(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/141296 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060150

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 13 日(13.04.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-091442 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP
特願 2012-090015 2012 年 4 月 11 日(11.04.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 徹 (TANAKA, Toru). 鈴木 克俊 (SUZUKI, Katsutoshi). 小森谷 治彦 (KOMORIYA, Haruhiko). 高橋 新 (TAKAHASHI, Arata). 板橋 沙央梨 (ITABASHI, Saori).

(74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

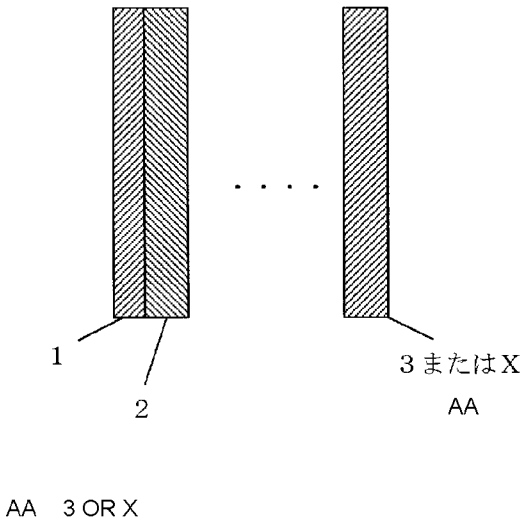
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PROTON CONDUCTING POLYMER MEMBRANE, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY USING SAME, AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称 : プロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜—電極接合体並びに高分子電解質型燃料電池

[図1]



AA 3 OR X

(57) **Abstract**: Disclosed is a proton conducting polymer membrane which is obtained by laminating a plurality of solid electrolyte membranes. This proton conducting polymer membrane is obtained by laminating at least one or more solid electrolyte membranes that are obtained using a resin which has a bis(perfluoroalkanesulfonyl)methide group in the chemical structure. These solid electrolyte membranes do not allow permeation of a fuel (methanol or hydrogen) and have excellent proton conductivity.

(57) 要約: 開示されているのは、複数の固体電解質膜を積層させてなるプロトン伝導性高分子膜である。このプロトン伝導性高分子膜は、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を少なくとも１層以上積層させたものである。この固体電解質膜は、燃料（メタノール又は水素）を透過させることなく、優れたプロトン伝導性を有する。

WO 2012/141296 A1

明　細　書

発明の名称 ：

プロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜－電極接合体並びに高分子電解質型燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、高分子電解質型燃料電池（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ）等に好適に使用可能なプロトン伝導性高分子膜、およびそれを用いた膜－電極接合体（Ｍｅｍｂｒａｎｅ－Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ａｓｓｅｍｂｌｙ）に関する。高分子電解質型燃料電池の中でも、特にダイレクトメタノール型燃料電池（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｍｅｔｈａｎｏｌ　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ）に好適に使用可能なプロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜－電極接合体に関する。

発明の背景

[0002] 高分子電解質型燃料電池は、電解質にプロトン伝導性高分子膜を用いることが特徴であり、燃料極、空気極、および両電極間に挟持されたプロトン伝導性高分子膜を主として構成され、燃料と酸素を反応させて、燃料電極と酸素電極との間に起電力を発生させ発電する電気化学デバイスである。プロトン伝導性高分子膜は、燃料極および空気極に挟持され、膜内にプロトンを移動させる電解質としての役割を果たす。

[0003] 高分子電解質型燃料電池において、燃料が水素である場合、燃料極に供給された水素は水素イオンH^+（プロトン）と電子に変換され、燃料極に電子を与え、プロトンはプロトン伝導性高分子膜を通り抜け、即ち、透過して空気極へ移動する。空気極へ移動したプロトンは、空気極で酸素と反応し、空気極から電子を得、水を生成する。この際の燃料極反応は、$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$であり、空気極反応は、$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$であり、全体反応は$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$と表される。

[0004] 一方、ダイレクトメタノール型燃料電池は、燃料がメタノールであり、燃

料極上で触媒を用い、メタノールを水と反応させ、メタノールを二酸化炭素、プロトンおよび電子に変換する。この際の燃料極反応は、$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$であり、空気極反応は、$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$であり、全体反応は、$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$と表される。尚、ダイレクトメタノール型燃料電池において、燃料極にはメタノール酸化電極触媒を担持した電極を、空気極には還元触媒を担持した電極を用いる。

[0005] また、本発明において、プロトン伝導性高分子膜とは、プロトンを透過させる高分子膜をいう。また、固体電解質膜とは、電子を透過させず、イオンのみを透過させる膜であって、負極と正極をショートさせない絶縁性を有する高分子（樹脂）からなる膜を言う。

[0006] プロトン伝導性高分子膜に対する要求性能は、プロトンを透過し易いこと、即ち、プロトン伝導性が高いこと、燃料であるメタノール、水素および酸素の透過（クロスリーク） を遮断する性能が十分であること、強度や耐熱性に優れていること、耐水性や化学的安定性に優れていること等が挙げられる。

[0007] しかしながら、従来使用されてきた高分子電解質型燃料電池用のプロトン伝導性高分子膜の材料であるプロトン伝導性ポリマーには、これらの全ての要求性能を満たすものがなく、理論上の電位差が得られず、高分子電解質型燃料電池の開発と普及の大きな障害となっていた。

[0008] 特に、ダイレクトメタノール型燃料電池においては、燃料極に供給されたメタノールが、プロトン伝導性高分子膜を透過し、空気極に到達して、O_2と反応し、CO_2とH_2Oを生成するメタノール・クロスオーバー現象が問題となる。メタノール・クロスオーバー現象を防止するには、プロトン伝導性高分子膜を厚くすればよい。しかしながら、プロトン伝導性高分子膜を厚くすると、プロトン伝導性高分子膜がプロトンを透過させ難く、即ち、プロトンに対する膜抵抗が大きくなり、ダイレクトメタノール型燃料電池の出力が低下するという問題があった。

[0009] 水素を燃料とする高分子電解質型燃料電池の場合、プロトン伝導性高分子膜には、一般的にパーフルオロスルホン酸系樹脂が用いられ、スルホン酸基の周囲に水が吸着され、スルホン酸基に対し、葡萄の房の様に水が集合したクラスター構造を形成し、この水の集合体であるクラスターをチャネル（媒体）としてプロトンが移動することにより、プロトン伝導性が発現する。従って、パーフルオロスルホン酸系樹脂に高いプロトン伝導性を発揮させるためには、パーフルオロスルホン酸系樹脂に十分な量の水を保水させる必要がある。

[0010] しかしながら、ダイレクトメタノール型燃料電池においては、パーフルオロスルホン酸系樹脂に保水させる程に、親水性の強いメタノールは、クラスターを構成する水に溶解し、膜を透過し易くなり、メタノール・クロスオーバー現象が発生するという問題があった。

[0011] このように、ダイレクトメタノール型燃料電池において、プロトン伝導性高分子膜にパーフルオロスルホン酸系樹脂を用いた場合、親水性の強いメタノールは、パーフルオロスルホン酸系樹脂のクラスターの水に溶解して、プロトン膜を透過し、ダイレクトメタノール型燃料電池の出力を低下させるという問題があった。

[0012] このようなメタノールのクロスリーク、即ち、メタノール・クロスオーバー現象を抑制する技術が、特許文献１または特許文献２に開示されている。

[0013] 特許文献１には、正極と負極の間の固体電解質膜として、陽イオン交換膜の両側にスルホン酸基を化学構造中に有するポリスチレングラフト重合膜を用い、当該陽イオン交換膜を２枚以上重ねて積層配置したことを特徴とする常温型酸性のダイレクトメタノール型燃料電池が開示されている。

[0014] また、特許文献２には、メタノールの透過を遮断する性能およびプロトン伝導性に優れたフラーレン誘導体含有プロトン伝導性膜、電解質膜、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスが開示されている。

[0015] 特許文献１に記載のダイレクトメタノール型燃料電池においては、陽イオン交換膜を重ね合わせ積層させることで膜厚を厚くし、メタノールの透過を

遮断している。陽イオン交換膜を積層させることで、メタノールの陽イオン交換膜の透過は減少する。しかしながら、陽イオン交換膜を積層させることは、プロトンに対する膜抵抗も大きくなり、ダイレクトメタノール型燃料電池の出力が低下し、発電能力が低下するという懸念があった。加えて、複数の陽イオン交換膜を積層させることで製造プロセスが複雑になり、膜－電極接合体が高価となるという懸念があった。

[0016] このように、高分子電解質型燃料電池においては、燃料極に供給されたメタノールまたは水素が、プロトン伝導性高分子膜を透過して、空気極側へ移行するクロスリークを防止するために、プロトン伝導性高分子膜の膜厚を厚くすると、プロトンを透過させ難く、即ち、プロトンに対する膜抵抗が大きくなり、高分子電解質型燃料電池の出力が低下するという問題があった。

[0017] 特許文献２に記載のフラーレン誘導体含有複合膜は、プロトン伝導性基の溶出抑制が完全でない。また、原料としてフラーレンを用いるため、工業的に大量生産することが難しく、また製造される膜－電極接合体が高価となるという問題があった。

[0018] 水素を燃料とする高分子電解質型燃料電池で使用されている、強酸性基としてスルホン酸基を含有する樹脂膜である固体電解質膜は、メタノールの透過性が高い。これは、スルホン酸基の強い親水性によって水が膜中に強く保持されることにより、メタノールの拡散が促進されてしまうためである。また、パーフルオロ樹脂系の電解質膜は、クラスター構造によってメタノールが透過できる細孔が形成される。よって、ダイレクトメタノール型燃料電池に使用するのに好適であるとは言い難かった。

[0019] また、特許文献１または特許文献２に記載のメタノール透過性を抑制した固体電解質膜は固い膜質で、電極に対し密着性良好に接合するとは言い難かった。

[0020] プロトン伝導性高分子膜には、プロトンが透過し易いこと、即ち、プロトン伝導性が高いこと、燃料であるメタノール、水素および酸素の透過（クロスリーク）を遮断する性能が十分であること、強度、耐熱性、耐水性および

化学的安定性に優れていること、膜－電極接合体とした際に、プロトン導電性高分子膜と電極板（以下、単に電極と呼ぶ）の接合が良好であることが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0021] 特許文献1：特開昭６３－７６２６５号公報

特許文献2：特開２００４－５５３１１号公報

発明の概要

[0022] 本発明は、燃料のクロスリーク、即ち、燃料（メタノール・水素）の透過がなく、優れたプロトン伝導性を有するプロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜－電極接合体並びに高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。特に、メタノールを透過させることなく、優れたプロトン伝導性を有する、電極との密着性良好なプロトン伝導性高分子膜およびその膜－電極接合体およびそれを用いたダイレクトメタノール型燃料電池を提供することを目的とする。

[0023] また、本発明は、膜の強度に優れ、電極との接合面の密着性が良好なプロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜－電極接合体並びに高分子電解質型燃料電池、特にダイレクトメタノール型燃料電池を提供することを目的とする。

[0024] 本発明者らは、固体電解質膜を積層させてなるプロトン伝導性高分子膜であって、少なくともいずれかの１層がビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である、プロトン伝導性高分子膜であり、好ましくはビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を積層させたことで、優れたプロトン伝導性を有し、且つ、メタノールの透過抑制に優れ、電極と密着性良好に接合するプロトン伝導性高分子膜を得た。さらに、本発明者らは、当該プロトン伝導性高分子膜を用いた膜ー電極接合体、

高分子電解質型燃料電池を得るに至った。

[0025] 即ち、本発明は以下の［発明１］～［発明１０］を含むものである。

[0026] ［発明１］

固体電解質膜を積層させてなるプロトン伝導性高分子膜であって、少なくともいずれかの１層がビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である、プロトン伝導性高分子膜。

[0027] ［発明２］

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂が、アクリル酸系樹脂、メタアクリル酸系樹脂、スチレン系樹脂またはシリコーン樹脂である、発明１に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0028] ［発明３］

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と、

スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を、

積層させてなる、発明１または発明２に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0029] ［発明４］

スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂が、ポリスチレン、ポリビニル、ポリアクリルアミド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種である、発明３に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0030] ［発明５］

ポリビニルが、テトラフルオロエチレンと、スルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂である、発明４に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0031] ［発明６］

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜の両側が、スルホン酸基を化学構造中に有する

樹脂を用いてなる固体電解質膜である、発明３～５のいずれか１つに記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0032] ［発明７］

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜の両側が、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である３層のみからなる、発明６に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[0033] ［発明８］

発明１～７のいずれか１つに記載のプロトン伝導性高分子膜と、当該高分子膜を狭持するように配置された一対の電極とを備えてなることを特徴とする、膜－電極接合体。

[0034] ［発明９］

発明８の膜－電極接合体と、当該接合体を狭持するように配置された一対のセパレータとを備えてなることを特徴とする、高分子電解質型燃料電池。

[0035] ［発明１０］

発明１～７のいずれか１つに記載のプロトン伝導性高分子膜を備えてなることを特徴とする、ダイレクトメタノール型燃料電池。

発明の効果

[0036] 本発明により、燃料のクロスリーク、即ち、燃料（メタノール）の透過がないプロトン伝導性高分子膜が得られた。当該プロトン伝導性高分子膜を用いた膜－電極接合体を作製し、それを用いた、プロトンを燃料とする高分子電解質型燃料電池、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池の発電を確認したところ、起電圧が得られた。本発明のプロトン伝導性高分子膜は、これらの燃料電池に好適に適用できる。

[0037] また、本発明のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する固体電解質膜の両側にスルホン酸基を含有する固体電解質膜を積層させたプロトン伝導性高分子膜は、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する固体電解質膜による層がメタノールを遮断し、スルホン酸

基を含有する固体電解質膜が電極との良好な密着層となり、プロトン伝導性に加え、優れたメタノール遮断性および電極との密着性が良好なプロトン伝導性高分子膜が提供された。この様に、異なる化学構造の固体電解質膜を積層させたプロトン伝導性高分子膜により、膜強度に優れ、電極との接合面の密着性が良好なプロトン伝導性高分子膜およびそれを用いた膜－電極接合体並びにダイレクトメタノール型燃料電池が得られた。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明によるプロトン伝導性高分子膜の一例の概略断面図である。

[図2]本実施例で作製した電極の概略断面図である。

[図3]電極をナフィオン層に融着させる工程の説明図である。

[図4]本実施例で作製した膜－電極接合体の概略断面図である。

[図5]実施例５－１および比較例３で作製した膜－電極接合体の電流－電圧特性を測定したグラフである。

[図6]本実施例で作製した電極シートの概略断面図である。

[図7]本実施例で作製した電極シートの概略断面図である。

[図8]カソード触媒層をナフィオン膜に融着させる工程の説明図である。

[図9]本実施例で作製した膜の概略断面図である。

[図10]アノード触媒層をナフィオン膜に融着させる工程の説明図である。

[図11]本実施例で作製した膜の概略断面図である。

[図12]本実施例で作製した膜－電極接合体の概略断面図である

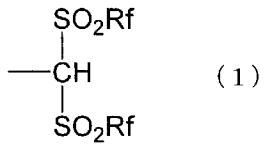
詳細な説明

[0039] 本発明におけるプロトン伝導性高分子膜は、樹脂を用いた固体電解質膜を積層させた積層膜である。

[0040] 本発明においては、積層膜であるプロトン伝導性高分子膜の材料に、少なくともビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する樹脂である固体電解質膜を１枚以上用いることで、プロトン伝導性高分子膜に、メタノールまたは水素の透過を抑制する作用効果を得た。特に、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂である固体

電解質膜と、電極と密着性良好に接合する作用効果を奏するスルホン酸基を化学構造中に有する樹脂である固体電解質膜とを、積層させて用いることで、プロトン伝導性に加えて、メタノールまたは水素の透過を抑制し、電極との密着性良好なプロトン伝導性高分子膜を得た。尚、基とは化合物の部分構造に対する呼称であり、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基は、以下の一般式（１）で表わされる構造を化学構造中に有する基である。

[0041] [化1]


（１）

[0042] 一般式（１）において、Ｒｆはパーフルオロアルキル基を表す。合成が容易で、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含む樹脂が柔軟となることより、本発明のプロトン伝導性高分子膜において、Ｒｆが炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0043] 本発明においては、異なる基を含有する前述の固体電解質膜を積層させたプロトン伝導性高分子膜を用いたことで、ダイレクトメタノール型燃料電池とした際に、燃料のクロスリークがなく、膜の強度に優れ裂けがたく、電極と密着性良好に接合するプロトン伝導性高分子膜を得た。特に、メタノールおよび水素の透過を抑制するビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する固体電解質膜を、電極と密着性良好に接合するスルホン酸基を含有する固体電解質膜で挟んで積層した３層構造を有するプロトン伝導性高分子膜（好ましくは、当該３層構造からなるプロトン伝導性高分子膜）は、プロトン伝導性に加え、内側のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する層のメタノールおよび水素の遮断性能と、スルホン酸基を含有する層の電極との密着性により、特に、高いメタノール遮断性を示すので、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、高分子電解質型燃料電池の中でも、特にダイレクトメタノール型燃料電池に対し有効である。

[0044] 本発明のプロトン伝導性高分子膜の両側を、一対の電極が挟持するように

接合し配置することで膜－電極接合体が得られる。ダイレクトメタノール型燃料電池に使用する膜－電極接合体である場合は、燃料極にはメタノール酸化電極触媒を担持した電極を用い、空気極には酸素還元触媒を担持した電極を用いることができる。尚、高分子電解質型燃料電池とする際に、膜－電極接合体を挟み、燃料ガスや空気を遮断する役割を果たす板状の部品がセパレータである。

[0045] 本発明のプロトン伝導性高分子膜、膜一電極接合体および高分子電解質型燃料電池について各々説明する。

[0046] １．プロトン伝導性高分子膜

本発明のプロトン伝導性高分子膜は、アルコール遮断性を有する、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を１枚以上用いたことを特徴とする。

[0047] 本発明のプロトン導電性高分子膜において、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜の両面または片面に、異なる化学構造の固体電解質膜を積層させることが好ましい。

[0048] 尚、プロトン伝導性高分子膜において、異なる化学構造の固体電解質を積層させて用いる場合、各固体電解質膜は、プロトン伝導性を有するものであることが必要である。何故なら、固体電解質膜が積層されてなる層状のプロトン伝導性高分子膜中に、プロトン伝導性を有しない層が存在すると、プロトンの移動がその層で遮断されて、プロトン伝導性高分子膜全体のプロトン伝導性が損なわれるからである。

[0049] また、本発明のプロトン伝導性高分子膜において、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と、プロトン伝導性を有するスルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を積層させることが好ましい。

[0050] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂

を用いてなる固体電解質膜を積層することで、プロトン伝導性に加え、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる層の優れたメタノールの透過抑制効果と、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる層の持つ、電極との優れた密着性を併せ持ったプロトン伝導性高分子膜が得られた。

[0051] 本発明のプロトン伝導性高分子膜は、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜で挟んで積層した３層構造を有する膜であることが好ましく、当該３層構造からなる膜であることがより好ましい。

[0052] 次いで、本発明のプロトン伝導性高分子膜の好ましい実施形態について図２を用いて説明する。

[0053] 図１は、本発明のプロトン伝導性高分子膜の一例の概略断面図である。

[0054] 図１に示すように、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、固体電解質膜を積層させた構造であり、層１、層２、・・・、層Ｘのいずれかは、少なくともビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜からなる層である。

[0055] 層１～層Ｘのいずれの層もプロトン伝導性の材料とし、少なくとも１つ以上をビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜からなる層とし、図１に示すように積層させることにより、それぞれの層の特徴を生かしながら相互の欠点を補完して、ダイレクトメタノール型燃料電池とした際に、丈夫且つ性能を高めたプロトン伝導性高分子膜を形成できる。

[0056] 例えば、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜で挟み込み、積層膜を３層構造とし、層１および層３を、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる層とし、層２を、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造

中に有する樹脂を用いてなる層とすると、膜－電極接合体とした際に、板状の電極と、スルホン酸基を化学構造中に有し、且つ柔軟性を有する樹脂からなる層１、３が接合することで接合面の密着性が良好となる。この際、本発明のプロトン伝導性高分子膜において、硬質なビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂層を軟質なスルホン酸基を化学構造中に有する樹脂層で挟み込んだ構造としたことより、プロトン伝導性高分子膜の引っ張り強度が向上し、硬質なビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基化学構造中に有する樹脂層を保護し損傷を抑制できる。

[0057] 図１に示すプロトン伝導性高分子膜を作製する際の固体電解質膜の積層方法には、予め作製しておいた複数の固体電解質膜を重ね合わせて熱プレスして貼り付ける方法、粘着力のある膜を接着剤として使用して他の固体電解質膜を貼り合せる方法、基材の上に樹脂層の材料を用いてなる溶液を塗布した後、溶媒を蒸発させ、当該材料からなる樹脂層を形成する操作を繰り返す方法、基材の上に蒸着又はスパッタ等による樹脂層形成を繰り返し行い積層させる方法、およびこれらの方法の組み合わせにより、多数の樹脂層を積層する方法、固体電解質膜を重ね合わせた後に面方向に圧力を掛けて積層膜を保持する方法が挙げられる。

[0058] 固体電解質膜および固体電解質膜としての樹脂層が、ヒドロキシル基を含有する場合は、加熱処理による架橋を生じさせれば、メタノールへの不溶化が可能であり、好ましい。と考えられるため、加熱処理を行うことが好ましい。

[0059] また、本発明のプロトン伝導性高分子膜を構成する各層１、２、３、・・・Ｘの厚さは、取り扱い易く、材料である固体電解質膜を破損させないために、１０μｍ以上が好ましい。各層のプロトン伝導度が10^{-4}Ｓ／ｃｍより大きい場合は、プロトンを透過させるために２００μｍ以下とすることが好ましい。また、プロトン伝導度が10^{-4}Ｓ／ｃｍを下回る場合には、層の抵抗値が１００Ω・ｃm^2を超えない厚さとすることが好ましい。当該厚さを超える場合、プロトン伝導性高分子膜のプロトンの透過が困難となり、即ち、抵抗

値が大きくなり、高分子電解質型燃料電池またはダイレクトメタノール型燃料電池の内部抵抗が極めて大きくなり、その発電効率が低下する。尚、伝導度の単位において、ＳはＳｉｅｍｅｎｓを指す。

[0060] また、プロトン伝導性高分子膜の両側の表面には、蒸着やスパッタ等の手法により金属層を付加してもよい。高分子電解質型燃料電池またはダイレクトメタノール型燃料電池とした際に、触媒層との接触抵抗を低減する場合には、金属層に５ｎｍ程度の厚さがあれば、十分に接触抵抗を軽減できる。

[0061] ２．固体電解質膜

次いで、本発明のプロトン伝導性高分子膜を構成する固体電解質膜について、説明する。

[0062] ２．１ ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基は嵩高いCF_3基を有するため、固体電解質膜中で、水の凝集を阻害する作用があると考えられる。水が凝集しにくいため、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる電解質膜よりも水のクラスターが小さく、水と親和性が高いメタノールの透過が抑制されると類推される。スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜においては、固体電解質膜中でスルホン酸基に吸着した水が凝集し、比較的大きな水のクラスターを形成することで、水と親和性が高いメタノールが透過し易くなっていると類推される。

[0063] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する固体電解質膜において、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基は、主鎖である母ポリマーの側鎖として存在することが好ましい。

[0064] 固体電解質膜として用いることができれば、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を側鎖に有する主鎖（母ポリマー）は、パーフルオロカーボン鎖、アクリル鎖、ポリアクリレート鎖、ポリメタクリレートポリメチルメタアクリレート鎖、ポリスチレン鎖、ポリシリコーン鎖、ポリアクリルアミド鎖、ポリエーテルエーテルケトン鎖およびポリエーテル鎖からなる

群から選ばれる少なくとも一種である。

[0065] 例えば、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を側鎖に有する、ポリスチレンであるポリスチレンビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド、ポリビニルであるポリビニルビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド、ポリアクリルアミドであるポリーアクリルアミドー２ーメチルプロパンビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド、ポリエーテルエーテルケトンであるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルであるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化ポリエーテルが挙げられる。

[0066] また、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂を固体電解質として用い、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と積層させ、あるいは、スチレン系樹脂またはシリコーン樹脂にビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を付加させたビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂またはシリコーン樹脂を固体電解質として用い、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と積層させた本発明のプロトン伝導性高分子膜を用いて膜ー電極接合体を作製し、高分子電解質型燃料電池、特にダイレクトメタノール型燃料電池を作製すれば、起電圧が得られ、高分子電解質型燃料電池、特にダイレクトメタノール型燃料電池として作用する。本発明において、メタアクリル酸系樹脂とはメタアクリル酸を単重合または他の重合性化合物と共重合させた樹脂を言い、スチレン系樹脂とは、スチレンを単重合または他の重合性化合物と共重合させた樹脂を言い、シリコーン樹脂とはシロキサン結合による主骨格を持つ樹脂を言う。

[0067] 具体的な重合性化合物としては、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するアクリル酸の重合性化合物であるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化メタクリレート、スチレンの重合性化合物であるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化スチレン

またはシリコーンの重合性化合物であるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化シリコーンから選ばれる少なくとも一種の重合性化合物が挙げられ、この中から複数用いてもよい。

[0068] 合成のし易さから、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド化メタクリレートを重合性化合物として重合してなる樹脂を用いた固体電解質膜が好適に採用される。ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する固体電解膜の原料である重合性化合物には、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸重合性化合物を選択することが重合しやすく樹脂を得やすい。

[0069] また、高温で作動する燃料電池用には、固体電解質膜として耐熱性に優れているシラノール含有ポリ有機シロキサン等を使用でき、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有するシリコーン系重合性化合物を重合させたシリコーン樹脂を用いた固体電解質膜を、本発明のプロトン伝導性高分子膜の材料に使用することができる。

[0070] ２．２ スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いた固体電解質膜

本発明においては、積層膜であるプロトン伝導性高分子膜の材料に、少なくともビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する樹脂である固体電解質膜を１枚以上用い、電極と密着性良好に接合する作用効果を奏するスルホン酸基を化学構造中に樹脂である固体電解質膜とを積層させることで、プロトン伝導性に加えて、メタノールまたは水素の透過を抑制し、電極との密着性良好なプロトン伝導性高分子膜を得た。

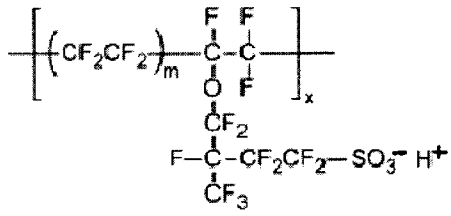
[0071] 本発明において、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂が、ポリスチレン、ポリビニル、ポリアクリルアミド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリーアクリルアミドー２ーメチルプロパンスルホン酸、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンおよびスルホン化ポリエーテルからなる群選ばれる少なくとも一種以上である。また、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いた固体電

解質膜において、水によって膨潤し引っ張り強度が損なわれること等ないように、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂は、水素原子を含まないパーフルオロであることが好ましい。

[0072] 優れたイオン伝導度と耐久性を有することより、好ましくは、パーフルオロカーボンスルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いた固体電解質膜が用いられ、具体的には、米国デュポン社で開発されたナフィオン（登録商標）が挙げられる。

[0073] ナフィオンは、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂であって、テトラフルオロエチレン部位を有する主鎖とスルホン酸基を持つパーフルオロアルキル側鎖から構成される樹脂である。詳しくは、ナフィオンは、炭素ーフッ素からなる疎水性テトラフルオロエチレン骨格とスルホン酸基を持つパーフルオロアルキル側鎖から構成されるパーフルオロカーボン材料であり、テトラフルオロエチレンとｐｅｒｆｌｕｏｒｏ［２－（ｆｌｕｏｒｏｓｕｌｆｏｎｙｌｅｔｈｏｘｙ）ｐｒｏｐｙｌｖｉｎｙｌ　ｅｔｈｅｒ］の共重合体である長鎖の非架橋性高分子で、以下の構造を有する。即ち。テトラフルオロエチレンと、スルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合したポリビニル樹脂である。

[0074] [化2]



[0075] 高分子電解質型燃料電池またはダイレクトメタノール型燃料電池において電極反応に直接曝される本発明のプロトン導電性高分子膜の両側表面には、化学的に安定なパーフルオロスルホン酸系樹脂、例えば、ナフィオンからなる層を配置するのが好ましい。

[0076] ２．３　その他の固体電解質膜

本発明のプロトン伝導性高分子膜を電極と接合する際に、前述の固体電解

質膜に加え、粘着性を有し電極と強力に接着させるために、ヒドロキシル基を含み側鎖を有さない鎖状高分子からなる樹脂、例えば、ポリビニルアルコールを用いた膜を積層させてもよい。

[0077] ３．膜－電極接合体、高分子電解質型燃料電池およびダイレクトメタノール型燃料電池

本発明は、前述のプロトン伝導性高分子膜を狭持するように配置された一対の電極を備えてなることを特徴とする膜－電極接合体である。

[0078] 本発明のプロトン伝導性高分子膜をダイレクトメタノール型燃料電池として使用する際、例えば、スルホン酸基を化学構造中に有する軟質な樹脂層が燃料極に担時されたメタノール酸化電極触媒または空気極に担時された酸素還元電極触媒との接合を受け持ち、かつ、硬質なビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂層を保護するので、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いた固体電解質膜の使用が容易となった。

[0079] 本発明の膜－電極接合体を、ダイレクトメタノール型燃料電池の発電素子として用いると、プロトン伝導性高分子膜が優れたプロトン伝導性を有し、且つメタノールの透過を抑制する。よって、効率的な発電ができ、メタノールの高濃度化による発電量の増加、もしくは燃料タンクの小型化、および膜－電極接合体に付設する発電制御部位を簡略化でき、装置の小型化が容易となる。また、本発明の膜－電極接合体において、プロトン伝導性高分子膜の前記スルホン酸基を含有する層または他の軟質な層が、電極に担時された触媒との接合を受け持つので、前述のように積層膜とすることで、層として、硬く化学的安定性が低くい固体電解質膜も使用可能となる。

[0080] 場合によっては、加熱処理を行わなくとも、機械的な圧着のみで良好な接合を有する膜－電極接合体を得ることができ、作製工程の簡略化が可能となる。

[0081] また、本発明において、高分子電解質型燃料電池およびダイレクトメタノール型燃料電池における電極反応に直接曝されるプロトン伝導性高分子膜の

両表面層には、化学的安定性に優れ、または密着性に優れた材料からなる層、例えばナフィオン等のパーフルオロスルン酸系樹脂からなる層を配置することが好ましい。

[0082] 膜－電極接合体を形成する際、電極側にもプロトン伝導性高分子膜と同種の材料からなる層を塗布等の手法で形成しておき、密着または融着させれば、プロトン伝導性高分子膜と電極界面においてプロトンの移動がスムーズに行える良好な接合が形成される。

[0083] ４．セパレータ

また、本発明の高分子電解質型燃料電池またはダイレクトメタノール型燃料電池は、上記膜－電極接合体を狭持するように配置された一対のセパレータを備えていてもよく、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する固体電解質膜を少なくとも１枚以上用いた積層膜を用いた膜－電極接合体を、複数積層した構造であってもよい。

[0084] セパレータは、メタノール、水素または酸素を供給するための流路を形成し、隣り合う発電セルまたは膜－電極接合体同士を電気的につなぐ役割等を有する。セパレータには耐食性や導電性が求められることより、セパレータ用材料にはカーボン系材料またはステンレスなど金属系材料が主に用いられる。発電セルとは、ガス流路を形成した一対のセパレータが膜－電極接合体を挟み込んだ燃料電池発電ユニットのことである。セパレータと膜－電極接合体の間にカーボンシートを配置するのが好ましい。

[0085] ５．ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂膜と、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂の比較

[0086] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂膜（表２中メチド膜と記載）と、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂を用いたナフィオン膜について比較し、以下の表に纏めた。優れている方を良とした。

[0087] [表1]

	ﾌﾟﾛﾄﾝ伝導性	ﾒﾀﾉｰﾙ･ｸﾛｽﾘｰｸ	電極との密着性	膜の強靭性	膜の硬度
ﾒﾁﾄﾞ膜	良	良	ー	ー	硬く脆い
ﾅﾌｨｵﾝ膜	ー	ー	良	良	柔軟

[0088] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂を用いてなる固体電解質膜（ナフィオン膜）で挟み積層させてなる３層構造のプロトン伝導性高分子膜と、当該高分子膜を狭持するように配置された一対の電極とを備えてなる膜ー電極接合体は、ナフィオン層が電極との密着性良であり、ナフィオン層とメチド層の密着性良好である。この様に、お互いの特性を補完して優れた高分子電解質型燃料電池、特にダイレクトメタノール型燃料電池が得られた。

実施例

[0089] 本発明のプロトン伝導性高分子膜について、以下に具体的な実施例により示す。しかしながら、実施例は、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造等、実施の形態の一例を示すものであり、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] 本実施例において、メタノールの遮断性良好なビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いた固体電解質膜の両側を、電極と密着性良好に接合するテトラフルオロエチレンとスルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂を用いた固体電解質膜で挟み込んで圧着し接合させた３層構造の本発明のプロトン伝導性高分子膜を用いて膜ー電極接合体を作製し、さらに、それを用いたプロトンを燃料とする高分子電解質型燃料電池およびメタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池に電圧が得られることを確認した。

[0091] 具体的には、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構

造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜（実施例１）、スチレン系樹脂膜（実施例２）またはシリコーン樹脂膜（実施例３）を作製し、メタノール透過速度を測定し、次いで、他の樹脂と積層したプロトン伝導性高分子膜（実施例５－１～５－２）を作製した。

[0092] 次いで、膜－電極接合体を作製した後、高分子電解質型燃料電池または、ダイレクトメタノール型燃料電池としての出力（起電圧）を測定した（実施例５および実施例６）。

以下、順を追って説明する。

[0093] 実施例１［ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂の合成］

始めに、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂を得るための、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有するメタアクリル酸重合性化合物の合成を行った

[0094] ＜ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有するメタアクリル酸重合性化合物の合成＞

窒素雰囲気下で、還流冷却器を備えた１００ｍｌの三口フラスコに、３－ヒドロキシー１，１－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ブタン酸（以下、ＡＢＭＤと略することがある）１０ｇ（０．０３０モル）、トルエン３５ｇ、メタンスルホン酸（０．００３ｍｏｌ）、および２，２－メチレンービス（４－メチルー６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）（精工化学株式会社製、製品名、ノンフレックスＭＢＰ）０．０５ｇ（ＡＢＭＤに対して０．５質量部）を各々量り入れた後、当該三口フラスコを７℃に冷却した。

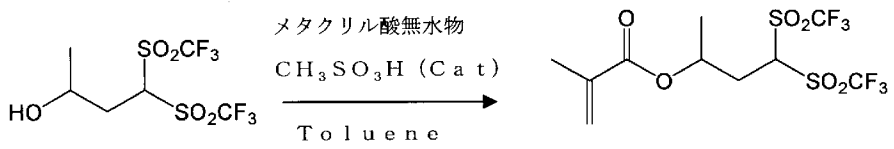
[0095] 次いで、窒素雰囲気下、メタアクリル酸無水物（以下、ＭＡＡＨと略することがある）４．８５ｇ（０．０３２ｍｏｌ）を、少量ずつ１０分間かけて徐々に三つ口フラスコ内に滴下した。滴下終了後、三口フラスコを７０℃に加熱保持し、３．５時間、内容物を攪拌し続けた。

[0096] その後、三口フラスコを室温（約２０℃）まで冷却し、内容物に、トルエ

ン３０ｇおよび純水３５ｇを加え、攪拌混合する洗浄操作を２回行った。洗浄操作を行った後の内容物をトルエンと共沸させて、脱水操作を行った後、前記ノンフレックスＭＢＰを０．１２３ｇ加え、７０Ｐａの減圧下、８３℃乃至８６℃の範囲内で減圧蒸留を行い、３－メタクリロキシー１，１－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ブタン酸（以下、ＭＡ-ＡＢＭＤと略することがある）を留出させ９．２９g得た。このようにして、ＡＢＭＤに、メタンスルホン酸およびＭＡＡＨを反応させて、ＭＡ-ＡＢＭＤを得た。ＭＡ-ＡＢＭＤは、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド基：－ＣＨ（SO_2CF_3）$_2$を化学構造中に有するアクリル酸系重合性化合物である。

[0097] その際の、反応式を以下に示す。

[化3]



ＡＢＭＤ　　ＭＡ－ＡＢＭＤ

[0098] （ＭＡ－ＡＢＭＤの物性）

１Ｈ－ＮＭＲ（溶剤：重クロロホルム）；σ＝６．１３（ｓ，１Ｈ），５．６６（ｓ，１Ｈ），５．５８（ｍ，１Ｈ），５．２２（ｄｄ，１Ｈ），２．７１（ｍ，２Ｈ），１．９４（ｓ，３Ｈ），１．４２（ｄ，３Ｈ）

[0099] ＜ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂の合成＞

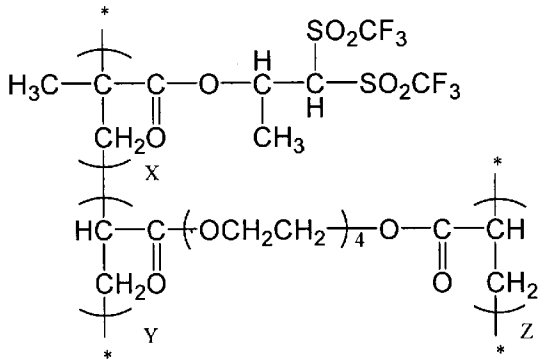
上記合成で得られたビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する重合性化合物であるＭＡ－ＡＢＭＤを用い、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有するメタアクリル酸系重合性化合物が重合してなる樹脂を合成した。

[0100] ガラス製フラスコに、上記ＭＡ－ＡＢＭＤ１．５１ｇ（＝０．００３７ｍｏｌ）、ポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学工業株式会社

製、製品名：Ａ－２００）２．６４ｇ（＝０．００８８ｍｏｌ）、および重合開始剤としての過ピバル酸－ｔｅｒｔ－ブチル（日本油脂株式会社製、製品名：パーブチルＰＶ）０．１０gを量り入れ、十分に攪拌しつつ脱気し、窒素ガスを導入して、溶液を調整した。

[0101] 予め用意した一対のガラス板の間に、粒径、０．０６ｍｍのスペーサーを挟み込み、その隙間部分に毛細管現象を利用して、前記溶液を注入した。窒素雰囲気下、８０℃に昇温させたオーブン内にて３０分間保持した後、毎分１℃で昇温させ、さらに１２０℃に６０分間保持して硬化させた。室温まで冷却後、水に浸漬することで、厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍの樹脂（２）からなる膜を得た。このようにして、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜を作製した。

[0102] [化4]



（２）

[0103] （上記構造式中、Ｘ、Ｙ、Ｚは、正の整数で重合度を表す。＊は結合手を表わす。）

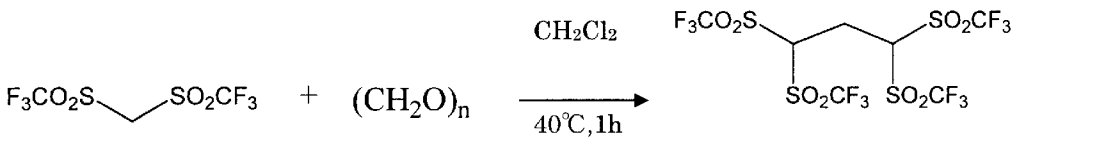
[0104] 実施例２［ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂の合成］

始めに、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂を得るための、スチレン樹脂をメチド化するのに使用するパーフルオロメチド化剤の合成を行った。

[0105] ＜パーフルオロメチド化剤の合成＞

パーフルオロメチド化剤である１，１，３，３－テトラキス（パーフルオロアルキルスルホニル）プロパンは、以下の公知の方法により合成することができる。（米国特許第４０５３５１９号）

[0106] [化5]



ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド　パラホルムアルデヒド　１，１，３，３－テトラキス（パーフルオロアルキルスルホニル）プロパン

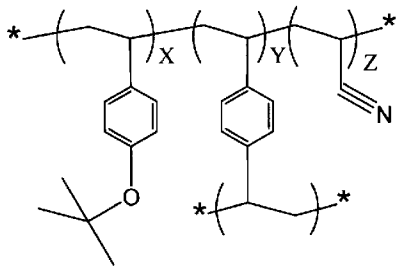
[0107] 次いで、パーフルオロメチド化する際の前駆体としてのスチレン樹脂を合成し、ポリテトラフルオロエチレンの多孔質膜に担持させた。

[0108] ＜スチレン系樹脂の合成＞

ガラス製フラスコに、パラーｔｅｒｔーブトキシスチレン（和光純薬工業株式会社製）１７．６２ｇ（＝０．１０ｍｏｌ）、ジビニルベンゼン（米国アルドリッチ社製）０．５２ｇ（＝０．００４ｍｏｌ）、アクリルニトリル（和光純薬工業株式会社製）２．６５ｇ（＝０．０５ｍｏｌ）および重合開始剤としての過ピバル酸－ｔｅｒｔ－ブチル（日本油脂株式会社製、製品名：パーブチルＰＶ）０．１０gを量り入れ、十分に攪拌しつつ脱気し、窒素ガスを導入して、溶液を調整した。予め用意した一対のガラス板の間に、空隙率８３%のポリテトラフルオロエチレン膜（アドバンテック東洋株式会社製、製品名、Ｈ１００Ａ）を挟み込み、その隙間部分に毛細管現象を利用して、前記溶液を注入した。窒素雰囲気下、８０℃に昇温させたオーブン内にて３０分間保持した後、毎分１℃で昇温させ、さらに１２０℃に６０分間保持して硬化させた。室温まで冷却後、水に浸漬することで、空隙率８３％のポリテトラフルオロエチレン膜に以下のスチレン系樹脂（３）が担持された膜（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）を得た。

[0109]

[化6]

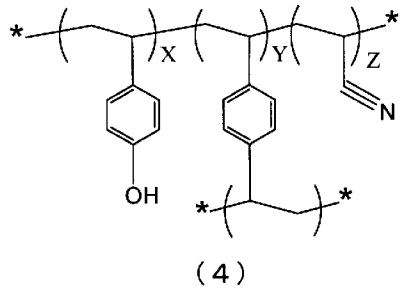


（３）

（尚、上記構造式中、Ｘ、Ｙ、Ｚは、正の整数で重合度を表す。＊は結合手を表わす。）

[0110] 得られた膜を３５質量％濃度の塩酸溶液に１２時間浸した後に取り出し、１Ｌのイオン交換水に浸す洗浄作業を３回繰り返した。その後、７０℃に保たれた減圧乾燥器にて乾燥し、空隙率８３％のポリテトラフルオロエチレン膜に以下のスチレン系樹脂（４）が含浸された膜（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）を得た。

[0111] [化7]



（４）

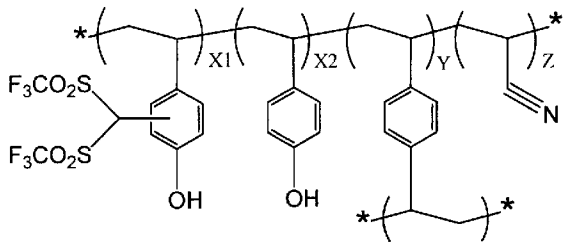
尚、上記構造式中、Ｘ、Ｙ、Ｚは、正の整数で重合度を表す。＊は結合手を表わす。

[0112] ＜ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂の合成＞

次いで、前記スチレン樹脂（４）を前記メチド化剤を用いてメチド化し、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂（５）を得た。

[0113] １，１，３，３－テトラキス（パーフルオロアルキルスルホニル）プロパン５．７２ｇ（＝０．０１ｍｏｌ）とアセトニトリル１０ｍｌ混合液に、スチレン系樹脂（４）が充填された膜を室温で１２時間浸漬した後に膜を取り出し、アセトニトリル５００ｍｌに浸す洗浄作業を三回繰り返し、空隙率８３％のポリテトラフルオロエチレン膜に、以下のスチレン系樹脂（５）が充填された膜（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）を得た。このようにして、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド基：－ＣＨ（SO_2CF_3）$_2$を化学構造中に有するスチレン系樹脂膜を作製した。

[0114] [化8]



（５）

（上記構造式中、Ｘ１、Ｘ２、Ｙ、Ｚは、正の整数で重合度を表す。＊は結合手を表わす。

[0115] 実施例３（ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂の合成）

ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂の合成を行った。

[0116] 始めに、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂を得るための、パーフルオロメチド化剤の合成を行った

[0117] ＜パーフルオロメチド化剤の合成＞

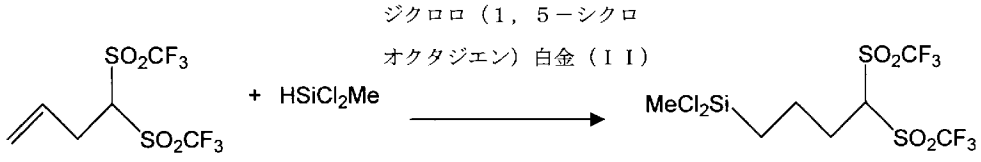
原料となる１，１－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）－３－ブテン（以下、ＢＴＳＢと略することがある）を公知の方法（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ

Ｏｒｇｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ．，Ｖｏｌ．３８．Ｎｏ．１９，１９７３，３３５８参照）により合成した。

[0118] 還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、１，１－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）－３－ブテン１２６．７ｇ（０．３９３モル）、トルエン６８．７ｇ、ジクロロ（１，５－シクロオクタジエン）白金（ＩＩ）（東京化成工業株式会社製）１５．２ｍｇ（ＢＴＳＢに対して０．００２質量部）、ジクロロメチルシラン（東京化成工業株式会社製）５０．０ｇ（ＢＴＳＢに対して０．４質量部）を窒素雰囲気下で各々仕込んだ。引き続き、窒素雰囲気下で、３分攪拌混合させた後、このフラスコを５０℃に調整したオイルバスに浸けて加熱しつつ、３０分間付加反応させた。付加反応終了後、トルエンを減圧下に留去回収した。次いで、減圧蒸留を行い、５３３Ｐａ（４ｍｍＨｇ）に減圧下、１０５～１１５℃に加熱し留出させて、パーフルオロメチド化剤としての４，４－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ブチルジクロロメチルシラン（以下、ＢＴＳＢ－ＤＣＭＳと略する）を１６３．０ｇ得た。

[0119] 尚、反応式は、以下に示す通りである。

[化9]



ＢＴＳＢ　　ＢＴＳＢ－ＤＣＭＳ

[0120] ＢＴＳＢ－ＤＣＭＳの物性

１Ｈ　ＮＭＲ（溶剤：重テトラヒドロフラン）；σ＝５．４７（ｔ，Ｊ＝５．４Ｈｚ，１Ｈ），１．７７（ｄｔ，Ｊ＝９．０，６．３Ｈｚ，２Ｈ），１．１５（ｍ，２Ｈ），０．５１（ｔ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），０（ｓ，３Ｈ）ｐｐｍ

１９Ｆ　ＮＭＲ（溶剤：重テトラヒドロフラン）；σ＝－７３．２１ｐｐｍ

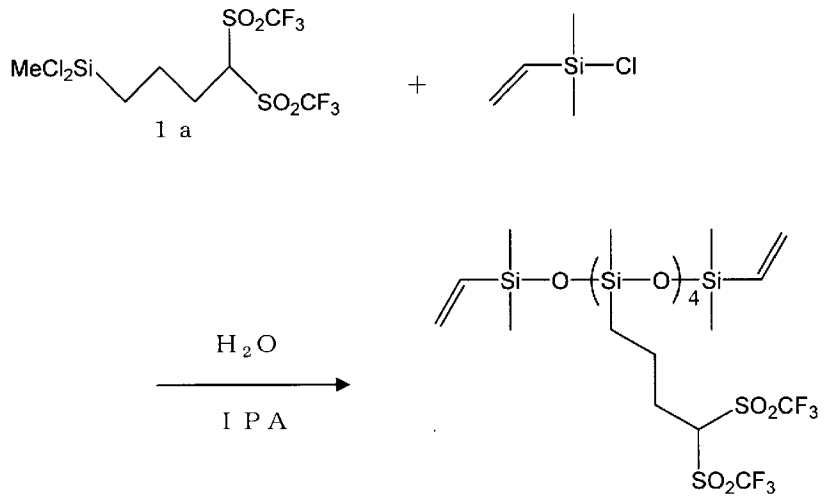
[0121] 次いで、パーフルオロメチド化剤としてのＢＴＳＢ－ＤＣＭＳを用い、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン系重合性化合物の合成を行った。

[0122] ＜ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する重合性化合物の合成＞

得られたＢＴＳＢ－ＤＣＭＳ（化合物１ａ）を用いて、ポリシロキサン化合物を合成した。

[0123] ガラス製フラスコ中にＢＴＳＢ－ＤＣＭＳを２８．１ｇ、ジメチルビニルクロロシランを５．９ｇ計り入れ、テトラヒドロフラン１０．８ｇを添加した後、氷浴にフラスコを浸け冷やした。次いで、フラスコ中にイオン交換水５．０ｇを１０分間かけて、徐々に滴下した。室温（２０℃）にて１時間攪拌混合した後、イソプロピルエーテルで希釈し、有機層を水で３回洗浄し、エバポレーターにて溶媒留去した。得られた粘稠液体を、１５０℃加熱しつつ真空乾燥し、２３．３ｇの淡黄色液体であるポリシロキサン化合物（６）を得た（ビニル基含有量＝１．３２ｍｍｏｌ／ｇ＝１．３２ミリモル／グラム）。以下、反応式を示す。

[0124] [化10]



（６）

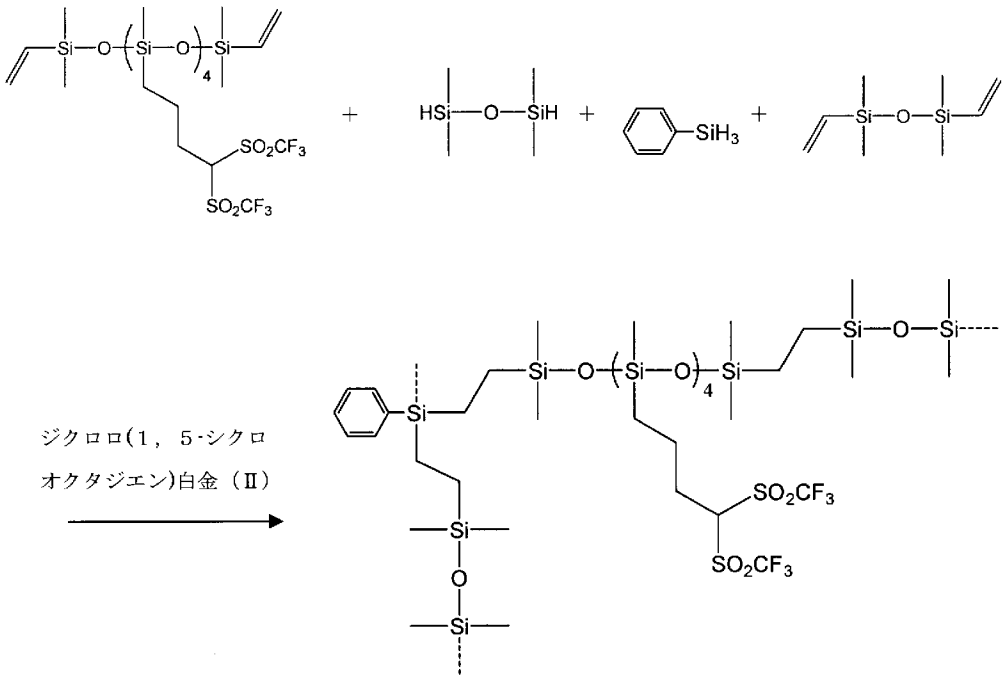
[0125] ＜ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する

シリコーン樹脂の合成＞

次いで、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂の合成を行った。

[0126] ガラス製のフラスコ中に、ポリシロキサン化合物（６）、即ち、分子鎖両末端ジメチルビニルシリル基封鎖ジメチルビニルシリル基含有ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ブチル（メチル）シロキサン（ビニル基含有量＝１．３２ｍｍｏｌ／ｇ）１００質量部に、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン２９質量部、１，１，３，３－テトラメチルシロキサン５７部、フェニルシラン１０質量部、酢酸ブチル３２部およびジクロロ（１，５－シクロオクタジエン）白金（ＩＩ）０．１質量部（５０ｐｐｍ）を加え、混合した。混合後、恒温装置に入れ、８０℃で３０分間、１００℃で３０分間、１２０℃で３０分間、１５０℃で３０分間、段階的に加熱後、ポリテトラフルオロエチレン板上にバーコータで均一に塗布した後、１８０℃にて１５時間加熱し、シリコーン樹脂（７）からなる硬化膜を得た。以下に反応式を示す。

[0127] [化11]



（７）

[0128] このようにして、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド基：－ＣＨ（SO_2CF_3）$_2$を化学構造中に有するシリコーン樹脂膜を作製した。

[0129] 実施例４（メタノール透過速度の測定）

次いで、実施例１～３で得られた樹脂膜を用いた固体電解質膜を作製し、メタノール透過速度を評価した。

[0130] 始めにメタノール透過速度を評価する固体電解質膜の作製を行った。

[0131] ＜固体電解質膜の作成＞

実施例１で作製したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜を３枚重ね合わせ、総厚：０．１５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍの積層膜とした。（実施例４－１）

次いで、実施例２で作製したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂膜を３枚重ね合わせ、総厚：０．１５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍの積層膜とした。（実施例４－２）

次いで、実施例３で作製したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂膜を３枚重ね合わせ、総厚：０．１５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍの積層膜とした。（実施例４－３）

[0132] 比較例１

前記パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーからなる固体電解質膜として、米国アルドリッチ社製のナフィオン膜１１２膜（以下、ナフィオン膜と称する）（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）を３枚重ね合わせた。

[0133] 比較例２

厚さ：０．１５ｍｍ、大きさ：、６０ｍｍ×６０ｍｍのナフィオン膜を用意した。

[0134] ＜メタノール透過速度の測定＞

実施例１～３、４－１、４－２、４－３で得られた膜と、比較例１、２のナフィオン膜について、メタノール透過速度の測定を行った。

[0135] メタノール透過速度は、以下の手法で測定した。イオン交換水に１日浸漬した実施例１～３、４－１、４－２、４－３の膜、および比較例１、２のナフィオン膜を、株式会社テクノシグマ製の２対のガラスセルを組み合わせて使用するセパラブルタイプのガラスセルで挟み込み、一方のガラスセルに１０質量％に調整したメタノール水溶液を２０ｍｌ入れ、もう一方のガラスセルにイオン交換水を２０ｍｌ入れた。２５℃中、攪拌下、イオン交換水中のメタノール濃度をガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製、型番、ＧＣ２０１０）により測定した。

[0136] 実施例１～３、４－１、４－２、４－３の膜、比較例１、２のナフィオン膜のメタノール透過速度の測定結果を表２に示す。

[0137] [表2]

	膜の種類	膜厚（mm）	メタノール透過速度（10^{-6}mol／cm^2・min）
実施例１	Tf基を有するメタアクリル酸系樹脂	０．０５	４．３
実施例２	Tf基を有するスチレン系樹脂	０．０５	２．２
実施例３	Tf基を有するシリコーン樹脂	０．０５	０．４
実施例4-1	実施例１の膜を３枚積層	０．１５	２．２
実施例4-2	実施例２の膜を３枚積層	０．１５	１．０
実施例4-3	実施例３の膜を３枚積層	０．１５	０．２
比較例１	ナフィオン膜	０．１５	２６．２
比較例２	ナフィオン膜	０．１５	３２．２

Tf：ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基

[0138] 表２から明らかなように、実施例１～３、４－１、４－２、４－３で得られた固体電解質膜と、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含まない比較例１、２のナフィオン膜とを比較すると、本発明の実施例１、２の固体電解質膜の方が、メタノール透過速度の値が一桁小さかった。このことより、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂からなる実施例１～３、４－１、４－２、４－３の固体電解質

膜が、比較例１，２のナフィオン膜より優れたメタノール遮断性能を有することがわかった。

[0139] 実施例５

実施例１～３で得られたビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する各樹脂膜と、パーフルオロスルホン酸系樹脂膜を積層させて本発明のプロトン伝導性高分子膜（実施例５－１～実施例５－３）とし、それを用いて膜－電極接合体を作製し、高分子電解質型燃料電池とした際の起電圧を測定した。

[0140] ＜プロトン伝導性高分子膜の作製＞

（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する各樹脂膜を（厚さ、０．０５ｍｍ、大きさ、６０ｍｍ×６０ｍｍ）を、パーフルオロスルホン酸系樹脂膜である２枚のナフィオン膜（厚さ、０．０５ｍｍ、大きさ、６０ｍｍ×６０ｍｍ）で挟み込んで本発明のプロトン伝導性高分子膜を作製した。

[0141] 実施例５－１のプロトン伝導性高分子膜は、実施例１のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜の両側を、パーフルオロスルホン酸系樹脂膜を化学構造中に有する２枚の樹脂膜で挟持してなり、実施例５－２のプロトン伝導性高分子膜は、実施例２のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂膜の両側を、パーフルオロスルホン酸系樹脂膜を化学構造中に有する２枚の樹脂膜で挟持してなり、実施例５－３のプロトン伝導性高分子膜は、実施例３のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂膜の両側を、パーフルオロスルホン酸系樹脂膜を化学構造中に有する２枚の樹脂膜で挟持してなる。

[0142] ＜プロトンを燃料とする高分子固体電解質型燃料電池の起電圧の測定）＞

次いで、実施例５－１～５－３のプロトン伝導性高分子膜を用いて膜－電極接合体を作製し、高分子電解質型燃料電池とした際の起電圧を測定した。

[0143] ［膜－電極接合体の作製］

以下、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂膜とパーフルオロスルホン酸系樹脂膜を化学構造中に有する樹脂膜を用いた膜－電極接合体の作製手順と評価結果について、順を追って説明する。

[0144] ＜電極の作製＞

次いで、触媒を担持してなる電極を作製した。図２に電極の概略断面図を示す。

[0145] 先ず、カーボンシート６（厚さ０．１８ｍｍ、大きさ２５×２５ｍｍ）を、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の分散液中に浸漬し、取り出したカーボンシート６を１２０℃で１時間加熱し乾燥させた。

[0146] 次いで、水とイソプロピルアルコールの混合溶媒に、ナフィオン樹脂のイソプロピルアルコール分散液を加え、さらに、ナフィオン樹脂と白金微粒子が質量比で５０対５０となるように白金微粒子を担持したカーボン粒子を加えた。当該混合液をカーボンシート６の片面に白金量が１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、オーブンで７０℃に加熱し乾燥させ触媒層５を得た。このようにして、カーボンシート６および触媒層５からなる電極４を得た。

[0147] ＜膜－電極接合体の作製＞

図３に、電極をナフィオン層に融着させる工程の説明図を示す。

[0148] 図３に示すように、電極４を、大きさ：１ｃｍ×１ｃｍ（１ｃｍ^2）に切り出し、ナフィオン膜（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）に接するように、触媒層５を設けた電極４を配置し、２．０Ｍｐの圧力を加えながら１５０℃で１０分間保持し、ナフィオン膜７と電極４とを融着一体化した。

[0149] 図４に、本実施例で作製した膜－電極接合体の概略断面図を示す。

[0150] 図４に示すように、実施例５－１で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いた膜－電極接合体において、ナフィオン層７とビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有するメタアクリル酸系樹脂膜８の密着は、発電セルに組み込んだ構造で生じた圧力による。発電環境は、室温（２５℃）

下、燃料を水素とし燃料電極（アノード）への水素供給はゴム風船から行い、酸素極（カソード）への酸素は空気中の酸素を用い、発電を実施した。

[0151] 図４に示した膜－電極接合体において、樹脂膜８を実施例５－２で作製したプロトン伝導性高分子膜に換えて、上記手順にて発電セルに組み込み、発電を実施した。

[0152] 図４に示した膜－電極接合体において、樹脂膜８を実施例５－３で作製したプロトン伝導性高分子膜に換えて、上記手順にて発電セルに組み込み、発電を実施した。

[0153] 比較例３

図４に示した膜－電極接合体において、樹脂膜８をナフィオン膜（厚さ：０．０５ｍｍ、大きさ：６０ｍｍ×６０ｍｍ）に換えて、実施例５－１と同様にして発電セルに組み込み、発電を実施した。

＜高分子電解質型燃料電池とした際の起電圧の測定＞

実施例５－１で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜－電極接合体、比較例３で作製した膜－電極接合体の出力特性（電流－電圧曲線）の測定結果を図５に示す。いずれも、十分な発電能力を有しており、実施例５－１で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜－電極接合体は、起電力が０．９５Ｖであり、高分子電解質型燃料電池として有用であることがわかった。また、実施例５－２で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜一電極接合体を用いた場合、起電圧０．９０Ｖであり、実施例５－３で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜一電極接合体の場合、起電圧０．９１Ｖを確認した。プロトンによる高分子電解質型燃料電池として有用であることがわかった。

[0154] 実施例６（ダイレクトメタノール型燃料電池の起電圧の測定）

実施例５－１～５－３で作製したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜－電極接合体で使用したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂からなる樹脂膜は、ナフィオン膜に比べ、メタノールの遮断性に優れるため、当該樹脂膜を用いた実施例５－１～５－３で作製

したプロトン伝導性高分子膜を用いてなる膜－電極接合体の方が、ナフィオン膜のみを用いた比較例３で作製した膜－電極接合体に比べ、ダイレクトメタノール型燃料電池（ダイレクトメタノール型燃料電池）用膜－電極接合体として、より有用であると推察された。ダイレクトメタノール型燃料電池として作動することを確かめるため、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂膜を用いた膜－電極接合体を作製し、ダイレクトメタノール型燃料電池とした際の起電圧の測定を行った。

[0155] 詳しくは、実施例１～３で得られたビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する固体電解質膜を、ナフィオン膜、厚さ０．０５ｍｍ、大きさ６０ｍｍ×６０ｍｍで狭持し、電極が一体化した積層膜、即ち、積層型膜－電極接合体を作製し、ダイレクトメタノール型燃料電池として作動することを確かめた。電極の作製、次いで膜－電極接合体の作製の順で説明する。

[0156] ＜電極の作製＞

１．カソード電極の作製

始めに、ポリテトラフルオロエチレンシート１１とカソード触媒層１０の複合シートである、触媒を担持してなる電極シート９を作製した。当該電極シート９の概略断面図を図６に示す。

[0157] 水とイソプロピルアルコールの混合溶媒に、ナフィオン樹脂のイソプロピルアルコール分散液を加え、ナフィオン樹脂と白金微粒子が質量比で５０対５０となるように白金微粒子を担持したカーボン粒子を加えた。当該液を、厚さ０．０５ｍｍ、大きさ２５ｍｍ×２５ｍｍのポリテトラフルオロエチレンシート１１の片面に、白金量が１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、オーブンで７０℃に加熱し乾燥させカソード触媒層１０を形成し、電極シート９を得た。

[0158] ２．アノード電極の作製

次いで、ポリテトラフルオロエチレンシート１１とアノード触媒層１３の複合シートである、電極シート１２を作製した。当該電極シート１２の概略

断面図を図７に示す。

[0159] 水とイソプロピルアルコールの混合溶媒に、ナフィオン樹脂のイソプロピルアルコール分散液を加え、ナフィオン樹脂と白金ルテニウム微粒子が質量比で５０対５０となるように白金ルテニウム合金微粒子を担持したカーボン粒子を加えた。当該液を、厚さ０．０５ｍｍ、大きさ２５ｍｍ×２５ｍｍのポリテトラフルオロエチレンシート１１の片面に、白金量が１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、オーブンで７０℃に加熱し乾燥させアノード触媒層１３を形成し、電極シート１２を得た。

[0160] ＜膜－電極接合体の作製＞

図８～１２を用いて、膜－電極接合体の作製工程について説明する。図８が、カソード触媒層をナフィオン膜に融着させる工程の説明図である。図９が本実施例で作製した膜の概略断面図である。図１０がアノード触媒層をナフィオン膜に融着させる工程の説明図である。図１１が本実施例で作製した膜の概略断面図である。図１２が本実施例で作製した膜－電極接合体の概略断面図である。

[0161] 図８に示すように、電極シート９をナフィオン膜７（厚さ０．０５ｍｍ、大きさ６０ｍｍ×６０ｍｍ）に接するように配置し、両側から２．０Ｍｐａの圧力を加えながら１５０℃で１０分間保持し、ナフィオン膜７とカソード触媒層１０とを融着一体化した後、ポリテトラフルオロエチレンシート１１をカソード触媒層１０から剥離し、図９に示すようなナフィオン膜７とカソード触媒層１０が一体化した膜１４を作製した。

[0162] 次いで、図１０に示すように、電極シート１２をナフィオン膜７（厚さ０．０５ｍｍ、大きさ６０ｍｍ×６０ｍｍ）に接するように配置し、両側から２．０Ｍｐａの圧力を加えながら１５０℃で１０分間保持し、ナフィオン膜７とアノード触媒層１３とを融着一体化し、ポリテトラフルオロエチレンフィルム１１をアノード触媒層１３から剥離し、図１１に示すように、ナフィオン膜７とアノード触媒層１３が一体化した膜１５を作製した。

[0163] 実施例６－１（メタアクリル酸系樹脂膜を用いた膜－電極接合体の作製）

実施例１で作製したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜８（暑さ０．０５ｍｍ、大きさ２５ｍｍ×２５ｍｍ）を、（ナフィオン膜７とカソード触媒層１０が一体化した）膜１４、（ナフィオン膜７とアソード触媒層１３が一体化した）膜１５で狭持し、両側から１２０℃に加熱下、１．０ＭＰａの圧力を加えながら、１０分間保持し、膜１４、膜１５およびビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜８が一体化した、図１２に示す本発明の積層型膜－電極接合体を作製した。

[0164] 実施例６－２（スチレン系樹脂膜を用いた膜－電極接合体の作製）

実施例２で作製したビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂膜８（厚さ０．０５ｍｍ、大きさ２５ｍｍ×２５ｍｍ）を、（ナフィオン膜７とカソード触媒層１０が一体化した）膜１４、（ナフィオン膜７とアソード触媒層１３が一体化した膜）１５で狭持し、両側から１．０ＭＰａの圧力を加えながら、１２０℃に加熱下、１０分間保持し、膜１４、膜１５およびビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系樹脂膜８が一体化した、図１２に示す本発明の積層型膜－電極接合体を作製した。

[0165] 実施例６－３（シリコーン樹脂膜を用いた膜－電極接合体の作製）

実施例３で作製したあるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂膜８（厚さ０．０５ｍｍ、大きさ２５ｍｍ×２５ｍｍ）を、（ナフィオン膜７とカソード触媒層１０が一体化した）膜１４、（ナフィオン膜７とアソード触媒層１３が一体化した膜）１５で狭持し、両側から１．０ＭＰａの圧力を加えながら、１２０℃に加熱下、１０分間保持し、膜１４、１５とビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂膜８が一体化した、図１２に示す本発明の積層型膜－電極接合体を作製した。

[0166] ＜ダイレクトメタノール型燃料電池として用いた際の起電圧の測定＞

実施例６－１～６－３で作製した膜－電極接合体を発電セルに組み込み、ダ

イレクトメタノール型燃料電池としての発電実験を行い、起電圧を測定した。

[0167] アノード側膜１５に３質量％または３０質量％濃度のメタノール水溶液を２．０ｍｌ／ｍｉｎの条件で流し込み、カソード側膜１４には相対湿度１００％に加湿した空気を８００ｓｃｃｍで流し込み、起電圧を測定した。

[0168] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するメタアクリル酸系樹脂膜を含む積層膜をプロトン伝導性高分子膜に用い実施例６－１で作製した膜一電極接合体をダイレクトメタノール型燃料電池に用いた際の起電圧は、メタノール濃度が３質量％で０．５０Ｖ、３０質量％で０．４３Ｖであった。

[0169] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するスチレン系メタアクリル酸系樹脂膜を含む積層膜をプロトン伝導性高分子膜に用い、実施例６－２で作製した膜一電極接合体をダイレクトメタノール型燃料電池に用いた際の起電圧は、メタノール濃度が３質量％で０．５２Ｖ、３０質量％で０．５０Ｖであった。

[0170] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有するシリコーン樹脂膜を含む積層膜をプロトン伝導性高分子膜に用い、実施例６－３で作製した膜一電極接合体をダイレクトメタノール型燃料電池に用いた際の起電圧は、メタノール濃度が３質量％で０．５７Ｖ、３０質量％で０．５５Ｖであった。このように、実施例６－１～６－３で作製した膜－電極接合体がダイレクトメタノール型燃料電池として作動し、起電圧が得られることを確かめた。

符号の説明

[0171] １～３、Ｘ　層（積層させた固体電解質膜）

４　電極

５　触媒層

６　カーボンシート

７　ナフィオン膜

８　ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を含有する樹脂膜

９　電極シート

１０　カソード触媒層

１１　ポリテトラフルオロエチレンシート

１２　電極シート

１３　アノード触媒層

１４　ナフィオン膜７とカソード触媒層１０が一体化した膜

１５　ナフィオン膜７とアソード触媒層１３が一体化した膜

請求の範囲

[請求項1] 固体電解質膜を積層させてなるプロトン伝導性高分子膜であって、少なくともいずれかの１層がビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である、プロトン伝導性高分子膜。

[請求項2] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂が、アクリル酸系樹脂、メタアクリル酸系樹脂、スチレン系樹脂またはシリコーン樹脂である、請求項１に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項3] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜と、
スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜を、
積層させてなる、請求項１または請求項２に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項4] スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂が、ポリスチレン、ポリビニル、ポリアクリルアミド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項３に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項5] ポリビニルが、テトラフルオロエチレンと、スルホン酸基を化学構造中に有するパーフルオロアルキルビニルエーテルが共重合した樹脂である、請求項４に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項6] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜の両側が、スルホン酸基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である、請求項３乃至請求項５のいずれか１項に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項7] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチド基を化学構造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜の両側が、スルホン酸基を化学構

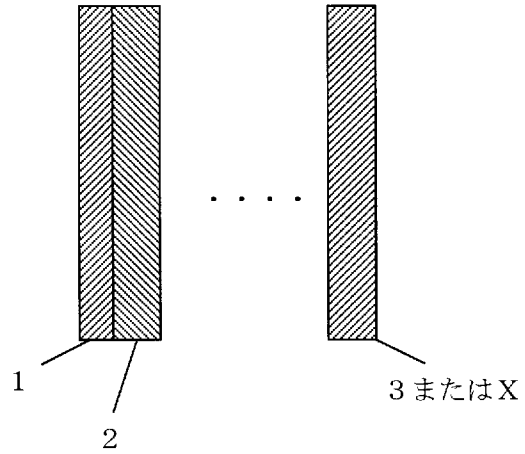
造中に有する樹脂を用いてなる固体電解質膜である３層のみからなる、請求項６に記載のプロトン伝導性高分子膜。

[請求項8] 請求項１乃至請求項７のいずれか１項に記載のプロトン伝導性高分子膜と、当該高分子膜を狭持するように配置された一対の電極とを備えてなることを特徴とする、膜－電極接合体。

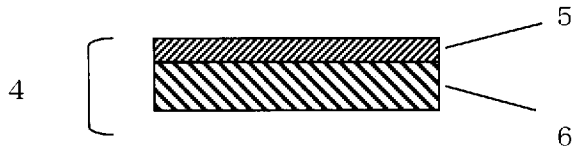
[請求項9] 請求項８に記載の膜－電極接合体と、当該接合体を狭持するように配置された一対のセパレータとを備えてなることを特徴とする、高分子電解質型燃料電池。

[請求項10] 請求項１乃至請求項７のいずれか１項に記載のプロトン伝導性高分子膜を備えてなることを特徴とする、ダイレクトメタノール型燃料電池。

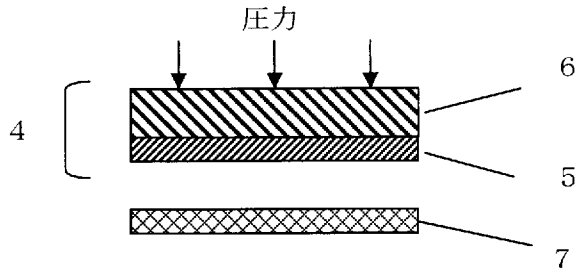
[図1]



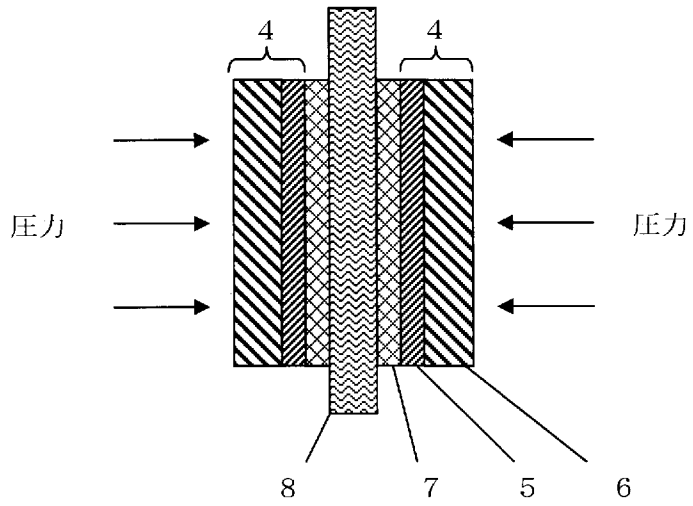
[図2]



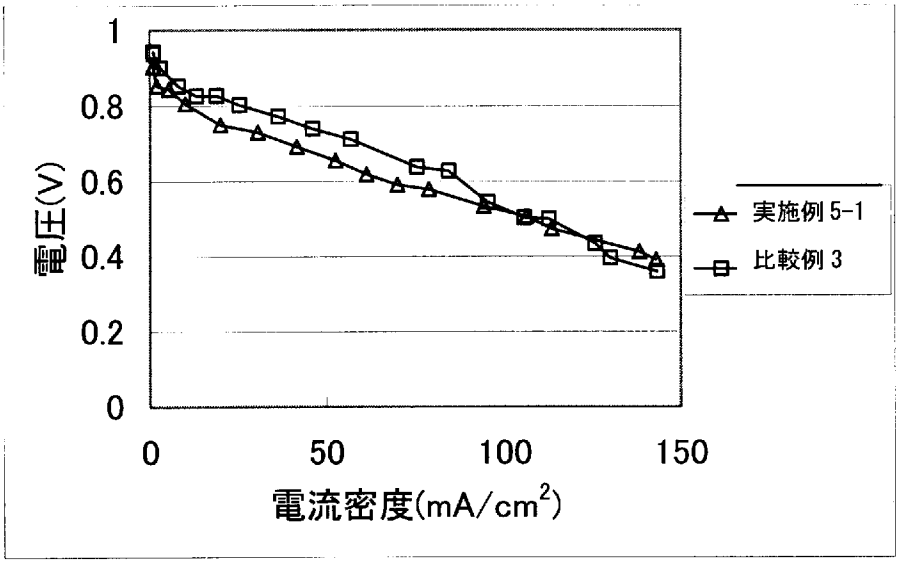
[図3]



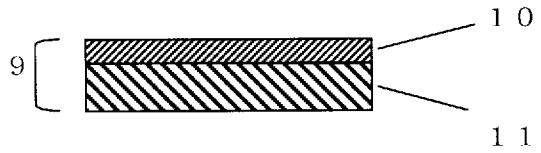
[図4]



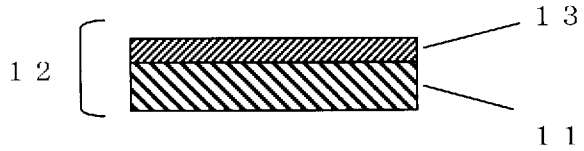
[図5]


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
電圧(V)
0
50
100
150
電流密度(mA/cm2)
実施例5-1
比較例3

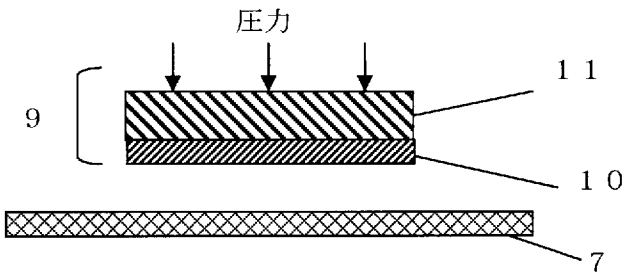
[図6]


9
10
11

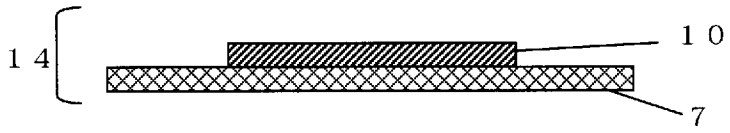
[図7]


12
13
11

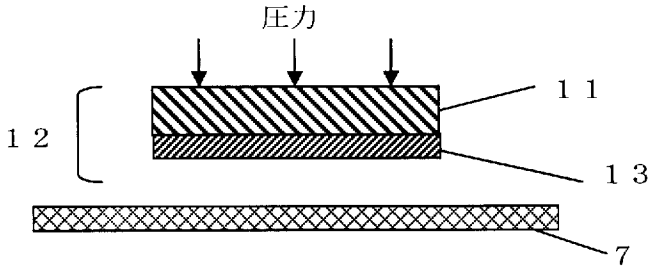
[図8]


圧力
9
11
10
7

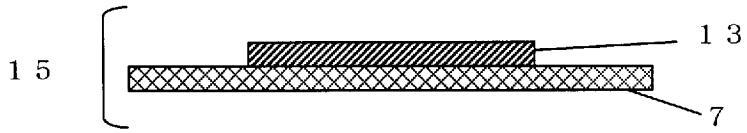
[図9]


14
10
7

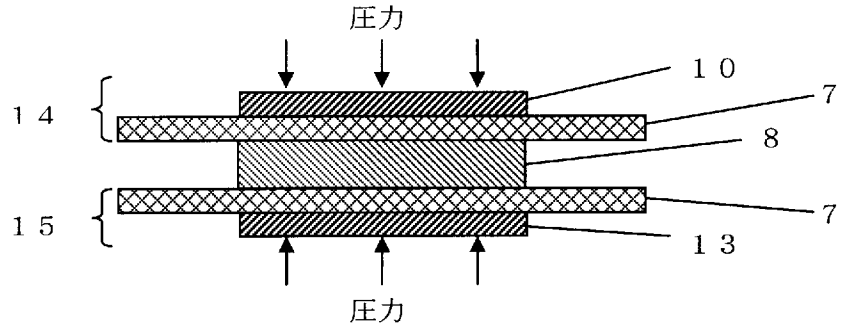
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/02(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, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/021648 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0037] to [0039] & JP 2011-63797 A	1-10
Y	JP 2005-162623 A (Toyota Motor Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; paragraphs [0026] to [0037] & US 2006/0286424 A1 & US 7781085 B2 & EP 1687266 A & WO 2005/051899 A2 & CN 1886368 A & CN 101192198 A	1,3-9
Y	JP 2003-303600 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 October 2003 (24.10.2003), paragraphs [0016] to [0017] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060150

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 2003-86202 A (Central Glass Co., Ltd.), 20 March 2003 (20.03.2003), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-260727 A (Central Glass Co., Ltd.), 13 September 2002 (13.09.2002), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2010/024338 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), entire text & JP 2010-53257 A	1-10
P,A	WO 2011/102327 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text & JP 2011-192640 A	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６０１５０

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, 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, 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

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	関連する請求項の番号
Y	WO 2011/021648 A1 (セントラル硝子株式会社) 2011.02.24, [特許請求の範囲],[0037]-[0039] & JP 2011-63797 A	1-10
Y	JP 2005-162623 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.06.23, [特許請求の範囲],[0026]-[0037] & US 2006/0286424 A1 & US 7781085 B2 & EP 1687266 A & WO 2005/051899 A2 & CN 1886368 A & CN 101192198 A　他	1,3-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２９．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ０５．０６．２０１２
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）　４Ｘ　４４９０ ▲高▼橋　真由 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-303600 A（三井化学株式会社）2003.10.24, [0016]-[0017]（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2003-86202 A（セントラル硝子株式会社）2003.03.20, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2002-260727 A（セントラル硝子株式会社）2002.09.13, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2010/024338 A1（セントラル硝子株式会社）2010.03.04, 全文 & JP 2010-53257 A	1-10
P,A	WO 2011/102327 A1（セントラル硝子株式会社）2011.08.25, 全文 & JP 2011-192640 A	1-10