

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5515230号
(P5515230)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 H

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 M

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 8/10

請求項の数 10 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2008-78103 (P2008-78103)
 (22) 出願日 平成20年3月25日 (2008. 3. 25)
 (65) 公開番号 特開2009-231218 (P2009-231218A)
 (43) 公開日 平成21年10月8日 (2009. 10. 8)
 審査請求日 平成22年9月22日 (2010. 9. 22)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより
 (72) 発明者 若林 宣彰
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内
 (72) 発明者 川井 淳司
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体、定置または携帯型燃料電池、および、定置または携帯型燃料電池のガス拡散層用樹脂ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

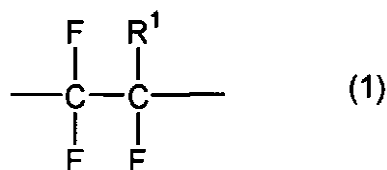
イオン交換樹脂膜と、触媒層と、ガス拡散層とを備えた膜電極接合体において、カソード側のガス拡散層が、下記構造単位 (a)、(b) 及び (c) を有する水酸基含有含フッ素重合体 (A) を含む、定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

(a) 下記式 (1) で表される構造単位。

(b) 下記式 (2) で表される構造単位。

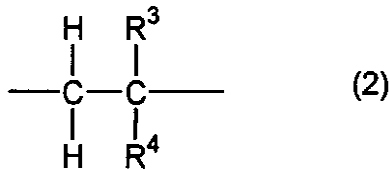
(c) 下記式 (3) で表される構造単位。

【化 1】



〔式 (1) 中、 R^1 はフッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基又は $-\text{OR}^2$ で表される基 (R^2 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を示す) を示す〕

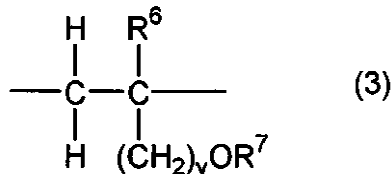
【化 2】



〔式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 は炭素数1～12のアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^5$ 若しくは $-\text{OCOR}^5$ で表される基(R^5 は炭素数1～12のアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基又は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基から選ばれるアルコキシカルボニル基を示す〕

10

【化 3】



〔式(3)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 は水素原子又は、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基から選ばれるヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す〕

20

【請求項 2】

ガス拡散層が、電極層に接する微多孔層と該微多孔層に接する多孔性基材層からなり、微多孔層が前記含フッ素ポリマー(A)を含む、請求項1に記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 3】

微多孔層および多孔性基材層が含フッ素ポリマー(A)を含む、請求項2に記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 4】

ガス拡散層が、水酸基を有しない含フッ素重合体(B)を含む、請求項1～3のいずれかに記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

30

【請求項 5】

カソード側およびアノード側のガス拡散層が、水酸基含有含フッ素重合体(A)を含む、請求項1～4のいずれかに記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 6】

水酸基含有含フッ素重合体(A)のガラス転移温度が30～160である請求項1～5のいずれかに記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 7】

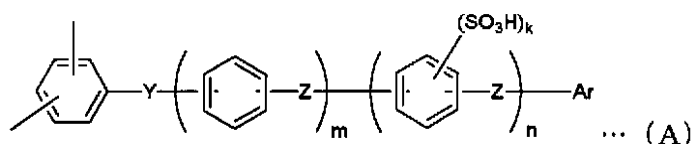
水酸基含有含フッ素重合体(A)が水に不溶であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 8】

アノード側およびカソード側の触媒層のうち少なくとも一方が、下記一般式(A)で表される構造単位、および下記一般式(B)で表される構造単位を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有するポリアリーレンであることを特徴とする請求項1に記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

40

【化 4】

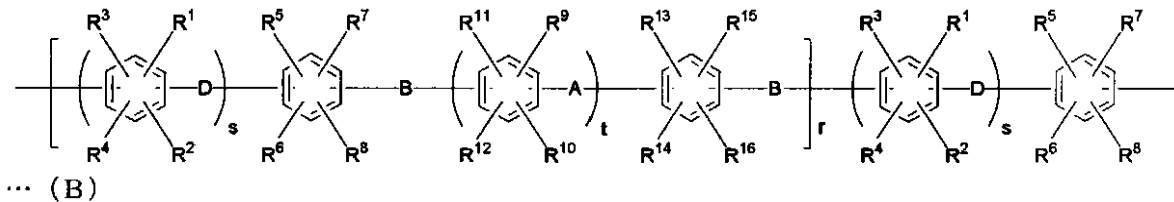


(式中、Yは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1$

50

- (l は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-C(CF_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の構造を示し、 Z は直接結合または、 $-(CH_2)_l-$ (l は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の構造を示し、 A r は $-SO_3H$ または $-O(CH_2)_pSO_3H$ または $-O(CF_2)_pSO_3H$ で表される置換基を有する芳香族基を示す。 p は $1 \sim 12$ の整数を示し、 m は $0 \sim 10$ の整数を示し、 n は $0 \sim 10$ の整数を示し、 k は $1 \sim 4$ の整数を示す。)

【化 5】



10

(式中、 A 、 D は独立に直接結合または、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_l-$ (l は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-(CH_2)_l-$ (l は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の構造を示し、 B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基から選ばれるアルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基から選ばれるアリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基を示す。 s 、 t は $0 \sim 4$ の整数を示し、 r は 0 または 1 以上の整数を示す。)

20

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかーに記載の膜電極接合体を有する、定置または携帯型燃料電池。

【請求項 10】

下記構造単位 (a)、(b) 及び (c) を有する水酸基含有含フッ素重合体 (A) を含む、定置または携帯型燃料電池のガス拡散層用樹脂ペースト。

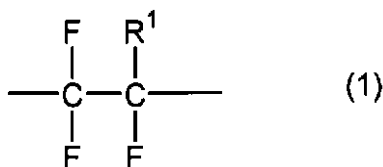
30

(a) 下記式 (1) で表される構造単位。

(b) 下記式 (2) で表される構造単位。

(c) 下記式 (3) で表される構造単位。

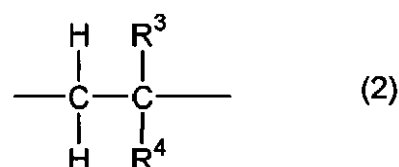
【化 6】



[式 (1) 中、 R^1 はフッ素原子、炭素数 $1 \sim 6$ のフルオロアルキル基又は $-OR^2$ で表される基 (R^2 は炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基又は炭素数 $1 \sim 6$ のフルオロアルキル基を示す) を示す]

40

【化 7】

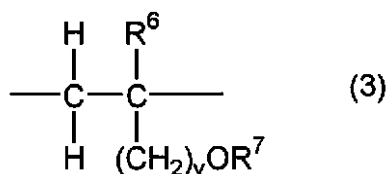


[式 (2) 中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 は炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル基、 $-(CH_2)_x-OR^5$ 若しくは $-O-CO-R^5$ で表される基 (R^5 は炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル基

50

又はグリシジル基を、 x は 0 又は 1 の数を示す)、カルボキシル基又は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基から選ばれるアルコキシカルボニル基を示す]

【化 8】



【式(3)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 は水素原子又は、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基から選ばれるヒドロキシアルキル基を、 v は 0 又は 1 の数を示す]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体、定置または携帯型燃料電池および定置または携帯型燃料電池のガス拡散層用樹脂ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、発電を担う反応の起こるアノードおよびカソードと、アノードおよびカソード間のプロトン伝導体となる高分子固体電解質膜とがセパレータで挟まれたセルをユニットとして構成されている。

【0003】

上記電極は、ガス拡散の促進および集電を行う電極基材と、実際に電気化学反応場となる触媒層とから構成されている。触媒層は白金等の触媒微粒子を表面に担持させたカーボン粒子とイオン交換樹脂からなる電極電解質などにより形成される。具体にはアノードでは、触媒微粒子上で燃料ガスが反応してプロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは電極電解質を移動し高分子固体電解質膜へと伝導する。一方、カソードでは、触媒微粒子上で酸化ガスと、高分子固体電解質膜からカソードの電極電解質を通して伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。

【0004】

このように燃料電池は生成物が水だけであり、またエネルギー交換率が高いため次世代の電源として活発に研究されている。

燃料電池のイオン交換樹脂電解質としては、デュポン社製 Nafion (登録商標; 特許文献 1, 2) およびスルホン化ポリアリーレン (特許文献 3, 4) が知られている。

【0005】

ここで、燃料電池で高出力を得るためには、上記の反応を効率よく行う必要がある。触媒層への反応物質の供給と触媒層からの生成物の排出、および触媒層、セパレーター間の電子伝導を効率よく行う方法として、例えばポリテトラフルオロエチレンで撥水処理を施したカーボンペーパーやその上にポリテトラフルオロエチレンとカーボン粉末から構成される微多孔層を積層したガス拡散層を備える技術が広く知られている。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンは化学的安定性、撥水性にすぐれる一方で他の物質との親和性が低いため、起動停止や保存環境など、膜電極接合体が置かれる環境変化が重なると、ガス拡散層が剥離し燃料電池の性能低下を引き起こすという問題があった。特に非パーフルオロポリマー電極電解質のような軟化点が分解温度と近い場合は、触媒層とガス拡散層間に十分な接着が得られるほど熱圧着時の温度を上げられないという問題があった。

【0006】

このような問題に対し、ガス拡散層と触媒層の間に接着層を設けることにより、ガス拡散層と触媒層間の接合性を向上する試みがなされている。例えば特許文献 5 には水素イオン導電性高分子電解質と導電性カーボンを有する接着層が開示されている。また、特許文

10

20

30

40

50

献 7 には熱変形温度の低い溶媒可溶性パーフルオロポリマーとカーボンブラックの接着層が提案されている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 2 6 8 2 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 1 3 9 3 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 3 3 1 8 6 8 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 1 4 9 0 5 6 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 4 - 2 1 4 0 4 5 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 2 5 9 6 6 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら特許文献 5 のようなプロトン導電性高分子電解質のような含水性の高い樹脂を接着層に使用すると、プロトン導電性高分子電解質が発電生成水を含み膨潤し、発電生成水の排出が阻害され電池性能が低下するという問題があった。また特許文献 6 では熱変形温度が低いことでポリテトラフルオロエチレンより熱圧着での接合性が改善されるものの、パーフルオロ樹脂である為、樹脂自体の接着性が低く、十分な接合性がえられないという問題があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は以上の観点に鑑みてなされたものであり、燃料電池の起動停止や、保存環境などの膜電極接合体が置かれる環境変化にたいしてガス拡散層の剥離を抑制し、優れた耐久性を有する定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ガス拡散層の少なくとも触媒層と接する層に含ませるフッ素樹脂バインダーを工夫することによって、ガス拡散層と触媒層間の接合性を向上し剥離を抑制した膜電極接合体を提供でき、更にはポリテトラフルオロエチレンのみを用いたガス拡散層にたいして、燃料電池の出力をも向上させ得ることを見出し本発明に至った。

【 0 0 1 0 】

即ち本発明の構成要件は以下の通りである。

30

[1] イオン交換樹脂膜と、触媒層と、ガス拡散層とを備えた膜電極接合体において、カソード側のガス拡散層が、下記構造単位 (a)、(b) 及び (c) を有する水酸基含有含フッ素重合体 (A) を含む、定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【 0 0 1 1 】

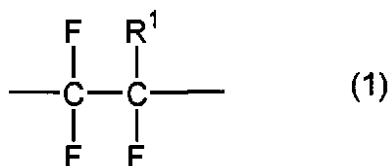
(a) 下記式 (1) で表される構造単位。

(b) 下記式 (2) で表される構造単位。

(c) 下記式 (3) で表される構造単位。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



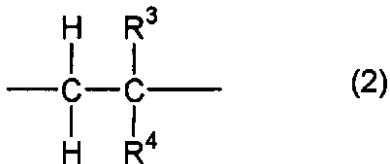
40

【 0 0 1 3 】

[式 (1) 中、 R^1 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^2$ で表される基 (R^2 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す) を示す]

【 0 0 1 4 】

【化 2】



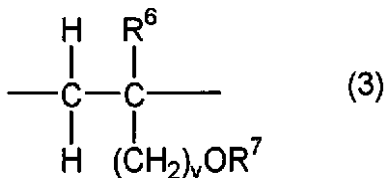
【0015】

〔式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^5$ 若しくは $-\text{OCCOR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を示す]

10

【0016】

【化 3】



【0017】

〔式(3)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 は水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

20

[2]ガス拡散層が、電極層に接する微多孔層と該微多孔層に接する多孔性基材層からなり、微多孔層が前記含フッ素ポリマー(A)を含む、[1]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

[3]微多孔層および多孔性基材層が含フッ素ポリマー(A)を含む、[2]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

[4]ガス拡散層が、水酸基を有しない含フッ素重合体(B)を含む、[1]~[3]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

[5]カソード側およびアノード側のガス拡散層が、水酸基含有含フッ素重合体(A)を含む、請求項1~4のいずれかに記載の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

[6]水酸基含有含フッ素重合体(A)のガラス転移温度が30~160である[1]~[5]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

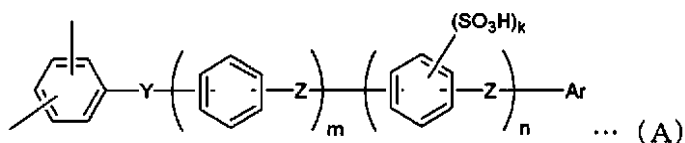
30

[7]水酸基含有含フッ素重合体(A)が水に不溶である[1]~[6]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

[8]アノード側およびカソード側の触媒層のうち少なくとも一方が、下記一般式(A)で表される構造単位、および下記一般式(B)で表される構造単位を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有するポリアリーレンである[1]の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体。

【0018】

【化 4】



40

【0019】

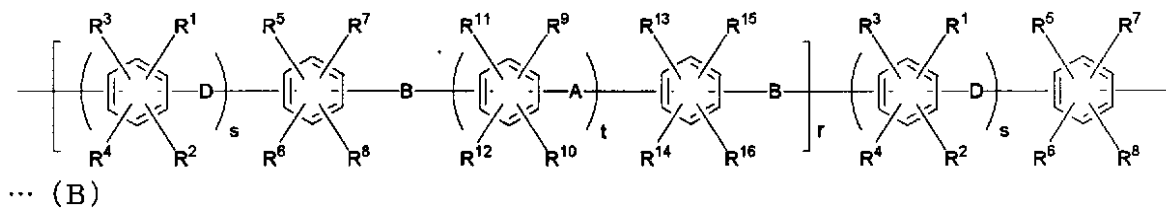
(式中、Yは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1$ 、 $-(1$ は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Zは直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Arは $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基を有する芳香族基を示す。 p は1~12の整数を示し、 m は0~10の整数を示し、 n は

50

0 ~ 10 の整数を示し、k は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【0020】

【化5】



【0021】

(式中、A、Dは独立に直接結合または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。 s 、 t は0~4の整数を示し、 r は0または1以上の整数を示す。)

[9][1]~[8]の膜電極接合体を有する、定置または携帯型燃料電池。

[10]下記構造単位(a)、(b)及び(c)を有する水酸基含有含フッ素重合体(A)を含む、定置または携帯型燃料電池のガス拡散層用樹脂ペースト。

【0022】

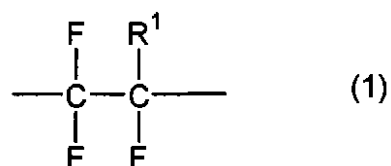
(a)下記式(1)で表される構造単位。

(b)下記式(2)で表される構造単位。

(c)下記式(3)で表される構造単位。

【0023】

【化6】

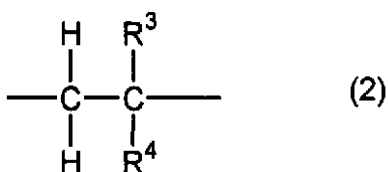


【0024】

[式(1)中、 R^1 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^2$ で表される基(R^2 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

【0025】

【化7】



【0026】

[式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^5$ 若しくは $-\text{OCOR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数値を示す)、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基を示す]

【0027】

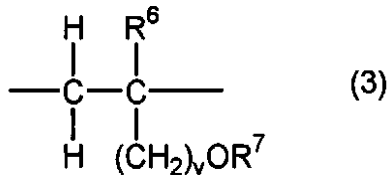
10

20

30

40

【化 8】



【 0 0 2 8 】

〔式(3)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 は水素原子又はヒドロキシアシル基を、 v は0又は1の数を示す〕

【発明の効果】

10

【 0 0 2 9 】

本発明によれば、燃料電池の起動停止や、保存環境などの膜電極接合体が置かれる環境変化にたいしてガス拡散層の剥離を抑制し、優れた耐久性を有し、更にはパーフルオロ樹脂のみを用いたガス拡散層にたいして高い出力を有する定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明に係る定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体、定置または携帯型燃料電池および定置または携帯型燃料電池のガス拡散層用樹脂ペーストについて詳細に説明する。

20

〔膜電極接合体〕

本願発明の膜電極接合体は、イオン交換樹脂膜と、触媒層と、ガス拡散層とを備えている。典型的には、イオン交換樹脂膜を挟んで一方にはカソード電極用の触媒層と他方にはアノード電極用の触媒層が設けられており、さらにカソード側およびアノード側の各触媒層のイオン交換樹脂膜と反対側に接して、カソード側およびアノード側にそれぞれガス拡散層が設けられている。以下、ガス拡散層、触媒層およびイオン交換樹脂膜についてそれぞれ説明する。

〔ガス拡散層〕

ガス拡散層は、多孔性基材又は多孔性基材と微多孔層の積層構造体からなる。ガス拡散層が多孔性基材と微多孔層の積層構造体からなる場合には、微多孔層が触媒層に接して設けられる。カソード側のガス拡散層は、撥水性を付与するために水酸基含有含フッ素重合体(A)を含んでいる必要があり、カソード側およびアノード側のガス拡散層が水酸基含有含フッ素重合体(A)を含んでいることが好ましい。ガス拡散層が多孔性基材と微多孔層の積層構造体からなる場合には、微多孔層と多孔質基材のいずれかの層又は両方の層が水酸基含有含フッ素重合体(A)を含んでおり、好ましくは微多孔層が、水酸基含有含フッ素重合体(A)を含んでいる。

30

(1) 微多孔層

微多孔層は、炭素粉末と、撥水剤として水酸基含有含フッ素重合体(A)を含んでいる。また、これら成分に加えて、水酸基を有しない含フッ素重合体(B)を含むことができる。微多孔層は、炭素粉末等を溶媒に分散した微多孔層形成用ペーストを用いて形成される。

40

【 0 0 3 1 】

本発明で用いられる微多孔層組成は、炭素粉末及び撥水剤が、30～95：70～5の重量比に存在することが好ましく、50～90：50～10の重量比に存在することがさらに好ましい。前記炭素粉末の含量が30%重量より少ない場合には、微多孔層内に微細気孔を形成しにくくて反応物の拡散が容易に行われな

い。炭素粉末の含量が90%重量を超える場合には、炭素粉末の脱落が起こる可能性があって好ましくない。

【 0 0 3 2 】

本発明で用いられる微多孔層の塗布量は、通常、0.5～15mg/cm²であり、0

50

、 $5 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ に存在することが好ましい。塗布量が上記範囲未満であると、多孔性基材の影響を受け、微多孔層の平滑性が十分でなく、微多孔層形成の効果が得られない。一方、塗布量が上記範囲を超えると、アノード側であれば、燃料である水素の透過性が低下し、カソード側であれば、空気（酸素）の透過性、排水性が低下し、発電性能が低下することがある。上記の理由から微多孔層が複数の層で構成される場合は各層の塗布量の総和が前記範囲であることが好ましい。

(1-1) 炭素粉末

炭素粉末としては、カーボン粉、カーボン繊維、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、および、表面を炭素膜で被覆した炭化ケイ素ウイスキーなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0033】

上記カーボン粉としては、電子伝導性と比表面積の大きさの観点から、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましい。

【0034】

上記オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製「バルカンXC-72」、「バルカンP」、「ブラックパールズ880」、「ブラックパールズ1100」、「ブラックパールズ1300」、「ブラックパールズ2000」、「リーガル400」、ライオン社製「ケッチェンブラックEC」、三菱化学社製「#3150、#3250」などが挙げられる。また、上記アセチレンブラックとしては、電気化学工業社製「デンカブラック」などが挙げられる。

20

【0035】

上記カーボン繊維としては、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維、リグニンポパー系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを用いることができ、これらの中では気相成長炭素繊維が好ましい。

(1-2) 水酸基含有含フッ素重合体(A)

水酸基含有含フッ素重合体(A)は、下記構造単位(a)、(b)及び(c)を含んでなる。

【0036】

(a) 下記式(1)で表される構造単位。

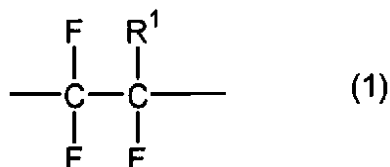
30

(b) 下記式(2)で表される構造単位。

(c) 下記式(3)で表される構造単位。

【0037】

【化9】



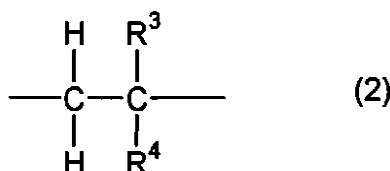
【0038】

[式(1)中、 R^1 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^2$ で表される基(R^2 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

40

【0039】

【化10】



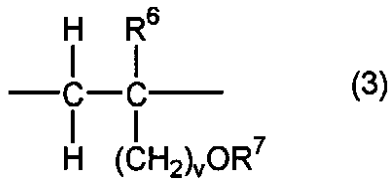
【0040】

50

〔式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(CH_2)_x-OR^5$ 若しくは $-OCOR^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基を示す]

【0041】

【化11】



10

【0042】

〔式(3)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 は水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

(i) 構造単位(a)

上記式(1)において、 R^1 及び R^2 のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等の炭素数1~6のフルオロアルキル基が挙げられる。また、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

【0043】

20

構造単位(a)は、含フッ素ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このような含フッ素ビニル単量体としては、少なくとも1個の重合性不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子とを有する化合物であれば特に制限されるものではない。このような例としてはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン等のフルオロレフィン類；アルキルパーフルオロビニルエーテル又はアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類；パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類；パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

30

【0044】

これらの中でも、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)又はパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)がより好ましく、これらを組み合わせて用いることがさらに好ましい。

【0045】

尚、構造単位(a)の含有率は、水酸基含有含フッ素重合体の全体量を100モル%としたときに、20~70モル%である。この理由は、含有率が20モル%未満になると、ガス拡散層に十分な撥水性を付与できず、発電生成物である水の滞留により電池性能が低下するからである。含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性又は基材への密着性が低下する場合があるためである。

40

【0046】

また、このような理由により、構造単位(a)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量に対して、25~65モル%とするのがより好ましく、30~60モル%とするのがさらに好ましい。

(ii) 構造単位(b)

式(2)において、 R^4 又は R^5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ラウリル基等の炭素数1~12のアルキル基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

50

【 0 0 4 7 】

構造単位 (b) は、上述の置換基を有するビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このようなビニル単量体の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n* - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n* - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert* - ブチルビニルエーテル、*n* - ペンチルビニルエーテル、*n* - ヘキシルビニルエーテル、*n* - オクチルビニルエーテル、*n* - ドデシルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n* - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - (*n* - プロポキシ) エチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

10

【 0 0 4 8 】

尚、構造単位 (b) の含有率は、水酸基含有含フッ素重合体の全体量を 1 0 0 モル % としたときに、5 ~ 5 0 モル % である。この理由は、含有率が 5 モル % 未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が 5 0 モル % を超えると、ガス拡散層に十分な撥水性を付与できず、発電生成物である水の滞留により電池性能が低下するからである。

20

【 0 0 4 9 】

また、このような理由により、構造単位 (b) の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量に対して、1 0 ~ 4 0 モル % とするのがより好ましく、1 0 ~ 3 5 モル % とするのがさらに好ましい。

(i i i) 構造単位 (c)

式 (3) において、 R^7 のヒドロキシアルキル基としては、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、4 - ヒドロキシブチル基、3 - ヒドロキシブチル基、5 - ヒドロキシペンチル基、6 - ヒドロキシヘキシル基が挙げられる。

30

【 0 0 5 0 】

構造単位 (c) は、水酸基含有ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このような水酸基含有ビニル単量体の例としては、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、5 - ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6 - ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類、2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル、4 - ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類、アリルアルコール等が挙げられる。

40

【 0 0 5 1 】

また、水酸基含有ビニル単量体としては、上記以外にも、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、カプロラクトン (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

尚、構造単位 (c) の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量を 1 0 0 モル % としたときに、1 0 ~ 6 0 モル % とすることが好ましい。この理由は、含有率が 1 0 モル % 未満になると、フッ素重合体中の水酸基と触媒層炭素上の親水性官能基との間に十分な水素結合が形成されないため、触媒層とガス拡散層間に十分な接着が得られないからである

50

。一方、含有率が60モル%を超えると、ガス拡散層に十分な撥水性を付与できず、発電生成物である水の滞留により電池性能が低下するからである。

【0053】

また、このような理由により、構造単位(c)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量に対して、15~55モル%とするのがより好ましく、15~50モル%とするのがさらに好ましい。

(iv) 構造単位(d)及び構造単位(e)

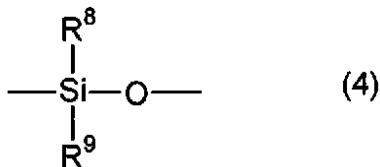
水酸基含有含フッ素重合体は、さらに下記構造単位(d)を含んで構成することも好ましい。

【0054】

(d) 下記式(4)で表される構造単位。

【0055】

【化12】



【0056】

[式(4)中、 R^8 及び R^9 は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す]

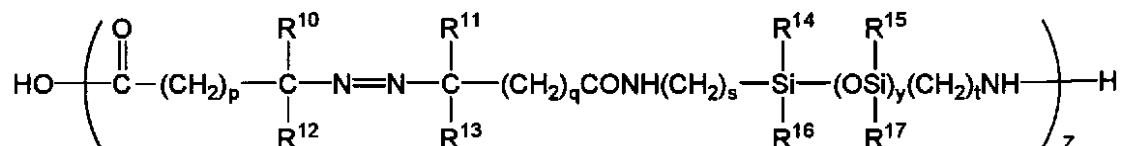
式(4)において、 R^8 又は R^9 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~3のアルキル基が、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基等の炭素数1~4のフルオロアルキル基等が、アリール基としてはフェニル基、ベンジル基、ナフチル基等がそれぞれ挙げられる。

【0057】

構造単位(d)は、前記式(4)で表されるポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いることにより導入することができる。このようなアゾ基含有ポリシロキサン化合物の例としては、下記式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0058】

【化13】



(5)

【0059】

[式(5)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基又はシアノ基を示し、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を示し、p、qは1~6の数、s、tは0~6の数、yは1~200の数、zは1~20の数を示す。]

式(5)で表される化合物を用いた場合には、構造単位(d)は、構造単位(e)の一部として水酸基含有含フッ素重合体に含まれる。

【0060】

(e) 下記式(6)で表される構造単位。

【0061】

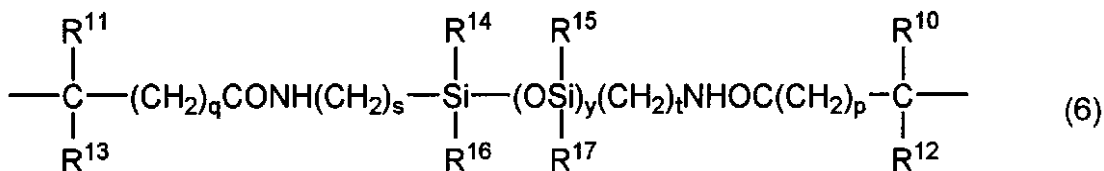
10

20

30

40

【化 1 4】



【 0 0 6 2】

[式 (6) 中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ 、 p 、 q 、 s 、 t 及び y は、上記式 (5) と同じである。]

式 (5)、(6) において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が挙げられ、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が挙げられる。

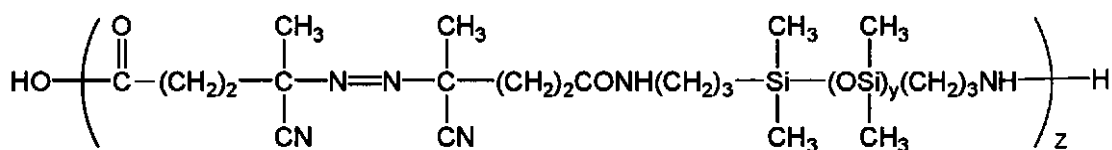
10

【 0 0 6 3】

本発明において、上記式 (5) で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、下記式 (7) で表される化合物が特に好ましい。

【 0 0 6 4】

【化 1 5】



20

(7)

【 0 0 6 5】

[式 (7) 中、 y 及び z は、上記式 (5) と同じである。]

尚、構造単位 (d) の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量を 100 モル%としたときに、0.1 ~ 10 モル%とすることが好ましい。この理由は、含有率が 0.1 モル%未満になると、硬化後の塗膜の表面滑り性が低下し、塗膜の耐擦傷性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が 10 モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性に劣り、コート材として使用する際に、塗布時にハジキ等が発生し易くなる場合があるためである。

30

【 0 0 6 6】

また、このような理由により、構造単位 (d) の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体の全体量に対して、0.1 ~ 5 モル%とするのがより好ましく、0.1 ~ 3 モル%とするのがさらに好ましい。同じ理由により、構造単位 (e) の含有率は、その中に含まれる構造単位 (d) の含有率を上記範囲にするよう決定することが望ましい。

(v) 分子量

水酸基含有含フッ素重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、テトラヒドロフランを溶剤として測定したポリスチレン換算数平均分子量が 5,000 ~ 500,000 であることが好ましい。この理由は、数平均分子量が 5,000 未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の機械的強度が低下し、微多孔層と触媒層の接合性が低下することがあり、一方、数平均分子量が 500,000 を超えると、水酸基含有含フッ素重合体溶液、あるいは水酸基含有含フッ素重合体含有微多孔層ペーストの粘度が高くなり、含浸、あるいは塗工が困難となる場合があるためである。

40

【 0 0 6 7】

また、このような理由により、水酸基含有含フッ素重合体のポリスチレン換算数平均分子量を 10,000 ~ 300,000 とするのがより好ましく、10,000 ~ 100,000 とするのがさらに好ましい。

50

(1 - 3) その他の含フッ素重合体 (B)

微多孔質は、水酸基含有含フッ素重合体 (A) に加えて、水酸基を有しない含フッ素重合体 (B) を含んでいてもよい。水酸基を有しない含フッ素重合体 (B) は、水酸基含有含フッ素重合体 (A) と同様に多孔性基材に撥水性を付与する。水酸基を有しない含フッ素重合体 (B) の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリパーフルオロスルホニルフロライド、アルコキシビニルエーテル、シランカップリング剤、シリコーン樹脂、ワックス、ポリホスファゼン、分子内に脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボン重合体、含フッ素オレフィオンと炭化水素系オレフィンとの共重合体、含フッ素アクリレートとアクリレートまたはノおよびメタクリレートとの共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロパンなど、またはこれらのコポリマーがあげられる。この中で、撥水性の持続性および使用上の取り扱いやすさからフッ素樹脂が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体がより好ましい。

10

(1 - 4) 微多孔層形成用ペースト

本発明で使用される微多孔層は、以下に示す微多孔層形成用ペーストを用いて形成される。

【 0 0 6 8 】

20

本発明において、ペースト中の炭素粉末及び撥水剤の合計重量が 3 重量 % ~ 5 0 重量 %、好ましくは 1 0 重量 % ~ 4 0 重量 % であり、溶媒の使用割合は重量比で 5 0 重量 % ~ 9 7 重量 %、好ましくは 6 0 重量 % ~ 9 0 重量 % であり、必要に応じて用いられる分散剤の使用割合は、重量比で 0 重量 % ~ 4 5 重量 %、好ましくは 0 重量 % ~ 2 0 重量 % である。炭素粉末の使用割合が、上記範囲未満であると、微多孔層内に微細気孔を形成しにくくて反応物の拡散が容易に行われなない。また、上記範囲より大きいと、炭素粉末の脱落が起こる可能性がある。撥水剤の使用割合が、上記範囲未満であると、炭素粉末の脱落が起こる可能性があって好ましくない。また、撥水性が不十分となり水の拡散性が低下して発電特性が低下することがあり、また、上記範囲より大きいと、微多孔層内に微細気孔を形成しにくくて反応物の拡散が容易に行われなないこともある。溶媒の使用割合が、上記範囲内にあると微多孔層形成時の塗工性に優れる。分散剤の使用割合が、上記範囲内にあると流動性および保存安定性に優れた微多孔層形成用ペーストが得られる。

30

【 0 0 6 9 】

前記撥水剤は、使用上の取り扱いやすさから、有機溶媒に溶解した状態、または水に分散させた状態で用いることが好ましい。

本発明で用いられる微多孔層形成用ペーストの溶媒は、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、n - プロピルアルコール、2 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、2 - ブタノール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1、2 - ジメトキシエタンなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、γ - ブチロラクトンなどのケトン類；ジメチルスルホキシド、N - メチルホルムアミド、N，N - ジメチルホルムアミド、N，N - ジエチルホルムアミド、N，N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどが挙げられる。上記溶媒は、1 種単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 7 0 】

本発明で用いられる微多孔層形成用ペーストには、必要に応じてさらに分散剤を添加してもよい。このような分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などを挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

上記アニオン界面活性剤としては、たとえば、オレイン酸・N - メチルタウリン、オレ

50

イン酸カリウム・ジエタノールアミン塩、アルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、特殊変成ポリエーテルエステル酸のアミン塩、高級脂肪酸誘導体のアミン塩、特殊変成ポリエステル酸のアミン塩、高分子量ポリエーテルエステル酸のアミン塩、特殊変成燐酸エステル酸のアミン塩、高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩、特殊脂肪酸誘導体のアミドアミン塩、高級脂肪酸のアルキルアミン塩、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩、ステアリル硫酸エステルナトリウム塩、オレイル硫酸エステルナトリウム塩、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸塩、 - オレフィンスルホン酸塩、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルジナトリウム塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。

10

【 0 0 7 2 】

上記カチオン界面活性剤としては、たとえば、ベンジルジメチル{ 2 - [2 - (P - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルフェノキシ) エトキシ] エチル } アンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1 - ヒドロキシエチル - 2 - 牛脂イミダゾリン 4 級塩、2 - ヘプタデセニル - ヒドロキシエチルイミダゾリン、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩、アルキルピリジウム塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリアクリルアミドアミン塩、変成ポリアクリルアミドアミン塩、パーフルオロアルキル第 4 級アンモニウムヨウ化物などが挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

上記両性界面活性剤としては、たとえば、ジメチルヤシベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ラウリルアミノエチルグリシンナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、3 - [- フルオロオクカノイル - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム、N - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル] - N , N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタインなどが挙げられる。

30

【 0 0 7 4 】

上記非イオン界面活性剤としては、たとえば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 2 型) 、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、牛脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 2 型) 、牛脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、オレイン酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ポリエチレングリコールヤシアミン、ポリエチレングリコールステアリルアミン、ポリエチレングリコール牛脂アミン、ポリエチレングリコール牛脂プロピレンジアミン、ポリエチレングリコールジオレイルアミン、ジメチルラウリルアミンオキサイド、ジメチルステアリルアミンオキサイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、ポリビニルピロリドン、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル、砂糖の脂肪酸エステルなどが挙げられる。

40

【 0 0 7 5 】

50

上記分散剤は、１種単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中では、好ましくはアルキルフェノールエチレンオキサイド付加物である。微多孔層形成用ペーストに上記分散剤を添加すると、保存安定性および流動性に優れ、塗工時の生産性が向上する。

【００７６】

本発明で用いられる微多孔層形成用ペースト組成物は、たとえば、上記各成分を所定の割合で混合し、従来公知の方法で混練することにより調製することができる。各成分の混合順序は特に限定されないが、たとえば、全ての成分を混合して一定時間攪拌を行うか、分散剤以外の成分を混合して一定時間攪拌を行った後、必要に応じて分散剤を添加して一定時間攪拌を行うことが好ましい。また、必要に応じて、有機溶媒の量を調整して、組成物の粘度を調整してもよい。

10

(１－５) 微多孔層の形成方法

本発明で用いられる微多孔層の形成方法としては、撥水剤コート多孔性基材又は触媒層上に、前記ペーストを直接塗布後乾燥することにより形成することが可能であり、他の転写基材上に微多孔層形成用ペーストを塗布後乾燥して微多孔層を形成し、撥水剤コート多孔性基材又は触媒層上にホットプレスで転写してもよい。また上記微多孔層を数回に分けて積層することにより形成してもよい。

【００７７】

微多孔層形成用ペーストの塗布方法、刷毛塗り、筆塗り、バーコーター塗布、ナイフコーター塗布、ドクターブレード法、スクリーン印刷、スプレー塗布などが挙げられる。

20

基材上に形成された塗膜の溶媒の除去は、温度 $30 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 180$ 、時間 $1 \text{分} \sim 250 \text{分}$ 、好ましくは $5 \text{分} \sim 120 \text{分}$ 、乾燥して行うことができる。さらに、必要に応じて用いられる分散剤の除去は、必要に応じて溶媒に浸漬して分散剤を抽出することで行うことができる。溶媒としては、撥水剤を溶解せずに分散剤のみを溶解する溶媒から選ばれ、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノールなどのアルコール類などが挙げられる。また、撥水剤の分解、変質温度以下の温度で分散剤を熱分解して除去することもできる。熱分解は、温度 $200 \sim 400$ 、好ましくは $250 \sim 380$ 、時間 $30 \text{秒} \sim 250 \text{分}$ 、好ましくは $10 \text{分} \sim 180 \text{分}$ である。転写基材としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のシート、または表面を離型剤処理したガラス板や金属板なども用いることができる。

30

【００７８】

ホットプレス条件は、温度 $30 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 180$ 、圧力 $5 \sim 300 \text{kg/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 120 \text{kg/cm}^2$ 、時間 $30 \text{秒} \sim 60 \text{分}$ 、好ましくは $1 \text{分} \sim 30 \text{分}$ である。上記範囲内であると、撥水剤コート多孔性基材又は触媒層と微多孔層間の接合性が良好となる。

(１－６) 微多孔層の撥水処理方法

本発明に用いられる水酸基含有含フッ素重合体 (A) は撥水剤として前記の方法で多孔性基材または微多孔層に含ませることができる。また、水酸基含有含フッ素重合体以外の撥水剤を用いてガス拡散層を形成し、後から水酸基含有含フッ素重合体添加することにより含ませることもできる。後から添加する方法としては水酸基含有含フッ素重合体を有機溶剤を含む溶媒に溶解させた溶液、あるいは、水酸基含有含フッ素重合体を水を含む溶媒中に懸濁させた溶液をガス拡散層の触媒層と接触する表面に塗布、乾燥し、水酸基含有含フッ素重合体層を形成することができる。有機溶媒としては、特に限定されないが、ケトン系、エーテル系、アルコール系が好ましい。塗布方法は、特に限定されないが、ドクターブレード法、スクリーン印刷、スプレー塗工法などが挙げられる。含浸法として、まず有機溶剤に水酸基含有含フッ素重合体を溶解させた溶液を作成する。この溶液に多孔性基材または微多孔層を形成した多孔性基材を数分間程浸し、有機溶剤を乾燥して除去する。これによって接着フッ素樹脂を添加することができる。なお、有機溶剤は水酸基含有含フッ素重合体を溶解させ、水酸基含有含フッ素重合体の分解温度以下の沸点を有するもので

40

50

あれば良く、特に限定されない。後から水酸基含有含フッ素重合体添加する場合の添加量は $0.01 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。上記の範囲以下であると十分な接着性が得られず、上記の範囲以上だとガス拡散層の細孔が閉塞し電池性能が低下する。

(2) 多孔性基材

本発明で用いられる多孔性基材としては、燃料電池に一般に用いられる多孔性基材、たとえば、導電性物質を主たる構成材とする多孔質導電シートなどを、特に限定されることなく用いることができる。

【0079】

上記導電性物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛および膨張黒鉛などの炭素粉末、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが挙げられる。上記導電性物質の形態は、繊維状または粒子状など特に限定されないが、好ましくは繊維状導電性無機物質（無機導電性繊維）、特に好ましくは炭素繊維である。

【0080】

無機導電性繊維を用いた多孔質導電シートとしては、織布または不織布いずれの構造も使用可能である。織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など特に限定されることなく用いることができる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法などの方法で製造されたものが、特に限定されることなく用いることができる。また、無機導電性繊維を用いた多孔質導電シートは編物であってもよい。

【0081】

このような布帛として特に炭素繊維を用いる場合、耐炭化紡績糸を用いた平織物を炭化または黒鉛化した織布、耐炭化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工をした後に炭化または黒鉛化した不織布、耐炭化糸、炭化糸または黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましい。たとえば、東レ製カーボンペーパー「TGPシリーズ」、「SOシリーズ」、E-TEK社製カーボンクロス、SGL社製カーボンペーパー及びカーボンフェルト、三菱レイヨン製カーボンペーパーなどが好ましく用いられる。

【0082】

また、撥水材として水酸基含有含フッ素重合体（A）又は水酸基含有含フッ素重合体（A）および水酸基を有しない含フッ素重合体（B）を添加して多孔性基材とすることもできる。この場合に多孔性基材に用いられる水酸基含有含フッ素重合体（A）、水酸基を有しない含フッ素重合体（B）については、微多孔層に用いる場合と同様である。

(2-1) 多孔性基材の形成方法

多孔性基材は、好ましくは前記導電性物質を撥水处理して形成される。多孔性基材を撥水处理するには、水酸基含有含フッ素重合体（A）又は水酸基含有含フッ素重合体（A）および水酸基を有しない含フッ素重合体（B）を水中に分散させたディスパーション、または有機溶媒に溶解させた撥水剤溶解液（以下、撥水处理用樹脂ともいう。）を用いて、後述の方法で撥水剤コートして撥水剤以外の成分（溶媒、分散剤など）を乾燥、加熱分解することで作製することができる。撥水剤コート法としては、組成物の粘性によってディップコーティング法、スクリーンプリンティング法、スプレーコーティング法またはドクターブレードを利用したコーティング法、グラビアコーティング法、シルクスクリーン法、ペインティング法などが用いられるが、これに限られるものではない。この中で、ディップコーティング法が好ましい。ディップコーティング法の場合、撥水处理用樹脂のコート量は、ディスパーション、または撥水剤溶解液の濃度により調整することができる。多孔性基材への撥水处理用樹脂のコート量は、撥水处理多孔性基材に対する撥水剤の重量比が1重量%～50重量%であることが好ましく、より好ましくは2重量%～30重量%で、5重量%～20重量%が好適である。

【0083】

撥水处理用樹脂のコート量が上記範囲内であると、アノードでは CO_2 の排出が、カソ

ードでは生成水の排出が良好となり発電特性が向上するため好ましい。

また、微多孔層形成用ペーストを撥水处理多孔性基材へ塗布した際の微多孔層形成用ペーストの多孔性基材への染み込みによる多孔性基材の細孔閉塞を抑制し、水、ガスの拡散経路を確保できるため、発電特性が向上するため好ましい。

〔触媒層〕

膜電極接合体を構成する触媒層は、触媒ペーストを使用して形成することができる。該触媒ペーストは、触媒、イオン交換樹脂電解質および溶媒を含有し、好ましくは、触媒、イオン交換樹脂電解質および溶媒に加えて、炭素繊維、イオン交換機を有しない樹脂、水、分散剤等を含有することができる。

(1) 触媒

触媒としては白金、パラジウム、金、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、貴金属触媒は、合金や混合物などのように、2種以上の元素が含まれるものであってもよい。

【0084】

触媒を有効利用する観点から、上記触媒を高比表面積カーボン微粒子に担持したものをを用いることができる。カーボン担体としては、電子伝導性と比表面積の大きさの観点から、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましい。

【0085】

上記オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製「バルカンXC-72」、「バルカンP」、「ブラックパールズ880」、「ブラックパールズ1100」、「ブラックパールズ1300」、「ブラックパールズ2000」、「リーガル400」、ライオン社製「ケッチェンブラックEC」、三菱化学社製「#3150、#3250」などが挙げられる。また、上記アセチレンブラックとしては、電気化学工業社製「デンカブラック」などが挙げられる。

【0086】

また、上記カーボンとして、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などを用いてもよい。

【0087】

上記炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状も用いることができる。

上記カーボンに担持される触媒の量としては、有効に触媒活性が発揮できる量であれば特に制限されるものではないが、触媒担持カーボン中の触媒含有率が10～95重量%であることが望ましく、20～85重量%であると更に好適である。上記範囲より触媒含有率が大きい場合は、有効に使われない触媒が増えるため、効率の悪い電極になる。また上記より小さい触媒含有率の場合は十分な触媒量のできないため電池の性能が低くなる。

(2) イオン交換樹脂電解質

イオン交換樹脂電解質は、前記触媒を担持したカーボンを結着させるバインダー成分として働くとともに、燃料極では触媒上の反応によって発生したイオンをイオン伝導膜へ効率的に供給し、また、空気極ではイオン伝導膜から供給されたイオンを触媒へ効率的に供給する。

【0088】

本発明で用いられる触媒層のイオン交換樹脂としては、触媒層内のプロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマーが好ましい。このようなポリマーに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマーも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマーや、スルホン化ポリアリーレンなどが好ましく用いられる。また、上記芳香族系イオン交換樹脂膜を構成するスルホン酸基を有するポリアリーレン系重合体をイオン交換性樹脂として使用してもよく、さらにプロトン

10

20

30

40

50

交換基を有するフッ素原子を含むポリマーや、エチレンやスチレンなどから得られる他のポリマー、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

【0089】

このようなイオン交換樹脂電解質は、公知のものを特に制限なく使用可能であり、たとえばNafion (DuPont社、登録商標) やスルホン化ポリアリーレン等を特に制限なく使用できる。

【0090】

本発明に用いることのできるスルホン化ポリアリーレンの具体的態様は特に限定されるものではないが、好ましい態様について後述する。

(3) 炭素繊維

本発明で用いられる触媒層に必要なに応じてさらに炭素繊維を添加してもよい。このような炭素繊維としては、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維、リグニンポパー系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを用いることができ、これらの中では気相成長炭素繊維が好ましい。

【0091】

触媒層にこのような炭素繊維をさらに添加すると、触媒層中の細孔容積が増加するため、燃料ガスや酸素ガスの拡散性が向上し、また、生成する水によるフラッディングなどを改善でき、発電性能が向上する。

(4) イオン交換基を有しない樹脂

本発明で用いられる触媒層に、必要なに応じてさらにイオン交換基を有しない樹脂を用いてもよい。これらの樹脂としては撥水性の高い樹脂であることが好ましい。例えば含フッ素共重合体、シランカップリング剤、シリコーン樹脂、ワックス、ポリホスファゼンなどを挙げることができるが、好ましくは含フッ素共重合体である。

【0092】

含フッ素共重合体としては、例えばフッ化ビニリデン系の共重合体、分子内に脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボン重合体、含フッ素オレフィオンと炭化水素系オレフィンとの共重合体、含フッ素アクリレートとアクリレートまたはノオビメタクリレートとの共重合体などを挙げることができる。これらのイオン交換基を有しない樹脂を用いることで、触媒層中の湿潤状態を適切に維持できるため好ましい。

(5) 水

本発明で用いられる触媒ペースト組成物には、必要なに応じてさらに水を添加してもよい。水を添加することにより、触媒ペースト組成物を調製する際の発熱を低減する効果がある。

(6) 分散剤

本発明で用いられる触媒ペースト組成物には、必要なに応じてさらに分散剤を添加してもよい。このような分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などを挙げることができる。

【0093】

上記アニオン界面活性剤としては、たとえば、オレイン酸・N-メチルタウリン、オレイン酸カリウム・ジエタノールアミン塩、アルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、特殊変成ポリエーテルエステル酸のアミン塩、高級脂肪酸誘導体のアミン塩、特殊変成ポリエステル酸のアミン塩、高分子量ポリエーテルエステル酸のアミン塩、特殊変成燐酸エステル酸のアミン塩、高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩、特殊脂肪酸誘導体のアミドアミン塩、高級脂肪酸のアルキルアミン塩、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩、ステアリル硫酸エステルナトリウム塩、オレイル硫酸エステルナトリウム塩、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油性アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコー

10

20

30

40

50

ルリン酸ジエステルジナトリウム塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

上記カチオン界面活性剤としては、たとえば、ベンジルジメチル{ 2 - [2 - (P - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルフェノキシ) エトキシ] エチル } アンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1 - ヒドロキシエチル - 2 - 牛脂イミダゾリン 4 級塩、2 - ヘプタデセニル - ヒドロキシエチルイミダゾリン、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩、アルキルピリジウム塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリアクリルアミドアミン塩、変成ポリアクリルアミドアミン塩、パーフルオロアルキル第 4 級アンモニウムヨウ化物などが挙げられる。

10

【 0 0 9 5 】

上記両性界面活性剤としては、たとえば、ジメチルヤシベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ラウリルアミノエチルグリシンナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、3 - [- フルオロオロアクカノイル - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム、N - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル] - N , N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタインなどが挙げられる。

20

【 0 0 9 6 】

上記非イオン界面活性剤としては、たとえば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 2 型) 、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、牛脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 2 型) 、牛脂肪酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、オレイン酸ジエタノールアミド (1 : 1 型) 、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ポリエチレングリコールヤシアミン、ポリエチレングリコールステアリルアミン、ポリエチレングリコール牛脂アミン、ポリエチレングリコール牛脂プロピレンジアミン、ポリエチレングリコールジオレイルアミン、ジメチルラウリルアミンオキサイド、ジメチルステアリルアミンオキサイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、ポリビニルピロリドン、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル、砂糖の脂肪酸エステルなどが挙げられる。

30

【 0 0 9 7 】

上記分散剤は、1 種単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、好ましくは塩基性基を有する界面活性剤であり、より好ましくはアニオン性もしくはカチオン性の界面活性剤であり、さらに好ましくは分子量 5 千 ~ 3 万の界面活性剤である。電極用ペースト組成物に上記分散剤を添加すると、保存安定性および流動性に優れ、塗工時の生産性が向上する。

40

(7) 触媒層組成

本発明において、触媒が担持されたカーボンブラックの使用割合は、重量比で 2 5 重量 % ~ 8 5 重量 % 、好ましくは重量 4 0 % ~ 7 0 重量 % であり、イオン交換樹脂電解質の使用割合は、重量比で 1 0 重量 % ~ 6 0 重量 % 、好ましくは 1 5 重量 % ~ 5 0 重量 % であり、必要に応じて用いられるイオン交換基を有しない樹脂の使用割合は、重量比で 0 重量 % ~ 4 0 重量 % 、好ましくは 0 重量 % ~ 2 0 重量 % であり、必要に応じて用いられる炭素繊維

50

維の使用割合は、重量比で0重量%～40重量%、好ましくは0重量%～30重量%であり、必要に応じて用いられる分散剤の使用割合は、重量比で0重量%～10重量%、好ましくは0重量%～5重量%である。

(8) 触媒ペースト組成

触媒ペーストは、前記触媒層の項に示した使用割合の各成分が有機溶剤に溶解又は分散されてなる。触媒ペーストに用いられる有機溶剤は、特に限定されないが、下記のような有機溶剤が挙げられる。また、これらの有機溶剤に水を併用することがさらに好ましい。

【0098】

本発明で用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル1-プロパノール、シクロヘキサノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ブチルエーテル、フェニルエーテル、イソペンチルエーテル、ジエトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、シネオール、ベンジルエチルエーテル、アニソール、フェネトール、アセタール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2-オクタノン、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセタート、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジメチルスルホキシド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどを挙げることができ、これらは1種類以上を組み合わせることもできる。

【0099】

触媒ペーストに用いられる有機溶剤の使用割合は、触媒ペーストの全量を100質量部として、有機溶剤は50～98質量部であり、好ましくは60～90質量部であり、さらに好ましくは70～85質量部である。また、水の使用割合は、0～95質量部であり、好ましくは5～80質量部であり、さらに好ましくは10～30質量部である。

有機溶剤の使用割合が、上記範囲内にあると電極形成時の塗工性に優れる。

【0100】

水の使用割合がゼロを超えて上記範囲内にあると電極ペースト作製時の発熱および発火の危険性を低減できる。

(9) 触媒ペースト組成物の調製

触媒ペースト組成物は、たとえば、上記各成分を所定の割合で混合し、従来公知の方法で混練することにより調製することができる。各成分の混合順序は特に限定されないが、たとえば、全ての成分を混合して一定時間攪拌を行うか、分散剤以外の成分を混合して一定時間攪拌を行った後、必要に応じて分散剤を添加して一定時間攪拌を行うことが好ましい。また、必要に応じて、有機溶媒の量を調整して、組成物の粘度を調整してもよい。

(10) 触媒層の形成

本発明に係る膜電極接合体の触媒層は、上記電極ペースト組成物をイオン交換樹脂膜上に直接塗布し、乾燥することにより形成することができる。

【0101】

電極ペースト組成物の塗布方法、刷毛塗り、筆塗り、バーコーター塗布、ナイフコーター塗布、ドクターブレード法、スクリーン印刷、スプレー塗布などが挙げられる。

基材上に形成された塗膜の溶媒の除去は、温度 $30 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 180$ 、時間は $1 \sim 250$ 分、好ましくは $5 \sim 120$ 分、乾燥して行うことができる。

【0102】

基材上に形成される触媒層は、酸化剤が供給されるカソード側であれば、触媒層に含まれる白金触媒量が、 $0.1 \text{ mg/cm}^2 \sim 6.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.3 \text{ mg/cm}^2 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ である。燃料が供給されるアノード側であれば、触媒層に含まれる白金触媒量が、 $0.1 \text{ mg/cm}^2 \sim 4.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.2 \text{ mg/cm}^2 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ である。

10

【0103】

触媒層に含まれる白金触媒量が上記範囲未満であると、カソード側、アノード側共に燃料である水素のプロトン化反応量が少なくなり発電性能が低下する。触媒層に含まれる白金触媒量が上記範囲以上であると、反応に使用されない白金触媒が多くなりすが、アノード側であれば、燃料である水素の透過性が低下し、カソード側であれば、空気（酸素）の透過性、排水性が低下し、発電性能が低下することがある。

〔イオン交換樹脂膜〕

本発明で用いられるイオン交換樹脂膜としては、プロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマーが好ましい。このようなポリマーに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマーも、特に限定されることなく選ばれるが、プロトン導電性とガス透過抑制の観点からスルホン化ポリアリーレンなどが好ましく用いられる。例えば前記特許文献3、特許文献4に示されるイオン交換樹脂膜などが好適である。

20

【0104】

〔膜電極接合体の形成〕

本発明に係る膜・電極接合体は、上記触媒層が形成されたイオン交換樹脂膜と多孔性基材とをホットプレス等により接合する方法、触媒層が形成された多孔性基材とイオン交換樹脂膜とを、触媒層側がイオン交換樹脂膜に接するようにしてホットプレス等により接合する方法などによって製造される。

30

【0105】

上記ホットプレスの条件は、温度が $50 \sim 200$ 、好ましくは $80 \sim 180$ であり、圧力が $5 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ であり、時間が $10 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 分間}$ 、好ましくは $1 \text{ 分間} \sim 30 \text{ 分間}$ である。上記範囲内の条件でホットプレスを行うことにより、電極層と膜の接合性が良好となる。

【0106】

本発明に用いることのできるスルホン化ポリアリーレンの具体的態様は特に限定されるものではないが、好ましい態様について後述する。

40

〔接着層〕

本発明の定置または携帯型燃料電池用膜電極接合体においては、ガス拡散層と触媒層の間に接着層を設けることができる。接着層を設けることにより、ガス拡散層と触媒層間の接合性を向上させることができる。接着層は、水酸基含有含フッ素重合体（A）がカソード側のガス拡散層にのみ含まれアノード側のガス拡散層には含まれていない場合において、アノード側のガス拡散層と触媒層との接着性を改善するために特に有効である。

【0107】

接着層は、水素イオン導電性高分子電解質と導電性カーボンを含む接着層や、熱変形温度の低い溶媒可溶性パーフルオロポリマーとカーボンブラックの接着層等の公知の構成を採ることができる。

50

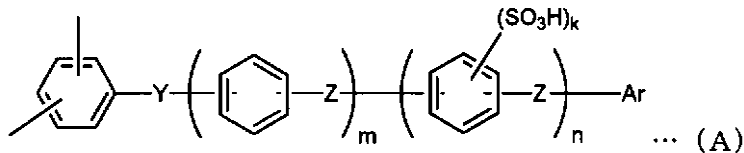
[スルホン化ポリアリーレン]

イオン交換樹脂は、耐熱性及び機械的強度向上の観点から、プロトン酸基含有芳香族系ポリマーを用いることができ、好ましくは下記一般式(A)で表される構成単位と、下記一般式(B)で表される構成単位とを含む下記一般式(C)で表されるスルホン酸基を有するポリアリーレンである。なお、かかるイオン交換樹脂は、電極に挟持される芳香族系イオン交換樹脂膜として使用することも可能である。

<スルホン酸ユニット>

【0108】

【化16】



10

【0109】

一般式(A)において、Yは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。このうち、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ が好ましい。

【0110】

Zは直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_1-$ (1は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。このうち直接結合、 $-\text{O}-$ が好ましい。

20

【0111】

Arは $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基(pは1~12の整数を示す)を有する芳香族基を示す。

芳香族基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などが挙げられる。これらの基のうち、フェニル基、ナフチル基が好ましい。 $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基(pは1~12の整数を示す)は、少なくとも1個置換されていることが必要であり、ナフチル基である場合には2個以上置換していることが好ましい。

30

【0112】

mは0~10、好ましくは0~2の整数であり、nは0~10、好ましくは0~2の整数であり、kは1~4の整数を示す。

m、nの値とY、Z、Arの構造についての好ましい組み合わせとして、

(1) m=0、n=0であり、Yは $-\text{CO}-$ であり、Arが置換基として $-\text{SO}_3\text{H}$ を有するフェニル基である構造、

(2) m=1、n=0であり、Yは $-\text{CO}-$ であり、Zは $-\text{O}-$ であり、Arが置換基として $-\text{SO}_3\text{H}$ を有するフェニル基である構造、

(3) m=1、n=1、k=1であり、Yは $-\text{CO}-$ であり、Zは $-\text{O}-$ であり、Arが置換基として $-\text{SO}_3\text{H}$ を有するフェニル基である構造、

40

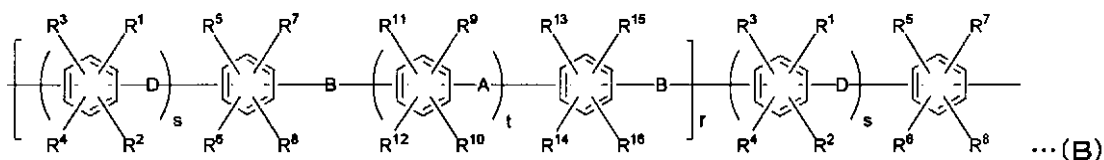
(4) m=1、n=0であり、Yは $-\text{CO}-$ であり、Arが置換基として2個の $-\text{SO}_3\text{H}$ を有するナフチル基である構造、

(5) m=1、n=0であり、Yは $-\text{CO}-$ であり、Zは $-\text{O}-$ であり、Arが置換基として $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$ を有するフェニル基である構造などを挙げることができる。

<疎水性ユニット>

【0113】

【化 17】



【0114】

一般式 (B) において、A、D は独立に直接結合または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の構造を示す。ここで、 $-\text{CR}'_2-$ で表される構造の具体的な例として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、プロピル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、などが挙げられる。

10

【0115】

これらのうち、直接結合または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-\text{O}-$ が好ましい。

【0116】

B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、酸素原子が好ましい。

20

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基を示す。

【0117】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。アリル基としては、プロベニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

30

【0118】

s 、 t は $0 \sim 4$ の整数を示す。 r は 0 または 1 以上の整数を示し、上限は通常 100 、好ましくは $1 \sim 80$ である。

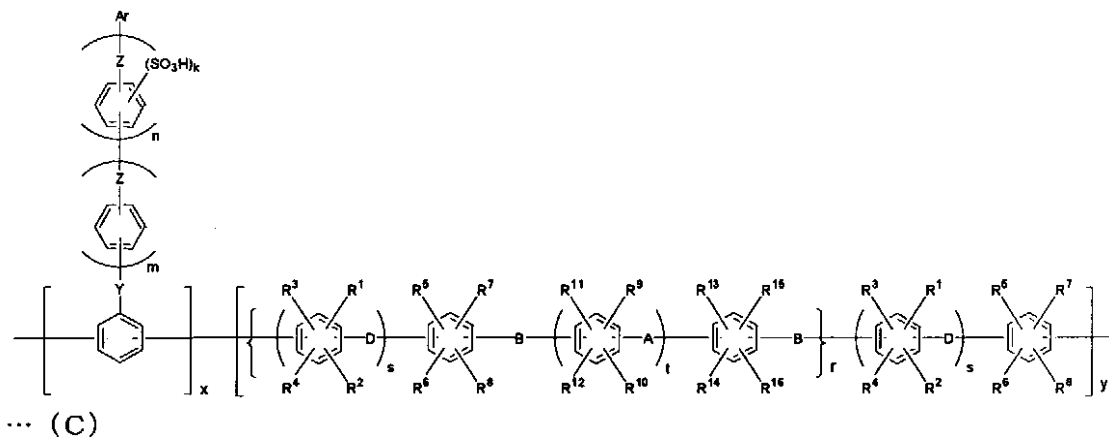
s 、 t の値と、A、B、D、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ の構造についての好ましい組み合わせとしては、(1) $s = 1$ 、 $t = 1$ であり、A が $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基であり、B が酸素原子であり、D が $-\text{CO}-$ または、 $-\text{SO}_2-$ であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ が水素原子またはフッ素原子である構造、(2) $s = 1$ 、 $t = 0$ であり、B が酸素原子であり、D が $-\text{CO}-$ または、 $-\text{SO}_2-$ であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ が水素原子またはフッ素原子である構造、(3) $s = 0$ 、 $t = 1$ であり、A が $-\text{CR}'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、B が酸素原子であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ が水素原子またはフッ素原子またはニトリル基である構造が挙げられる。

40

< ポリマー構造 >

【0119】

【化 18】



【0120】

一般式 (C) において、A、B、D、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t および R¹ ~ R¹⁶ は、それぞれ上記一般式 (A) および (B) 中の A、B、D、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t および R¹ ~ R¹⁶ と同義である。x、y は x + y = 100 モル%とした場合のモル比を示す。

【0121】

本発明で用いられるスルホン酸基を有するポリアリーレンは、式 (A) で表される構造単位すなわち x のユニットを 0.5 ~ 100 モル%、好ましくは 10 ~ 99.999 モル%の割合で、式 (B) で表される構造単位すなわち y のユニットを 99.5 ~ 0 モル%、好ましくは 90 ~ 0.001 モル%の割合で含有している。

< ポリマーの製造方法 >

スルホン酸基を有するポリアリーレンの製造には、例えば下記に示す A 法、B 法、C 法の 3 通りの方法を用いることができる。

【0122】

(A 法) 例えば、特開 2004 - 137444 号公報に記載の方法で、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうるスルホン酸エステル基を有するモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーとを共重合させ、スルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを製造し、このスルホン酸エステル基を脱エステル化して、スルホン酸エステル基をスルホン酸基に変換することにより合成することができる。

【0123】

(B 法) 例えば、特開 2001 - 342241 に記載の方法で、上記一般式 (A) で表される骨格を有しスルホン酸基、スルホン酸エステル基を有しないモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーとを共重合させ、この重合体をスルホン化剤を用いて、スルホン化することにより合成することもできる。

【0124】

(C 法) 一般式 (A) において、Ar が -O(CH₂)_pSO₃H または -O(CF₂)_pSO₃H で表される置換基を有する芳香族基である場合には、例えば、特開 2005 - 60625 号公報に記載の方法で、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーとを共重合させ、次にアルキルスルホン酸またはフッ素置換されたアルキルスルホン酸を導入する方法で合成することもできる。

【0125】

(A 法) において用いることのできる、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうるスルホン酸エステル基を有するモノマーの具体的な例として、特開 2004 - 137444 号公報、特開 2004 - 345997 号公報、特開 2004 - 346163 号公報に記載されているスルホン酸エステル類を挙げることができる。

【 0 1 2 6 】

(B 法) において用いることのできる、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうるスルホン酸基、またはスルホン酸エステル基を有しないモノマーの具体的な例として、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 4 1、特開 2 0 0 2 - 2 9 3 8 8 9 に記載されているジハロゲン化物を挙げることができる。

【 0 1 2 7 】

(C 法) において用いることのできる、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーの具体的な例として、特開 2 0 0 5 - 3 6 1 2 5 号公報に記載されているジハロゲン化物を挙げることができる。

【 0 1 2 8 】

また、いずれの方法においても用いられる、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーの具体的な例として、

$r = 0$ の場合、例えば 4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンズアニリド、2, 2 - ビス (4 - クロロフェニル) ジフルオロメタン、2, 2 - ビス (4 - クロロフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、4 - クロロ安息香酸 - 4 - クロロフェニルエステル、ビス (4 - クロロフェニル) スルホキシド、ビス (4 - クロロフェニル) スルホン、2, 6 - ジクロロベンゾニトリルが挙げられる。これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物などが挙げられる。

【 0 1 2 9 】

$r = 1$ の場合、例えば特開 2 0 0 3 - 1 1 3 1 3 6 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

$r = 2$ の場合、例えば特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 4 4 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 4 4 5 1 7 号公報、特開 2 0 0 4 - 3 4 6 1 4 6 号公報、特開 2 0 0 5 - 1 1 2 9 8 5 号公報、特願 2 0 0 3 - 3 4 8 5 2 4、特願 2 0 0 4 - 2 1 1 7 3 9、特願 2 0 0 4 - 2 1 1 7 4 0 に記載の化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 0 】

スルホン酸基を有するポリアリーレンを得るためには、まず、これらの、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうるモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーとを共重合させ、前駆体のポリアリーレンを得ることが必要である。この共重合は、触媒の存在下に行われるが、この際使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(1) 遷移金属塩および配位子となる化合物 (以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体 (銅塩を含む)、ならびに (2) 還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【 0 1 3 1 】

これらの触媒成分の具体的な例、各成分の使用割合、反応溶媒、濃度、温度、時間等の重合条件としては、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 4 1 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 2 】

スルホン酸基を有するポリアリーレンは、この前駆体のポリアリーレンを、スルホン酸基を有するポリアリーレンに変換して得ることができる。この方法としては、下記の 3 通りの方法がある。

(A 法) 前駆体のスルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを、特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 4 4 号公報に記載の方法で脱エステル化する方法。

(B 法) 前駆体のポリアリーレンを、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 4 1 号公報に記載の方法でスルホン化する方法。

(C 法) 前駆体のポリアリーレンに、特開 2 0 0 5 - 6 0 6 2 5 号公報に記載の方法で、アルキルスルホン酸基を導入する方法。

【 0 1 3 3 】

上記のような方法により製造される、一般式 (C) のスルホン酸基を有するポリアリーレンの、イオン交換容量は通常 $0.3 \sim 5 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ 、さらに好ましくは $0.8 \sim 2.8 \text{ meq/g}$ である。 0.3 meq/g 未満では、プロトン伝導度が低く発電性能が低い。一方、 5 meq/g を超えると、耐水性が大幅に低下してしまうことがある。

【0134】

上記のイオン交換容量は、例えば一般式 (A) で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるモノマー、またはオリゴマーの種類、使用割合、組み合わせを変えることにより、調整することができる。

【0135】

このようにして得られるスルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万である。

[定置または携帯型燃料電池]

本発明の定置または携帯型燃料電池は、少なくとも一つ以上の膜 - 電極接合体及びその両側に位置するセパレータを含む少なくとも一つの電気発生部；燃料を前記電気発生部に供給する燃料供給部；及び酸化剤を前記電気発生部に供給する酸化剤供給部を含む定置または携帯型燃料電池であって、膜 - 電極接合体が上記記載のものであることを特徴とする。

【0136】

本発明の電池に用いられるセパレーターとしては、通常の燃料電池に用いられるものを用いることができる。具体的にはカーボンタイプのもの、金属タイプのものなどを用いることができる。

【0137】

また、燃料電池を構成する部材としては、公知のものを特に制限なく使用することが可能である。本発明の電池は単セルで用いることもできるし、複数の単セルを直列に繋いだスタックとして用いることもできる。スタックの方法としては公知のものを用いることができる。具体的には単セルを平面状に並べた平面スタッキング、及び燃料または酸化剤の流路がセパレーターの裏表面にそれぞれ形成されているセパレーターを介して単セルを積み重ねるバイポーラススタッキングを用いることができる。

【実施例】

【0138】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[合成例 1：水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の合成]

内容積 2.0 リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル 400 g、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 60.3 g、エチルビニルエーテル 27.2 g、ヒドロキシエチルビニルエーテル 33.2 g、過酸化ラウロイル 1.00 g、上記式 (7) で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン (VPS 1001 (商品名)、和光純薬工業 (株) 製) 1.7 g 及びノニオン性反応性乳化剤 (NE-30 (商品名)、旭電化工業 (株) 製) 40.0 g を仕込み、ドライアイス - メタノールで -50℃ まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

【0139】

次いでヘキサフルオロプロピレン 79.3 g を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が 60℃ に達した時点での圧力は $5.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ を示した。その後、70℃

で 20 時間攪拌下に反応を継続し、圧力が $1.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度 26.4% のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃ にて真

10

20

30

40

50

空乾燥を行い220 gの水酸基含有含フッ素重合体を得た。これを水酸基含有含フッ素重合体とする。

【0140】

得られた水酸基含有含フッ素重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量は70000、DSC測定によるガラス転移温度は30であった。また、単量体に仕込み比からの水酸基濃度は1.56 mol/gであった。

【0141】

尚、VPS1001は、数平均分子量が7~9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10,000の、上記式(7)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。NE-30は、上記式(10)において、nが9、mが1、uが30であるノニオン性反応性

10

乳化剤である。

【0142】

さらに、表1において、単量体と構造単位との対応関係は以下の通りである。

単量体	構造単位
ヘキサフルオロプロピレン	(a)
パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)	(a)
エチルビニルエーテル	(b)
ヒドロキシエチルビニルエーテル	(c)
NE-30	(f)
ポリジメチルシロキサン骨格	(d)

20

[合成例2：水酸基含有含フッ素重合体(ロ)の合成]

内容積2.0リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル400 g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)77.2 g、エチルビニルエーテル58.5 g、ヒドロキシエチルビニルエーテル25.8 g、過酸化ラウロイル1.00 g、上記式(7)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン(VPS1001(商品名)、和光純薬工業(株)製)7.8 g及びノニオン性反応性乳化剤(NE-30(商品名)、旭電化工業(株)製)52.1 gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

【0143】

次いでヘキサフルオロプロピレン98.9 gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220 gの水酸基含有含フッ素重合体を得た。これを水酸基含有含フッ素重合体とする。

30

【0144】

得られた水酸基含有含フッ素重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量は70000、DSC測定によるガラス転移温度は32

40

であった。また、単量体に仕込み比からの水酸基濃度は0.93 mol/gであった。

【0145】

尚、VPS1001は、数平均分子量が7~9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10,000の、上記式(7)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。NE-30は、上記式(10)において、nが9、mが1、uが30であるノニオン性反応性

乳化剤である。

【0146】

さらに、表1において、単量体と構造単位との対応関係は以下の通りである。

単量体	構造単位
ヘキサフルオロプロピレン	(a)

50

- パーフルオロ（プロピルビニルエーテル） (a)
 エチルビニルエーテル (b)
 ヒドロキシエチルビニルエーテル (c)
 NE-30 (f)
 ポリジメチルシロキサン骨格 (d)

[比較合成例1：水酸基を含有しない含フッ素重合体（ハ）の合成]

内容積2.0リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル400g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）77.2g、エチルビニルエーテル83.6g、過酸化ラウロイル1.00g、上記式（7）で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン（VPS1001（商品名）、和光純薬工業（株）製）2.2g及びノニオン性反応性乳化剤（NE-30（商品名）、旭電化工業（株）製）52.2gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

10

【0147】

次いでヘキサフルオロプロピレン98.9gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃

で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220gの水酸基含有含フッ素重合体を得た。これを水酸基含有含フッ素重合体とする。

20

【0148】

得られた水酸基含有含フッ素重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量は80000、DSC測定によるガラス転移温度は33℃であった。また、単量体に仕込み比からの水酸基濃度は0 mol/gであった。

【0149】

尚、VPS1001は、数平均分子量が7～9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10,000の、上記式（7）で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。NE-30は、上記式（10）において、nが9、mが1、uが30であるノニオン性反応性乳化剤である。

30

【0150】

さらに、表1において、単量体と構造単位との対応関係は以下の通りである。

単量体	構造単位
ヘキサフルオロプロピレン	(a)
パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）	(a)
エチルビニルエーテル	(b)
ヒドロキシエチルビニルエーテル	(c)
NE-30	(f)
ポリジメチルシロキサン骨格	(d)

40

（イオン交換樹脂の作製）

[合成例3：イオン交換樹脂（二）の合成]

（1）疎水性ユニットの合成

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管を取りつけた1Lの三口フラスコに、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン29.8g（104 mmol）、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン37.4g（111 mmol）、炭酸カリウム20.0g（145 mmol）をはかりとった。窒素置換後、スルホラン168 mL、トルエン84 mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-s

50

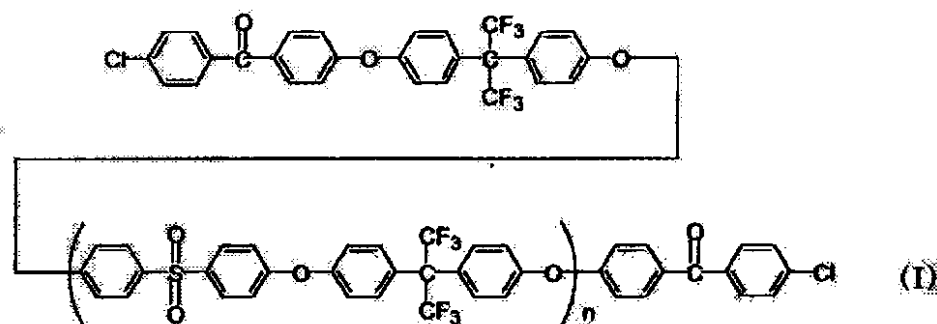
tark管から系外に除去した。徐々に反応温度を200 に上げ、5時間攪拌を続けた後、4,4'-ジクロロベンゾフェノン7.5g(30mmol)を加え、さらに8時間反応させた。

【0151】

反応液を放冷後、トルエン100mLを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール2Lに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、テトラヒドロフラン250mLに溶解し、これをメタノール2Lに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、疎水性ユニット56gを得た。GPCで測定した数平均分子量(Mn)は10,500であった。得られた化合物は、式(I)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0152】

【化19】



【0153】

(2) スルホン化ポリアリーレンの合成

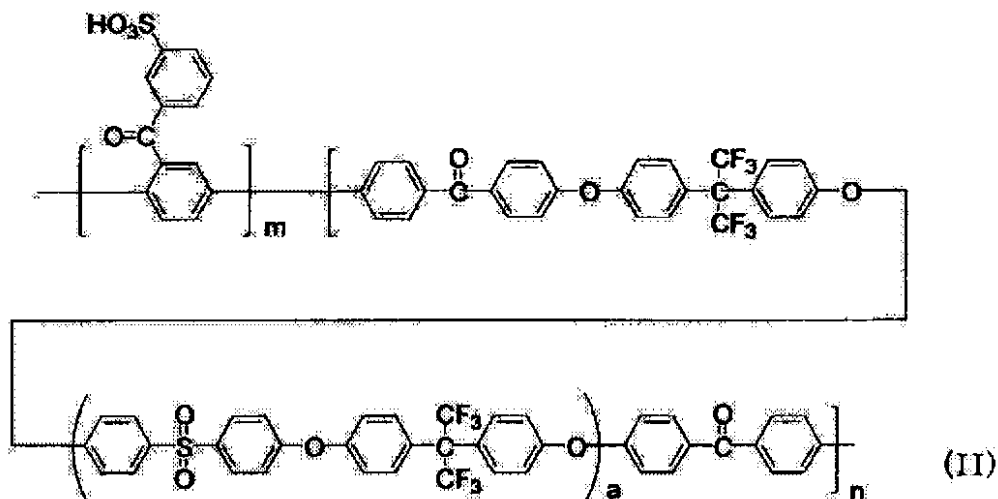
攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた1Lの三口フラスコに、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル135.5g(338mmol)、(1)で得られたMn10,500の疎水性ユニット44.5g(4.2mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド6.71g(10.3mmol)、ヨウ化ナトリウム1.54g(10.3mmol)、トリフェニルホスフィン35.9g(136mmol)、亜鉛53.7g(820mmol)をはかりとり、乾燥窒素置換した。ここにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)430mLを加え、反応温度を80 に保持しながら3時間攪拌を続けた後、DMAc730mLを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

【0154】

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた2Lの三口フラスコに入れ、115 に加熱攪拌し、臭化リチウム44g(506mmol)を加えた。7時間攪拌後、アセトン5Lに注いで生成物を沈殿させた。ついで、1N塩酸、純水の順に洗浄後、乾燥して目的のスルホン化ポリマー124gを得た。得られた重合体の重量平均分子量(Mw)は170,000であった。得られた重合体は、式(II)で表されるスルホン化ポリマーと推定される。このポリマーのイオン交換容量は2.3meq/gであった。イオン交換容量はイオン交換樹脂からなる膜を作製し、所定量を秤量してTHF/水の混合溶剤に溶解したフェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液を用いて滴定を行い、中和点からイオン交換容量を求めた。

【0155】

【化 20】



10

【 0 1 5 6 】

(3) イオン交換樹脂膜の製造

上記スルホン酸基を有するポリアリーレンの 10 重量% N - メチルピロリドン (NMP) 溶液を、ガラス板上にキャストして製膜し、膜厚 30 μm のイオン交換樹脂膜を得た。

(4) 分子量の測定

前記スルホン酸基を有しないポリアリーレンの分子量は、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPC によってポリスチレン換算の分子量を求めた。前記スルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量は、臭化リチウムと燐酸を添加した N - メチル - 2 - ピロリドン溶液を溶離液として用い、GPC によってポリスチレン換算の分子量を求めた。

20

[発電評価及び接着評価]

後述するガス拡散層 2 枚の間に、後述する触媒塗工イオン交換樹脂膜を、微多孔層と触媒層が接するように挟み、ホットプレス機により 160 °C、60 kgf/cm²、15 分間、加圧加熱することにより、膜 - 電極接合体を作製し、Electrochem 社製の評価用燃料電池セルに組み込み、トルクレンチで 300 cN・m で締め付け燃料電池を作製した。利用率が 70 % になるように水素をアノードに供給し、利用率が 40 % になるように空気をカソードに供給した。アノード及びカソードの供給ガスは相対湿度 100% で加湿した。電池温度 70 °C にて、0.75 V として、発電させた際の出力を測定してこの燃料電池の初期性能を評価した。その後燃料電池を -10 °C で 24 h 放置する耐性試験を 3 回行い、再度前記条件で出力を測定し耐性試験後の性能を評価した。発電試験後、評価用燃料電池セルを解体しガス拡散層の剥離状態を確認し、剥離の見られなかったものを○、ガス拡散層の脱落が起きたものを×、脱落は起きないが、一部剥離の見られたものを△とした。

30

[実施例 1]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

多孔性基材としてカーボンペーパー (商品名: TGPH-060、東レ株式会社製) を 5 cm × 5 cm のサイズに切断し、これを 30 mL の 1.0 重量% 水酸基含有含フッ素重合体 (イ) 1, 2 ジメトキシエタン溶液に 5 分間浸漬させた後、75 °C の乾燥炉にて 30 分間乾燥させた。水酸基含有含フッ素重合体 (イ) コート多孔性基材を作製した。このときの水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の付着量は 0.1 mg/cm² であった。

40

(2) 微多孔層の形成

炭素粒子 (商品名: ケッチェンブラック EC、ライオン社製) 1.0 g、合成例 1 記載の水酸基含有含フッ素重合体 (イ) 2.0 g、蒸留水 0.6 g、1, 2 - ジメトキシエタン 11.4 g を混合させ、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル (商品名: P-5、フリッチュ社製) を使用して攪拌し、微多孔層形成用ペーストを調製した。このペーストを微多孔層の重量が 1.5 mg/cm² となるようにアブリケーターを使用して均一に塗布した

50

後、75 の乾燥炉にて30分間乾燥させ、微多孔層付き水酸基含有含フッ素重合体（イ）コートコート多孔性基材を作製した。

（触媒ペースト組成物）

市販の46重量%白金担持カーボン（商品名：TEC10E50E、田中貴金属社製）を用いて、白金担持カーボン1.5g、少量の蒸留水2.4g、デュポン社製20%ナフィオン（登録商標）溶液5.2g、およびイソプロパノール10.2gを混合し、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル（商品名：P-5、フリッチュ社製）を使用して攪拌し、触媒ペーストを調製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

触媒ペーストを上記イオン交換樹脂膜の片面に、白金の付着量が0.5mg/cm²になるようにアプリケーションを使用して均一に塗布した後、75 の乾燥炉にて30分間乾燥させ、アノード用触媒層を形成した。このアノード用触媒層を形成したイオン交換樹脂膜のアノード用触媒層を形成した面とは反対側の面に、触媒ペーストを白金の付着量が0.5mg/cm²になるようにアプリケーションを使用して均一に塗布した後、75 の乾燥炉にて30分間乾燥させ、カソード用触媒層を形成し、触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

10

[実施例 2]

（ガス拡散層の作製）

（1）多孔性基材の作製

多孔性基材としてカーボンペーパー（商品名：TGPH-060、東レ株式会社製）を5cm×5cmのサイズに切断し、これを30mLの1.2重量%ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子分散水溶液に5分間浸漬させた後、75 の乾燥炉にて15分間乾燥させた。この基材を370 の電気炉にて1時間焼成させ、アノードおよびカソード用撥水剤コート多孔性基材を作製した。

20

（2）微多孔層の形成

実施例1と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例1と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

実施例1と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

30

[実施例 3]

（ガス拡散層の作製）

（1）多孔性基材の作製

実施例2と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

（2）微多孔層の形成

炭素粒子（商品名：ケッチェンブラックEC、ライオン社製）2.4g、60重量%ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子分散水溶液6.2g、蒸留水104.9g、分散剤（商品名：TRITONX-100、シグマ-アルドリッチ社製）10.3gを混合させ、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル（商品名：P-5、フリッチュ社製）を使用して攪拌し、アノード用微多孔層形成用ペーストを調製した。このペーストを微多孔層の重量が1.0mg/cm²となるようにアプリケーションを使用して均一に塗布した後、75 の乾燥炉にて30分間乾燥させ、微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

40

（3）水酸基含有含フッ素重合体コート

上記、微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を30mLの10重量%水酸基含有含フッ素重合体（イ）1,2ジメトキシエタン溶液に5分間浸漬させた後、75 の乾燥炉にて30分間乾燥させた。水酸基含有含フッ素重合体（イ）コートガス拡散層を作製した。このときの水酸基含有含フッ素重合体（イ）の付着量は1.0mg/cm²であった。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例1と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

50

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[実施例 4]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) 水酸基含有含フッ素重合体コート

上記、微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を 30 mL の 0.1 重量%水酸基含有含フッ素重合体 (イ) 1, 2 ジメトキシエタン溶液に 5 分間浸漬させた後、75 の乾燥炉にて 30 分間乾燥させた。水酸基含有含フッ素重合体 (イ) コートガス拡散層を作製した。このときの水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の付着量は 0.01 mg/cm² であった。

10

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[実施例 5]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製)

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

20

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。このガス拡散層をアノードに用いた。

(3) 接着層の形成

デュポン社製 20% ナフィオン (登録商標) 溶液 4.45 g、ノルマルプロパノール 7.02 g、蒸留水 7.42 g、ケッチェンブラック EC 1.11 g を混合し、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル (商品名 : P-5、フリッチュ社製) を使用して攪拌し、接着層ペーストを調製した。このペーストを微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材の微多孔層上にアプリケーションで塗布後、75 の乾燥炉にて 30 分間乾燥させ接着層付きガス拡散層を作製した。接着層の乾燥後の塗布量は 2 mg/cm² であった。このガス拡散層をアノードに用いた。

30

(4) 水酸基含有含フッ素重合体コート

実施例 4 と同様な方法で水酸基含有含フッ素重合体 (イ) コートガス拡散層を作製した。このガス拡散層をカソードに用いた。

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[実施例 6]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

40

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) 水酸基含有含フッ素重合体コート

実施例 3 と同様な方法で水酸基含有含フッ素重合体 (イ) コートガス拡散層を作製した。

(触媒ペースト組成物の調製)

市販の 46 重量%白金担持カーボン (商品名 : TEC10E50E、田中貴金属社製) を用いて、白金担持カーボン 1.5 g、合成例 3 の触媒層用イオン交換樹脂電解質 (ニ) 0.6 g、蒸留水 0.9 g、1, 2 - ジメトキシエタン 10.6 g およびノルマルプロパノール 2

50

．2 gを混合し、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル（商品名：P-5、フリッチュ社製）を使用して攪拌し、触媒ペーストを調製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[実施例 7]

（ガス拡散層の作製）

（ 1 ）多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

（ 2 ）微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

10

（ 3 ）水酸基含有含フッ素重合体コート

実施例 4 と同様な方法で水酸基含有含フッ素重合体（イ）コートガス拡散層を作製した

。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例 7 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[実施例 8]

（ガス拡散層の作製）

（ 1 ）多孔性基材の作製

20

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

（ 2 ）微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

（ 3 ）水酸基含有含フッ素重合体コート

水酸基含有含フッ素重合体（イ）の代わりに水酸基含有含フッ素重合体（ロ）使用する以外は実施例 4 と同様な方法で水酸基含有含フッ素重合体（ロ）コートガス拡散層を作製した。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例 7 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

30

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 1]

（ガス拡散層）

（ 1 ）多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

（ 2 ）微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

40

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 2]

（ガス拡散層の作製）

（ 1 ）多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

（ 2 ）微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

（触媒ペースト組成物の調製）

実施例 7 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

（触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製）

50

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 3]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 1 と同様な方法で含フッ素重合体 (ハ) コート多孔性基材を作製した。

(2) 微多孔層の形成

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 1 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(触媒ペースト組成物の調製)

10

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 4]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 1 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

20

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 5]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

30

(3) 含フッ素重合体コート

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 3 と同様な方法で含フッ素重合体 (ハ) コートガス拡散層を作製した。

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 6]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

40

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) 含フッ素重合体コート

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 4 と同様な方法で含フッ素重合体 (ハ) コートガス拡散層を作製した。

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

50

[比較例 7]

(ガス拡散層)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) 含フッ素重合体コート

水酸基含有含フッ素重合体 (イ) の代わりに含フッ素重合体 (ハ) 使用する以外は実施例 4 と同様な方法で含フッ素重合体 (ハ) コートガス拡散層を作製した。

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 7 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

10

[比較例 8]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) Nafion コート

デュボン社製 20 % ナフィオン (登録商標) 溶液をノルマルプロパノールで 5.5 重量 % に希釈した。この溶液に微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を 5 分間浸漬し、75 の乾燥炉にて 30 分間乾燥させ Nafion コートガス拡散層を作製した。Nafion の付着量は 1.0 mg /cm² であった。

20

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 9]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。

(3) 接着層の形成

デュボン社製 20 % ナフィオン (登録商標) 溶液 4.45 g、ノルマルプロパノール 7.02 g、蒸留水 7.42 g、ケッチェンブラック EC 1.11 g を混合し、この混合物を均一になるまで遊星ボールミル (商品名 : P-5、フリッチュ社製) を使用して攪拌し、接着層ペーストを調製した。このペーストを微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材の微多孔層上にアプリケーションで塗布後、75 の乾燥炉にて 30 分間乾燥させた。接着層の乾燥後の塗布量は 2 mg /cm² であった。

30

40

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

[比較例 10]

(ガス拡散層の作製)

(1) 多孔性基材の作製

実施例 2 と同様な方法で撥水剤コート多孔性基材を作製した

(2) 微多孔層の形成

50

実施例 3 と同様な方法で微多孔層付き撥水剤コート多孔性基材を作製した。このガス拡散層をカソードに用いた。

(3) 水酸基含有含フッ素重合体コート

実施例 4 と同様な方法で水酸基含有含フッ素重合体 (イ) コートガス拡散層を作製した。このガス拡散層をアノードに用いた。

(触媒ペースト組成物の調製)

実施例 1 と同様な方法でアノード用およびカソード用触媒ペーストを作製した。

(触媒塗工イオン交換樹脂膜の作製)

実施例 1 と同様な方法で触媒塗工イオン交換樹脂膜を作製した。

【 0 1 5 7 】

各実施例および比較例の膜電極接合体の構成と評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 8 】

【 表 1 】

	出力密度 [mW/cm ²]		ガス拡散層 剥離 の有無		アノード				カソード			
	初期	耐性 試験 後	アノ ード	カソ ード	ガス拡散層中の樹脂			触媒 層用イ オン交 換樹脂	ガス拡散層中の樹脂			触媒 層用イ オン交 換樹脂
					多孔性 基材	微多孔 層	接着 層		多孔性 基材	微多孔 層	接着 層	
実施例 1	345	344	○	○	イ	イ	—	Nafion	イ	イ	—	Nafion
実施例 2	348	345	○	○	PTFE	イ	—	Nafion	PTFE	イ	—	Nafion
実施例 3	352	351	○	○	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion
実施例 4	351	353	○	○	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion
実施例 6	341	341	○	○	PTFE	PTFE	Nafion	Nafion	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion
実施例 7	350	350	○	○	イ, PTFE	イ, PTFE	—	二	イ, PTFE	イ, PTFE	—	二
実施例 8	353	351	○	○	イ, PTFE	イ, PTFE	—	二	イ, PTFE	イ, PTFE	—	二
実施例 9	349	350	○	○	ロ, PTFE	ロ, PTFE	—	二	ロ, PTFE	ロ, PTFE	—	二
比較例 1	335	270	×	×	PTFE	PTFE	—	Nafion	PTFE	PTFE	—	Nafion
比較例 2	312	122	×	×	PTFE	PTFE	—	二	PTFE	PTFE	—	二
比較例 3	320	180	△	△	ハ	ハ	—	Nafion	ハ	ハ	—	Nafion
比較例 4	330	245	△	△	PTFE	ハ	—	Nafion	PTFE	ハ	—	Nafion
比較例 5	336	253	△	△	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	Nafion	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	Nafion
比較例 6	334	266	△	△	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	Nafion	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	Nafion
比較例 7	315	105	△	△	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	二	ハ, PTFE	ハ, PTFE	—	二
比較例 8	263	259	○	○	Nafion, PTFE	Nafion, PTFE	—	Nafion	Nafion, PTFE	Nafion, PTFE	—	Nafion
比較例 9	250	245	○	○	PTFE	PTFE	Nafion	Nafion	PTFE	PTFE	Nafion	Nafion
比較例 10	348	315	○	×	イ, PTFE	イ, PTFE	—	Nafion	PTFE	PTFE	—	Nafion

表中、「イ」とは合成例 1 で得られた水酸基含有含フッ素重合体 (イ) であり、「ロ」とは合成例 2 で得られた水酸基含有含フッ素重合体 (ロ) であり、「ハ」とは比較合成例 1 で得られた水酸基含有含フッ素重合体 (ハ) であり、「二」とは合成例 3 で得られたイオン交換樹脂 (二) である。

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 真悟
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 坂部 尚亨
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2002-313359(JP,A)
国際公開第2007/052605(WO,A1)
特開2008-235246(JP,A)
特開2007-280808(JP,A)
特開平09-259893(JP,A)
特開2006-278232(JP,A)
特開2002-260686(JP,A)
特開平09-245801(JP,A)
特開平05-283082(JP,A)
特開2003-059498(JP,A)
特開2001-283875(JP,A)
特開2006-185680(JP,A)
特開平11-003715(JP,A)
特開2005-071755(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 8/02 |
| H01M | 4/86 |
| H01M | 8/10 |