カーボンペーパーに触媒である白金担持カーボン(Pt/C)を塗布することにより、電極の作製を行った。Pt/C(Pt:C=1:1) 0.40gにエチレングリコールジメチルエーテル 2.0g及びIm/HTFSI(5/5) 0.20gを加え、10分間超音波にかけた。そこにPMS/THF20wt%溶液をPMSが0.20gになるよう1.0g加え、更に30分間超音波にかけ、その後ミキサーで1分間攪拌を行い、触媒ペーストを調製した。なおPMSはPMI及びStの共重合体を表す。

【0027】

調製したペーストを5.0cm角の撥水処理済カーボンペーパーに出来るだけ均一に塗布し、窒素気流下80 / 30min+140 / 1h乾燥を行い電極を得た。電極のPt量は $1.24\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

この電極と実施例1で作成した電解質膜 PMSD2-Im/HTFSI(5/5) [2:1]をホットプレスし、接合させることにより、MEAを作製した。

作製したMEAを用いて、無加湿、130 の条件で発電試験を行った。発電試験の結果を図1に示す。開回路電圧(OCV)は0.893Vであり、 $0.24\text{mA}/\text{cm}^2$ において最大出力密度 $0.085\text{mW}/\text{cm}^2$ を示し、プロトン伝導性が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明のプロトン伝導体は、固体高分子型燃料電池の電解質として用いられる他、水素センサー用隔膜、エレクトロクロミックディスプレイ材料、水素発生用電気分解セル、化学リアクター用プロトン伝導膜、プロトン移動型二次電池用電解質膜、生体模倣型水素移動膜等に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】発電試験結果を示す図である。

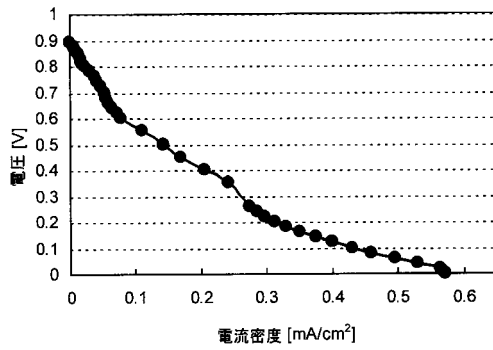
10

20

30

40

【 図 1 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成17年12月26日 (2005.12.26)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】請求項 2

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 請求項 2 】前記ビニル化合物が、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{R}^3$ （式中、 R^2 は上記 R^1 として挙げた基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数が1～4のアルキル基を表す。）で表されるビニル化合物、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^4 \text{CONR}^5 \text{R}^6$ （式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ上記 R^1 として挙げた基を表し、 R^4 は上記 R^3 として挙げた基を表す。）で表されるアクリルアミド系やメタクリルアミド系のビニル化合物、又は $\text{CH}_2 = \text{CR}^7 \text{R}^8$ （式中、 R^7 はCN又はハロゲン原子を表し、 R^8 は上記 R^3 として挙げた基を表す。）で表されるアクリロニトリルやハロゲン化ビニルであり、前記ジビニル化合物が、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^9 - \text{CH} = \text{CH}_2$ （式中、 R^9 は置換基を有していてもよいアルキレン基又はアリーレン基を表す。）で表されるジビニル化合物である請求項1に記載のプロトン伝導体。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/012311
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01B1/06, C08F222/40, H01M8/02, 8/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01B1/06, C08F222/40, H01M8/02, 8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-149660 A (TDK Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017], [0049], [0079] (Family: none)	1-4
Y	JP 4-184811 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 01 July, 1992 (01.07.92), Claims; page 6, upper left column, line 15 to page 10, upper left column, line 2 (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 July, 2005 (26.07.05)		Date of mailing of the international search report 16 August, 2005 (16.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-73803 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 09 March, 1992 (09.03.92), Claims; page 4, lower left column, line 14 to page 8, upper left column, line 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 4-36901 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 06 February, 1992 (06.02.92), Claims; page 4, upper right column, line 4 to page 7, lower left column, line 15 (Family: none)	1-4
Y	JP 2004-47183 A (Sony Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Par. No. [0028] (Family: none)	3
Y	JP 2003-86250 A (Nippon Nyukazai Kabushiki Kaisha), 20 March, 2003 (20.03.03), Par. No. [0033] (Family: none)	3
Y	JP 2002-270236 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 September, 2002 (20.09.02), Par. No. [0007] (Family: none)	3
Y	JP 2004-146279 A (Toagosei Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Par. No. [0015] (Family: none)	3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2005/012311
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 H01B1/06, C08F222/40, H01M8/02, 8/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 H01B1/06, C08F222/40, H01M8/02, 8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-149660 A (ティーディーケイ株式会社) 2000.05.30【特許請求の範囲】、【0012】-【0017】、【0049】、【0079】(ファミリーなし)	1-4
Y	J P 4-184811 A (三菱油化株式会社) 1992.07.01 特許請求の範囲、第6頁左上欄第15行-第10頁左上欄第2行(ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.07.2005		国際調査報告の発送日 16.8.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4X 2930

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012311
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-73803 A (三菱油化株式会社) 1992.03.09 特許 請求の範囲、第4頁左下欄第14行-第8頁左上欄第1行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 4-36901 A (三菱油化株式会社) 1992.02.06 特許 請求の範囲、第4頁右上欄第4行-第7頁左下欄第15行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2004-47183 A (ソニー株式会社) 2004.02.12 【0 028】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2003-86250 A (日本乳化剤株式会社) 2003.03.2 0 【0033】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2002-270236 A (呉羽化学工業株式会社) 2002.09. 20 【0007】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2004-146279 A (東亜合成株式会社) 2004.05.2 0 【0015】 (ファミリーなし)	3

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5G301 CD01

5H026 AA06 CX05 EE18

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。