

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/066048

発行日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(43) 国際公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(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	5G301
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5H026
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

出願番号 特願2008-546999 (P2008-546999)	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/072867	
(22) 国際出願日 平成19年11月27日(2007.11.27)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-319927 (P2006-319927)	(74) 代理人 100106909 弁理士 棚井 澄雄
(32) 優先日 平成18年11月28日(2006.11.28)	(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義
	(74) 代理人 100106057 弁理士 柳井 則子
	(72) 発明者 小寺 省吾 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

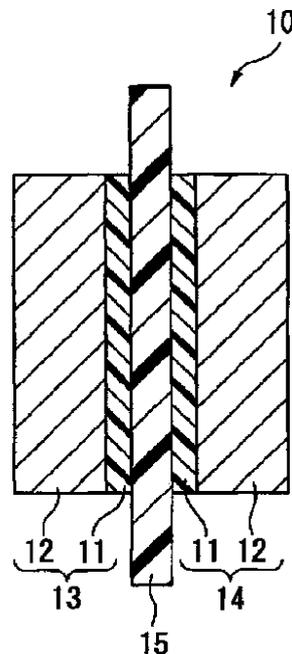
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜および膜電極接合体

(57) 【要約】

含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい固体分子形燃料電池用固体高分子電解質膜およびこれを用いた膜電極接合体を提供する。

温度80℃、変形速度1/分の条件にてJIS K 7161-1994に記載の引張試験法にしたがって得られた引張応力-ひずみ曲線から、JIS K 7161-1994に記載の評価方法によって求めた引張降伏応力が5.5MPa以下である固体高分子電解質膜15；および該固体高分子電解質膜15が触媒層11を有するアノード13とカソード14との間に配置された膜電極接合体10。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含フッ素ポリマーを含み、

下記 (i) ~ (ii) の手順にて求めた引張降伏応力が、5.5 MPa 以下である、固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

(i) 固体高分子電解質膜について、温度 80、変形速度 1 / 分の条件にて J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の引張試験を行い、引張応力 - ひずみ曲線を得る。

(ii) 引張応力 - ひずみ曲線から、J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の評価方法にて、固体高分子電解質膜の引張降伏応力を求める。

【請求項 2】

下記 (iii) の手順にて求めた引張強さが、20 MPa 以上である、請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

(iii) 前記 (i) の手順で得た引張応力 - ひずみ曲線から、J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の評価方法にて、固体高分子電解質膜の引張強さを求める。

【請求項 3】

前記引張強さと前記引張降伏応力との比 (引張強さ / 引張降伏応力) が、4.0 以上である、請求項 2 に記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項 4】

前記引張降伏応力が、4.0 MPa 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項 5】

温度 80、相対湿度 50% の雰囲気下におけるプロトン伝導率が、0.06 S / cm 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項 6】

前記含フッ素ポリマーが、イオン性基 1 モルあたりの質量 (Equivalent Weight) が 400 以下であるビニルエーテル型モノマーに基づく繰り返し単位を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜が、アノードとカソードとの間に配置された、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜および膜電極接合体に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池は、たとえば、2つのセパレータの間に膜電極接合体を挟んでセルを形成し、複数のセルをスタックしたものである。膜電極接合体は、触媒層を有するアノードおよびカソードと、アノードとカソードとの間に配置される固体高分子電解質膜とから構成される。固体高分子電解質膜には、通常、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボンポリマー等の含フッ素ポリマーが用いられる。そして、該含フッ素ポリマーには、高いプロトン伝導性を発現することが求められている。

【0003】

含フッ素ポリマーのプロトン伝導性を向上させるためには、スルホン酸基等のイオン性基を増やせばよい。しかし、イオン性基を増やした含フッ素ポリマーは、湿潤状態において吸水して膨潤しやすい。そして、固体高分子形燃料電池内においては、湿潤状態と乾燥状態とが繰り返されるため、該含フッ素ポリマーが湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返した場合、該含フッ素ポリマーを含む固体高分子電解質膜に亀裂が入り、損傷する場合がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても、損傷しにくい固体高分子電解質膜としては、下記電解質膜が提案されている。

(1) 引張試験による降伏点までの引張ひずみが 1 5 % 以上 (好ましくは 2 5 % 以上) であり、ガラス転移温度が 1 3 0 以上である電解質膜 (特許文献 1) 。

【 0 0 0 5 】

なお、イオン性基を増やした含フッ素ポリマーでは、降伏点までの引張ひずみ (伸び) が 1 5 % を超え、かつガラス転移温度が 1 3 0 以上となるものは知られていない。よって、降伏点までの引張ひずみが 1 5 % 以上であり、ガラス転移温度が 1 3 0 以上である材料としては、特許文献 1 に記載のポリアクリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトン等の特定の非フッ素系ポリマーに限られる。

10

【 0 0 0 6 】

しかし、該非フッ素系ポリマーは、含フッ素ポリマーに比べ、化学的な耐久性が低く、固体高分子形燃料電池の固体高分子電解質膜には不向きである。

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 3 0 2 5 9 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい固体分子形燃料電池用固体高分子電解質膜、および湿潤状態と乾燥状態との繰り返しに対する耐久性および化学的な耐久性に優れた膜電極接合体を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜は、含フッ素ポリマーを含み、下記 (i) ~ (ii) の手順にて求めた引張降伏応力が、 5 . 5 M P a 以下であることを特徴とする。

(i) 固体高分子電解質膜について、温度 8 0 、変形速度 1 / 分の条件にて J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の引張試験を行い、引張応力 - ひずみ曲線を得る。

(ii) 引張応力 - ひずみ曲線から、J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の評価方法にて、固体高分子電解質膜の引張降伏応力を求める。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜は、下記 (iii) の手順にて求めた引張強さが、 2 0 M P a 以上であることが好ましい。

(iii) 前記 (i) の手順で得た引張応力 - ひずみ曲線から、J I S K 7 1 6 1 - 1 9 9 4 に記載の評価方法にて、固体高分子電解質膜の引張強さを求める。

【 0 0 1 0 】

前記引張強さと前記引張降伏応力との比 (引張強さ / 引張降伏応力) は、 4 . 5 以上であることが好ましい。

前記引張降伏応力は、 4 . 0 M P a 以下であることが好ましい。

40

本発明の固体高分子形燃料電池用固体高分子電解質膜は、温度 8 0 、相対湿度 5 0 % の雰囲気下におけるプロトン伝導率が、 0 . 0 6 S / c m 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記含フッ素ポリマーは、イオン性基 1 モルあたりの質量 (E q u i v a l e n t W e i g h t) が 4 0 0 以下であるビニルエーテル型モノマーに基づく繰り返し単位を有することが好ましい。

前記含フッ素ポリマーは、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位を有することが好ましい。

前記含フッ素ポリマーは、パーフルオロポリマーであることが好ましい。

本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体は、本発明の固体高分子形燃料電池用固

50

体高分子電解質膜が、アノードとカソードとの間に配置されたものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の固体分子形燃料電池用固体高分子電解質膜は、含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい。

本発明の固体分子形燃料電池用膜電極接合体は、湿潤状態と乾燥状態との繰り返しに対する耐久性および化学的な耐久性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の膜電極接合体の一例を示す断面図である。

【図2】固体高分子電解質膜について得られた引張応力 - ひずみ曲線の一例を示すグラフである。

【図3】図2の一部を拡大したグラフである。

【図4】本発明の膜電極接合体の他の例を示す断面図である。

【図5】実施例の固体高分子電解質膜について得られた引張応力 - ひずみ曲線を示すグラフである。

【図6】図5の一部を拡大したグラフである。

【符号の説明】

【0014】

- 10 膜電極接合体
- 11 触媒層
- 13 アノード
- 14 カソード
- 15 固体高分子電解質膜

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本明細書においては、式()で表される基を基()と記す。他の式で表される基も同様に記す。また、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

【0016】

<膜電極接合体>

図1は、本発明の固体分子形燃料電池用固体高分子電解質膜(以下、固体高分子電解質膜と記す。)を備えた固体分子形燃料電池用膜電極接合体(以下、膜電極接合体と記す。)の一例を示す断面図である。膜電極接合体10は、触媒層11およびガス拡散層12を有するアノード13と、触媒層11およびガス拡散層12を有するカソード14と、アノード13とカソード14との間に、触媒層11に接した状態で配置される固体高分子電解質膜15とを具備する。

【0017】

(固体高分子電解質膜)

固体高分子電解質膜15は、プロトン伝導性ポリマーからなる膜である。

【0018】

固体高分子電解質膜15の引張降伏応力は、5.5MPa以下であり、4.0MPa以下が好ましい。該引張降伏応力が5.5MPa以下であれば、含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい膜となる。

固体高分子電解質膜15の引張降伏応力は、小さいほど膨潤 - 収縮に際して発生する面内応力が小さく有利であるが、小さすぎると燃料電池を組立てる際に加わるセル組付け圧力等によって、塑性変形が生じやすくなり、問題が生じる場合がある。また、ハンドリング性も低下する。以上の観点から、引張降伏応力は0.4MPa以上が好ましく、1.0

10

20

30

40

50

MPa 以上がより好ましい。

【0019】

固体高分子電解質膜15の引張降伏応力は、下記(i)~(ii)の手順にて求める。

(i) 固体高分子電解質膜について、温度80、変形速度1/分の条件にてJIS K 7161-1994に記載の引張試験を行い、引張応力-ひずみ曲線を得る。

(ii) 引張応力-ひずみ曲線から、JIS K 7161-1994に記載の評価方法にて、80での乾燥時の固体高分子電解質膜の引張降伏応力を求める。

【0020】

具体的には、下記のようにして求める。

固体高分子電解質膜から、幅10mm、長さ70mmの試験片を切り出す。汎用引張試験機の恒温槽を80に調整し、安定化させる。汎用引張試験機にチャックを、間隔が50mmとなるようにセットし、該チャックに試験片を装着し、試験片を30分間放置して温度を安定化させる。試験片を50mm/分(変形速度1/分)で引っ張り、そのときの荷重を1000Nフルスケールのロードセルを用いて測定し、併せてチャック間の長さの増加も測定する。

10

【0021】

試験片の初めの断面積 A [mm²]、測定荷重 F [N] から下記式にて引張応力 [MPa] を求める。

$$= F / A.$$

また、初めのチャック間の長さ $L_0 = 50$ [mm]、チャック間の長さの増加 L_0 [mm] から下記式にて引張ひずみ(伸び) [%] を求める。

20

$$= L_0 / L_0$$

【0022】

引張応力 および引張ひずみ から引張応力-ひずみ曲線を得る。

JIS K 7161-1994に記載の図1に示される4つの引張応力-ひずみ曲線の例のうち最も近い曲線に、得られた引張応力-ひずみ曲線を当てはめ、引張応力-ひずみ曲線における降伏点 y を決定する。該降伏点 y における引張応力を引張降伏応力 y とする。

【0023】

なお、一部の含フッ素ポリマーから構成される高分子電解質膜は、図2に示されるような、JIS K 7161-1994に記載の図1中の曲線cと曲線dとの間に相当するような引張応力-ひずみ曲線を示す場合がある。この場合は、図3に示すように、JIS K 7161-1994に記載の図1の曲線cに相当する手法によって、降伏点 y を決定する。

30

【0024】

固体高分子電解質膜15の引張強さは、20MPa以上が好ましく、30MPa以上がより好ましい。該引張強さが20MPa以上であれば、膨潤-伸縮の際に生じる面内応力に対して、十分な強度を有しており、耐久性が高い。引張強さは強いほど好ましい。

【0025】

固体高分子電解質膜15の引張強さは、下記(iii)の手順にて求める。

40

(iii) 前記(i)の手順で得た引張応力-ひずみ曲線から、JIS K 7161-1994に記載の評価方法にて、80での乾燥時の固体高分子電解質膜の引張強さを求める。

【0026】

具体的には下記のようにして求める。

JIS K 7161-1994に記載の図1に示される4つの引張応力-ひずみ曲線の例のうち最も近い曲線に、得られた引張応力-ひずみ曲線を当てはめ、引張応力-ひずみ曲線における破断点 B を決定する。該破断点 B における引張応力を引張破断応力 B とする。引張破断応力 B と引張降伏応力 y のうち大きい方を引張強さ M とする。

【0027】

50

引張強さと引張降伏応力との比（引張強さ／引張降伏応力）は、3.6以上が好ましく、4.0以上がより好ましく、4.5以上が特に好ましい。該比が3.6以上であれば、膨潤・伸縮の際に面内に発生する応力に対し、引張強さが充分であることを意味しており、耐久性の高い電解質膜であると考えられる。

【0028】

固体高分子電解質膜15は、化学的な耐久性に優れ、長期的に安定した性能を確保できる点から、プロトン伝導性ポリマーとして含フッ素ポリマーを含む。含フッ素モノマーの割合は、プロトン伝導性ポリマー（100質量%）のうち、100質量%が好ましい。

【0029】

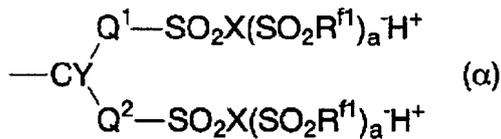
該含フッ素ポリマーとしては、イオン性基1モルあたりの質量[g]（Equivalent Weight。以下、EWと記す。）が400以下であるビニルエーテル型モノマーに基づく繰り返し単位を有するポリマーが好ましい。ポリマーの導電率は、ポリマー中のイオン性基の濃度に依存する。該ビニルエーテル型モノマーのEWが400以下であれば、該モノマーに基づく繰り返し単位と他の疎水性モノマーに基づく繰り返し単位とを含むポリマーは、疎水性モノマーに基づく単位を少なくしなくても、十分に高いイオン性基濃度を得ることができる。その結果、該ポリマーは、導電率が高いとともに機械的強度も十分に高くできる。一方、EWが低すぎると主鎖の親水性が増加し、水に溶解しやすくなる。該ビニルエーテル型モノマーのEWは、230～330がより好ましい。イオン性基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンメチド基等が挙げられる。

【0030】

該ビニルエーテル型モノマーに基づく繰り返し単位としては、基()を有する繰り返し単位が好ましい。以下、基()を有する繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーを、ポリマーQと記す。

【0031】

【化1】



【0032】

ただし、Q¹は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、Q²は、単結合またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、R^{f1}は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキレン基であり、Xは、酸素原子、窒素原子または炭素原子であり、aは、Xが酸素原子の場合0であり、Xが窒素原子の場合1であり、Xが炭素原子の場合2であり、Yは、フッ素原子または1価のパーフルオロ有機基である。

【0033】

Q¹、Q²のパーフルオロアルキレン基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、パーフルオロアルキレン基の炭素原子-炭素原子結合間に挿入されていてもよく、炭素原子結合末端に挿入されていてもよい。

パーフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

パーフルオロアルキレン基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。炭素数が多すぎると、含フッ素モノマーの沸点が高くなり、蒸留精製が難しくなる。また、炭素数が多すぎると、ポリマーQのイオン交換容量が低下し、プロトン伝導率が低下する。

【0034】

Q²は、エーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のパーフルオロアルキ

レン基であることが好ましい。Q²がエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のパーフルオロアルキレン基であれば、Q²が単結合である場合に比べ、長期にわたって固体高分子形燃料電池を運転した際に、発電性能の安定性に優れる。

Q¹、Q²の少なくとも一方は、エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のパーフルオロアルキレン基を有する含フッ素モノマーは、フッ素ガスによるフッ素化反応を経ずに合成できるため、収率が良好で、製造が容易である。

【0035】

-SO₂X(SO₂R^{f1})_a-H⁺基としては、スルホン酸基(-SO₃-H⁺基)、スルホンイミド基(-SO₂N(SO₂R^{f1})-H⁺基)、スルホンメチド基(-SO₂C(SO₂R^{f1})₂-H⁺基)が挙げられる。

10

R^{f1}のパーフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。R^{f1}の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。R^{f1}としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等が好ましい。

スルホンメチド基の場合、2つのR^{f1}は、同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

Yとしては、フッ素原子、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基が好ましい。

【0036】

ポリマーQとしては、化学的な耐久性の点から、パーフルオロポリマーが好ましい。

20

ポリマーQは、さらに、後述する他のモノマーに基づく繰り返し単位を有していてもよい。他のモノマーに基づく繰り返し単位としては、固体高分子電解質膜15の化学的な耐久性の点から、パーフルオロモノマーに基づく繰り返し単位が好ましく、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位がより好ましい。他のモノマーに基づく繰り返し単位としては、固体高分子電解質膜15が湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい点から、後述の化合物(n1)に基づく繰り返し単位が好ましい。

【0037】

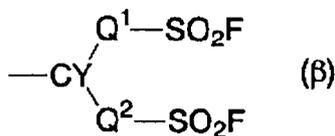
ポリマーQは、たとえば、下記工程を経て製造できる。

(I)基()を有するモノマー(以下、化合物(m1)と記す。)および必要に応じて他のモノマーを重合し、-SO₂F基を有する前駆体ポリマー(以下、ポリマーPと記す。)を得る工程。

30

【0038】

【化2】



【0039】

(II)必要に応じて、ポリマーPとフッ素ガスとを接触させ、ポリマーPの不安定末端基をフッ素化する工程。

40

(III)ポリマーPの-SO₂F基をスルホン酸基、スルホンイミド基、またはスルホンメチド基に変換し、ポリマーQを得る工程。

【0040】

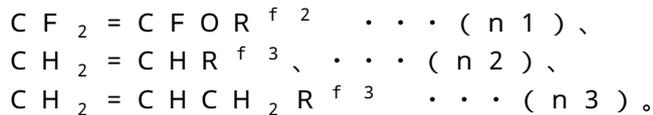
(I)工程：

化合物(m1)は、たとえば、後述する例1に示す合成例によって得ることができる。

【0041】

他のモノマーとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、エチレン、化合物(n1)～(n3)等が挙げられる。

50



ただし、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は、エーテル性の酸素原子を1つ以上含んでもよい炭素数1~12のパーフルオロアルキル基であり、 $\text{R}^{\text{f}3}$ は、炭素数1~12のパーフルオロアルキル基である。

【0042】

他のモノマーとしては、固体高分子電解質膜15の化学的な耐久性の点から、パーフルオロモノマーが好ましく、テトラフルオロエチレンがより好ましい。また、他のモノマーとしては、固体高分子電解質膜15が湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい点から、化合物(n1)に基づく繰り返し単位が好ましい。

10

【0043】

重合法としては、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法が挙げられる。

重合は、ラジカルが生起する条件で行われる。ラジカルを生起させる方法としては、紫外線、 γ 線、電子線等の放射線を照射する方法、開始剤を添加する方法等が挙げられる。

【0044】

重合温度は、通常、20~150℃である。

開始剤としては、ビス(フルオロアシル)パーオキシド類、ビス(クロロフルオロアシル)パーオキシド類、ジアルキルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アゾ化合物類、過硫酸塩類等が挙げられ、不安定末端基が少ない前駆体ポリマーPが得られる点から、ビス(フルオロアシル)パーオキシド類等のパーフルオロ化合物が好ましい。

20

【0045】

溶液重合法にて用いる溶媒としては、ポリフルオロトリアルキルアミン化合物、パーフルオロアルカン、ハイドロフルオロアルカン、クロロフルオロアルカン、分子鎖末端に二重結合を有しないフルオロオレフィン、ポリフルオロシクロアルカン、ポリフルオロ環状エーテル化合物、ヒドロフルオロエーテル類、フッ素含有低分子量ポリエーテル、t-ブタノール等が挙げられる。

【0046】

(II)工程：

不安定末端基とは、連鎖移動反応によって形成される基、ラジカル開始剤に基づく基等であり、具体的には、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基、 $-\text{COF}$ 基、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基等である。不安定末端基をフッ素化することにより、ポリマーQの分解が抑えられる。

30

【0047】

フッ素ガスは、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスで希釈して用いてもよく、希釈せずにそのまま用いてもよい。

ポリマーPとフッ素ガスとを接触させる際の温度は、室温~300℃が好ましく、50~250℃がより好ましく、100~220℃がさらに好ましく、150~200℃が特に好ましい。

40

ポリマーPとフッ素ガスとの接触時間は、1分~1週間が好ましく、1~50時間がより好ましい。

【0048】

(III)工程：

たとえば、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホン酸基に変換する場合は、(III-1)工程を行い、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホンイミド基に変換する場合は、(III-2)工程を行う。

(III-1)ポリマーPの $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を加水分解してスルホン酸塩とし、スルホン酸塩を酸型化してスルホン酸基に変換する工程。

(III-2)ポリマーPの $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホンイミド化してスルホンイミド基に変換する工程。

50

【0049】

(III-1) 工程：

加水分解は、たとえば、溶媒中にてポリマーPと塩基性化合物とを接触させて行う。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。溶媒としては、水、水と極性溶媒との混合溶媒等が挙げられる。極性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール等。）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

酸型化は、たとえば、 $-SO_2F$ 基が加水分解されたポリマーPを、塩酸、硫酸等の水溶液に接触させて行う。

加水分解および酸型化は、通常、0～120にて行う。

【0050】

(III-2) 工程：

スルホンイミド化としては、米国特許第5463005号明細書に記載の方法、Inorg. Chem. 32(23)、5007頁(1993年)に記載の方法等、公知の方法が挙げられる。

【0051】

(触媒層)

触媒層11は、触媒とプロトン伝導性ポリマーとを含む層である。

【0052】

触媒としては、カーボン担体に白金または白金合金を担持した担持触媒が挙げられる。カソード14の触媒としては、耐久性の点から、カーボン担体に白金-コバルト系合金を担持した担持触媒が好ましい。

カーボン担体としては、カーボンブラック粉末が挙げられ、耐久性の点から、熱処理等でグラファイト化したカーボンブラック粉末が好ましい。

【0053】

プロトン伝導性ポリマーとしては、ポリマーQ、該ポリマーQを除く他のプロトン伝導性ポリマー等が挙げられる。他のプロトン伝導性ポリマーとしては、ポリマーQを除く他の含フッ素ポリマー、炭化水素系重合体等が挙げられ、耐久性の点から、他の含フッ素ポリマーが好ましい。

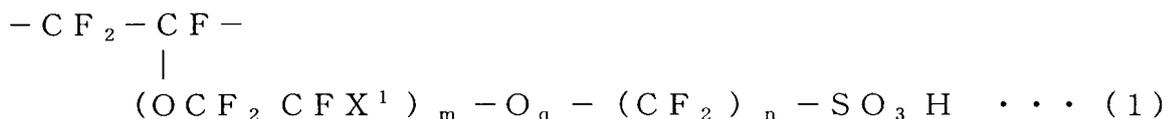
【0054】

他の含フッ素ポリマーとしては、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位と、スルホン酸基を有する含フッ素構造を有する繰り返し単位とを含む共重合体が特に好ましい。

【0055】

スルホン酸基を有する含フッ素構造を有する繰り返し単位としては、化合物(1)が好ましい。

【化3】



ただし、 X^1 はフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、 m は0～3の整数であり、 n は1～12の整数であり、 q は0または1である。

【0056】

炭化水素系重合体としては、スルホン化ポリアリーレン、スルホン化ポリベンゾオキサゾール、スルホン化ポリベンゾチアゾール、スルホン化ポリベンゾイミダゾール、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニレンスルホン、スルホン化ポリフェニレンオキシド、スルホン化ポリフェニレンスルホキシド、スルホン化ポリフェニレンサルファイド、スルホン化ポリフェニレンスルフィドスルホン、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルケトンケトン、スルホン化ポリイミ

10

20

30

40

50

ド等が挙げられる。

【0057】

触媒層11は、フラッディングの抑制効果が高まる点から、撥水化剤を含んでいてもよい。撥水化剤としては、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。撥水化剤としては、触媒層11を撥水化処理しやすい点から、溶媒に溶解できる含フッ素ポリマーが好ましい。撥水化剤の割合は、触媒層11(100質量%)のうち、0.01~30質量%が好ましい。

【0058】

(ガス拡散層)

ガス拡散層12としては、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンフェルト等が挙げられる。

ガス拡散層12は、ポリテトラフルオロエチレン等によって撥水化処理されていることが好ましい。

【0059】

(カーボン層)

膜電極接合体10は、図4に示すように、触媒層11とガス拡散層12との間にカーボン層16を有していてもよい。カーボン層16を配置することにより、触媒層11の表面のガス拡散性が向上し、固体高分子形燃料電池の発電性能が大きく向上する。

【0060】

カーボン層16は、カーボンと非イオン性含フッ素ポリマーとを含む層である。

カーボンとしては、繊維径1~1000nm、繊維長1000μm以下のカーボンナノファイバーが好ましい。

非イオン性含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

【0061】

(膜電極接合体の製造方法)

膜電極接合体10は、たとえば、下記方法にて製造される。

(a-1) 固体高分子電解質膜15上に触媒層11を形成して膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層12で挟み込む方法。

(a-2) ガス拡散層12上に触媒層11を形成して電極(アノード13、カソード14)とし、固体高分子電解質膜15を該電極で挟み込む方法。

【0062】

膜電極接合体10がカーボン層16を有する場合、膜電極接合体10は、たとえば、下記方法にて製造される。

(b-1) 基材フィルム上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層16を形成し、カーボン層16上に触媒層11を形成し、触媒層11と固体高分子電解質膜15とを貼り合わせ、基材フィルムを剥離して、カーボン層16を有する膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層12で挟み込む方法。

(b-2) ガス拡散層12上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層16を形成し、(a-1)の方法における膜触媒層接合体を、カーボン層16を有するガス拡散層12で挟み込む方法。

【0063】

固体高分子電解質膜15は、含フッ素ポリマーがポリマーQの場合、下記方法によって製造される。

(x-1) ポリマーPを膜状に成形した後、前記(III)工程を行う方法。

(x-2) 前記(III)工程で得られたポリマーQを膜状に成形する方法。

成形方法としては、キャスト法等が挙げられる。

【0064】

触媒層11の形成方法としては、下記方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

(y - 1) 触媒層形成用液を、固体高分子電解質膜 1 5、ガス拡散層 1 2、またはカーボン層 1 6 上に塗布し、乾燥させる方法。

(y - 2) 触媒層形成用液を基材フィルム上に塗布し、乾燥させ触媒層 1 1 を形成し、該触媒層 1 1 を固体高分子電解質膜 1 5 上に転写する方法。

【 0 0 6 5 】

触媒層形成用液は、プロトン伝導性ポリマーおよび触媒を分散媒に分散させた液である。触媒層形成用液は、たとえば、後述する液状組成物と、触媒の分散液とを混合することにより調製できる。

触媒層形成用液は、触媒層 1 1 の形成方法によって粘度が異なるため、数十 c P 程度の分散液であってもよく、2 0 0 0 0 c P 程度のペーストであってもよい。

触媒層形成用液は、粘度を調節するために、増粘剤を含んでいてもよい。増粘剤としては、エチルセルロース、メチルセルロース、セロソルブ系増粘剤、フッ素系溶剤（5 フッ化プロパノール、フロン等。）が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

液状組成物は、プロトン伝導性ポリマーを、水酸基を有する有機溶媒および水を含む分散媒に分散させた分散液である。

水酸基を有する有機溶媒としては、主鎖の炭素数が 1 ~ 4 の有機溶媒が好ましく、たとえば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、tert - ブタノール、n - ブタノール等が挙げられる。水酸基を有する有機溶媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

水の割合は、分散媒（1 0 0 質量%）のうち、1 0 ~ 9 9 質量%が好ましく、4 0 ~ 9 9 質量%がより好ましい。水の割合を増やすことにより、分散媒に対するプロトン伝導性ポリマーの分散性を向上できる。

水酸基を有する有機溶媒の割合は、分散媒（1 0 0 質量%）のうち、1 ~ 9 0 質量%が好ましく、1 ~ 6 0 質量%がより好ましい。

分散媒は、含フッ素溶媒を含んでいてもよい。含フッ素溶媒としては、たとえば、ヒドロフルオロカーボン、フルオロカーボン、ヒドロクロフルオロカーボン、フルオロエーテル、含フッ素アルコール等が挙げられる。

プロトン伝導性ポリマーの割合は、液状組成物（1 0 0 質量%）のうち、1 ~ 5 0 質量%が好ましく、3 ~ 3 0 質量%がより好ましい。

【 0 0 6 8 】

< 固体高分子形燃料電池 >

本発明の膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。固体高分子形燃料電池は、たとえば、2 つのセパレータの間に膜電極接合体を挟んでセルを形成し、複数のセルをスタックすることにより製造される。

セパレータとしては、燃料ガスまたは酸素を含む酸化剤ガス（空気、酸素等。）の通路となる溝が形成された導電性カーボン板等が挙げられる。

固体高分子形燃料電池の種類としては、水素 / 酸素型燃料電池、直接メタノール型燃料電池（DMFC）等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

以上説明した固体高分子電解質膜 1 5 は、引張降伏応力が 5 . 5 M P a 以下であるため、含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい。該理由は、下記の通りである。

特許文献 1 に記載の固体高分子電解質膜は、湿潤状態において膨潤した場合でも、引張ひずみ（伸び）が降伏点を超えないようにする（すなわち降伏点までの引張ひずみを大きくすることにより、破損を抑制している。一方、含フッ素ポリマーを含む固体高分子電解質膜は、降伏点までの引張ひずみが小さいため、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返した場合、破損しやすい。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

ところが、降伏点までの引張ひずみが小さい固体高分子電解質膜であっても、該降伏点における引張降伏応力が十分に小さければ、引張ひずみが降伏点を越えるような膨潤と収縮とを繰り返したとしても、固体高分子電解質膜が破損しにくいことを、本発明者らは新たに見出した。そして、固体高分子電解質膜の引張降伏応力が5.5 MPa以下であれば、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮との繰り返しに対して実用的な耐久性が発揮されることを見出し、本発明に至った。

【0071】

また、以上説明した膜電極接合体10は、固体高分子電解質膜として、含フッ素ポリマーを含んでいるにも関わらず、湿潤状態における膨潤と乾燥状態における収縮とを繰り返しても破損しにくい固体高分子電解質膜15を備えているため、湿潤状態と乾燥状態との繰り返しに対する耐久性および化学的な耐久性に優れる。

10

【実施例】

【0072】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。

例1~7は合成例であり、例8~10、12~14は実施例であり、例11、15は比較例である。

【0073】

(イオン交換容量)

ポリマーQのイオン交換容量(AR)(単位:ミリ当量/g乾燥樹脂)は、下記方法により求めた。

20

滴定によりあらかじめARがわかっている2種のポリマー(ARが1.0のものと1.1のもの)からなる200 μ mの膜それぞれについて、蛍光X線(リガク社製、RIX3000)を用いてイオウ原子に基づくピーク強度を測定し、該ピーク強度とARとの関係を示す検量線を作成した。ポリマーPを、後述するTQ値の温度でプレスして200 μ mの膜を作製し、蛍光X線でイオウ原子に基づくピーク強度を測定し、前記検量線にてARを求めた。

【0074】

(TQ値)

TQ値(単位:)は、ポリマーPの分子量の指標であり、長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、2.94 MPaの押し出し圧力の条件でポリマーの溶融押し出しを行った際の押し出し量が100 mm³/秒となる温度である。

30

フローテスタCFT-500A(島津製作所社製)を用い、温度を変えてポリマーPの押し出し量を測定し、押し出し量が100 mm³/秒となるTQ値を求めた。

【0075】

(繰り返し単位のモル比)

ポリマーPを構成する繰り返し単位のモル比を、溶融¹⁹F-NMRにより求めた。

【0076】

(プロトン伝導率)

ポリマーQのプロトン伝導率は、下記方法により求めた。

40

5mm幅のポリマーQのフィルムに、5mm間隔で4端子電極が配置された基板を密着させ、公知の4端子法により、温度80、相対湿度50%の恒温恒湿条件下にて交流10 kHz、1Vの電圧でフィルムの抵抗を測定し、該結果からプロトン伝導率を算出した。

【0077】

(軟化温度、ガラス転移温度)

ポリマーQの軟化温度およびガラス転移温度は、下記方法により求めた。

動的粘弾性測定装置(アイティー計測社製、DVA200)を用い、試料幅0.5 cm、つかみ間長2 cm、測定周波数1 Hz、昇温速度2 /分の条件にて、ポリマーQのフィルムの動的粘弾性測定を行い、貯蔵弾性率が50における値の半分になる値を軟化温

50

度とした。また、 \tan のピーク値からガラス転移温度 (T_g) を求めた。

【0078】

(引張降伏応力、降伏点までの引張ひずみ、引張強さ)

固体高分子電解質膜の引張降伏応力および引張強さは上述の手法にしたがって求めた。

固体高分子電解質膜の降伏点までの引張ひずみは、下記のようにして求めた。

JIS K 7161 - 1994 に記載の図 1 に示される 4 つの引張応力 - ひずみ曲線の例のうち最も近い曲線に、得られた引張応力 - ひずみ曲線を当てはめ、引張応力 - ひずみ曲線における降伏点 y を決定した。該降伏点 y における引張ひずみを降伏点までの引張ひずみ y とした。

【0079】

10

(初期セル電圧)

セパレータとして、ガス通路用の細溝がジグザグ状に切削加工されたカーボン板 (溝幅 1 mm、ランド部 1 mm) を用意した。

膜電極接合体の両外側にセパレータを配置し、さらにセパレータの外側にヒータを配置して、有効膜面積 25 cm^2 の固体高分子形燃料電池を組み立てた。

【0080】

固体高分子形燃料電池の温度を 80 に保ち、カソードに空気、アノードに水素を、それぞれ 0.15 MPa で供給した。各ガスは、加湿器を用いて相対湿度 50% に加湿した状態で各電極へ供給した。電流密度 0.1 A/cm^2 および 1 A/cm^2 のときのセル電圧をそれぞれ測定した。

20

【0081】

(耐久性)

湿潤状態と乾燥状態との繰り返しに対する膜電極接合体の耐久性を、下記文献に記載の方法に準拠して評価した。

Yeh - Hung Lai, Courtney K. Mittelsteadt, Craig S. Gittleman, David A. Dillard, "VISCO ELASTIC STRESS MODEL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF PERFLUOROSULFONIC ACID (PFSA) POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES", Proceedings of FUELCELL 2005, Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, FUELCELL 2005, (2005), 74120.

30

【0082】

具体的には、初期セル電圧の測定に用いた固体高分子形燃料電池の温度を 80 に保ち、両電極に相対湿度 150% の加湿空気を 1 SLPM で 2 分間流し、相対湿度 0% の空気を 1 SLPM で 2 分間流した。これを 1 サイクルとして、 100 サイクル繰り返した。 100 サイクルごとに、両電極間に圧力差を生じさせ、物理的なガスリークの有無を判定した。ガスリークが生じ、かつガスクロスオーバー速度が 10 sccm 以上になった時点を寿命と判断した。該時点におけるサイクル数を耐久性の指標とした。

40

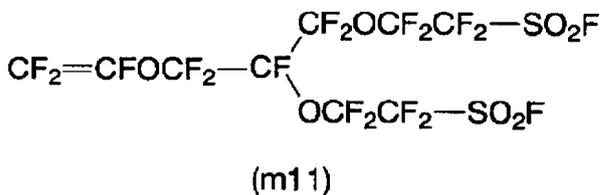
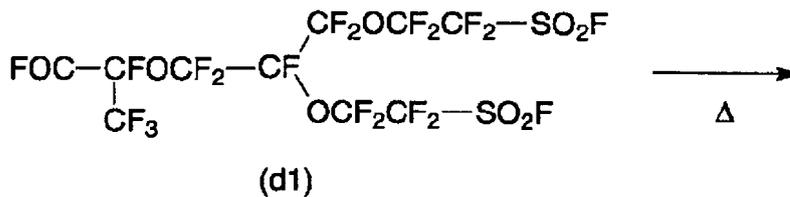
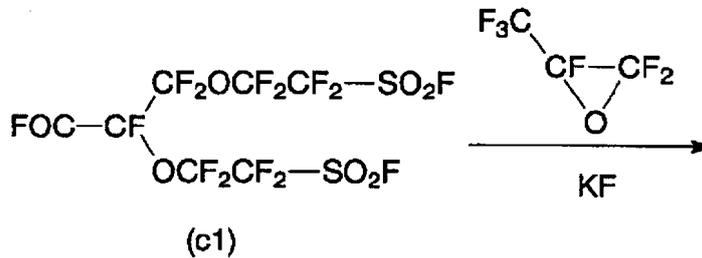
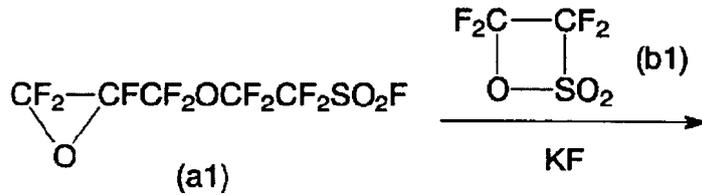
【0083】

[例 1]

以下に示す合成ルートにより化合物 (m11) を合成した。

【0084】

【化4】



【0085】

(i) 化合物(a1)の合成：

特開昭57-176973号公報の実施例2に記載の方法と同様にして、化合物(a1)を合成した。

【0086】

(ii) 化合物(c1)の合成：

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロートおよび攪拌翼付きガラス棒を備えた300cm³の4口丸底フラスコに、窒素雰囲気下、フッ化カリウム(森田化学社製、商品名：クロキヤットF)1.6gおよびジメトキシエタン15.9gを入れた。ついで、丸底フラスコを氷浴で冷却して、滴下ロートより化合物(b1)49.1gを32分かけて、内温10以下で滴下した。滴下終了後、滴下ロートより化合物(a1)82.0gを15分かけて滴下した。内温上昇はほとんど観測されなかった。滴下終了後、内温を室温に戻して約90時間攪拌した。分液ロートで下層を回収した。回収量は127.6gであり、ガスクロマトグラフィー(以下、GCと記す。)純度は55%であった。回収液を200cm³の4口丸底フラスコに移して、蒸留を実施した。減圧度1.0~1.1kPa(絶対圧)の留分として化合物(c1)97.7gを得た。GC純度は98%であり、収率は80%であった。

【0087】

(iii) 化合物(d1)の合成：

200cm³のステンレス製オートクレーブに、フッ化カリウム(森田化学社製、商品名：クロキヤットF)1.1gを入れた。脱気後、減圧下で、オートクレーブにジメトキシエタン5.3g、アセトニトリル5.3gおよび化合物(c1)95.8gを入れた。

ついで、オートクレーブを氷浴で冷却して、内温 0 ~ 5 にて、ヘキサフルオロプロペンオキシド 27.2 g を 27 分かけて加えた後、攪拌しながら内温を室温に戻して一晩攪拌した。分液ロートで下層を回収した。回収量は 121.9 g であり、GC 純度は 63% であった。回収液の蒸留により沸点 80 ~ 84 / 0.67 ~ 0.80 kPa (絶対圧) の留分として化合物 (d1) 72.0 g を得た。GC 純度は 98% であり、収率は 56% であった。

【0088】

(iv) 化合物 (m11) の合成：

内径 1.6 cm のステンレス製管を用いて、長さ 40 cm の U 字管を作製した。該 U 字管の一方にガラスウールを充填し、他方にステンレス製焼結金属を目皿としてガラスビーズを充填し、流動層型反応器を作製した。流動化ガスとして窒素ガスを用い、原料を定量ポンプを用いて連続的に供給できるようにした。出口ガスはトラップ管を用いて液体窒素で捕集した。

10

【0089】

流動層型反応器を塩浴に入れ、反応温度を 340 に保持しながら、化合物 (d1) / N₂ のモル比が 1 / 20 となるように、流動層型反応器に化合物 (d1) 34.6 g を 1.5 時間かけて供給した。反応終了後、液体窒素トラップより 27 g の液体を得た。GC 純度は 84% であった。該液体の蒸留により沸点 69 / 0.40 kPa (絶対圧) の留分として化合物 (m11) を得た。GC 純度は 98% であった。

20

【0090】

化合物 (m11) の ¹⁹F - NMR (282.7 MHz、溶媒 CDCl₃、基準：CFCl₃)。

(ppm) : 45.5 (1F), 45.2 (1F), -79.5 (2F), -82.4 (4F), -84.1 (2F), -112.4 (2F), -112.6 (2F), -112.9 (dd, J = 82.4 Hz, 67.1 Hz, 1F), -121.6 (dd, J = 112.9 Hz, 82.4 Hz, 1F), -136.0 (ddt, J = 112.9 Hz, 67.1 Hz, 6.1 Hz, 1F), -144.9 (1F)。

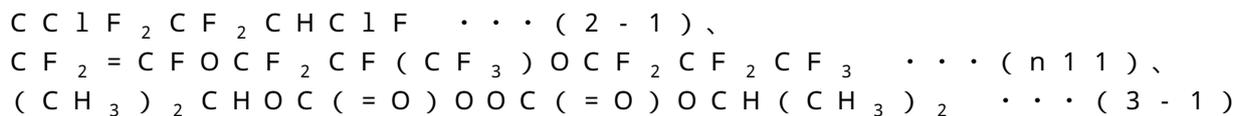
【0091】

〔例 2〕

ポリマー P1 の合成：

30

オートクレーブ (内容積 2575 cm³、ステンレス製) を窒素で置換し、十分に脱気を行った。減圧下で、化合物 (m11) 945.3 g、溶媒である化合物 (2-1) 425.7 g、化合物 (n11) 164.3 g、および開始剤である化合物 (3-1) (日本油脂社製、パーロイル IPP) 654.2 mg を入れ、オートクレーブ内を蒸気圧まで脱気した。



【0092】

40

内温を 40 に昇温し、オートクレーブにテトラフルオロエチレン (以下、TFE と記す。) を導入し、圧力を 0.42 MPa G (ゲージ圧) とした。温度、圧力を一定に保持して、7.0 時間重合を行った。ついで、オートクレーブ内を冷却して重合を停止し、系内のガスをパージした。

反応液を化合物 (2-1) で希釈した後、化合物 (2-2) を加え、ポリマーを凝集させ、ろ過した。



【0093】

化合物 (2-1) 中でポリマーを攪拌した後、化合物 (2-2) を加え、ポリマーを再凝集し、ろ過した。該再凝集を 2 回繰り返した。ポリマーを 80 で一晩減圧乾燥し、T

50

F E と化合物 (m 1 1) と化合物 (n 1 1) との共重合体であるポリマー P 1 を得た。収量、イオン交換容量、T Q 値およびポリマーを構成する繰り返し単位の比を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

〔例 3〕

ポリマー P 2 の合成：

オートクレーブ (内容積 2 5 7 5 c m ³、ステンレス製) を窒素で置換し、十分に脱気を行った。減圧下で、化合物 (m 1 1) 1 0 3 5 . 0 g、溶媒である化合物 (2 - 1) 4 1 4 . 0 g、化合物 (n 1 1) 8 0 . 1 g、メタノール 1 2 2 . 1 m g、および開始剤である化合物 (3 - 1) 6 1 6 . 5 m g を入れ、オートクレーブ内を蒸気圧まで脱気した。

【 0 0 9 5 】

内温を 4 0 に昇温し、オートクレーブに T F E を導入し、圧力を 0 . 4 6 M P a G (ゲージ圧) とした。温度、圧力を一定に保持して、5 . 7 5 時間重合を行った。ついで、オートクレーブ内を冷却して重合を停止し、系内のガスをバージした。

反応液を化合物 (2 - 1) で希釈した後、化合物 (2 - 2) を加え、ポリマーを凝集させ、ろ過した。

【 0 0 9 6 】

化合物 (2 - 1) 中でポリマーを攪拌した後、化合物 (2 - 2) を加え、ポリマーを再凝集し、ろ過した。該再凝集を 2 回繰り返し返した。ポリマーを 8 0 で一晩減圧乾燥し、T F E と化合物 (m 1 1) と化合物 (n 1 1) との共重合体であるポリマー P 2 を得た。収量、イオン交換容量、T Q 値およびポリマーを構成する繰り返し単位の比を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔例 4〕

ポリマー P 3 の合成：

オートクレーブ (内容積 2 5 7 5 c m ³、ステンレス製) を窒素で置換し、十分に脱気を行った。減圧下で、化合物 (m 1 1) 1 1 2 7 . 9 g、溶媒である化合物 (2 - 1) 4 0 3 . 5 g、および開始剤である化合物 (3 - 1) 5 3 5 . 8 m g を入れ、オートクレーブ内を蒸気圧まで脱気した。

【 0 0 9 8 】

内温を 4 0 に昇温し、オートクレーブに T F E を導入し、圧力を 0 . 4 1 M P a G (ゲージ圧) とした。温度、圧力を一定に保持して、7 . 2 時間重合を行った。ついで、オートクレーブ内を冷却して重合を停止し、系内のガスをバージした。

反応液を化合物 (2 - 1) で希釈した後、化合物 (2 - 2) を加え、ポリマーを凝集させ、ろ過した。

【 0 0 9 9 】

化合物 (2 - 1) 中でポリマーを攪拌した後、化合物 (2 - 2) を加え、ポリマーを再凝集し、ろ過した。該再凝集を 2 回繰り返し返した。ポリマーを 8 0 で一晩減圧乾燥し、T F E と化合物 (m 1 1) との共重合体であるポリマー P 3 を得た。収量、イオン交換容量、T Q 値およびポリマーを構成する繰り返し単位の比を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

【表 1】

		例2	例3	例4
前駆体ポリマー		P1	P2	P3
収量 [g]		188.1	174.4	180.0
イオン交換容量 [ミリ当量/g乾燥樹脂]		1.45	1.58	1.81
TQ値 [°C]		263	257	277
繰り返し単位 の比(モル%)	TFE	83.7	84.2	—
	m11	13.0	14.2	—
	n11	3.3	1.6	—

10

【0101】

〔例5〕

ポリマーQ1のフィルムの製造：

ポリマーP1を下記方法で処理し、酸型のポリマーQ1のフィルムを得た。

まず、ポリマーP1のTQ温度にて、加圧プレス成形によりポリマーP1を厚さ100～200μmのフィルムに加工した。

【0102】

ついで、該フィルムを、ジメチルスルホキシドの30質量%および水酸化カリウムの15質量%を含む水溶液に、80℃で16時間浸漬させることにより、該フィルム中の-SO₂F基を加水分解し、-SO₃K基に変換した。

20

【0103】

ついで、該フィルムを、3モル/L塩酸水溶液に、50℃で2時間浸漬した。塩酸水溶液を交換し、同様の処理をさらに4回繰り返した。該フィルムをイオン交換水で十分に水洗し、該フィルム中の-SO₃K基がスルホン酸基に変換された、ポリマーQ1のフィルムを得た。

ポリマーQ1のフィルムの軟化温度およびガラス転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0104】

〔例6〕

ポリマーQ2のフィルムの製造：

ポリマーP1の代わりにポリマーP2を用いた以外は、例5と同様にして酸型のポリマーQ2のフィルムを得た。

ポリマーQ2のフィルムの軟化温度およびガラス転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0105】

〔例7〕

ポリマーQ3のフィルムの製造：

ポリマーP1の代わりにポリマーP3を用いた以外は、例5と同様にして酸型のポリマーQ3のフィルムを得た。

40

ポリマーQ3のフィルムの軟化温度およびガラス転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0106】

【表 2】

	例5	例6	例7
含フッ素ポリマー	Q1	Q2	Q3
軟化温度 [°C]	70	94	104
ガラス転移温度 [°C]	126	130	138

【0107】

〔例8〕

固体高分子電解質膜の製造：

ポリマーQ1に、エタノール、水および1-ブタノールの混合分散媒（エタノール/水/1-ブタノール=35/50/15質量比）を加え、固形分濃度を15質量%に調整し、オートクレーブを用い125で8時間、攪拌した。さらに水を加え、固形分濃度を9質量%に調整し、ポリマーQ1が分散媒に分散した液状組成物S1を得た。分散媒の組成は、エタノール/水/1-ブタノール=21/70/9（質量比）であった。

【0108】

液状組成物S1中のイオン性基の5%に相当するモル数の $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加え、室温で4時間攪拌した後、該液状組成物を、エチレンとTFEとの共重合体からなるシート（旭硝子社製、商品名：アフレックス100N、厚さ100 μm ）（以下、ETFEシートと記す。）上に、ダイコータにて塗布し、80で30分乾燥し、さらに150で30分のアニールを施し、厚さ25 μm の固体高分子電解質膜R1を形成した。

固体高分子電解質膜R1の引張降伏応力、降伏点までの引張ひずみ、引張強さ、およびプロトン伝導率を測定した。結果を表3に示す。また、固体高分子電解質膜R1について得られた引張応力-ひずみ曲線を図5および図6に示す。

【0109】

〔例9〕

固体高分子電解質膜の製造：

ポリマーQ1の代わりにポリマーQ2を用いた以外は、例8と同様にして固体高分子電解質膜R2を得た。

固体高分子電解質膜R2の引張降伏応力、降伏点までの引張ひずみ、引張強さ、およびプロトン伝導率を測定した。結果を表3に示す。また、固体高分子電解質膜R2について得られた引張応力-ひずみ曲線を図5および図6に示す。

【0110】

〔例10〕

固体高分子電解質膜の製造：

ポリマーQ1の代わりにポリマーQ3を用いた以外は、例8と同様にして固体高分子電解質膜R3を得た。

固体高分子電解質膜R3の引張降伏応力、降伏点までの引張ひずみ、引張強さ、およびプロトン伝導率を測定した。結果を表3に示す。また、固体高分子電解質膜R3について得られた引張応力-ひずみ曲線を図5および図6に示す。

【0111】

固体高分子電解質膜R1~R3を構成するポリマーQ1~Q3は、モノマー(m11)に基づく繰り返し単位から誘導された、スルホン酸基を有するビニルエーテル型構造を有する繰り返し単位を有する。該ビニルエーテル型モノマーのEWは、313である。

【0112】

〔例11〕

市販のフッ素系高分子電解質膜（Dupont社製 Nafion NRE211）について、引張降伏応力、降伏点までの引張ひずみ、引張強さ、およびプロトン伝導率を測定した。結果を表3に示す。また、市販のフッ素系高分子電解質膜について得られた引張

10

20

30

40

50

応力 - ひずみ曲線を図 5 および図 6 に示す。

【 0 1 1 3 】

N a f i o n N R E 2 1 1 を構成する含フッ素ポリマーは、化合物 (1 - 1) に基づく繰り返し単位を有する。化合物 (1 - 1) の E W は、4 4 6 である。



【 0 1 1 4 】

【表 3】

	例 8	例 9	例 10	例 11
固体高分子電解質膜	R1	R2	R3	市販品
EW	313	313	313	446
引張降伏応力 [MPa]	3.0	3.6	5.5	6.2
降伏点までの引張ひずみ (%)	17	12	15.5	15
引張強さ [MPa]	23.3	20.0	22.0	17.3
引張強さ / 引張降伏応力	7.8	5.6	4.0	2.8
プロトン伝導率 [S/cm]	0.08	0.095	0.095	0.05

10

【 0 1 1 5 】

〔例 1 2〕

膜電極接合体の製造：

ポリマー Q 1 を、エタノールおよび水の混合溶媒 (エタノール / 水 = 1 / 1 質量比) に入れ、還流機能を備えたフラスコ内にて、60 で 1 6 時間攪拌して溶解し、固形分濃度が 9 質量 % の液状組成物を得た。

20

これとは別に、白金担持カーボンに、水およびエタノールをこの順に加え、エタノールおよび水の混合分散媒 (エタノール / 水 = 1 / 1 質量比) に分散した触媒分散液 (固形分濃度 9 質量 %) を得た。

【 0 1 1 6 】

液状組成物と触媒分散液とを、液状組成物 / 触媒分散液 = 1 / 2 (質量比) で混合し、触媒層形成用液を調整した。

固体高分子電解質膜 R 1 から E T F E シートを剥離した後、触媒層形成用液を固体高分子電解質膜の両面にダイコート法で塗工し、乾燥して、厚さ 1 0 μ m、白金担持量 0 . 2 m g / c m ² の触媒層を形成した。該触媒層の両外側にカーボンクロスをガス拡散層として配置することにより、膜電極接合体を得た。

30

膜電極接合体を用いて、固体高分子形燃料電池を作製し、初期セル電圧の測定および耐久性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 7 】

〔例 1 3〕

触媒層を形成するために用いたポリマー Q 1 をポリマー Q 2 に変更し、固体高分子電解質膜 R 1 を固体高分子電解質膜 R 2 に変更した以外は、例 1 2 と同様にして膜電極接合体を得た。

膜電極接合体を用いて、固体高分子形燃料電池を作製し、初期セル電圧の測定および耐久性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

40

【 0 1 1 8 】

〔例 1 4〕

触媒層を形成するために用いたポリマー Q 1 をポリマー Q 3 に変更し、固体高分子電解質膜 R 1 を固体高分子電解質膜 R 3 に変更した以外は、例 1 2 と同様にして膜電極接合体を得た。

膜電極接合体を用いて、固体高分子形燃料電池を作製し、初期セル電圧の測定および耐久性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 9 】

〔例 1 5〕

50

固体高分子電解質膜 R 1 を市販のフッ素系高分子電解質膜 (D u p o n t 社 製 N a f i o n N R E 2 1 1) に変更した以外は、例 1 2 と同様にして膜電極接合体を得た。

膜電極接合体を用いて、固体高分子形燃料電池を作製し、初期セル電圧の測定および耐久性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 0 】

【 表 4 】

膜電極接合体		例12	例13	例14	例15
初期セル電圧 [mV]	電流密度 0.1A/cm ²	810	810	810	810
	電流密度 1A/cm ²	680	700	700	600
耐久性 [サイクル数]		22000	20000	5000	3000

10

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

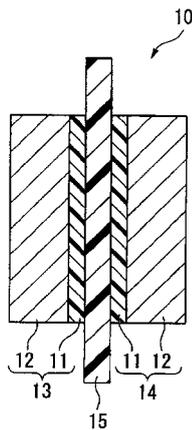
【 0 1 2 1 】

本発明の固体高分子電解質膜および膜電極接合体を用いることにより、長寿命の固体分子形燃料電池が得られる。

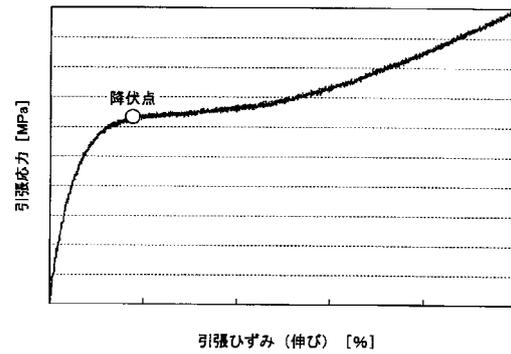
なお、2006年11月28日に出願された日本特許出願2006-319927号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

20

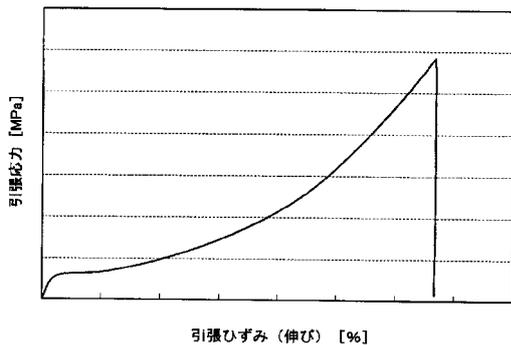
【 図 1 】



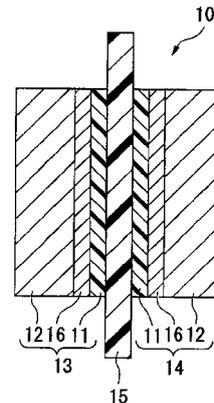
【 図 3 】



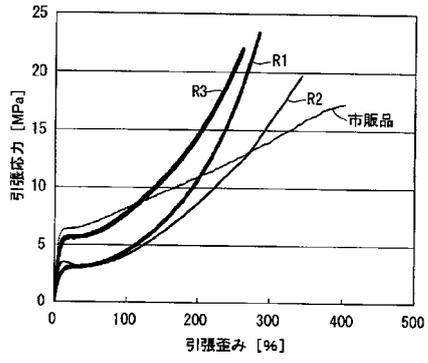
【 図 2 】



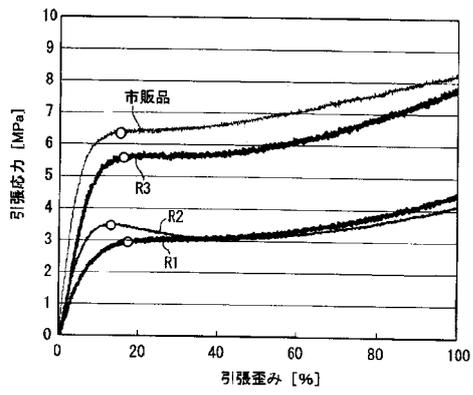
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M8/02(2006.01)i, C08F16/24(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i		
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) H01M8/02, C08F16/24, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10		
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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Sumit Kundu, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot, Mechanical properties of Nafion TM electrolyte membranes under hydrated conditions, Polymer, 2005, 46, p.11707-11715	1-7
A	JP 6-322034 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 22 November, 1994 (22.11.94), Full text & US 5281680 A & EP 0606842 A1	1-7
A	JP 2003-212988 A (JSR Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), Table 1 (Family: none)	1-7
<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 04 February, 2008 (04.02.08)		Date of mailing of the international search report 19 February, 2008 (19.02.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/072867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-352819 A (Asahi Kasei Corp.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2006-114277 A (Toyota Motor Corp.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claim 1 & WO 2006/040905 A1 & EP 1807469 A	1-7
A	JP 2005-235736 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 02 September, 2005 (02.09.05), Par. No. [0011] & US 2005/0181263 A1	1-7
A	JP 2006-40677 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Par. No. [0009] (Family: none)	1-7
P,A	JP 2007-214108 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 23 August, 2007 (23.08.07), Par. Nos. [0186], [0187] (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/072867									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, C08F16/24(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i											
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. H01M8/02, C08F16/24, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2008年										
日本国実用新案登録公報	1996-2008年										
日本国登録実用新案公報	1994-2008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) JSTPlus(JDream2)											
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									
A	Sumit Kundu, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot, Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions, Polymer, 2005, 46, p.11707-11715	1-7									
A	JP 6-322034 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1994.11.22, 全文 & US 5281680 A & EP 0606842 A1	1-7									
A	JP 2003-212988 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.07.30, 【表1】 (ファミリーなし)	1-7									
<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		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 04.02.2008		国際調査報告の発送日 19.02.2008									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 山内 達人	4 X 3348								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3477								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/072867
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
A	JP 2002-352819 A (旭化成株式会社) 2002. 12. 06, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-114277 A (トヨタ自動車株式会社) 2006. 04. 27, 【請求項 1】 & WO 2006/040905 A1 & EP 1807469 A	1-7
A	JP 2005-235736 A (アイシン精機株式会社) 2005. 09. 02, 【0011】 & US 2005/0181263 A1	1-7
A	JP 2006-40677 A (ダイハツ工業株式会社) 2006. 02. 09, 【0009】 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2007-214108 A (三星エスディアイ株式会社) 2007. 08. 23, 【0186】、【0187】 (ファミリーなし)	1-7

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, MT, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 下平 哲司

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 本村 了

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 斎藤 貢

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 CX05 EE19 HH00 HH05 HH06

(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。