

(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2004-31173

(P2004-31173A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

HO 1 M 8/02
HO 1 M 8/10

F I

HO 1 M 8/02
HO 1 M 8/10

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-186932 (P2002-186932)
(22) 出願日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(71) 出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(74) 代理人 100082876
弁理士 平山 一幸
(74) 代理人 100069958
弁理士 海津 保三
(72) 発明者 北川 宏
茨城県つくば市吾妻2-10-1 吾妻2
丁目住宅820-107
(72) 発明者 長尾 祐樹
茨城県つくば市春日4-17-7 春日荘
15
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB02 BB10 CX05 EE18

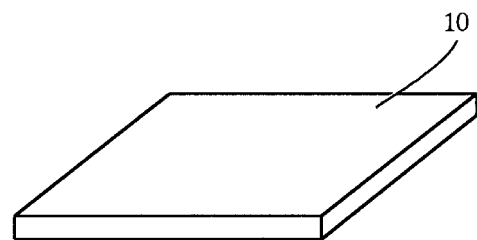
(54) 【発明の名称】 プロトン交換膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】室温で高いプロトン伝導性を有すると共に、低コストで製造され得るようにした、プロトン交換膜を提供する。

【解決手段】配位高分子金属錯体R₂ d to a M (ここで、Mは金属)の層間に水分子を吸蔵させて構成する。高いプロトン伝導性を有する。配位高分子金属錯体は、アルキル基Rの位置に水素を配位したH₂ d to a Cu, (C₂ H₄ OH)₂ d to a Cu, (C₃ H₆ OH)₂ d to a Cuなどでよい。H₂ d to a Cuのプロトン交換膜は、室温において、ナフィオンに匹敵するプロトン伝導率10⁻² S・cm⁻¹という高い伝導性を有し、150℃まで動作する。さらに、プロトン交換膜の製造方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ (ここで、Mは金属) からなることを特徴とする、プロトン交換膜。

【請求項 2】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ の層間に水分子を吸蔵させて、室温において高いプロトン伝導性を備えたことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 3】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ の金属 M が遷移金属であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のプロトン交換膜。

10

【請求項 4】

前記遷移金属が、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe) またはコバルト (Co) の何れか一つであることを特徴とする、請求項 3 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 5】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ のアルキル基 R の位置に、H (水素) が配位していることを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れかに記載のプロトン交換膜。

【請求項 6】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ のアルキル基 R が、 $(C_2 \text{ H}_4 \text{ O H})$ であることを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れかに記載のプロトン交換膜。

【請求項 7】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t a o M}$ のアルキル基 R が、 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})$ であることを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れかに記載のプロトン交換膜。

20

【請求項 8】

配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ (ここで、Mは金属) を加圧成型して薄膜化する工程と、

上記配位高分子金属錯体に水分子を吸蔵させる工程と、

により、プロトン交換膜を生成することを特徴とする、プロトン交換膜の製造方法。

【請求項 9】

前記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ は、アルキル基 R の位置に H (水素) が配位し、且つ、MをCuとした $H_2 \text{ d t o a C u}$ であることを特徴とする、請求項 8 に記載のプロトン交換膜の製造方法。

30

【請求項 10】

ジチオオキサミドをプロパノールアミンと反応させる工程と、上記ジチオオキサミドとプロパノールアミンとの反応生成物を硫酸銅と共にエタノール水溶液中で混合する工程とにより、銅配位高分子錯体 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ を生成し、

次いで、上記銅配位高分子錯体 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o C u}$ を加圧成型して薄膜化する工程と、

上記薄膜化した銅配位高分子錯体 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o C u}$ に水分子を吸蔵させる工程と、

により、プロトン交換膜を生成することを特徴とする、プロトン交換膜の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば固体高分子型燃料電池の電解質として利用されるプロトン交換膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題に関し、所謂クリーンなエネルギー源として燃料電池が注目されてきている。このような燃料電池は、効率がよく、天然ガス、メタノール等の多様な燃料の使用が可能であることから、石油代替の促進にも寄与するものとして、その環境保全上の効果が

50

期待されている。特に、固体高分子型燃料電池は、高出力密度，低温作動等の特長を有していることから、家庭用，可搬型電源等としての普及が期待されている。

【0003】

ところで、固体高分子型燃料電池の電解質としては、化学的，熱的及び機械的安定性の観点から、従来は、フッ素系樹脂、例えばナフィオンから成るフィルム状の導電性イオン交換膜（プロトン交換膜）が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなプロトン交換膜は、強度の点からフッ素系樹脂に限定されており、その性能向上は限界にきている。

また、フッ素系樹脂、特にナフィオンを使用したプロトン交換膜は、比較的高価である。

【0005】

本発明は、以上の点にかんがみて、室温で高いプロトン伝導性を有すると共に、低コストで製造され得るようにした、プロトン交換膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、本発明の第一の構成によれば、プロトン交換膜は、配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ （ここで、Mは金属）の薄膜から構成されることを特徴としている。

【0007】

本発明において、上記プロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a$ の層間に水分子を吸蔵させて、室温において高いプロトン伝導性を備えたことを特徴とする。

【0008】

本発明において、上記プロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ の金属Mが遷移金属である。

【0009】

本発明において、上記プロトン交換膜は、上記遷移金属が、銅（Cu），ニッケル（Ni），鉄（Fe）またはコバルト（Co）の何れか一つである。

【0010】

本発明において、上記プロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ のアルキル基Rの位置に、水素（H）が配位している。

【0011】

本発明によるプロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ のアルキル基Rが、 $(C_2 - H_4 - OH)$ である。

【0012】

本発明によるプロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t a o M$ のアルキル基Rが、 $(C_3 - H_6 - OH)$ である。

【0013】

上記第一の構成によれば、プロトン交換膜は、配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ （ここで、Mは金属）により構成される。

また、本発明のプロトン交換膜は、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ の層間に水分子を吸蔵させて、室温において高いプロトン伝導性を備えたことを特徴とする。金属が、とくに遷移金属、好ましくは、銅（Cu），ニッケル（Ni），鉄（Fe）またはコバルト（Co）の何れか一つである。

上記構成によれば、上記配位高分子金属錯体が、プロトンの伝導性を大きくするために層間に水分子を含ませていることから、室温において、プロトン伝導性が非常に高く、かつ、電子伝導性は極めて低くほぼ絶縁体と同様である。

従って、上記配位高分子金属錯体 $R_2 - d t o a M$ が、室温にて高いプロトン伝導性を有し、電子伝導がないから、例えば固体高分子型燃料電池の電解質として、即ちプロトン交換膜として使用することにより、従来のフッ素系樹脂によるプロトン交換膜と同様のプロ

10

20

30

40

50

トン伝導性を得ることができる。

【0014】

また、上記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ は、熱的耐久性が150程度までであるので、十分に使用に耐え得ることができる。

【0015】

本発明の第二の構成によれば、配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ (ここで、Mは金属) を加圧成型して薄膜化する工程と、上記配位高分子金属錯体に水分子を吸蔵させる工程とにより、プロトン交換膜を生成することを特徴とするものである。

【0016】

また、本発明のプロトン交換膜の製造方法によれば、配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ は、アルキル基Rの位置にH(水素)が配位し、且つ、MをCuとした $H_2 \text{ dt o a Cu}$ であることを特徴とする。

【0017】

本発明のプロトン交換膜の製造方法の上記第二の構成によれば、銅配位高分子錯体 $(R)_2 \text{ dt o a Cu}$ の薄膜によるプロトン交換膜が、安価な材料により、容易に且つ低コストで製造されることになる。従って、従来のナフィオン等のフッ素系樹脂と比較して低コストで製造することができる。

【0018】

プロトン交換膜が配位高分子金属錯体、即ちポリマーから構成されているので、容易に薄膜化され得ると共に、側鎖であるアルキル基Rの改良により、プロトン伝導性や耐久性をより一層向上させることが可能である。

【0019】

上記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ のアルキル基Rの位置に、H(水素)が配位している場合には、当該配位高分子金属錯体は、ジチオオキサミドから容易に製造することができる。

なお、この場合、配位高分子金属錯体 $H_2 \text{ dt o a M}$ の層間に延びる側鎖が小さいことから、分子中の水分子量が比較的多くなり、より高いプロトン伝導性を得ることが可能である。

【0020】

さらに、本発明のプロトン交換膜の製造方法の第三の構成によれば、ジチオオキサミドをプロパノールアミンと反応させる工程と、上記ジチオオキサミドとプロパノールアミンとの反応生成物を硫酸銅と共にエタノール水溶液中で混合する工程とにより、銅配位高分子錯体 $(C_3H_6OH)_2 \text{ dt o a Cu}$ を生成し、次いで、上記銅配位高分子錯体 $(C_3H_6OH)_2 \text{ dt o a Cu}$ を加圧成型して薄膜化する工程と、上記薄膜化した銅配位高分子錯体 $(C_3H_6OH)_2 \text{ dt o a Cu}$ に水分子を吸蔵させる工程とを経ることにより、プロトン交換膜を製造することを特徴としている。

【0021】

上記第三の構成によれば、銅配位高分子錯体 $(C_3H_6OH)_2 \text{ dt o a Cu}$ の薄膜によるプロトン交換膜が、安価な材料により、容易に且つ低コストで製造され得ることになる。従って、従来のナフィオン等のフッ素系樹脂と比較して、低コストで製造することができる。

【0022】

このようにして、本発明によれば、例えば固体高分子型燃料電池の電解質として使用されるプロトン交換膜を、層間に水分子を含む配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ の薄膜により構成することにより、室温において高いプロトン伝導性を有するプロトン交換膜を低コストで提供することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、図面に示した実施形態に基づいて、本発明を詳細に説明する。

図1は、本発明によるプロトン交換膜の一実施形態の構成を示している。図1において、

10

20

30

40

50

プロトン交換膜10は、配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ の薄膜である。そして、この配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ dt o a M}$ の薄膜は多層構造を有しており、その層間に水分子を吸蔵させることにより、室温において高いプロトン(H^+ : 水素イオン)伝導性を有している。

【0024】

ここで、 $R_2 \text{ dt o a}$ (ジチオオキサミド)は、アルキル基Rが、($C_2 \text{ H}_4 \text{ OH}$)、($C_3 \text{ H}_6 \text{ OH}$)、また、アルキル基Rの位置に水素(H)が配位された高分子、即ちポリマー材料であり、図2に示す構造式で表わされる。

【0025】

以下、配位高分子金属錯体($C_2 \text{ H}_4 \text{ OH}$)₂ dt o a M (ここでMは、金属)において、Mが遷移金属の銅(Cu)である場合を例にとって説明する。 10

銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ は、 $R_2 \text{ dt o a}$ に遷移金属のCuが図3に示すように結合した層状の分子構造を有しており、各層間の距離dを有し、層状となり高分子錯体となっている。

ここで、 $H_2 \text{ t o a Cu}$ 、($C_2 \text{ H}_4 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu 、($C_3 \text{ H}_6 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu のdは、それぞれ、5.7、9.95、11.82である。

【0026】

銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ は、水分子が吸蔵されることにより、プロトン伝導を示す。一方、銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ は、水素を吸蔵すると還元され、電子伝導を生じるので、プロトンのみを伝導させるプロトン交換膜としては好ましくない。 20
従って、銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ は、水素が吸蔵されていない状態、即ち十分に酸化状態となり、電子伝導度が小さい絶縁物状態としてから、十分に水分子を吸蔵させプロトン伝導度を大きくしておく。

【0027】

つぎに、本発明のプロトン交換膜のプロトン伝導度の測定方法について説明する。銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ は、水素が吸蔵されると電子伝導が生起し、また水分が吸蔵されるとプロトン伝導が生起する。従って、水素と水分子の両方が吸蔵された混在状態においては、電子伝導とプロトン伝導の両方が起こるので、以下のようにしてプロトン伝導度を求めた。

【0028】

銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ の伝導度を直流で測定すると、直流電源からはプロトンは供給されないので、直流の印加直後にプロトン伝導は起こるがすぐに消滅し、電子による伝導だけになる。これにより、直流伝導度の測定から、直ちに電子伝導度が求まる。 30

また、銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ の交流の複素コンダクタンスを測定することにより、プロトン伝導と電子伝導に両方が寄与した伝導度を測定することができる。従って、複素コンダクタンス測定と直流伝導度測定との差としてプロトン伝導度が計算できる。

【0029】

図4は本発明のプロトン交換膜のプロトン伝導率と相対湿度を示す図である。図4において、横軸は相対湿度(RH)で、縦軸がプロトン伝導率 ρ_p ($S \cdot cm^{-1}$)である。 40
ここで、相対湿度(RH)は、銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ に水分子を吸蔵するときの湿度である。

図の、 $H_2 \text{ dt o a Cu}$ 、($C_2 \text{ H}_4 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu 、($C_3 \text{ H}_6 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu のプロトン伝導率を表している。図において、相対湿度RHが約15%から100%の場合のプロトン伝導率の変化を示している。何れの銅配位高分子錯体 $R_2 \text{ dt o a Cu}$ においても、相対湿度RHが100%のときに、プロトン伝導率が最大になっていることが分かる。

このとき、 $H_2 \text{ dt o a Cu}$ 、($C_2 \text{ H}_4 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu 、($C_3 \text{ H}_6 \text{ OH}$)₂ dt o a Cu のプロトン伝導率は、それぞれ、 $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ 、 $3 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 、 $5 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ となる。このときの、イオン輸率はほ 50

ば1である。

H_2 dt o a Cuのプロトン伝導率である $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ は、固体高分子型燃料電池に実用化されているナフィオン膜に匹敵する値である。

【0030】

相対湿度RHが低下すると、何れの銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuにおいても、プロトン伝導率は低下することが分かる。

このように、水分子が十分に吸蔵されないと、プロトン伝導率が低くプロトン交換膜として動作しない。

【0031】

従って、上記銅配位高分子錯体 $(R)_2$ dt o a Cuプロトン伝導機構は、従来燃料電池の電解質として使用されているナフィオンにおけるプロトン伝導の機構に類似しているものと推察される。 10

【0032】

図5は、本発明のプロトン交換膜である銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuのダイマー当たりの水分子数を示す表である。水分子数の値は、熱重量分析により測定した。本発明のプロトン交換膜の水分子を吸蔵させる相対湿度RHが100%の条件においては、 H_2 dt o a Cu, $(C_2H_4OH)_2$ dt o a Cu, $(C_3H_6OH)_2$ dt o a Cuのダイマー当たりの水分子数は、それぞれ、9.0, 3.3, 3.3である。このことから、図5で示したように、プロトン伝導率の大きい H_2 dt o a Cuは、ダイマー当たりの水分子数が一番大きいことが分かる。 20

【0033】

また、相対湿度RHが75%においては、上記の銅配位高分子錯体 R^2 dt o a Cuのダイマー当たりの水分子数は、それぞれ、2.8, 1.8, 2.2と減少することが分かる。このことから、本発明のプロトン交換膜は、 R_2 dt o a Cuの水分子が減少しないように、密封保持することが好ましい。

【0034】

図6は、本発明のプロトン交換膜である銅配位高分子錯体 H_2 dt o a Cuの熱耐久性を示す図である。図において、横軸は周囲温度()で、縦軸が重量損失(%)である。重量損失の値は、熱重量分析により測定した。

相対湿度RHが0%、75%、100%の場合を示している。相対湿度RHが100%の本発明のプロトン交換膜は、20 から50 において約9%の重量損失があるが、50 から150 では、重量損失は温度により変化せず、ほぼ一定の約10%となる。そして、150 以上で再び重量損失が増加する。 30

これより、本発明のプロトン交換膜である H_2 dt o a Cuは、150 まで使用可能であることが分かる。

【0035】

$(C_2H_4OH)_2$ dt o a Cu, $(C_3H_6OH)_2$ dt o a Cuの重量損失も、また、上記の R_2 dt o a Cuの重量損失と同様な温度特性を示し、150 まで使用可能である。

【0036】

本発明によるプロトン交換膜10は以上のように構成されており、以下のように動作する。 40

即ち、プロトン交換膜10は、上述したように、銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuの分子中に含まれる水分子を媒介として、室温にて高いプロトン伝導率を示す。特に、 H_2 dt o a Cuの場合には、分子中の水分子がダイマー当たり9分子となって、ナフィオン膜に匹敵する極めて高いプロトン伝導率を示す。

【0037】

従って、本発明のプロトン交換膜10は、従来固体高分子型燃料電池の電解質として使用されるフッ素系樹脂によるプロトン交換膜とほぼ同等のプロトン伝導率を有すると共に、安価な材料により容易に製造され得るので、低コストで製造され、さらに熱的耐久性も1 50

50 程度までであることから、十分に実用化されることができる。

また、上記銅配位高分子錯体である $H_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_2 \text{ H}_4 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ がポリマーであることから、容易に薄膜として形成することができる。

【0038】

このようにして、水分子を含む銅配位高分子錯体である $H_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_2 \text{ H}_4 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ に、水分子を吸蔵させた薄膜から成る本発明のプロトン交換膜10は、室温にて高いプロトン伝導性を有すると共に、低コストで製造され得る。

【0039】

次に、本発明のプロトン交換膜の製造方法の実施の形態を説明する。始めに、銅配位高分子錯体 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ は、新規な材料であるので、その製造方法を説明する。

図7は銅配位高分子錯体 $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ の薄膜から成るプロトン交換膜の製造方法を示している。

まず、図7(A)において、ジチオオキサミドとプロパノールアミンを混合すると、中間物質である N, N' -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ジチオオキサミドとアンモニアガスが発生する。

【0040】

次に、上記中間物質を取り出して、図7(B)に示すように、硫酸銅と共に、60の5%エタノール水溶液中に入れて混合すると、 N, N' -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ジチオオキサミダト銅(II)、即ち、上記銅配位高分子錯体 $(HOC_3 \text{ H}_6)_2 \text{ d t o a C u}$ が生成される。

【0041】

上記配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ のアルキル基 R の位置に、 H (水素) が配位している場合には、配位高分子金属錯体自体は、ジチオオキサミドから容易に製造することができる。

なお、この場合、配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ の層間に延びる側鎖が小さいことから、分子中の水分子量が多くなり、より高いプロトン伝導性を得ることが可能である。

【0042】

配位高分子金属錯体 $R_2 \text{ d t o a M}$ のアルキル基 R が $(C_2 \text{ H}_4 \text{ O H})$ である場合には、同様にして、配位高分子金属錯体自体は、ジチオオキサミドから容易に製造することができる。

【0043】

このようにして生成された銅配位高分子錯体である $(H)_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_2 \text{ H}_4 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$, $(C_3 \text{ H}_6 \text{ O H})_2 \text{ d t o a C u}$ は、加圧成型することにより、所望の厚さのシート状薄膜を形成する。

【0044】

次に、このシート状薄膜が還元状態にあり、水素吸蔵により電子伝導が生じていないことを調べる。水素吸蔵されている場合には、酸化を行う。

還元状態を測定するためには、上述したように、直流のコンダクタンス測定により水素吸蔵による電子伝導率を求め、判定することができる。

【0045】

次に、還元状態のシート状薄膜を水に浸漬し、水分子を吸蔵させてプロトン伝導率が大きい状態に改質して、プロトン交換膜が製造できる。

これにより、固体高分子型燃料電池の電解質に好適な所望の厚さのシート状薄膜のプロトン交換膜10が形成され得ることになる。この場合、各材料は安価であり、しかも大型の加熱装置等は不要であるので、銅配位高分子錯体 $(R)_2 \text{ d t o a C u}$ は、低コストで容易に製造され得る。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明は上記実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。例えば上記実施形態においては、プロトン交換膜10が、銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuにて、アルキル基Rの位置に水素が配位された H_2 dt o a Cu、または、アルキル基Rが、 $(C_2 H_4 OH)$ または $(C_3 H_6 OH)$ である銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuから構成されているが、これに限らず、他のアルキル基R、例えば $(CH_2 OH)$ であってもよいことは勿論である。

【0047】

また、上述した実施形態においては、銅を中心金属とする銅配位高分子錯体 R_2 dt o a Cuの場合について説明したが、これに限らず他の金属M、例えばニッケル(Ni)、鉄(Fe)またはコバルト(Co)等の遷移金属を使用してもよいことは言うまでもない。

10

【0048】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、プロトン交換膜を構成する R_2 dt o a (ジチオオキサミド)の配位高分子金属錯体 R_2 dt o a Mは、室温にて電子伝導性は極めて低くほぼ絶縁体と同様であるが、プロトン伝導性は非常に高い。

したがって、上記配位高分子金属錯体 R_2 dt o a Mが、室温にて高いプロトン伝導性を有することから、例えば固体高分子型燃料電池の電解質として、即ちプロトン交換膜として使用することにより、従来のフッ素系樹脂によるプロトン交換膜と同様のプロトン伝導性を得ることができる。

20

【0049】

また、上記配位高分子金属錯体 R_2 dt o a Mは、熱的耐久性が150程度まであるので、十分に使用に耐え得ることになる。

しかも、上記配位高分子金属錯体 R_2 dt o a Mは、安価な材料から容易に合成することができるので、従来のナフィオン等のフッ素系樹脂と比較して、低コストで製造することができる。

さらに、プロトン交換膜が配位高分子金属錯体、即ちポリマーから構成されているので、容易に薄膜化されると共に、側鎖であるアルキル基Rの改良により、プロトン伝導性や耐久性をより一層向上させることも可能である。

30

このようにして、本発明によれば、室温で高いプロトン伝導性を有すると共に、低コストで製造され得るようにした、極めて優れたプロトン交換膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるプロトン交換膜の一実施形態の構成を示す概略斜視図である。

【図2】 R_2 dt o a (ジチオオキサミド)の構造式である。

【図3】銅配位高分子錯体の分子構造を示す概略斜視図である。

【図4】本発明のプロトン交換膜を構成する銅配位高分子錯体の相対湿度とプロトン伝導率との関係を示すグラフである。

【図5】本発明のプロトン交換膜を構成する銅配位高分子錯体の相対湿度における分子中に含まれる水分子数を示す図である。

40

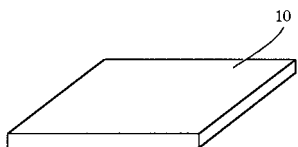
【図6】本発明のプロトン交換膜である銅配位高分子錯体 H_2 dt o a Cuの熱耐久性を示す図である。

【図7】本発明によるプロトン交換膜の製造方法の一例を示す図である。

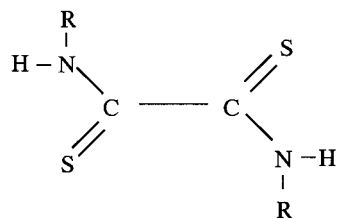
【符号の説明】

10 プロトン交換膜

【 図 1 】

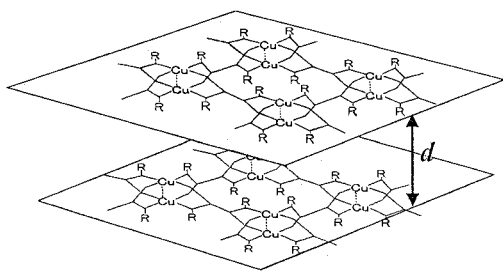


【 図 2 】

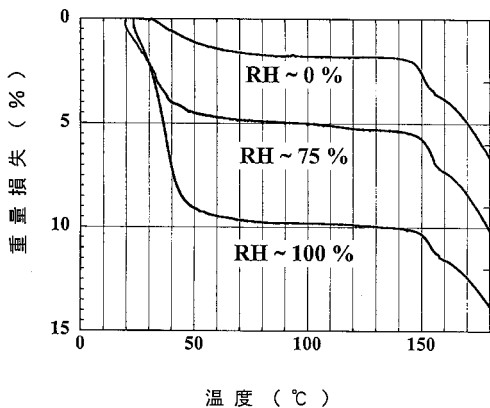


R₂ dtoa

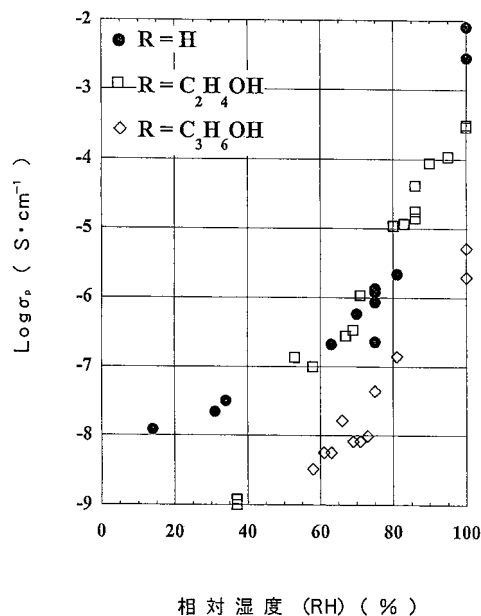
【 図 3 】



【 図 6 】



【 図 4 】



【 図 5 】

RH / %	R	-H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₃ H ₆ OH
0	1.0	0.5	0.5	
75	2.8	1.8	2.2	
100	9.0	3.3	3.3	

【 図 7 】

