

(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2017-37762

(P2017-37762A)

(43) 公開日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 P	4 F 0 7 1
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	4 J 0 1 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	4 J 0 2 6
CO 8 F 293/00 (2006.01)	CO 8 F 293/00	5 G 3 0 1
CO 8 J 5/22 (2006.01)	CO 8 J 5/22 1 O 2	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-157669 (P2015-157669)
 (22) 出願日 平成27年8月7日(2015.8.7)

(71) 出願人 504157024
 国立大学法人東北大学
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 (71) 出願人 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100181272
 弁理士 神 絃一郎
 (72) 発明者 有田 稔彦
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

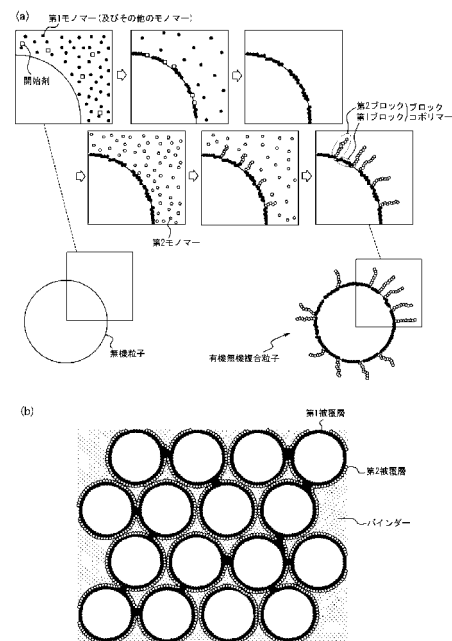
(54) 【発明の名称】 イオン交換膜及び電池並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、Nafion(登録商標)等の従来のイオン交換膜と比較して、大幅に低い酸性度を備えるイオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池を提供することを目的とする。また、本発明は、イオン交換膜の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】無機粒子と、酸性官能基を有する第1モノマー単位を含む親水性の第1ブロックと第2モノマー単位を含む疎水性の第2ブロックとを含む、ブロックコポリマーとを含み、無機粒子は、その表面の少なくとも一部において、第1ブロックが無機粒子の表面上に第1被覆層を形成し、第2ブロックが第1被覆層上に第2被覆層を形成するように、ブロックコポリマーで被覆されている、有機無機複合粒子を複数含むことを特徴とする、イオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池、並びに該イオン交換膜の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

無機粒子と、

酸性官能基を有する第 1 モノマー単位を含む親水性の第 1 ブロックと第 2 モノマー単位を含む疎水性の第 2 ブロックとを含む、ブロックコポリマーとを含む、

前記無機粒子は、その表面の少なくとも一部において、前記第 1 ブロックが前記無機粒子の表面上に第 1 被覆層を形成し、前記第 2 ブロックが前記第 1 被覆層上に第 2 被覆層を形成するように、前記ブロックコポリマーで被覆されている、

有機無機複合粒子

を複数含むことを特徴とする、イオン交換膜。

10

【請求項 2】

隣接する前記有機無機複合粒子間において前記第 1 被覆層どうしが接触して、複数の前記第 1 被覆層からなる連続第 1 被覆層が形成されている、請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 3】

前記連続第 1 被覆層が前記イオン交換膜に亘って延びる、請求項 2 に記載のイオン交換膜。

【請求項 4】

バインダーを更に含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

20

【請求項 5】

前記酸性官能基は、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホウ酸基、硝酸基からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

【請求項 6】

前記無機粒子は、金属酸化物、金属窒化物、これらの焼結体（セラミックス）からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

【請求項 7】

前記第 1 モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

30

【請求項 8】

前記第 2 モノマーは、芳香族ビニル、オレフィン、ジエン、酢酸アルケニル、アルキル（メタ）アクリレート、アルキルアクリルアミド、及びこれらをフッ素置換した含フッ素モノマーからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

【請求項 9】

プロトン伝導度が、 $1 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のイオン交換膜を含むことを特徴とする、電池。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のイオン交換膜を含むことを特徴とする、燃料電池。

【請求項 12】

複数の前記有機無機複合粒子を集合させることを特徴とする、イオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、低い酸性度を備えるイオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池、並びにその製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

昨今、盛んに取り上げられるエネルギー問題と環境問題とは、地下資源の乏しい日本においてはより深刻な問題となっており、持続可能なクリーンエネルギーの開発が自動車分野等の様々な分野において盛んに行われている。

【 0 0 0 3 】

特に水素を利用してエネルギーを生み出す装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、発電効率がガソリンエンジンやその他の発電技術と比較して高く、また、製造コストや安全面におけるメリットも大きい、魅力的な発電装置である。

【 0 0 0 4 】

燃料電池の中でも特に、固体高分子形燃料電池（PEFC）は、エネルギー密度が高い、低温でも作動する、小型化が可能であるといった利点から、燃料電池車用、家庭用コジェネレーション用、小型電源・携帯用電源用として、世界中から注目を集めている。燃料電池は、環境面に関しても、発電に使用する原料は水素ガスであり、排出物は水であるため、環境への悪影響が少ないため、非常にエコな発電装置であると言える。

【 0 0 0 5 】

現在、固体高分子形燃料電池の分野においては、パーフルオロカーボン材料を含むプロトン交換膜であるNafion（登録商標）が広く用いられている（例えば、特許文献1、2参照）。このようなパーフルオロカーボン系のプロトン交換膜は、高いプロトン伝導性に加えて、優れた耐久性や化学的安定性を備えている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 1 1 0 1 9 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 0 7 7 5 1 2 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、Nafion（登録商標）等の従来のイオン交換膜では、プロトン伝導性は高いものの、酸性度が極めて高く、電池の可能性を狭めてしまっているという問題があった。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、Nafion（登録商標）等の従来のイオン交換膜と比較して、大幅に低い酸性度を備えるイオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池を提供することを目的とする。また、本発明は、イオン交換膜の製造方法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 】

【 0 0 0 9 】

本発明の要旨は以下の通りである。

本発明のイオン交換膜は、無機粒子と、酸性官能基を有する第1モノマー単位を含む親水性の第1ブロックと第2モノマー単位を含む疎水性の第2ブロックとを含む、ブロックコポリマーとを含み、前記無機粒子は、その表面の少なくとも一部において、前記第1ブロックが前記無機粒子の表面上に第1被覆層を形成し、前記第2ブロックが前記第1被覆層上に第2被覆層を形成するように、前記ブロックコポリマーで被覆されている、有機無機複合粒子を複数含むことを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

ここで、本発明のイオン交換膜では、隣接する前記有機無機複合粒子間において前記第1被覆層どうしが接触して、複数の前記第1被覆層からなる連続第1被覆層が形成されて

10

20

30

40

50

いることが好ましく、更には、前記連続第 1 被覆層が前記イオン交換膜に亘って延びることが好ましい。

【0011】

本発明のイオン交換膜は、バインダーを更に含むことが好ましい。

【0012】

ここで、本発明のイオン交換膜では、前記酸性官能基は、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホ基（スルホン酸基）、リン酸基、ホウ酸基、硝酸基からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、前記無機粒子は、金属酸化物、金属窒化物、これらの焼結体（セラミックス）からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、前記第 1 モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、前記第 2 モノマーは、芳香族ビニル、オレフィン、ジエン、酢酸アルケニル、アルキル（メタ）アクリレート、アルキルアクリルアミド、及びこれらをフッ素置換した含フッ素モノマーからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

また、本発明のイオン交換膜のプロトン伝導度は、 $1 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ であることが好ましい。

【0013】

本発明の電池は、本発明のイオン交換膜を含むことを特徴とする。本発明の電池は、本発明のイオン交換膜を含むことを特徴とする。

【0014】

本発明のイオン交換膜の製造方法は、複数の前記有機無機複合粒子を集合させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、従来のイオン交換膜と比較して、大幅に低い酸性度を備えるイオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】(a) は、本実施形態のイオン交換膜を構成する、第 1 被覆層及び第 2 被覆層を備える有機無機複合粒子の製造方法の概要を示す図である。(b) は、(a) に示す有機無機複合粒子を複数含む本実施形態のイオン交換膜の断面の一部を拡大して示す図である。

【図 2】(a) は、図 1 (a) に示す有機無機複合粒子の表面付近において生じるプロトン伝導の様子を分子レベルで示す図である（図では、第 1 モノマー単位が有する酸性官能基がホスホン酸である場合を示す）。(b) は、図 1 (b) に示す本実施形態のイオン交換膜の内部において生じるプロトン伝導の様子の概要を示す図である。

【図 3】(a) ~ (c) は、実施例 1 のイオン交換膜の製造過程を撮影した写真である。(a) ~ (c) 中の左図は、PAA - b - PS なしとしたコントロールのサンプルの写真であり、中図は、 SiO_2 （粒子径：200 nm）を用いたサンプルの写真であり、右図は、 SiO_2 （粒子径：500 nm）を用いたサンプルの写真である。

【図 4】(a) は、実施例 1 のイオン交換膜の FT - IR の結果を示す図である。(b) は、実施例 1 のイオン交換膜の TGA の結果を示す図である。

【図 5】(a) は、実施例 1 のイオン交換膜のプロトン伝導性の評価結果を示す図である。(b) は、実施例 1 のイオン交換膜を SEM を用いて観察したときに撮影した写真である。(b) (i) は、未被覆の SiO_2 （200 nm）の写真であり、(ii) は、PAA - b - PS 被覆シリカ（200 nm、クロロホルム）の表面の写真であり、(iii) は、PAA - b - PS 被覆シリカ（200 nm、クロロホルム）の断面の写真である。

【図 6】実施例 1 のイオン交換膜（PAA - b - PS 被覆シリカ（粒子径：200、500 nm、使用溶媒：トルエン、クロロホルム））についてのアレニウスプロットの結果を示す図である。

10

20

30

40

50

【図7】(a)～(e)は、実施例2のイオン交換膜の製造過程を撮影した写真である。

【図8】(a)は、実施例2のイオン交換膜のFT-IRの結果を示す図である。(b)は、実施例2のイオン交換膜のTGAの結果を示す図である。

【図9】(a)は、実施例2のイオン交換膜のプロトン伝導性の評価結果を示す図である。(b)は、実施例2のイオン交換膜をSEMを用いて観察したときに撮影した写真である。(b)(i)は、未被覆のSiO₂(200nm)の写真であり、(ii)は、PVPA-b-PS被覆シリカ(200nm、クロロホルム)の表面の写真であり、(iii)は、PVPA-b-PS被覆シリカ(200nm、クロロホルム)の断面の写真であり、(iv)は、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%(200nm、クロロホルム)の未研磨の表面の写真であり、(v)は、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%(200nm、クロロホルム)の研磨後の表面の写真であり、(vi)は、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%(200nm、クロロホルム)の断面の写真である。

10

【図10】実施例2のイオン交換膜(PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ0、700、900%)についてのアレニウスプロットの結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、図面を参照して、本発明のイオン交換膜、及び本発明のイオン交換膜の製造方法の実施形態について詳細に例示説明する。

【0018】

20

((有機無機複合粒子))

初めに、本発明の実施形態のイオン交換膜を構成する有機無機複合粒子について記載する。

図1(a)に、本実施形態のイオン交換膜を構成する、第1被覆層及び第2被覆層を備える有機無機複合粒子の製造方法の概要を示す。

本発明の実施形態において用いられる有機無機複合粒子は、無機粒子と、酸性官能基を有する第1モノマー単位を含む親水性の第1ブロックと第2モノマー単位を含む疎水性の第2ブロックとを含む、ブロックコポリマーとを含む。

【0019】

ここで、有機無機複合粒子では、図1(a)に示すように、無機粒子の表面全体が、ブロックコポリマーで被覆されており、第1ブロックが無機粒子の表面上に第1被覆層を形成し、第2ブロックが第1被覆層上に第2被覆層を形成している。

30

なお、図1(a)に示す例では、無機粒子の表面全体において、第1被覆層及び第2被覆層が形成されているが、本発明の実施形態の有機無機複合粒子では、これに限定されることなく、無機粒子の表面の少なくとも一部において、第1被覆層及び第2被覆層が形成されていればよい。

【0020】

以下、有機無機複合粒子の構成要素の詳細について記載する。

【0021】

- 無機粒子 -

40

有機無機複合粒子を構成する無機粒子としては、粒子径が1～10,000nm程度の粒子を製造することが可能なものであれば特に限定されることなく、金属酸化物、金属窒化物、これらの焼結体(セラミックス)等が挙げられる。

金属元素としては、具体的には、長周期型周期表で第IIIB族のホウ素(B)-第IVB族のケイ素(Si)-第VB族のヒ素(As)-第VIB族のテルル(Te)がなす線を境界として、この線上にある元素並びにこの線より長周期型周期表において左側及び下側にある元素が挙げられる。かかる元素としては、より具体的には、B、Si、As、Te、Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、O

50

s、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、Fr、Ra、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr等が挙げられ、これらの中でも、耐酸性度、価格、形態安定性等の観点から、Si、Al、Tiが好ましい。

これら金属元素は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

金属酸化物としては、例えば、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Gd_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 $BaTiO_3$ 、 SiO_x 等が挙げられ、これらの中でも、イオン交換膜を、耐酸性、耐酸化性、価格性等に優れるものとする観点から、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 が好ましい。

金属窒化物としては、イオン交換膜を、耐酸性、耐酸化性、価格性等に優れるものとする観点から、 AlN 、 TiN 、 Si_3N_4 、 BN が好ましい。

これら金属酸化物又は金属窒化物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

無機粒子の粒子径は、1～10,000nmであることが好ましく、3～10,000nmであることがより好ましく、5～1,000nmであることが更に好ましい。粒子径が上記下限未満である場合、複合粒子中のコポリマーの含有量が多くなり過ぎ、また、上記上限超である場合、溶媒や樹脂に対する分散性が低下し過ぎる。

無機粒子の最長径と最短径との比で表されるアスペクト比（最長径/最短径）が1～3の粒状の形態が好ましい。

なお、無機粒子の粒子径とは、無機粒子の投影での外輪郭線上の任意の2点間の最大距離の平均値を指し、無機粒子のアスペクト比とは、無機粒子の投影での外輪郭線上の任意の2点間の最大距離を最小距離で除した値の平均値を指し、いずれも走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定することができる。上記平均値は、少なくとも300個の無機粒子についてのものとする。

【0024】

- ブロックコポリマー -

有機無機複合粒子を構成するブロックコポリマーは、酸性官能基を有する第1モノマー単位を含む親水性の第1ブロックと、第2モノマー単位を含む疎水性の第2ブロックを含む。

【0025】

親水性の第1ブロック及び疎水性の第2ブロックは、それぞれ、後述の通りラジカル重合により合成されてよく、直鎖状構造としても分岐鎖状構造としてもよい。

【0026】

ブロックコポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、3,000～1,000,000であることが好ましく、5,000～500,000であることがより好ましい。数平均分子量が上記下限未満である場合、複合粒子中での分散安定性が低下するおそれがあり、また、上記上限超である場合、液体溶媒中での分散安定性が低下するおそれがある。

ブロックコポリマーの分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）/数平均分子量（ M_n ））は、1.05～2.0であることが好ましく、1.05～1.7であることがより好ましい。分子量分布が上記上限超である場合、ブロックコポリマーどうしが絡まりやすくなり、溶媒に対する分散性が低下するおそれがある。

【0027】

親水性の第1ブロックを構成する第1モノマーは、プロトン伝導を担うことが可能な酸性官能基を有し、ラジカル重合性を有する。

かかる酸性官能基としては、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基（スルホ基）、リン酸基、ホウ酸基、硝酸基等が挙げられ、これらの中でも、酸性度の低い基を用い

10

20

30

40

50

ることによって、イオン交換膜のプロトン伝導性を特に優れたものとする観点から、カルボキシル基、ホスホン酸基、リン酸基が好ましい。

これら酸性官能基は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

第1モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸等が挙げられ、これらの中でも、イオン交換膜のプロトン伝導性を特に優れたものとする観点から、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルホスホン酸が好ましい。

これら第1モノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

親水性の第1ブロックは、上記第1モノマー単位以外に、ラジカル重合性を有するその他のモノマー単位を含んでよい。

かかるその他のモノマーとしては、親水性官能基及びビニル基を有するモノマーが挙げられ、例えば、アクリルアミド、アリルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、アリル酢酸、アリルアルコール、アリルクロライド、アリルアミド、アリルイソシアネート、メチルビニルメチルケトン、酢酸ビニル、ビニルクロライド、ビニルエチルエステル、ビニルエチルケトン等が挙げられる。

これらその他のモノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、その他のモノマーには、複合粒子の表面自由エネルギーが式(1)で表される条件(後述)を満たす限り、後述の疎水性の第2ブロックを構成する第2モノマーを添加してもよい。

【0030】

疎水性の第2ブロックは、疎水性官能基及び炭素-炭素二重結合を有する第2モノマーが挙げられる。

第2モノマーとしては、芳香族ビニル、オレフィン、ジエン、酢酸アルケニル、アルキル(メタ)アクリレート、アルキルアクリルアミド、及びこれらをフッ素置換した含フッ素モノマー等が挙げられる。これらは非置換体でも置換体でもよい。

より具体的には、芳香族ビニルとしては、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルスチレン等が挙げられ；オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル等が挙げられ；ジエンとしては、1,3-ブタジエン等が挙げられ；酢酸アルケニルとしては、酢酸ビニル、酢酸アリル、酢酸プロペニル、酢酸ブチリル等が挙げられ；アルキル(メタ)アクリレートとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、トリフルオロプロピルアクリレート；エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、トリフルオロプロピルメタクリレート等が挙げられ；N-アルキルアクリルアミドとしては、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド等が挙げられる。

含フッ素モノマーとしては、上記モノマーにおいて少なくとも1箇所をフッ素置換したものとしてよく、例えば、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素置換したオレフィン；アルキル部分の炭素数1~18のパーフルオロアルキル(メタ)アクリレート；アルキル部分の炭素数1~18のパーフルオロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

これらの中でも、複合粒子の有機溶媒中及び複合粒子含有膜での分散性を高める観点から、スチレン、エチレン、プロピレン、イソプレン、1,3-ブタジエン、酢酸ビニル、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート、パーフルオロア

10

20

30

40

50

ルキルビニルエーテルが特に好ましい。

これら第2モノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、第2モノマーには、複合粒子の表面自由エネルギーが式(1)で表される条件(後述)を満たす限り、前述の親水性の第1ブロックを構成する第1モノマーを添加してもよい。

【0031】

ブロックコポリマー中における第1ブロックと第2ブロックとの質量比としては、100:1~1:1, 000であることが好ましく、50:1~1:500であることがより好ましく、10:1~1:500であることが更に好ましい。上記質量比が上記下限未満である場合、複合粒子の表面が十分に疎水性とならないおそれがあり、また、上記上限超である場合、ブロックコポリマーが無機粒子の表面から剥離しやすくなるおそれがある。

10

【0032】

有機無機複合粒子中におけるブロックコポリマーの含有量は、有機無機複合粒子を100質量%として、1~40質量%であることが好ましく、2~30質量%であることがより好ましく、2~20質量%であることが更に好ましい。上記含有量が上記下限未満である場合、複合粒子の分散性が低下するおそれがあり、また、上記上限超である場合、複合粒子を分散させる際に無機粒子の含有比率が低下するおそれがある。

【0033】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子においては、第1ブロックが無機粒子の表面上に第1被覆層を形成し、第2ブロックが第1被覆層上に第2被覆層を形成している。

20

ここで、本発明の実施形態の有機無機複合粒子においては、より優れた安定性及び分散性を得る観点から、無機粒子の表面の少なくとも一部が、前述のブロックコポリマーにより覆われていることが好ましく、無機粒子の表面の全部が、前述のブロックコポリマーにより隙間なく覆われていることが好ましい。

【0034】

無機粒子の表面積中における、ブロックコポリマーの第1ブロックにより被覆される面積の割合(無機粒子の第1被覆層による被覆率)としては、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

また、第1被覆層の表面積中における、ブロックコポリマーの第2ブロックにより被覆される面積の割合(第1被覆層の第2被覆層による被覆率)としては、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

30

上記各被覆率は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた観察により測定することができる。

【0035】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子における親水性の第1ブロックによる第1被覆層の厚さとしては、0.1~20nmであることが好ましく、また、疎水性の第2ブロックによる第2被覆層の厚さとしては、0.2~100nmであることが好ましい。

なお、第1被覆層及び第2被覆層の厚さは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた観察により、測定することができる。

40

【0036】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子の粒子径は、1.6~10,000nmであることが好ましく、3.3~10,000nmであることがより好ましく、5.3~1,100nmであることが更に好ましい。粒子径が上記下限未満である場合、有機無機複合粒子中におけるブロックコポリマーの含有量が多くなり過ぎ、また、上記上限超である場合、複合粒子の分散性が低下し過ぎる。

なお、有機無機複合粒子の粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察、及び熱重量分析(TGA)により、測定することができる。

【0037】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子では、無機粒子の表面自由エネルギー(E_{NP})

50

が第1ブロックの表面自由エネルギー (E_A) と比較して大きく、また、第1ブロックの表面自由エネルギー (E_A) が第2ブロックの表面自由エネルギー (E_B) と比較して大きく、更に、第2ブロックの表面自由エネルギー (E_B) が有機無機複合粒子の製造に用いる溶媒の表面自由エネルギー (E_S) と比較して大きい、すなわち、本発明の実施形態の有機無機複合粒子は、下記式 (1)

$$E_{NP} > E_A > E_B > E_S \quad \dots \quad (1)$$

[式(1)中、 E_{NP} は、無機粒子の表面自由エネルギーを表し、 E_A は、第1ブロックの表面自由エネルギーを表し、 E_B は、第2ブロックの表面自由エネルギーを表し、 E_S は、溶媒の表面自由エネルギーを表す。]

を満たすことが好ましい。

なお、表面自由エネルギーとは、固体又は液体表面の分子 (又は原子) が物質内部の分子 (又は原子) と比べて余分に持つエネルギーのことであり、本発明の実施形態においては、20 における表面自由エネルギーを指す。表面自由エネルギーは、公知の方法により求めることができ、例えば、固体の表面自由エネルギーは、固体サンプルの表面における水の水滴接触角を測定し、この測定値と水の既知の表面自由エネルギーとから、ヤング (Young) の式を用いて求めることができる。また、液体の表面自由エネルギーは、円環法により、デュヌーイ式張力計を用いて測定することにより求めることができる。なお、本発明の実施形態の無機粒子の表面自由エネルギーは、同種の無機物からなる基板を作製し、この基板表面を清浄化したものを固体サンプルとして用い、上記固体の表面自由エネルギーの測定方法により求めることができる。

【0038】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子における親水性の第1ブロック及び疎水性の第2ブロックにおける、親水性及び疎水性とは、各ブロックの水に対する相対的な親和性により定められるものであり、第1ブロックと第2ブロックとの間で、表面エネルギーがより大きいポリマーブロックを親水性と、表面エネルギーがより小さいポリマーブロックを疎水性と称する。

【0039】

無機粒子、第1ブロック、第2ブロック、溶媒の表面自由エネルギーが、上記式(1)の関係を満たすようにすることにより、親水性の第1ブロックが複合粒子の最表面に出ることが抑制されるため、親水性の第1ブロックの表面が疎水性の第2ブロックで覆われた、第1被覆層及び第2被覆層からなる安定な2層構造を形成することができる。そして、無機粒子の表面にブロックコポリマーが高含有率で安定的に配置された有機無機複合粒子を得ることができ、これにより、複合粒子は溶媒中で優れた分散性を発揮することができる。

【0040】

本発明の実施形態の有機無機複合粒子では、無機粒子にカップリング剤等による修飾処理を施す必要なく、無機粒子にポリマー等の有機分子を吸着することが可能となる。

【0041】

本発明の実施形態のイオン交換膜を構成する、無機粒子、第1モノマー、第2モノマーの組み合わせとしては、イオン交換膜をプロトン伝導性、ガスバリア性に優れるものとする観点から、無機粒子として、 SiO_2 を、第1モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルホスホン酸からなる群から選択される少なくとも1種を、第2モノマーとして、スチレン、エチレン、プロピレン、イソプレン、1,3-ブタジエン、酢酸ビニル、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート、パーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を、用いた組み合わせが特に好ましい。

【0042】

(イオン交換膜)

図1(b)に、図1(a)に示す有機無機複合粒子を複数含む本実施形態のイオン交換膜の断面の一部を拡大して示す。

10

20

30

40

50

本発明の実施形態のイオン交換膜は、前述の有機無機複合粒子を複数含むことを特徴とする。

本発明の実施形態のイオン交換膜は、好適には、プロトンを交換するプロトン伝導膜である。

【0043】

より詳細には、図1(b)に示す例では、イオン交換膜では、隣接する有機無機複合粒子間において第1被覆層どうしが接触している。こうして形成される複数の粒子間に跨る被覆層を連続第1被覆層と称する。

ここで、図1(b)に示す例では、第1被覆層どうしの接触は、多数の有機無機複合粒子間において生じている。そして、本発明の実施形態では、かかる接触は、複数の、好適には多数の有機無機複合粒子間において存在することが好ましく、多いほど好ましい。

また、図1(b)に示す例では、第1被覆層どうしの接触は、多数の有機無機複合粒子間において連続的に生じている。言い換えれば、連続第1被覆層は、多数の有機無機複合粒子に跨って存在している。そして、本発明の実施形態では、かかる接触は、本発明の実施形態のイオン交換膜の表面から裏面まで連続的に生じていることが好ましい。上記連続第1被覆層は、本発明の実施形態のイオン交換膜に亘って延びている。

【0044】

図2(a)に、図1(a)に示す有機無機複合粒子の表面付近において生じるプロトン伝導の様子を分子レベルで示し(図では、第1モノマー単位が有する酸性官能基がホスホン酸である場合を示す)、図2(b)に、図1(b)に示す本実施形態のイオン交換膜の内部において生じるプロトン伝導の様子の概要を示す。

本発明の実施形態のイオン交換膜では、親水性の第1ブロックが無機粒子との相互作用を、疎水性の第2ブロックが樹脂等との相互作用を担う。

特に、イオン交換膜では、無機粒子の表面にプロトン伝導性を備える酸性官能基が配置され、これにより酸性官能基が疑似二次元的に配向されることによって、多数の酸性官能基間でのプロトンの受け渡しが円滑になり、イオン交換膜が高いプロトン伝導性を発揮することが可能となる。

そして、前述の通り、本発明の実施形態のイオン交換膜は、連続第1被覆層が多数の有機無機複合粒子に跨って存在しているため、イオン交換膜は優れたプロトン伝導性を発揮することができる。

【0045】

前述の通り、本発明の実施形態のイオン交換膜によれば、広く用いられているプロトン交換膜であるNafion(登録商標)と比較して、大幅に低い酸性度を備える(pHが非常に高い)イオン交換膜を提供することができる。

ひいては、今日のNafionを用いる燃料電池においてはpHが極めて低くなり、かかるpH条件下(約pH-2)においても溶解しない白金を触媒として用いることを余議なくされている。しかしながら、本実施形態のイオン交換膜を用いた燃料電池では、前述の通り、pHを大幅に高くなるため、触媒として、高価な白金以外の金属を用いることが可能となる。

【0046】

また、本実施形態のイオン交換膜では無機粒子の表面に極めて薄くコポリマーを被覆するだけであるため、Nafion等と比較して、同じプロトン伝導性を得るために必要となるポリマー量を低減することができ、また、パーフルオロカーボン等の特殊なポリマーを要することなく、ポリアクリル酸やポリスチレン等の汎用ポリマーを用いることで足りるものとすることができるため、イオン交換膜の製造コストを低減することができる。

【0047】

更に、本実施形態のイオン交換膜では、有機無機複合粒子(及び必要に応じてバインダー)が密に詰まった構造を形成しているため、高いガスバリア性を得ることができる。

【0048】

更に、本実施形態のイオン交換膜では、Nafionと比較して大幅に低い酸性度を備

10

20

30

40

50

えるため、金属腐食性が小さく、安全性が高い。

更に、本実施形態のイオン交換膜では、プロトン伝導を担う酸性官能基を有するコポリマーの使用量が極めて少ない（約5質量%）ため、イオン交換膜の絶縁性が高い。

更に、本実施形態のイオン交換膜では、成型した樹脂をベースとするものではなく、有機無機複合粒子から構成されるものであるため、所望の形状に成形することができる。また、本実施形態のイオン交換膜は、高い形状安定性をも備えている。

【0049】

本実施形態のイオン交換膜のプロトン伝導度は、10～80において、好適には、 $1 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、更に好適には、 $1 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、特に好適には、 $1 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。特に、酸性官能基としてカルボン酸を用いる場合、好適には $0.5 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、酸性官能基としてホスホン酸を用いる場合、好適には $1 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である（温度範囲：10～80）。

一方で、従来品のNafionのプロトン伝導度は、20～80において、 $1 \sim 5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、通常、 1×10^{-1} 程度である。

このように、本発明の実施形態のイオン交換膜は、Nafion（登録商標）と比較して、同等以上のイオン伝導性を備えることも可能である。

【0050】

- バインダー -

本実施形態のイオン交換膜は、ガスバリア性や機械的強度を更に高める観点から、複数の有機無機複合粒子以外に、バインダー（結合剤）を更に含むことが好ましい。

バインダーとしては、複合粒子の有機溶媒中での分散性を高める観点から、ポリスチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0051】

本実施形態のイオン交換膜中におけるバインダーの含有量は、有機無機複合粒子を100質量%として、5～100質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、20～40質量%であることが更に好ましい。

上記含有量が上記下限未満である場合、ガスバリア性、膜強度が低下するおそれがあり、また、上記含有量が上記上限超である場合、プロトン伝導性が低下するおそれがある。

【0052】

（電池、燃料電池）

本発明の実施形態の電池は、本発明の実施形態のイオン交換膜を含むことを特徴とし、必要に応じて、正極、負極等を含んでよい。本発明の実施形態の電池は、好適には、燃料電池である。

正極としては、正極集電体、導電助剤等を含むものとしてよく、負極としては、負極集電体、導電助剤等を含むものとしてよい。

特に、本発明の実施形態の電池は、大幅に低い酸性度を備える（pHが大きい）本発明の実施形態のイオン交換膜を含むため、正極及び負極に用いることが可能な金属の幅が広がる。具体的には、従来の高価な白金の代わりに、 TiO_2 、 TiN 等も用いることが可能となる。

また、電池の固体高分子として、Nafion（登録商標）に代表される高価なパーフルオロカーボン材料を用いることなく、ポリアクリル酸やポリスチレン等の汎用ポリマーを用いることが可能となるため、電池の製造コストを大幅に低減することが可能となる。

【0053】

（（有機無機複合粒子の製造方法））

本発明の実施形態のイオン交換膜を構成する有機無機複合粒子の製造方法は、粒子共存逐次リビングラジカル重合が好ましく、国際公開第2014/025045号に詳細に記載される。

（イオン交換膜の製造方法）

本発明の実施形態のイオン交換膜の製造方法は、複数の前述の有機無機複合粒子を集合させることを特徴とする。

10

20

30

40

50

より具体的には、この製造方法では、複数の前述の有機無機複合粒子を、堆積、融着、接着、圧着させてもよく、イオン交換膜の性能を良好にする観点から、圧着させることが好ましい。複合粒子を圧着させる場合、例えば、乾燥させた粒子を所定の型に入れ、加圧してよい。

【0054】

なお、有機無機複合粒子の調製に使用する溶媒としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等が挙げられ、イオン交換膜のプロトン伝導性を高める観点、及び工業化の観点から、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸エチルが好ましい。

【0055】

圧着を行うために用いることができる装置としては、特に限定されないが、例えば、加圧プレス、加圧熱プレス等が挙げられ、加圧熱プレスが好ましい。

圧着時の圧力としては、特に限定されないが、例えば、1～15Nとしてよく、プロトン伝導性を高める観点から、3～13Nとすることが好ましく、5～7Nとすることが更に好ましい。

【0056】

本発明の実施形態では、有機無機複合粒子を圧着することに加えて加熱する（熱圧着する）ことが好ましい。加熱により、ブロックコポリマーの全部又は一部を溶融させることができ、複数の粒子間に跨る連続第1被覆層の形成が容易になる。

【0057】

熱圧着時の温度としては、特に限定されないが、例えば、80～150℃としてよく、連続第1被覆層をより大きくして、プロトン伝導性を高める観点、及び粒子どうしの結合を強める観点から、100～140℃とすることが好ましく、120～130℃とすることが更に好ましい。

【0058】

特に、イオン交換膜にバインダー（結合剤）を含める場合には、バインダーがイオン交換膜の内部から表面に滲出して、電解液中のプロトンがイオン交換膜の（連続）第1被覆層にアクセスできなくなるおそれがある。かかる問題を解決するため、圧着後にイオン交換膜の表面を研磨することが好ましい。研磨により、プロトン伝導を担う（連続）第1被覆層をイオン交換膜の表面に露出させることができ、プロトン伝導性を発揮することが可能となる。

研磨には、例えば、研磨機、やすり、サンドペーパー等を用いることができる。

【実施例】

【0059】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0060】

A．原材料

- ・SiO₂（粒子径：200nm）（宇部エクシモ株式会社製）
- ・SiO₂（粒子径：500nm）（宇部エクシモ株式会社製）
- ・アクリル酸（東京化成工業社製）
- ・ビニルホスホン酸（東京化成工業社製）
- ・スチレン（東京化成工業社製）
- ・ポリスチレンビーズ（Aldrich社製）
- ・2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名：V-70、和光純薬工業株式会社製）
- ・アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（和光純薬工業株式会社製）
- ・S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオ炭酸（Aldrich社製）（RAFT剤）
- ・活性アルミナ（和光純薬工業株式会社製）
- ・クロロホルム（和光純薬工業株式会社製）

10

20

30

40

50

・トルエン（和光純薬工業株式会社製）

【0061】

B．実施例1

B-1．有機無機複合粒子の調製

窒素雰囲気下のグローブボックス内において、反応容器に、 SiO_2 （粒子径：200 nm）1 gを加え、ここに、クロロホルム4 g、0.1 mgのV-70、0.02 mgのAIBN、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオ炭酸1 mgを加え、更に、アクリル酸0.1 gを加えた。この混合物（分散液）を、800 rpmで攪拌しながら、45で150分間加熱した。図3（a）（特に、中）参照。

次いで、混合物に、スチレン0.5 gを加えた。図3（b）（特に、中）参照。

そして、この混合物を、大気下にて、90で270分間加熱した。図3（c）（特に、中）参照。

反応容器を遠心分離器にかけて、分散液である混合物中に分散している不溶画分を沈殿させ、その後、上澄みを除去することによって、被覆 SiO_2 を回収した。得られた被覆 SiO_2 を減圧下で乾燥させた。

こうして、ポリアクリル酸（PAA）を含む第1ブロックとポリスチレン（PS）を含む第2ブロックとを含むブロックコポリマー（PAA-b-PS）で被覆された SiO_2 （PAA-b-PS被覆シリカ）を調製した。

複合粒子について、無機粒子の第1被覆層による被覆率は、>99%であり、ブロックコポリマーの含有量は、9質量%（複合粒子100質量%）であった。第1被覆層の厚さは、7 nmであり、第2被覆層の厚さは、1.5 nmであり、有機無機複合粒子の粒子径は、217 nmであった。

【0062】

図3（a）～（c）の左には、PAA-b-PSなしとしたコントロールのサンプルの写真を、図3（a）～（c）の右には、 SiO_2 （粒子径：200 nm）の代わりに、 SiO_2 （粒子径：500 nm）を用いたサンプルの写真を示す。

【0063】

上記と同様の操作により、 SiO_2 （粒子径：200 nm）1 gの代わりに、 SiO_2 （粒子径：500 nm）1 gを用いた場合、クロロホルム4 gの代わりに、トルエン4 gを用いた場合、 SiO_2 （粒子径：200 nm）1 gとクロロホルム4 gの代わりに、 SiO_2 （粒子径：500 nm）1 gとトルエン4 gとを用いた場合について、PAA-b-PSで被覆された SiO_2 を調製した。

【0064】

B-2．イオン交換膜の作製

B-1．において調製した粒子径の異なる（200 nm、500 nm）PAA-b-PS被覆シリカを、プレス機（商品名：ハンドプレスSSP-10A、島津製作所製）と錠剤成形器とを、圧力：30 kNの条件で用いて圧着することによって、イオン交換膜（サイズ：縦：13 mm、横：13 mm、厚さ：0.5 mm）を作製した。

【0065】

B-3．イオン交換膜の評価

B-3-1．FT-IR

前述の通り作製したPAA-b-PS被覆シリカ（200 nm、使用溶媒：クロロホルム）からなるイオン交換膜について、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）（商品名：IR Prestige-21、島津製作所製）を用いて、測定した。

図4（a）に、実施例1のイオン交換膜のFT-IRの結果を示す。

図4（a）に示す通り、 2926 cm^{-1} 、 1710 cm^{-1} にPAAのカルボキシル基由来のピークが、 2854 cm^{-1} 、 1494 cm^{-1} 、 1454 cm^{-1} にPSのフェニル基由来のピークが、それぞれ確認された。

【0066】

B-3-2．TGA

10

20

30

40

50

前述の通り作製した、それぞれ、PAA-b-PS被覆シリカ(200nm、使用溶媒：トルエン)、PAA-b-PS被覆シリカ(200nm、使用溶媒：クロロホルム)、PAA-b-PS被覆シリカ(500nm、使用溶媒：トルエン)、PAA-b-PS被覆シリカ(500nm、使用溶媒：クロロホルム)からなる4種類のイオン交換膜について、その温度0~500における粒子の重量(質量)変化を、熱重量測定装置(TGA装置)(商品名：TG/DTA6200、SII社製)を、窒素ガス30mL/分で供給しながら用いて、測定した。それぞれのイオン交換膜サンプルについて、被覆されていないSiO₂、及び第1ブロックのみからなるポリマーで被覆したSiO₂を、対照サンプル(コントロール)として準備した。

図4(b)に、実施例1イオン交換膜のTGAの結果を示す。

10

図4(b)に示す通り、いずれのサンプルにおいても、PAA-b-PS被覆シリカのチャートと被覆されていないSiO₂のチャートとの比較から、140付近にPAAに由来する減衰、370付近にPSに由来する減衰が確認された。

この結果から、PAA-b-PS被覆シリカでは、シリカ表面にPAAとPSとが存在していることがわかった。

【0067】

B-3-3. プロトン伝導性の評価

前述の通り作製した4種類のイオン交換膜について、その相対湿度98%、温度20~60におけるプロトン伝導性を、交流インピーダンス測定(商品名：SI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER、Solartron Analytical社製)を用いて、測定した。

20

図5(a)に、実施例1のイオン交換膜のプロトン伝導性の評価結果を示す。

図5(a)に示す通り、総じてトルエンよりもクロロホルムを溶媒として用いた場合に、プロトン伝導性が高かった。PAA-b-PS被覆シリカ(200nm、使用溶媒：クロロホルム)の場合に、20~60の温度範囲において最も高いプロトン伝導性が得られた。

【0068】

B-3-4. 表面観察

前述の通り作製した4種類のイオン交換膜の表面の状態について、走査型電子顕微鏡(SEM)(商品名：JSM-6700M、日本電子社製)を用いて、観察した。

30

図5(b)に、実施例1のイオン交換膜をSEMを用いて観察したときに撮影した写真を示す。(i)は、未被覆のSiO₂(200nm)の写真を示し、(ii)は、PAA-b-PS被覆シリカ(200nm、使用溶媒：クロロホルム)の表面の写真を示し、(iii)は、PAA-b-PS被覆シリカ(200nm、使用溶媒：クロロホルム)の断面の写真を示す。

図5(b)(特に、(b)(ii))に示す通り、粒子表面において、粒子輪郭線の内側に円形の輪郭線(図中、実線矢印にて示す)が見られた。このことから、複合粒子同士が接触ないし圧着された際、両粒子の第1被覆層同士が、両粒子間にある第2被覆層を押しよけるように、近づけられて、両粒子の第1被覆層同士が接触するようになり、上記接触していた粒子のうち一方が剥がれた跡が、もう一方の粒子側に上記円形の輪郭線として現れていると考えられる。すなわち、複合粒子のある断面において、第2被覆層-第1被覆層-無機粒子-第1被覆層-第1被覆層-無機粒子-第1被覆層-第2被覆層という順序で存在することが推察され、複数の粒子が連続第1被覆層を形成していることがわかった。

40

【0069】

また、実施例1のイオン交換膜(PAA-b-PS被覆シリカ(200、500nm、使用溶媒：トルエン、クロロホルム))についてのアレニウスプロットの結果(図6)から、活性化エネルギーが0.22eVと低い値であることが確認された。

この結果から、実施例1のイオン交換膜では、隣接する分子への連続的なプロトン付加による、Grotthuss型のプロトン伝導が生じていることが示唆された。

50

カルボキシル基の酸性度を考慮すると、実施例1のイオン交換膜において極めてプロトン伝導に好ましいカルボキシル基どうしの配置が実現できていると推察される。

また、図6におけるアレニウスプロットの傾きが水平に近いことから、高いプロトン伝導性が温度条件による影響なく発揮されることもわかる。

【0070】

C．実施例2

C-1．有機無機複合粒子の調製

窒素雰囲気下のグローブボックス内において、反応容器に、 SiO_2 （粒子径：200 nm）30 gを加え、ここに、クロロホルム130 g、3 mgのV-70、0.6 mgのAIBN、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオ炭酸30 mgを加え、更に、ビニルホスホン酸3 gを加えた。この混合物（分散液）を、窒素雰囲気下のグローブボックス内にて、200 rpmで撹拌しながら、55 で4時間加熱した。図7（a）参照。

次いで、混合物に、スチレン20 gを加え、この混合物を、大気下にて、70 で21時間加熱した。図7（b）参照。

続いて、混合物に、ポリスチレンビーズ13.125 g（イオン交換膜中に有機無機複合粒子を最密充填した場合に複合粒子間に生じる空隙を全て埋めるのに必要なポリスチレンビーズの量100質量%に対して735質量%）を加えた。図7（c）参照。

そして、この混合物を、70 で1時間加熱した。図7（d）参照。

反応容器を遠心分離器にかけて、分散液である混合物中に分散している不溶画分を沈殿させ、その後、上澄みを除去することによって、被覆 SiO_2 とPSビーズとの混合物を回収した。得られた混合物を減圧下で乾燥させた。図7（e）参照。

こうして、ポリビニルホスホン酸（PVPA）を含む第1ブロックとポリスチレン（PS）を含む第2ブロックとを含むブロックコポリマー（PVPA-b-PS）で被覆された SiO_2 と、バインダーであるPSビーズとを含む混合物（PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%）を調製した。

複合粒子について、無機粒子の第1被覆層による被覆率は、>99%であり、ブロックコポリマーの含有量は、9質量%（複合粒子100質量%）であった。第1被覆層の厚さは、6 nmであり、第2被覆層の厚さは、1.5 nmであり、有機無機複合粒子の粒子径は、215 nmであった。

【0071】

上記と同様の操作により、ポリスチレンビーズ13.125 gの量を調整することによって、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ700%を調製し、また、ポリスチレンビーズ13.125 gの量を調整することによって、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ900%を調製した。また、ポリスチレンビーズを用いずに、PVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ0%も調製した。但し、溶媒はトルエンとした。

【0072】

C-2．イオン交換膜の作製

C-1．において調製したPVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%を、熱プレス機（商品名：AH-2003C、AS ONE社製）を、圧力：7 kN、温度：120 の条件で用いて熱圧着することによって、イオン交換膜（サイズ；縦：100 mm、横：100 mm、厚さ：0.3 mm）を作製した。

【0073】

なお、調製したイオン交換膜の一部については、その表面をサンドペーパーを用いて研磨した。

【0074】

C-3．イオン交換膜の評価

C-3-1．FT-IR

前述の通り作製したPVPA-b-PS被覆シリカ+PSビーズ735%からなるイオン交換膜について、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）（商品名：IR Prestige-21、島津製作所製）を用いて、測定した。

10

20

30

40

50

図 8 (a) に、実施例 2 のイオン交換膜の FT - IR の結果を示す。

図 8 (a) に示す通り、 1406 cm^{-1} に PVP A の飽和アルキル基由来のピークが、 2854 cm^{-1} 、 1494 cm^{-1} 、 1454 cm^{-1} に PS のフェニル基由来のピークが、それぞれ確認された。

【 0 0 7 5 】

C - 3 - 2 . T G A

前述の通り作製した PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % からなるイオン交換膜について、その温度 0 ~ 5 0 0 における粒子の重量 (質量) 変化を、熱重量測定装置 (T G A 装置) (商品名 : T G / D T A 6 2 0 0 、 S I I 社製) を、窒素ガス 3 0 m L / 分で供給しながら用いて、測定した。それぞれのイオン交換膜サンプルについて、被覆されていない S i O ₂ + PS ビーズ 7 3 5 % 、及び第 1 ブロックのみからなるポリマーで被覆した S i O ₂ + PS ビーズ 7 3 5 % を、対照サンプル (コントロール) として準備した。

10

図 8 (b) に、実施例 2 のイオン交換膜の T G A の結果を示す。

図 8 (b) に示す通り、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % のチャートと被覆されていない S i O ₂ + PS ビーズ 7 3 5 % のチャートとの比較から、1 4 0 付近に P A A に由来する減衰、3 7 0 付近に PS に由来する減衰が確認された。

この結果から、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % では、PVP A - b - PS 被覆シリカにおけるシリカ表面に P A A と PS とが存在していることがわかった。

20

【 0 0 7 6 】

C - 3 - 3 . プロトン伝導性の評価

前述の通り作製した、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 0 % 、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 0 0 % 、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 9 0 0 % からなるイオン交換膜について、その相対湿度 9 8 % 、温度 2 0 ~ 6 0 におけるプロトン伝導性を、交流インピーダンス測定 (商品名 : S I 1 2 6 0 I M P E D A N C E / G A I N - P H A S E A N A L Y Z E R 、 S o l a r t r o n A n a l y t i c a l 社製) を用いて、測定した。

図 9 (a) に、実施例 2 のイオン交換膜のプロトン伝導性の評価結果を示す。

図 9 (a) に示す通り、バインダーである PS ビーズを含まない PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 0 % の場合に、2 0 ~ 6 0 の温度範囲において最も高いプロトン伝導性が得られた。

30

【 0 0 7 7 】

C - 3 - 4 . 表面観察

前述の通り作製した PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % からなるイオン交換膜の表面の状態について、走査型電子顕微鏡 (S E M) (商品名 : J S M 7 6 7 0 0 M 、日本電子社製) を用いて、観察した。

図 9 (b) に、実施例 2 のイオン交換膜を S E M を用いて観察したときに撮影した写真を示す。(i) は、未被覆の S i O ₂ (2 0 0 n m) の写真を示し、(i i) は、PVP A - b - PS 被覆シリカ (2 0 0 n m 、使用溶媒 : クロロホルム) の表面の写真を示し、(i i i) は、PVP A - b - PS 被覆シリカ (2 0 0 n m 、使用溶媒 : クロロホルム) の断面の写真を示し、(i v) は、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % (2 0 0 n m 、使用溶媒 : クロロホルム) の未研磨の表面の写真を示し、(v) は、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % (2 0 0 n m 、使用溶媒 : クロロホルム) の研磨後の表面の写真を示し、(v i) は、PVP A - b - PS 被覆シリカ + PS ビーズ 7 3 5 % (2 0 0 n m 、使用溶媒 : クロロホルム) の断面の写真を示す。

40

図 9 (b) (i v) に示す通り、バインダーである PS ビーズがイオン交換膜の表面に滲出していることがわかる。

図 9 (b) (v) に示す通り、粒子表面において、粒子輪郭線の内側に円形の輪郭線 (図中、実線矢印にて示す) が見られた。このことから、複合粒子どうしが接触ないし圧着

50

された際、両粒子の第1被覆層どうしが、両粒子間にある第2被覆層を押しよけるように、近づけられて、両粒子の第1被覆層どうしが接触するようになり、上記接触していた粒子のうち一方が剥がれた跡が、もう一方の粒子側に上記円形の輪郭線として現れていると考えられる。すなわち、複合粒子のある断面において、第2被覆層 - 第1被覆層 - 無機粒子 - 第1被覆層 - 第1被覆層 - 無機粒子 - 第1被覆層 - 第2被覆層という順序で存在することが推察され、複数の粒子が連続第1被覆層を形成していることがわかった。

図9(b)(vi)に示す通り、イオン交換膜を切断した際に、無機粒子に被覆されていたブロックコポリマーが剥離している(図中、破線矢印にて示す)。このことから、所望の有機無機複合粒子が形成していることが確認された。また、(v)と同様に、粒子表面において、粒子輪郭線の内側に円形の輪郭線が見られた。このことから、複数の粒子が連続第1被覆層を形成していることがわかった。

10

【0078】

C-3-5. ガスバリア性

前述の通り作製したPVP A - b - PS被覆シリカ + PSビーズ735%からなるイオン交換膜のガス透過量について、PBI OPT-5000型酸素透過度計(Lys syシリーズ)を用いて、測定した。

1回の測定で1時間当たりの空気透過量の測定を3度行った。この測定を連続で3回行った。測定条件は、23、0%RHとした。

1回目の測定では、3回とも $0\text{ mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であった。なお、2回目の測定では、 0.37 、 5.58 、 $16.8\text{ mL}/\text{m}^2 \times \text{day}$ であり、3回目の測定では 7.35 、 34.0 、 $45.1\text{ mL}/\text{m}^2 \times \text{day}$ という結果であった。測定回数を重ねるごとにガス透過量が高くなったのは、膜内部の乾燥による空隙の増加又は乾燥に伴う亀裂の発生等のためと考えられる。

20

上記結果から、作製したイオン交換膜は、湿潤条件(例えば、90%RH)では、バインダーとして用いているポリスチレンに匹敵する程度のガスバリア性を備えていることがわかる。

【0079】

また、実施例2のイオン交換膜(PVP A - b - PS被覆シリカ + PSビーズ0、700、900%)についてのアレニウスプロットの結果(図10)から、活性化エネルギーが 0.1 eV と低い値であることが確認された。

30

また、図10におけるアレニウスプロットの傾きが水平に近いことから、高いプロトン伝導性が温度条件による影響なく発揮されることもわかる。

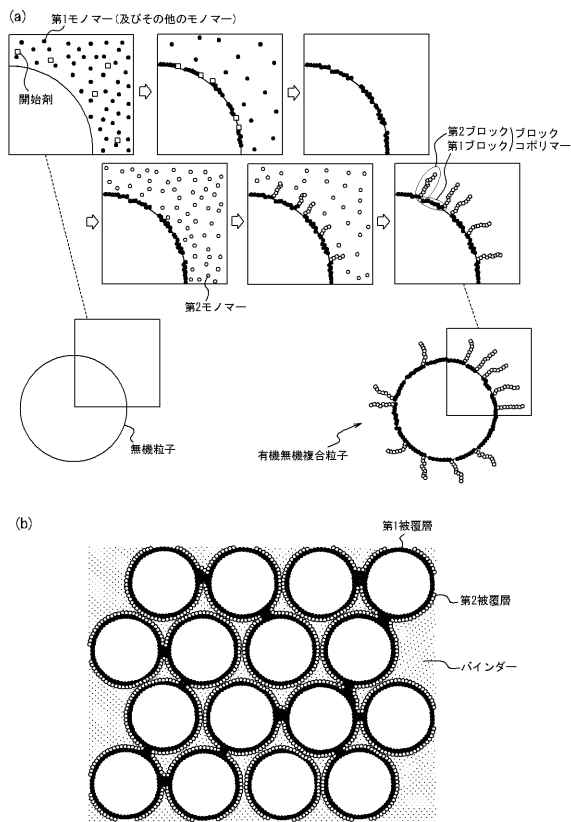
【産業上の利用可能性】

【0080】

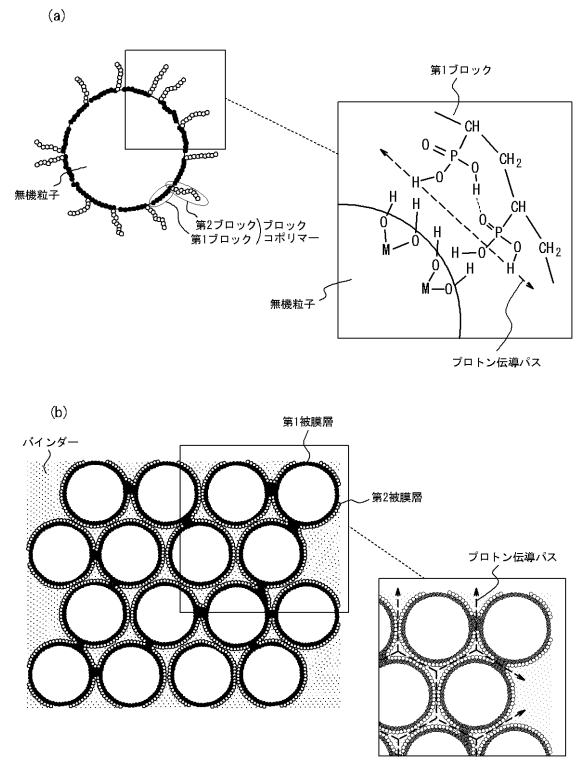
本発明によれば、従来のイオン交換膜と比較して、大幅に低い酸性度を備えるイオン交換膜、及び該イオン交換膜を含む電池を提供することができる。

本発明のイオン交換膜は、電気化学分野において好適に用いることができ、具体的には、電池等、特に、燃料電池に好適に用いることができる。

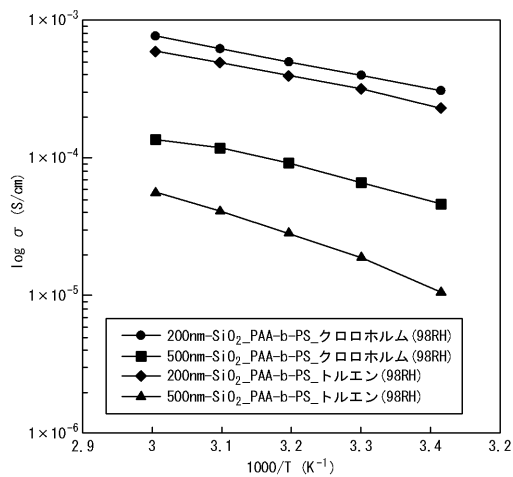
【 図 1 】



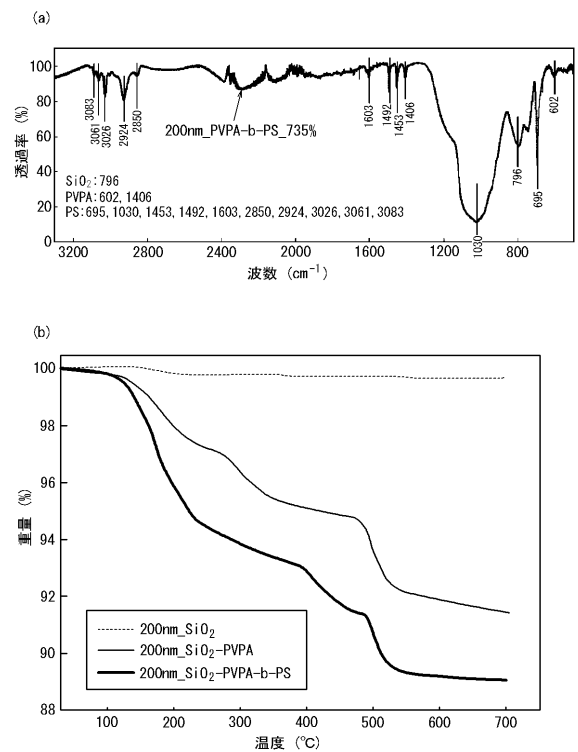
【 図 2 】



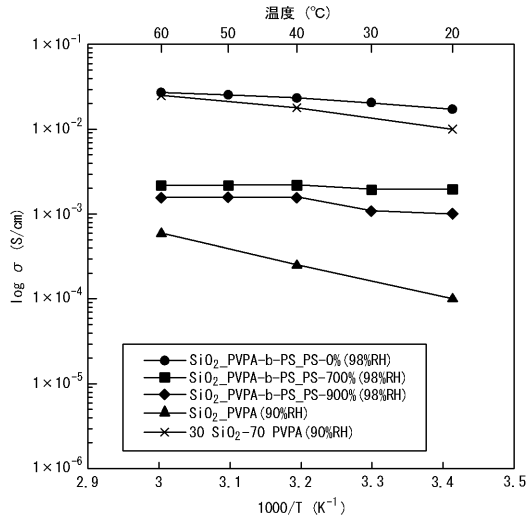
【 図 6 】



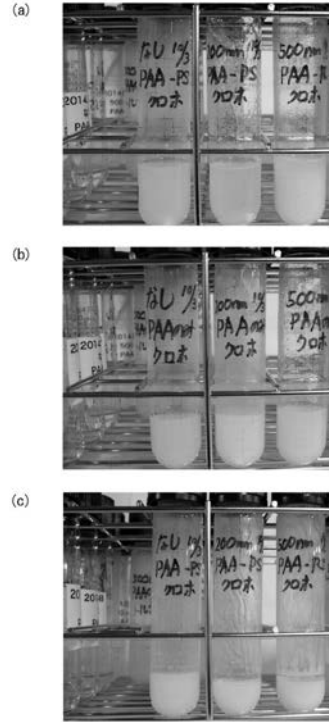
【 図 8 】



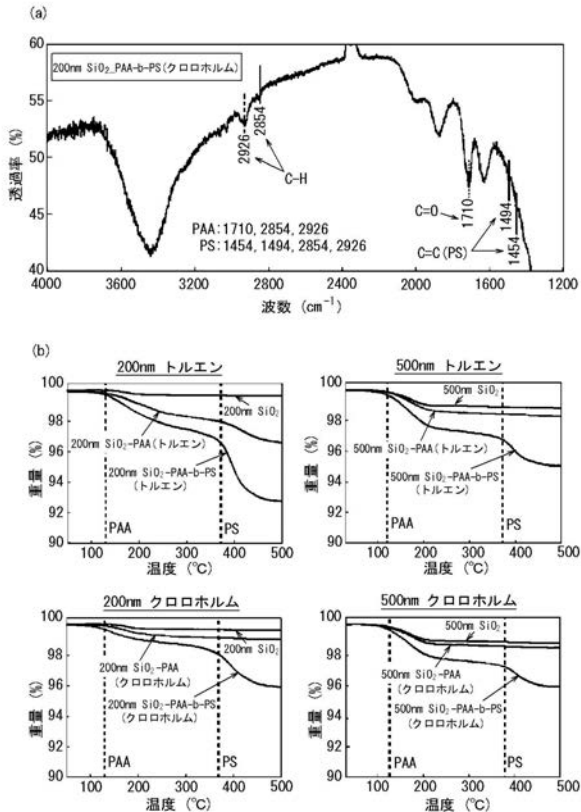
【 図 1 0 】



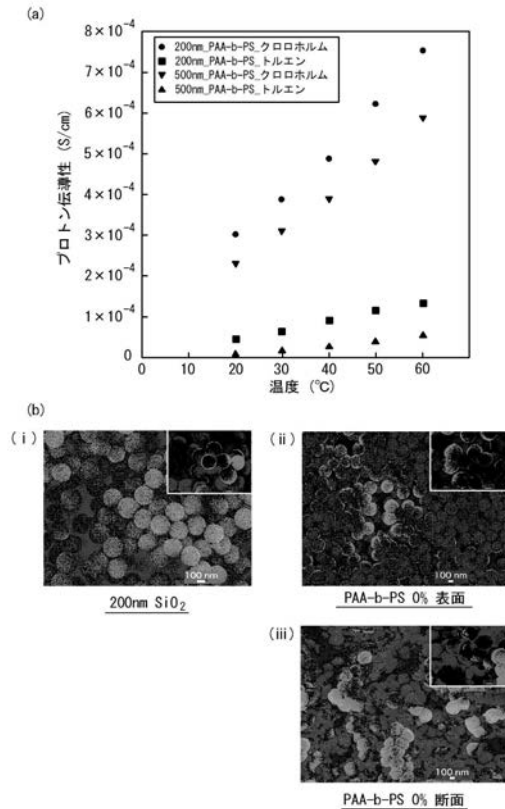
【 図 3 】



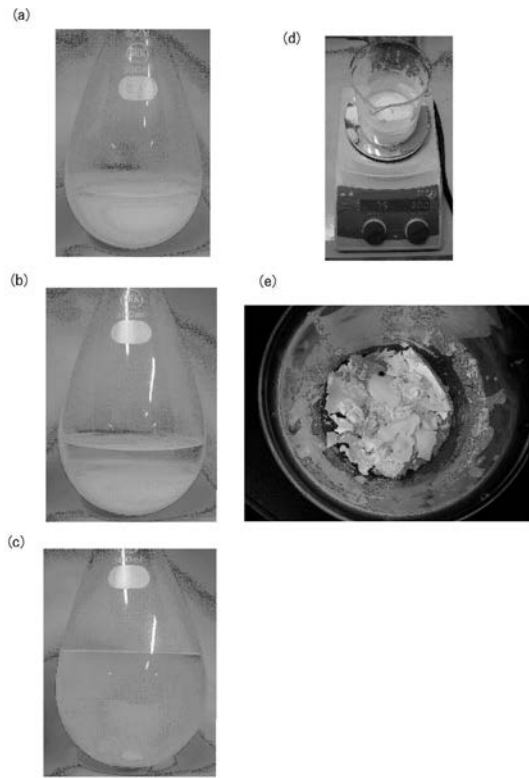
【 図 4 】



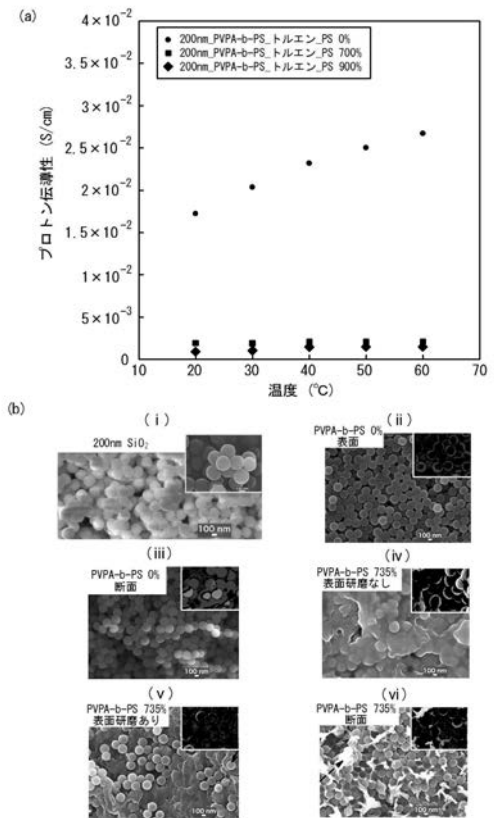
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/44 (2006.01)		C 0 8 J 5/22	C E R	
C 0 8 F 292/00 (2006.01)		C 0 8 F 2/44	A	
		C 0 8 F 292/00		

(72)発明者 増原 陽人
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内

(72)発明者 松井 淳
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内

(72)発明者 志藤 慶治
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA14X AA22X AA28X AA31X AA32X AA35X AA39X AA75 AH12
FA04 FA05 FA06 FA07 FB01 FC01 FD02
4J011 PA07 PA08 PA13 PC02 QA35 QA38 QA40 QA42
4J026 AA43 AA62 AC00 HA08 HA11 HA22 HA32 HA38 HA48 HB06
HB22 HB32 HB38 HB42 HB45 HB48
5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 CX05 EE12 EE18 HH06