(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7679610号
(P7679610)

(45)発行日　令和7年5月20日(2025.5.20)

(24)登録日　令和7年5月12日(2025.5.12)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*8/1058(2016.01)*	H01M	8/1058	
C08J	*5/18 (2006.01)*	C08J	5/18	
C08J	*9/00 (2006.01)*	C08J	9/00	A CEW
C08J	*9/40 (2006.01)*	C08J	9/40	
H01B	*1/06 (2006.01)*	H01B	1/06	A

請求項の数　14　（全35頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-156283(P2020-156283)
(22)出願日　令和2年9月17日(2020.9.17)
(65)公開番号　特開2021-52001(P2021-52001A)
(43)公開日　令和3年4月1日(2021.4.1)
審査請求日　令和5年9月7日(2023.9.7)
(31)優先権主張番号　特願2019-171869(P2019-171869)
(32)優先日　令和1年9月20日(2019.9.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　南林 健太
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　大林 義隆
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　尾形 大輔
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　出原 大輔
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　複合電解質膜およびそれを用いた膜電極複合体、固体高分子形燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材とが複合化された複合層を有する複合電解質膜であって、前記炭化水素系高分子電解質がイオン性基を含有するセグメント（Ａ１）とイオン性基を含有しないセグメント（Ａ２）をそれぞれ１個以上有する、ポリエーテルケトン系ブロック共重合体であり、前記複合電解質膜がフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンを含有し、該複合電解質膜を純水中に１０分浸漬すること、および、１００℃の熱風乾燥器で１０分乾燥させること、を１０回繰り返した後の、該複合層に発生する、サイズが１００ｎｍ以上の空孔数Ｖが、電界放射型走査電子顕微鏡により膜面方向に５μｍ範囲を１視野として観察したときの５視野での合計値で１００以下である複合電解質膜。

【請求項２】

乾湿サイクル前後の含水引張弾性率比が０．８以上である、請求項１に記載の複合電解質膜。

【請求項３】

含フッ素高分子多孔質基材の酸素原子含有量が５％以下である、請求項１または２に記載の複合電解質膜。

【請求項４】

含フッ素高分子多孔質基材に７０質量％以上のフッ素原子が含まれている、請求項１～３のいずれかに記載の複合電解質膜。

【請求項５】
前記炭化水素系高分子電解質がイオン性基を有する芳香族炭化水素系ポリマーである、請求項１～４のいずれかに記載の複合電解質膜。
【請求項６】
少なくとも添加剤としてフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンを含有し、電解質膜表面にフッ素系界面活性剤およびポリフッ化ビニリデンが存在しない、請求項１～５のいずれかに記載の複合電解質膜。
【請求項７】
少なくとも添加剤としてフッ素系界面活性剤およびポリマー添加剤１種を含有し、電解質膜表面にフッ素系界面活性剤およびポリフッ化ビニリデンが存在しない、請求項１～６のいずれかに記載の複合電解質膜。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の複合電解質膜に触媒層を有する触媒層付電解質膜。
【請求項９】
請求項１～７のいずれかに記載の複合電解質膜を有する膜電極複合体。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれかに記載の複合電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。
【請求項１１】
請求項１～７のいずれかに記載の複合電解質膜に用いられる含フッ素高分子多孔質基材であって、非プロトン性極性溶媒が含浸可能で、水が含浸しない、含フッ素高分子多孔質基材。
【請求項１２】
少なくともフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンを含む請求項１１に記載の含フッ素高分子多孔質基材。
【請求項１３】
前記フッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンの重量が含フッ素高分子多孔質基材の２０質量％以下である、請求項１２に記載の含フッ素高分子多孔質基材。
【請求項１４】
工程１：少なくともフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンを含む溶液を含フッ素高分子多孔質基材に含浸し、溶媒を除去する工程；
工程２：炭化水素系高分子電解質溶液を工程１で得られたコーティング付き含フッ素高分子多孔質基材に含浸、溶媒を除去する工程；
を有する請求項１～７のいずれかに記載の複合電解質膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高分子電解質と多孔質基材とを複合化した複合層を有する複合電解質膜およびそれを用いた膜電極複合体、固体高分子形燃料電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、固体高分子形燃料電池等の高分子電解質膜としては、パーフルオロスルホン酸系ポリマーである“ナフィオン”（登録商標）（ケマーズ（株）製）製の膜が広く用いられてきた。しかし、“ナフィオン”（登録商標）製の高分子電解質膜はクラスター構造に起因するプロトン伝導チャネルを通じて低加湿で高いプロトン伝導性を示すが、その一方で、多段階合成を経て製造されるため非常に高価であり、加えて、前述のクラスター構造により燃料クロスオーバーが大きいという課題があった。また、使用後の廃棄処理や材料のリサイクルが困難といった課題も指摘されてきた。
【０００３】
このような課題を克服するために、“ナフィオン”（登録商標）に替わり得る炭化水素系高分子電解質膜の開発が近年活発化している。しかしながら、炭化水素系高分子電解質膜

は乾湿サイクルにおける寸法変化が大きい傾向があり、乾湿サイクル耐久性性向上のため寸法変化を低減することが求められていた。

【０００４】

そこで、燃料電池の乾湿サイクルに伴う電解質膜の寸法変化の抑制を目的として、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）多孔質基材と炭化水素系高分子電解質の複合化が試みられている。一般的に炭化水素系高分子電解質は非プロトン性極性溶媒のみが可溶となるが、非プロトン性極性溶媒はＰＴＦＥ多孔質基材との親和性が低く、非プロトン性極性溶媒に溶解した炭化水素系高分子電解質溶液はＰＴＦＥ多孔質基材に含浸することができず、複合電解質膜の作製が困難である。

【０００５】

特許文献１には炭化水素系高分子電解質をＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）・メタノール混合溶媒に溶解した上でＰＴＦＥからなる多孔質基材と複合化させた複合電解質膜が提案されている。特許文献２にはＰＴＦＥからなる多孔質基材にブタノールを浸透させ、炭化水素系高分子電解質を複合化させた複合電解質膜が提案されている。特許文献３には、ＰＴＦＥからなる多孔質基材にプラズマ処理等の親水化処理を施した上で、炭化水素系高分子電解質と複合化させた複合電解質膜が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】日本国特開２０１０－２３２１５８号公報

【文献】日本国特開２０１７－１１４１２２公報

【文献】国際公開第２０１６／１４８０１７パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかしながら、従来作製されてきた炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材からなる複合電解質膜の複合層では、２つの材料の親和性の低さが改善されていない。複合層中の炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材繊維の界面密着性が低く、複合電解質膜を乾湿サイクル条件下におくと、界面において容易に剥離および空隙形成が生じるため、乾湿サイクル耐久性が不十分かつ乾湿サイクル後のプロトン伝導度が低下していた。

【０００８】

特許文献１に記載の複合電解質膜は、炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材の親和性が不十分であり、複合電解質膜を乾湿サイクルさせると、複合層中の炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材繊維の界面剥離が生じ、空隙が形成、乾湿サイクル耐久性およびプロトン伝導度が低下していた。

【０００９】

特許文献２については、文献記載の条件にて複合化を検討した結果、複合電解質膜を得ることはできなかった。

【００１０】

特許文献３に記載の複合電解質膜では、ＰＴＦＥ多孔質基材の親水化処理により炭化水素系高分子電解質との親和性が向上し複合化出来ているものの、プラズマや金属ナトリウムなどの親水化処理は多孔質基材の表層と深層とで親水化処理の度合いにムラが生じる。また、反応性が非常に高いため、親水化処理の進行を制御することは困難であり、過度に親水化処理を行うと多孔質基材を損傷させ、機械強度を低減させてしまう。そのため、炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材繊維の剥離抑制に十分な親和性を与える親水化処理を実施すると、多孔質基材が損傷し、処理後の多孔質基材を用いた複合電解質膜の機械強度が不十分となる。一方で多孔質基材が損傷しない範囲で親水化処理を行うと、炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材の親和性が低く留まる。そのため、複合層での炭化水素系高分子電解質とＰＴＦＥ多孔質基材繊維の界面剥離および空隙形成が乾湿サイクルにともなって生じ、乾湿サイクル耐久性およびプロトン伝導度が低下していた。

【００１１】
本発明は、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材からなる複合電解質膜において、乾湿サイクル後にも高いプロトン伝導能および高い機械耐久性を達成することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
上記課題を解決するための本発明は、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材とが複合化された複合層を有する複合電解質膜であって、該複合電解質膜を水中浸漬および乾燥を繰り返し後の、該複合層に発生する空孔数Ｖが１００以下である複合電解質膜。
【発明の効果】
【００１３】
本発明により、乾湿サイクル後にも高プロトン伝導能と高乾湿サイクル耐久性を有する複合電解質膜を提供することができる。また、本発明の複合電解質膜を用いることで、優れた耐久性を有する固体高分子形燃料電池を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】実施例２３に使用したロール膜作製装置の模式図である。
【図２】実施例２６に使用したロール膜作製装置の模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明について詳細に説明する。以下本明細書において「～」は、その両端の数値を含む範囲を表すものとする。
【００１６】
〔炭化水素系高分子電解質〕
炭化水素系高分子電解質とは、イオン性基を有する炭化水素系ポリマーからなる電解質である。炭化水素系ポリマーとしては、主鎖に芳香環を有する芳香族炭化水素系ポリマーが好適である。ここで、芳香環は、炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環を含んでいてもよい。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもよい。
【００１７】
芳香族炭化水素系ポリマーの具体例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンホキシド、ポリエーテルホスフィンホキシド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドスルホンから選択される構造を芳香環とともに主鎖に有するポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有している構造の総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含む。炭化水素骨格は、これらの構造のうち複数の構造を有していてもよい。これらのなかでも、芳香族炭化水素系ポリマーとして特にポリエーテルケトン骨格を有するポリマー、すなわちポリエーテルケトン系ポリマーが最も好ましい。
【００１８】
炭化水素系高分子電解質としては、共連続様またはラメラ様の相分離構造を形成するものが好適である。このような相分離構造は、例えばイオン性基を有する親水性ポリマーとイオン性基を有さない疎水性ポリマーのような非相溶な２種以上のポリマーブレンドからなる成形体や、イオン性基を含有するセグメント（Ａ１）とイオン性基を含有しないセグ

メント（Ａ２）のような非相溶な２種以上のセグメントからなるブロック共重合体などにおいて発現し得る。共連続様およびラメラ様の相分離構造においては、親水性ドメインおよび疎水性ドメインがいずれも連続相を形成するため、連続したプロトン伝導チャネルが形成されることによりプロトン伝導性に優れる高分子電解質成形体を得ることができる。ここでドメインとは、一つの成形体において、類似する物質やセグメントが凝集してできた塊のことを意味する。

【００１９】

イオン性基を有する炭化水素系ポリマーとしては、イオン性基を含有するセグメント（Ａ１）とイオン性基を含有しないセグメント（Ａ２）をそれぞれ１個以上有するブロック共重合体が好ましい。ここで、セグメントとは、特定の性質を示す繰り返し単位からなる共重合体ポリマー鎖中の部分構造であって、分子量が２０００以上のものを表すものとする。ブロック共重合体を用いることで、ポリマーブレンドと比較して微細なドメインを有する共連続様の相分離構造を発現させることが可能となり、より優れた発電性能、物理的耐久性が達成できる。

【００２０】

以下、イオン性基を含有する芳香族炭化水素セグメント（Ａ１）もしくはポリマーを「イオン性ブロック」、イオン性基を含有しない芳香族炭化水素セグメント（Ａ２）もしくはポリマーを「非イオン性ブロック」と表記することがある。もっとも、本明細書における「イオン性基を含有しない」という記載は、当該セグメントもしくはポリマーが相分離構造の形成を阻害しない範囲でイオン性基を少量含んでいる態様を排除するものではない。

【００２１】

このようなブロック共重合体としては、非イオン性ブロックに対するイオン性ブロックのモル組成比（Ａ１／Ａ２）が、０．２０以上であることが好ましく、０．３３以上であることがより好ましく、０．５０以上であることがさらに好ましい。また、モル組成比（Ａ１／Ａ２）は５．００以下であることが好ましく、３．００以下であることがより好ましく２．５０以下であることがさらに好ましい。モル組成比（Ａ１／Ａ２）が、０．２０未満あるいは５．００を越える場合には、低加湿条件下でのプロトン伝導性が不足したり、耐熱水性や物理的耐久性が不足したりする場合がある。ここで、モル組成比Ａ１／Ａ２とは、非イオン性ブロック中に存在する繰り返し単位のモル数に対するイオン性ブロック中に存在する繰り返し単位のモル数の比を表す。「繰り返し単位のモル数」とは、イオン性ブロック、非イオン性ブロックの数平均分子量をそれぞれ対応する構成単位の分子量で除した値とする。

【００２２】

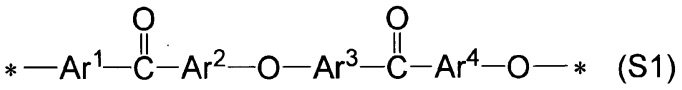
芳香族炭化水素系ポリマーが有するイオン性基は、プロトン交換能を有するイオン性基であればよい。このような官能基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基が好ましく用いられる。イオン性基はポリマー中に２種類以上含むことができる。中でも、高プロトン伝導度の点から、ポリマーはスルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基から選ばれる少なくとも１つを有することがより好ましく、原料コストの点からスルホン酸基を有することが最も好ましい。

【００２３】

本発明においては、炭化水素系高分子電解質を組成する芳香族炭化水素系ポリマーとして芳香族炭化水素系ブロック共重合体を用いることが好ましく、ポリエーテルケトン系ブロック共重合体であることがより好ましい。特に、下記のようなイオン性基を含有する構成単位（Ｓ１）を含むセグメントと、イオン性基を含有しない構成単位（Ｓ２）を含むセグメントとを含有するポリエーテルケトン系ブロック共重合体は特に好ましく用いることができる。

【００２４】

【化１】

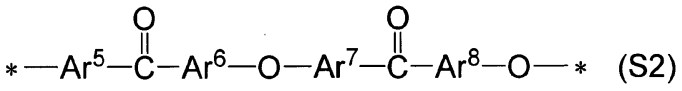


【００２５】

（一般式（Ｓ１）中、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は任意の２価のアリーレン基を表し、Ａｒ^{1}および／またはＡｒ^{2}はイオン性基を含有し、Ａｒ^{3}およびＡｒ^{4}はイオン性基を含有しても含有しなくても良い。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は任意に置換されていても良く、互いに独立して２種類以上のアリーレン基が用いられても良い。＊は一般式（Ｓ１）または他の構成単位との結合部位を表す。）

【００２６】

【化２】



【００２７】

（一般式（Ｓ２）中、Ａｒ^{5}～Ａｒ^{8}は任意の２価のアリーレン基を表し、任意に置換されていても良いが、イオン性基を含有しない。Ａｒ^{5}～Ａｒ^{8}は互いに独立して２種類以上のアリーレン基が用いられても良い。＊は一般式（Ｓ２）または他の構成単位との結合部位を表す。）

ここで、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{8}として好ましい２価のアリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基などの炭化水素系アリーレン基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロアリーレン基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{8}は、好ましくはフェニレン基とイオン性基を含有するフェニレン基、最も好ましくはｐ－フェニレン基とイオン性基を含有するｐ－フェニレン基である。また、Ａｒ^{5}～Ａｒ^{8}はイオン性基以外の基で置換されていてもよいが、無置換である方がプロトン伝導性、化学的安定性、物理的耐久性の点でより好ましい。

【００２８】

〔含フッ素高分子多孔質基材〕

含フッ素高分子多孔質基材（以下、単に「多孔質基材」という場合がある。）とは、フッ素原子を有する高分子によって成形されてなる多孔質基材である。フッ素原子を有する高分子は一般的に疎水性の化合物であるため、炭化水素系高分子電解質と複合化することにより、複合電解質膜に耐水性を付与し吸水時の寸法変化を抑制することが出来る。また、一般にフッ素原子を有する高分子化合物は薬品への溶解性が低く化学反応に対し安定であるため、複合電解質膜に耐薬品性、化学的耐久性も付与することが出来る。

【００２９】

本発明においては、多孔質基材として、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）により測定される酸素原子含有量が１０質量％以下のものが好ましく、８％以下のものがより好ましく、５％以下のものがさらに好ましい。酸素原子含有量が１０％を超える場合、多孔質基材の吸水性が増加し、複合電解質膜が吸水した際の寸法変化が大きくなる。多孔質基材の酸素原子含有量は、具体的には後述する実施例第（１３）項に記載の方法で測定することが出来る。

【００３０】

多孔質基材は、耐水性の観点から５０質量％以上のフッ素原子を含有していることが好ましく、６０質量％以上のフッ素原子を含有していることがより好ましく、７０質量％以上のフッ素原子を含有していることが特に好ましい。多孔質基材におけるフッ素原子含有量は、多孔質基材を燃焼させて発生したガスを吸収させた溶液のイオンクロマトグラフィ

ーにより測定した値であるものとし、具体的には後述する実施例第（８）項に記載の方法で測定することができる。

【００３１】

なお、高分子電解質と複合化された後の複合電解質膜中に存在する多孔質基材の分析を行う場合、複合電解質膜を高分子電解質のみを溶解する溶媒に浸漬することで多孔質基材のみを取り出すことが可能である。用いる溶媒は、高分子電解質材料の化学種や高次構造により選択すべきものであるが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホントリアミド等の非プロトン性極性溶媒、γ－ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどが好適である。

【００３２】

多孔質基材を構成するフッ素原子含有高分子としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、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・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリビニリデンジフルオリド（ＰＶＤＦ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）などが挙げられるがこれらに限定されない。耐水性の観点から、ＰＴＦＥ、ポリヘキサプロピレン、ＦＥＰ、ＰＦＡが好ましく、分子配向により高い機械強度を有することから、ＰＴＦＥが特に好ましい。

【００３３】

多孔質基材の形態としては、空孔の無い多孔質膜を膜面方向に延伸し微細な空孔を形成させた延伸微多孔膜や、フッ素原子含有高分子化合物溶液を調製し製膜した後、溶媒を含んだままの状態でフッ素原子含有高分子化合物の貧溶媒に浸漬し凝固させた湿式凝固微多孔膜、フッ素原子含有高分子化合物溶液を紡糸した溶液紡糸ファイバーからなる不織布、フッ素原子含有高分子化合物を溶融し紡糸した溶融紡糸ファイバーからなる不織布などが挙げられる。溶液紡糸の方法としては、口金より高圧を加え繊維状に吐出したフッ素原子含有高分子溶液を熱風により乾燥させる乾式紡糸法や、繊維状に吐出したフッ素原子含有高分子溶液を当該フッ素原子含有高分子化合物の貧溶媒に浸漬し凝固させる湿式紡糸法、高電圧を引加した空間へフッ素原子含有高分子溶液を吐出し静電気により繊維状に引っ張るエレクトロスピニングなどが挙げられる。溶融紡糸法としては、溶融したフッ素原子含有高分子を口金より繊維状に吐出したメルトブロー紡糸が挙げられる。

【００３４】

本発明で使用する多孔質基材の厚みに特に制限はなく、複合電解質膜の用途によって決めるべきものであるが、０．５～５０μｍの膜厚を有するものが実用的に用いられ、２μｍ以上４０μｍ以下ものもが好ましく用いられる。

【００３５】

炭化水素系高分子電解質と複合化する前の多孔質基材の空隙率は、特に限定されないが、得られる複合電解質膜のプロトン伝導性と機械強度の両立の観点から、５０～９８％が好ましく、８０～９８％がより好ましい。なお、多孔質基材の空隙率Ｙ１（体積％）は下記の数式によって求めた値と定義する。

【００３６】

Ｙ１＝（１－Ｄｂ／Ｄａ）×１００

Ｄａ：含フッ素高分子多孔質基材を構成する高分子の比重

Ｄｂ：含フッ素高分子多孔質基材全体の比重

〔フッ素系界面活性剤〕

本発明で用いるフッ素系界面活性剤（以下、単に「界面活性剤」という場合がある）は

、アルキル基、アルケニル基またはアリール基中の水素原子をフッ素原子で置換した、フッ化アルキル基、フッ化アルケニル基またはフッ化アリール基からなるフッ素含有基と、親媒基（親水性基または親油性基）とを有する化合物であることが好ましい。

【００３７】

親媒基としては非イオン性の親媒基が好ましい。親媒基がイオン性の場合、水への親和性が高くなるため、電解質膜の添加剤としてフッ素系界面活性剤を使用した場合に、電解質膜からフッ素系界面活性剤が溶出することで、含フッ素高分子多孔質基材と炭化水素系高分子電解質の界面で剥離が生じ、機械耐久が低下することがある。

【００３８】

フッ素含有基は、アルキル基、アルケニル基またはアリール基中の全ての水素原子をフッ素原子で置換した、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基またはパーフルオロアリール基が好ましい。

【００３９】

フッ素含有基としては、界面活性効果が優れることから、フッ化アルケニル基またはフッ化アリール基がより好ましく、柔軟な構造を有し高い界面活性作用を示すことから、フッ化アルケニル基がさらに好ましい。

【００４０】

フッ素含有基は、炭素数が２個以上であることが好ましく、４個以上であることがより好ましく、６個以上であることが特に好ましい。また、炭素数が２０個以下であることが好ましく、１５個以下であることがより好ましく、１０個以下であることが特に好ましい。炭素数が２個未満である場合、揮発性、水溶性が高く電解質膜中に残存せずに物理的耐久性が低下することがある。炭素数が２０個を超える場合、炭化水素系高分子電解質との親和性が低下し、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材の親和性向上が不十分となる。

【００４１】

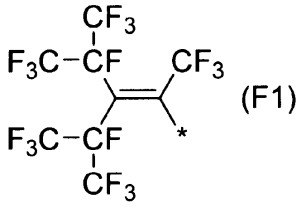
具体的には、フッ化アルキル基としては、フッ化エチル基、フッ化プロピル基、フッ化ブチル基、フッ化ペンチル基、フッ化ヘキシル基、フッ化ヘプチル基、フッ化オクチル基、フッ化ノニル基、フッ化デシル基を挙げることができる。また、フッ化アルケニル基としては、フッ化エテニル基、フッ化プロペニル基、フッ化ブテニル基、フッ化ペンテニル基、フッ化ヘキセニル基、フッ化ヘプテニル基、フッ化オクテニル基、フッ化ノネニル基、フッ化デセニル基を挙げることができる。その中でも、揮発性、水溶性が低く電解質膜中に残存し易いことからフッ化ヘキシル基、フッ化ヘプチル基、フッ化オクチル基、フッ化ノニル基、フッ化デシル基、フッ化ヘキセニル基、フッ化ヘプテニル基、フッ化オクテニル基、フッ化ノネニル基、フッ化デセニル基がより好ましい。ここで、「フッ化エチル基」としては、１官能基中に含まれるフッ素原子の数によりモノフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基の５種類の官能基が有り得るが、本明細書において「フッ化エチル基」はこれらの総称として用いる。「フッ化プロピル基」や「フッ化ブチル基」などのその他の官能基についても同様である。また、前記ジフルオロエチル基の場合、２個のフッ素原子を有する官能基であり１，１－ジフルオロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基という３種類の構造異性体が存在するが、本明細書において「ジフルオロエチル基」はこれらの総称として用いる。「トリフルオロエチル基」や「テトラフルオロエチル基」などのその他の官能基についても同様である。

【００４２】

フッ素含有基の構造は、直鎖状、分岐鎖状、環状等であることができるが、中でも分岐鎖状の構造を有する場合、フッ素化合物同士の相互作用が弱くなり、表面張力が低下し易いため好ましい。本発明においては、特に下記式（Ｆ１）に示す構造からなるフッ素含有基を有する界面活性剤が特に好ましい。

【００４３】

【化３】



【００４４】

（式（Ｆ１）において＊は他の原子団との結合箇所を意味する。）

フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子を１分子内に１０質量％以上有する化合物が好適に用いられる。フッ素原子を２０質量％以上有する化合物はより好ましく、フッ素原子を４０質量％以上有する化合物は更に好ましい。１分子内のフッ素原子含有量が１０質量％未満の場合、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材との親和性向上効果が不十分となり、乾湿サイクルにともない複合層中の炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の界面剥離が生じる可能性がある。

【００４５】

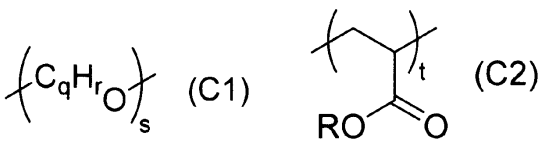
親媒性基は、親水性基あるいは親油性基であることができる。

【００４６】

親水性基は、酸素、窒素、リン、硫黄およびホウ素からなる群より選択される親水性元素を有する官能基であり、ポリエーテル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、亜リン酸エステル基またはリン酸エステル基を含む基が好ましく、イオン性基との水素結合を形成することにより高分子電解質との親和性に優れ且つ化学的安定性にも優れることからポリエーテル基を含む基がより好ましい。その中でも、下記一般式（Ｃ１）に示すポリアルキルエーテル構造または一般式（Ｃ２）に示すポリアクリレート構造を有する基が好ましく、特に高分子電解質との親和性に優れることから一般式（Ｃ１）に示すポリアルキルエーテルがより好ましい。

【００４７】

【化４】



【００４８】

（一般式（Ｃ１）においてｑ、ｒはｒ＝２ｑを満たす自然数であり、ｓはアルキルエーテル構造の繰り返し数を意味する１以上１０００以下の整数である。一般式（Ｃ２）において、Ｒは水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基から選ばれる少なくとも一種の基であり、ｔはアクリレート構造の繰り返し数を意味する１以上１０００以下の整数である。（Ｃ１）または（Ｃ２）においてｓまたはｔが２以上である場合、複数のアルキルエーテル構造またはアクリレート構造は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。）

親油性基としては、フッ素原子を含まない、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基が挙げられる。

【００４９】

フッ素系界面活性剤としては、１５０℃における蒸気圧が２ｋＰａ未満の化合物が好ましく、１５０℃における蒸気圧が１ｋＰａ以下の化合物が特に好ましく、沸点を有さない、すなわち沸騰することなく熱分解を開始する化合物が最も好ましい。本発明においては特に、フッ素系界面活性剤が、熱重量示差熱分析における５％重量減少温度が１５０℃以

上の化合物であることが好ましい。かかるフッ素系界面活性剤であれば製膜時に揮発・分解しないため複合電解質膜中に残存させることができ、優れた物理的耐久性を得ることができる。

【００５０】

フッ素系界面活性剤の重量平均分子量は１０００以上であることが好ましく、１５００以上であることがより好ましく、２０００以上であることが更に好ましい。フッ素系界面活性剤の重量平均分子量が１０００未満の場合、製膜における乾燥工程中の揮発や電解質膜溶液への溶解により、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材との親和性が低下し、乾湿サイクルにともなう複合層中の炭化水素家高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の界面剥離が生じることがある。

【００５１】

フッ素系界面活性剤としては、フッ素含有基の分子量が２００以上であることが好ましく、４００以上であることがより好ましく、１０００以上であることが更に好ましい。フッ素含有基の分子量が２００未満の場合、フッ素含有基における分子鎖の柔軟性や自由度が不足することにより、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材との親和性が不十分となり、乾湿サイクルにともなう複合層中の炭化水素家高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の界面剥離が生じることがある。

【００５２】

本発明で好ましく用いられる非イオン性フッ素系界面活性剤としては、例えば、ＤＩＣ（株）製の“メガファック”（登録商標）Ｆ－２５１、同Ｆ－２５３、同Ｆ－２８１、同Ｆ－４３０、同Ｆ－４７７、同Ｆ－５５１、同Ｆ－５５２、同Ｆ－５５３、同Ｆ－５５４、同Ｆ－５５５、同Ｆ－５５６、同Ｆ－５５７、同Ｆ－５５８、同Ｆ－５５９、同Ｆ－５６０、同Ｆ－５６１、同Ｆ－５６２、同Ｆ－５６３、同Ｆ－５６５、同Ｆ－５６８、同Ｆ－５７０、同Ｆ－５７２、同Ｆ－５７４、同Ｆ－５７５、同Ｆ－５７６、同Ｒ－４０、同Ｒ－４０－ＬＭ、同Ｒ－４１、同Ｒ－９４、同ＲＳ－５６、同ＲＳ－７２－Ｋ、同ＲＳ－７５、同ＲＳ－７６－Ｅ、同ＲＳ－７６－ＮＳ、同ＤＳ－２１、同Ｆ４４４、同ＴＦ－２０６６、ＡＧＣ（株）製の“サーフロン”（登録商標）Ｓ－１４１、同Ｓ－１４５、同Ｓ－２４１、同Ｓ－２４２、同Ｓ－２４３、同Ｓ－３８６、同Ｓ－４２０、同Ｓ－６１１、同Ｓ－６５１、（株）ネオス社製の“フタージェント”（登録商標）２５１、同２０８Ｍ、同２１２Ｍ、同２１５Ｍ、同２５０、同２０９Ｆ、同２２２Ｆ、同２４５Ｆ、同２０８Ｇ、同２１８ＧＬ、同２４０Ｇ、同２１２Ｐ、同２２０Ｐ、同２２８Ｐ、同ＦＴＸ－２１８、同ＤＦＸ－１８、同７１０ＦＬ、同７１０ＦＭ、同７１０ＦＳ、同７３０ＦＬ、同７３０ＦＭ、同６１０ＦＭ、同６８３、同６０１ＡＤ、同６０１ＡＤＨ２、同６０２Ａ、同６５０ＡＣ、同６８１、三菱マテリアル電子化成（株）製のＥＦ－ＰＰ３１Ｎ０４、ＥＦ－ＰＰ３１Ｎ０９、ＥＦ－ＰＰ３１Ｎ１５、ＥＦ－ＰＰ３１Ｎ２２、３Ｍ社製のＦＣ－４４３０、ＦＣ－４４３２、ＯＭＮＯＶＡ　ＳＯＬＵＴＩＯＮＳ社製のＰＦ－１５１Ｎ、ＰＦ－６３６、ＰＦ－６３２０、ＰＦ－６５６、ＰＦ－６５２０、ＰＦ－６５２－ＮＦ、ＰＦ－３３２０、ダイキン工業（株）製のＴＧ－９１３１、“ゼッフル”（登録商標）ＧＨ－７０１、ソルベイジャパン（株）製の“フルオロリンク”（登録商標）Ａ１０－Ｐ等を挙げることができる。

【００５３】

〔ポリフッ化ビニリデン〕

ポリフッ化ビニリデンとは、フッ化ビニリデンの単独重合体（すなわち、純粋なポリフッ化ビニリデン）のほか、フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体も含むものとする。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、トリフロロエチレン、トリクロロエチレンあるいはフッ化ビニル等の一種類又は二種類以上を用いることができる。このようなポリフッ化ビニリデン系樹脂は、乳化重合または懸濁重合により得ることが可能である。

【００５４】

また、使用するポリフッ化ビニリデンとしては、分子量が大きいと炭化水素系高分子電

解質と含フッ素高分子多孔質基材との接着性が向上する。そのためポリフッ化ビニリデンの重量平均分子量は３０万以上が好ましく、５０万以上がより好ましい。

【００５５】

〔親和性向上ポリマー〕

広範な親和性向上ポリマーが炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質界面の剥離抑制を目的として使用される。特に炭化水素系高分子電解質と高い親和性を有するポリマーの例はポリウレタン、エポキシ、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニリデンである。この中でも特に、フッ素系高分子とも高い親和性を有する、上述したポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【００５６】

親和性向上ポリマーは含フッ素高分子多孔質繊維の表面に強く接着するために高い分子量のポリマーが好ましく、重量平均分子量は３０万以上が好ましく、５０万以上がより好ましい。

【００５７】

ここでは、上述した前記フッ素系界面活性剤、ポリフッ化ビニリデン、親和性向上ポリマーを総じて親和性向上剤と記載する。

【００５８】

〔コート付き多孔質基材〕

コート付き多孔質基材とは多孔質基材上に非プロトン性極性溶媒の液滴を配置した際に、含浸可能な含フッ素高分子多孔質基材であり、含フッ素高分子多孔質基材に少なくともフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンがコーティングされたものである。ここでいう非プロトン性極性溶媒が含浸可能とは、代表的な非プロトン性極性溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）の液滴を含フッ素高分子多孔質基材の表面上へ配置した際に、３０秒以内に配置部分が透明になる多孔質基材のことである。炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材を複合化するには、非プロトン性極性溶媒が含フッ素高分子多孔質基材に含浸可能となるように、含フッ素高分子多孔質基材に親和性向上剤を付与するのが好ましい。また、水が含浸しないとは、水滴を含フッ素高分子多孔質基材の表面上へ配置した際に、１２０秒以内に配置部分が透明にならない多孔質基材のことである。

【００５９】

コート付き多孔質基材のコーティングに用いる親和性向上剤としては少なくともフッ素系界面活性剤またはポリフッ化ビニリデンが含まれるが、フッ素系界面活性剤とコーティングポリマーが含まれることが好ましく、特にフッ素系界面活性剤とポリフッ化ビニリデンが含まれることが好ましい。フッ素系界面活性剤は含フッ素高分子多孔質基材への付与量少なく、非プロトン性極性溶媒を含フッ素高分子多孔質基材に含浸可能とするが、複合電解質膜として使用する際の炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の剥離抑制という観点ではポリマーコーティングを付与する方が優れている。一方で、ポリマーコーティングのみで、非プロトン性極性溶媒を含フッ素高分子多孔質基材に含浸可能とするには、フッ素系界面活性剤に比較して、コーティングを付与する量が増加する。コーティング量が増加すると複合電解質膜とした際にプロトン伝導度が低下する。

【００６０】

コーティングする親和性向上剤は、含フッ素高分子多孔質基材の質量を１００質量％として、１質量％以上付与することが好ましく３質量％以上付与することがより好ましい。また、同様に３０質量％以下付与することが好ましく、２０質量％以下付与することがより好ましい。１質量％未満の場合、高分子電解質と多孔質基材の親和性が低下し複合化が出来ないことがある。３０質量％を超える場合、界面活性剤が過剰となり含フッ素高分子多孔質基材の空孔を閉塞し、複合電解質膜のプロトン伝導度が低下することがある。親和

性向上剤の重量割合は、コーティング前後の重量変化、またはコーティングが溶解可能な溶媒によりコーティングを除去、除去前後の重量変化により測定可能である。

【００６１】

コーティングする親和性向上剤として、含浸する炭化水素系高分子電解質溶液の溶媒へ不溶性の化合物を用いることが好ましい。このような親和性向上剤を使用した場合、炭化水素系高分子電解質溶液の含浸時に含フッ素高分子多孔質基材から高分子電解質へ親和性向上剤が拡散することを防止し、親和性向上剤としての機能を十分に発揮しつつ、親和性向上剤が存在することによるプロトン伝導度の低下を防止することができる。

【００６２】

〔コート付き多孔質基材の製造方法〕

親和性向上剤を含フッ素高分子多孔質基材に付与する方法としては、

（１）親和性向上剤溶液に浸漬した含フッ素高分子多孔質基材を引き上げながら余剰の溶液を除去して付与量を制御する方法

（２）含フッ素高分子多孔質基材上に親和性向上剤溶液を流延塗布する方法

（３）親和性向上剤溶液を流延塗布した支持基材上に含フッ素高分子多孔質基材を貼り合わせて含浸させる方法

が挙げられる。

【００６３】

親和性向上剤が液状やオイル状の場合は、前記親和性向上剤溶液の代わりに、親和性向上剤そのものを含浸させても構わないが、含フッ素高分子多孔質基材へ親和性向上剤が浸透しやすくなるように粘度を調整したり、過剰量の親和性向上剤が付与されないように希釈したりするために、所定の溶媒を用いて溶解させた親和性向上剤溶液を用いることが好ましい。

【００６４】

親和性向上剤溶液を流延塗布する方法としては、ナイフコート、ダイレクトロールコート、マイヤーバーコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、スプレーコート、刷毛塗り、ディップコート、ダイコート、バキュームダイコート、カーテンコート、フローコート、スピンコート、スクリーン印刷、インクジェットコートなどの手法が適用できる。

【００６５】

溶媒の乾燥は、（３）の方法で含浸を行った場合はそのままの状態で行うことができる。また、（１）または（２）の方法で含浸を行った場合、別途用意した支持基材に多孔質基材を貼り付けた状態で親和性向上剤溶液の溶媒を乾燥する方法が、多孔質基材の皺を低減でき、品位を向上させる点からは好ましい。

【００６６】

〔複合電解質膜〕

本発明の複合電解質膜は、前述の炭化水素系高分子電解質と、前述の含フッ素高分子多孔質基材またはコート付き含フッ素高分子多孔質基材とが複合化した複合層を有するものであり、かつ剥離耐性試験として、当該複合電解質膜を水中浸漬および乾燥を繰り返し後に、該複合層に発生する空孔数Ｖが１００以下である。該複合層に発生する空孔数Ｖは２０以下が好ましく、１０以下が特に好ましい。剥離耐性試験は具体的には、実施例（１４）に記載の方法で行うものとする。

【００６７】

複合層における炭化水素系高分子電解質の充填率は５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。複合層の充填率が低下すると、プロトン伝導パスが失われることにより、発電性能が低下することがある。なお、本発明における複合層の充填率は、複合層の総体積に対し高分子電解質が占める割合を示す値であり、具体的には実施例第（３）項に記載の方法で測定するものとする。

【００６８】

本発明の複合電解質膜は、このような複合層１層からなるものでもよく、複合層を２層

以上積層したものであってもよい。積層する場合、異なる充填率を有する複数の複合層を積層したものであってもよい。また、複合層の両側または片側に接して、炭化水素系高分子電解質のみからなる多孔質基材等の補強材と複合化されていない高分子電解質層を有していてもよい。このような層を有することにより、複合電解質膜と電極の接着性を向上させ、界面剥離を抑制することができる。

【００６９】

本発明の複合電解質膜は、複合層を有することにより、面方向の寸法変化率を低減することができる。面方向の寸法変化率の低下により、燃料電池の電解質膜として用いた際に、乾湿サイクル時に電解質膜のエッジ部分等に発生する膨潤収縮によるストレスを低減し、耐久性を向上させることができる。複合電解質膜の面方向の寸法変化率λｘｙは、１０％以下であることが好ましく、８％以下であることがより好ましく、５％以下であることがさらに好ましい。

【００７０】

また、複合電解質膜における面方向の寸法変化率は、ＭＤ、ＴＤ方向の異方性が小さいことが好ましい。異方性が大きい場合、燃料電池のセルデザインを制約したり、寸法変化の大きい方向と直交するエッジに膨潤収縮によるストレスが集中し、その部分から電解質膜の破断が始まったりすることがある。具体的には、複合電解質膜の面方向における、ＴＤ方向の寸法変化率λＴＤに対するＭＤ方向の寸法変化率λＭＤの比λＭＤ／λＴＤが、０．５＜λＭＤ／λＴＤ＜２．０を満たすことが好ましい。ここで、寸法変化率とは、乾燥状態における複合電解質膜の寸法と湿潤状態における複合電解質膜の寸法の変化を表す指標であり、具体的な測定は実施例第（４）項に記載の方法で行う。

【００７１】

本発明の複合電解質膜おける、幅当たりの含水引張弾性率が２０Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましく、３０Ｎ／ｃｍ以上であることがより好ましく、４０Ｎ／ｃｍ以上であることが更に好ましい。幅当たりの含水引張弾性率が２０Ｎ／ｃｍ以上であれば含水状態における電解質膜の軟化を抑制することができ、燃料電池としての物理的耐久性をより向上させることができる。含水引張弾性率の具体的な測定は実施例第（１６）項に記載の方法で行う。

【００７２】

また、乾湿サイクル後の幅あたりの含水引張弾性率が２０Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましく、３０Ｎ／ｃｍ以上であることがより好ましく、４０Ｎ／ｃｍ以上であることが更に好ましい。幅当たりの含水引張弾性率が２０Ｎ／ｃｍ以上であれば乾湿サイクル後においても、含水状態における電解質膜の軟化を抑制することができ、燃料電池としての物理的耐久性をより向上させることができる。含水引張弾性率の具体的な測定は実施例第（１７）項に記載の方法で行う。

【００７３】

また、乾湿サイクル前後の幅あたりの含水引張弾性率比が０．８以上であることが好ましく、０．９以上であることが好ましい。乾湿サイクル前後の幅あたりの含水引張弾性率比は実施例第（１７）項で測定される引張弾性率の値を、実施例第（１６）項で測定される引張弾性率の値で割ることにより算出される。

【００７４】

本発明の複合電解質膜における複合層の厚みは、とくに限定されるものでないが、０．５μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、２μｍ以上４０μｍ以下がより好ましい。複合層が厚い場合、電解質膜の乾湿サイクル耐久性が向上する一方で、膜抵抗が増大する傾向がある。逆に、複合層が薄い場合、発電性能が向上する一方で、乾湿サイクル耐久性に課題が生じ、電気短絡や燃料透過などの問題が生じやすい傾向がある。

【００７５】

複合電解質膜における親和性向上剤の含有量は、複合電解質膜に含まれる炭化水素系高分子電解質の総量に対する質量比で、０．００５以上が好ましく、０．０１以上がより好ましい。また、０．２０以下が好ましく、０．１０以下がより好ましい。当該比が０．０

０５未満の場合、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材やとの親和性が不十分であり、複合層中の炭化水素家高分子電解質割合の低下、乾湿サイクルにともなう炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の剥離が生じることがある。また、当該比が０．２０を超える場合、親和性向上剤が過剰となり電解質膜のプロトン伝導度が低下することがある。なお、ここでの親和性向上剤の含有量は、完成した電解質膜中に残存している親和性向上剤の量であり、製造過程で脱落した親和性向上剤は除外した量を意味するものとする。

【００７６】

複合電解質膜における親和性向上剤は、複合層の電解質中に偏在しているのが好ましい。偏在しているとは、具体的には「（複合層中に含まれる親和性向上剤／電解質割合）／複合層膜厚」の値が、「単層中に含まれる親和性向上剤／単層膜厚」に対して、１．２以上であることをいい、、２．０以上がより好ましい。複合電解質膜の好ましい製造形態は含フッ素高分子多孔質基材に親和性向上剤をコーティング、その後に炭化水素系高分子電解質溶液を含浸することで、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材を複合化することである。コーティングされた親和性向上剤は含浸・乾燥工程で炭化水素系高分子電解質溶液中に一部溶解、単層中に移動する場合がある。溶解量が多いと、炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材の親和性が不十分となり、複合層中の炭化水素系高分子電解質割合の低下、乾湿サイクルにともなう炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の剥離が生じることがある。つまり、乾湿サイクルにともなう炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の剥離が抑制された複合電解質膜では、親和性向上剤が複合層中に偏在することとなる。電解質溶液にフッ素系界面活性剤を添加する場合においても、複合層中にフッ素系界面活性剤が偏在するように乾燥方法等を工夫することが好ましい。

【００７７】

〔複合電解質膜の製造方法〕

本発明において、複合電解質膜の製造方法は、前記フッ素系界面活性剤を予め混合した炭化水素系高分子電解質溶液を含フッ素高分子多孔質基材またはコート付き多孔質基材に含浸、または炭化水素系高分子電解質溶液をコート付き多孔質基材に含浸した後に、乾燥させて炭化水素系高分子電解質溶液に含まれる溶媒を除去することにより製造する。以下、本項ではフッ素系界面活性剤を含む場合も含まない場合も炭化水素系高分子電解質溶液と称し、コーティング付きの場合もなしの場合も含フッ素高分子多孔質基材と称する。

【００７８】

炭化水素系高分子電解質溶液におけるフッ素系界面活性剤の含有量は、炭化水素系高分子電解質の総量に対する質量比として、０．００５以上が好ましく０．０１以上がより好ましい。また、０．２０以下が好ましく、０．１０以下がより好ましい。当該比が０．００５未満の場合、炭化水素系高分子電解質溶液と含フッ素高分子多孔質基材の親和性が不十分となり、複合層中の炭化水素系高分子電解質割合の低下、含フッ素高分子多孔質基材繊維の凝集が生じることがある。また、当該比が０．２０を超える場合、界面活性剤が過剰となり電解質膜のプロトン伝導度が低下することがある。

【００７９】

炭化水素系高分子電解質溶液の濃度は、３～４０質量％が好ましく、５～２５質量％がより好ましい。この範囲の濃度であれば、多孔質基材の空隙に炭化水素系高分子電解質を充分に充填でき、かつ表面平滑性に優れた複合層が得られやすくなる。炭化水素系高分子電解質の濃度が低すぎると、多孔質基材の空隙への炭化水素系高分子電解質の充填効率が低下し、複数回の含浸処理が必要となる場合がある。一方、炭化水素系高分子電解質の濃度が高すぎると、溶液粘度が高すぎて、多孔質基材の空隙に対し高分子電解質を充分に充填できない場合がある。

【００８０】

炭化水素系高分子電解質溶液の粘度は１００～５０，０００ｍＰａ・ｓが好ましく、３００～１０，０００ｍＰａ・ｓがより好ましい。粘度が１００ｍＰａ・ｓ未満の場合、複

合電解質膜の膜厚が不均一となることがある。粘度が５０，０００ｍＰａ・ｓを超える場合、含フッ素高分子多孔質基材の空隙に対し炭化水素系高分子電解質を十分に充填できなかったり複合電解質膜の表面平滑性が悪化したりすることがある。

【００８１】

炭化水素系高分子電解質溶液に使用する溶媒は、ポリマー種によって適宜選択することができる。溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホントリアミド等の非プロトン性極性溶媒が好適に用いられる。これらに混合する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、メタノール、エタノール、１‐プロパノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、γ－ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、パークロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化炭化水素系溶媒、水などが用いられる。溶媒としては、単独溶媒でも良く、二種以上を混合した混合溶媒を用いてもよい。

【００８２】

炭化水素系高分子電解質溶液を含フッ素高分子多孔質基材に含浸する方法としては、

（１）炭化水素系高分子電解質溶液に浸漬した含フッ素高分子多孔質基材を引き上げながら余剰の溶液を除去して膜厚を制御する方法

（２）含フッ素高分子多孔質基材上に炭化水素系高分子電解質溶液を流延塗布する方法

（３）炭化水素系高分子電解質溶液を流延塗布した支持基材上に含フッ素高分子多孔質基材を貼り合わせて含浸させる方法

が挙げられる。

【００８３】

溶媒の乾燥は、（３）の方法で含浸を行った場合はそのままの状態で行うことができる。また、（１）または（２）の方法で含浸を行った場合、別途用意した支持基材に多孔質基材を貼り付けた状態で高分子電解質溶液の溶媒を乾燥する方法が、電解質膜の皺や厚みムラなどが低減でき、膜品位を向上させる点からは好ましい。

【００８４】

炭化水素系高分子電解質溶液を流延塗布する方法としては、ナイフコート、ダイレクトロールコート、マイヤーバーコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、スプレーコート、刷毛塗り、ディップコート、ダイコート、バキュームダイコート、カーテンコート、フローコート、スピンコート、スクリーン印刷、インクジェットコートなどの手法が適用できる。ここで炭化水素系高分子電解質溶液を流延塗布するために使用する装置をコーターと呼ぶ。

【００８５】

基材上に炭化水素系高分子電解質溶液を塗布した後は、乾燥工程を経ることで、複合電解質膜を形成することができる。乾燥工程では、含フッ素高分子多孔質基材に含侵した炭化水素系高分子電解質溶液の塗膜を加熱し、溶媒を蒸発させる。加熱手段は、溶媒が蒸発できれば特に限定されることはないが、例えば、オーブンやヒーター等の加熱装置、赤外線、温風等を用いて複合電解質膜の近傍の温度を制御する装置等を用いることができる。また、基材を介して塗膜に熱を伝導してもよい。加熱の温度範囲は、溶媒の沸点に近く、電解質膜のガラス転移温度以下であることが好ましい。また、加熱せず、減圧や気流の導

入のみで溶媒を除去することも可能である。
乾燥手順としては、
（１）基材上に炭化水素系高分子電解質溶液を塗布、含フッ素高分子多孔質基材を貼り合わせて乾燥、乾燥後の膜上面に炭化水素系電解質溶液を塗布して乾燥することで複合電解質膜を得る方法。
（２）基材上に炭化水素系高分子電解質溶液を塗布、含フッ素高分子多孔質基材を貼り合わせて、未乾燥の膜上面に炭化水素系電解質溶液を豆腐して乾燥することで複合電解質膜を得る方法。
が挙げられる。特にロールツーロール（Ｒｏｌｌ　ｔｏ　Ｒｏｌｌ）プロセスにおいては、補強層中へのポリマー充填量を増やせる、プロセスを１つ減らせるという点で（２）の方法が好ましい。

【００８６】
乾燥工程における乾燥時間や乾燥温度は適宜実験的に決めることができるが、少なくとも基材から剥離しても自立膜になる程度に乾燥することが好ましい。乾燥の方法は基材の加熱、熱風、赤外線ヒーター等の公知の方法が選択できる。乾燥温度は、高分子電解質や界面活性剤の分解を考慮して２００℃以下が好ましく、１５０℃以下がより好ましい。

【００８７】
溶液中の炭化水素系高分子電解質は、イオン性基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと塩を形成している状態のものを用いてもよい。この場合、基材上に膜を形成し乾燥工程を経た後に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンをプロトンと交換する工程を有することも好ましい。この工程は、形成された膜を酸性水溶液と接触させる工程であることがより好ましい。また、当該接触は、形成された膜を酸性水溶液に浸漬する工程であることが更に好ましい。この工程においては、酸性水溶液中のプロトンがイオン性基とイオン結合している陽イオンと置換されるとともに、残留している水溶性の不純物や、残存モノマー、溶媒、残存塩などが同時に除去される。酸性水溶液は特に限定されないが、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸、クエン酸などを用いることが好ましい。酸性水溶液の温度や濃度等も適宜決定すべきであるが、生産性の観点から０℃以上８０℃以下の温度で、３質量％以上、３０質量％以下の硫酸水溶液を使用することが好ましい。

【００８８】
〔触媒層付き電解質膜の製造方法〕
触媒層付電解質膜（Ｃａｔａｌｙｓｔ　Ｃｏａｔｅｄ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ：ＣＣＭ）は、このようにして得られた電解質膜の両面に触媒層を形成することで製造される。触媒層を形成する方法は特に限定されるものではないが、工程が簡便であることやプロセスコストを抑制できることから、触媒層インクを塗布して乾燥する方法や、予めデカール基材上に触媒層が形成されてなる触媒層デカールを用いて触媒層を転写した後に乾燥する方法が好ましい。

【００８９】
触媒層インクを塗布する方法の場合、塗布方法は、目的の形状に塗工できる方法であれば特に限定されることはなく、前述の混合溶液の塗布工程で述べた方法を用いることができる。

【００９０】
触媒層インクに含まれる溶媒は、イオン性基含有高分子電解質および触媒担持炭素粒子を分散する溶媒であれば特に限定されることはないが、加熱により蒸発させて除去しやすい溶媒が好ましい。例えば、沸点が１４０℃以下の溶媒であることが好ましい。触媒層インクの溶媒としては、具体的には、水、メタノール、エタノール、１－プロパノ―ル、２－プロパノ―ル、１－ブタノ－ル、２－ブタノ－ル、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ペンタノ－ルなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサ

ン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、１－メトキシ－２－プロパノールなどを一種または二種以上混合したものを用いることができる。

【００９１】

触媒層デカールを用いて転写する方法の場合、まず、基材上に触媒層インクを塗布し、必要に応じて乾燥工程を経ることで触媒層デカールを作製する。そして、電解質膜をカソード電極側の触媒層デカールと、アノード電極側の触媒層デカールで挟み、両デカールの触媒層が設けられた面と固体高分子電解質膜電解質膜とが接するようにしてホットプレスすることで、触媒層付き電解質膜を得ることができる。ホットプレスの温度や圧力は、電解質膜の厚さ、水分率、触媒層やデカール基材により適宜選択すればよいが、工業的生産性やイオン性基を有する高分子材料の熱分解抑制などの観点から０℃～２５０℃の範囲で行うことが好ましく、触媒層に含有される高分子電解質のガラス転移温度より大きく、なおかつ２００℃以下で行うことがより好ましい。ホットプレスにおける加圧は、高分子電解質膜電解質膜や電極保護の観点からできる限り弱い方が好ましく、平板プレスの場合、１０ＭＰａ以下の圧力が好ましい。

【００９２】

触媒層インク塗布時に使用するデカール基材としては、高分子電解質膜電解質膜製膜時に使用する基材と同様の樹脂フィルムや基板が使用できるほか、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、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－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂を用いることができる。耐熱性、耐溶剤性に加えて、化学的安定性や離型性の点から、フッ素樹脂フィルムを用いることが好ましい。

【００９３】

触媒層の乾燥は、前述の混合溶液の乾燥で述べた方法と同様の方法を用いることができる。

【００９４】

〔用途〕

本発明の複合電解質膜は、種々の用途に適用可能である。例えば、人工皮膚などの医療用途、ろ過用途、耐塩素性逆浸透膜などのイオン交換樹脂用途、各種構造材用途、電気化学用途、加湿膜、防曇膜、帯電防止膜、脱酸素膜、太陽電池用膜、ガスバリアー膜に適用可能である。中でも種々の電気化学用途により好ましく利用できる。電気化学用途としては、例えば、固体高分子形燃料電池、レドックスフロー電池、水電解装置、クロロアルカリ電解装置、電気化学式水素ポンプ、水電解式水素発生装置が挙げられる。

【００９５】

固体高分子形燃料電池、電気化学式水素ポンプ、および水電解式水素発生装置において、高分子電解質膜電解質膜は、両面に触媒層、電極基材及びセパレータが順次積層された構状態で使用される。このうち、電解質膜の両面に触媒層を積層させたもの（即ち触媒層／電解質膜／触媒層の層構成のもの）は触媒層付電解質膜（ＣＣＭ）と称され、さらに電解質膜の両面に触媒層及びガス拡散基材を順次積層させたもの（即ち、ガス拡散基材／触媒層／電解質膜／触媒層／ガス拡散基材の層構成のもの）は、膜電極複合体（ＭＥＡ）と称されている。本発明の複合電解質膜は、こうしたＣＣＭおよびＭＥＡを構成する電解質膜として好適に用いられる。

【実施例】

【００９６】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各種測定条件は次の通りである。

【００９７】

（１）ポリマーの分子量

ポリマー溶液の数平均分子量及び重量平均分子量をＧＰＣにより測定した。紫外検出器と示差屈折計の一体型装置として東ソー（株）製ＨＬＣ－８０２２ＧＰＣを、またＧＰＣカラムとして東ソー（株）製ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ（内径６．０ｍｍ、長さ１５ｃｍ）２本を用い、Ｎ－メチル－２－ピロリドン溶媒（臭化リチウムを１０ｍｍｏｌ／Ｌ含有するＮ－メチル－２－ピロリドン溶媒）にて、流量０．２ｍＬ／ｍｉｎで測定し、標準ポリスチレン換算により数平均分子量及び重量平均分子量を求めた。

【００９８】

（２）イオン交換容量（ＩＥＣ）

中和滴定法により測定した。測定は３回実施し、その平均値を取った。

【００９９】

１．プロトン置換し、純水で十分に洗浄した電解質膜の膜表面の水分を拭き取った後、１００℃にて１２時間以上真空乾燥し、乾燥重量を求めた。

【０１００】

２．電解質膜に５ｗｔ％硫酸ナトリウム水溶液を５０ｍＬ加え、１２時間静置してイオン交換した。

【０１０１】

３．０．０１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を用いて、生じた硫酸を滴定した。指示薬として市販の滴定用フェノールフタレイン溶液０．１ｗ／ｖ％　を加え、薄い赤紫色になった点を終点とした。

【０１０２】

４．ＩＥＣは下記式により求めた。

【０１０３】

ＩＥＣ（ｍｅｑ／ｇ）＝〔水酸化ナトリウム水溶液の濃度（ｍｍｏｌ／ｍｌ）×滴下量（ｍｌ）〕／試料の乾燥重量（ｇ）。

【０１０４】

（３）複合層における炭化水素系高分子電解質の充填率（複合層の充填率）

光学顕微鏡または走査形電子顕微鏡（ＳＥＭ）で複合電解質膜の断面を観察し高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材からなる複合層の厚みをＴ１、複合層の外側に別の層がある場合はそれらの厚みをＴ２、Ｔ３とした。複合層を形成する高分子電解質の比重をＤ１、複合層の外側の別の層を形成する高分子電解質の比重をそれぞれのＤ２、Ｄ３、複合電解質膜の比重をＤとした。それぞれの層を形成するポリマーのＩＥＣをＩ１、Ｉ２、Ｉ３、複合電解質膜のＩＥＣをＩとすると、複合層中の芳香族炭化水素系高分子電解質の充填率Ｙ２（体積％）は下式で求めた。

【０１０５】

Ｙ２＝［（Ｔ１＋Ｔ２＋Ｔ３）×Ｄ×Ｉ－（Ｔ２×Ｄ２×Ｉ２＋Ｔ３×Ｄ３×Ｉ３）］／（Ｔ１×Ｄ１×Ｉ１）×１００。

【０１０６】

（４）熱水試験による寸法変化率（λｘｙ）測定

複合電解質膜を約５ｃｍ×約５ｃｍの正方形に切り取り、温度２３℃±５℃、湿度５０％±５％の調温調湿雰囲気下に２４時間静置後、ノギスでＭＤ方向の長さとＴＤ方向の長さ（ＭＤ１とＴＤ１）を測定した。該複合電解質膜を８０℃の熱水中に８時間浸漬後、再度ノギスでＭＤ方向の長さとＴＤ方向の長さ（ＭＤ２とＴＤ２）を測定し、面方向におけるＭＤ方向とＴＤ方向の寸法変化率（λＭＤとλＴＤ）および面方向の寸法変化率（λｘｙ）（％）を下式より算出した。

【０１０７】

λＭＤ＝（ＭＤ２－ＭＤ１）／ＭＤ１×１００

λＴＤ＝（ＴＤ２－ＴＤ１）／ＴＤ１×１００

λｘｙ＝（λＭＤ＋λＴＤ）／２。

【０１０８】

（５）プロトン伝導度

電解質膜を２５℃の純水に２４時間浸漬した後、８０℃、相対湿度２５％ＲＨの恒温恒湿槽中に３０分保持し、定電位交流インピーダンス法でプロトン伝導度を測定した。測定装置としては、Ｓｏｌａｒｔｒｏｎ社製電気化学測定システム（Ｓｏｌａｒｔｒｏｎ １２８７ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ＩｎｔｅｒｆａｃｅおよびＳｏｌａｒｔｒｏｎ １２５５Ｂ Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ Ｒｅｓｐｏｎｓｅ Ａｎａｌｙｚｅｒ）を使用し、２端子法で定電位インピーダンス測定を行い、プロトン伝導度を求めた。交流振幅は、５０ｍＶとした。サンプルは幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍの膜を用いた。測定治具はフェノール樹脂で作製し、測定部分は開放させた。電極として、白金板（厚さ１００μｍ、２枚）を使用した。電極は電極間距離１０ｍｍ、サンプル膜の表側と裏側に、互いに平行にかつサンプル膜の長手方向に対して直交するように配置した。

【０１０９】

（６）複合電解質膜を使用した膜電極複合体（ＭＥＡ）の作製

市販の電極、ＢＡＳＦ社製燃料電池用ガス拡散電極“ＥＬＡＴ（登録商標）ＬＴ１２０ＥＮＳＩ”５ｇ／ｍ２Ｐｔを５ｃｍ角にカットしたものを１対準備し、燃料極、空気極として複合電解質膜を挟むように対向して重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、乾湿サイクル耐久性評価用ＭＥＡを得た。

【０１１０】

（７）乾湿サイクル耐久性

上記（６）で作製したＭＥＡを英和（株）製ＪＡＲＩ標準セル“Ｅｘ－１”（電極面積２５ｃｍ２）にセットし、セル温度８０℃の状態で、両極に１６０％ＲＨの窒素を２分間供給し、その後両電極に０％ＲＨの窒素（露点－２０℃以下）を２分間供給するサイクルを繰り返した。１０００サイクルごとに水素透過量の測定を実施し、水素透過電流が初期電流の１０倍を越えた時点を乾湿サイクル耐久性とした。

【０１１１】

水素透過量の測定は、一方の電極に燃料ガスとして水素、もう一方の電極に窒素を供給し、加湿条件：水素ガス９０％ＲＨ、窒素ガス：９０％ＲＨで試験を行った。開回路電圧が０．２Ｖ以下になるまで保持し、０．２～０．７Ｖまで１ｍＶ／ｓｅｃで電圧を掃引し０．７Ｖにおける電流値を水素透過電流とした。

【０１１２】

（８）含フッ素高分子多孔質基材に含まれるフッ素原子含有量測定

以下の条件に従い、含フッ素高分子多孔質基材試料を秤量し分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマトグラフィーにより分析した。

＜燃焼・吸収条件＞

システム：ＡＱＦ－２１００Ｈ、ＧＡ－２１０（三菱化学製）

電気炉温度：Ｉｎｌｅｔ ９００℃、Ｏｕｔｌｅｔ １０００℃

ガス：Ａｒ／Ｏ２ ２００ｍＬ／ｍｉｎ、Ｏ２ ４００ｍＬ／ｍｉｎ

吸収液：Ｈ２Ｏ２ ０．１％、内標Ｂｒ ８μｇ／ｍＬ

吸収液量：２０ｍＬ

＜イオンクロマトグラフィー・アニオン分析条件＞

システム：ＩＣＳ１６００（ＤＩＯＮＥＸ製）

移動相：２．７ｍｍｏｌ／Ｌ Ｎａ２ＣＯ３／０．３ｍｍｏｌ／Ｌ ＮａＨＣＯ３

流速：１．５０ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：電気伝導度検出器

注入量：２０μＬ。

【０１１３】

（９）界面活性剤の化学構造分析

赤外線分光（ＩＲ）分析、１Ｈ核磁気共鳴（ＮＭＲ）分析、１９Ｆ ＮＭＲ分析、ＭＡＬＤＩ－ＭＳ分析、熱分解ＧＣ／ＭＳ分析を行い、各種界面活性剤の化学構造を分析し、

フッ素原子及び親水性元素の含有量（酸素、窒素、リン、硫黄およびホウ素の合計）を算出した。

【０１１４】

（１０）界面活性剤の重量平均分子量測定

下記条件に従い、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）分析により界面活性剤の重量平均分子量を測定した。

装置：ゲル浸透クロマトグラフＧＰＣ（機器Ｎｏ．ＧＰＣ－２７）
検出器：紫外可視吸収分光検出器ＵＶ（島津製作所製ＳＰＤ－２０ＡＶ）
カラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｎ　２本
ＳｕｐｅｒＨＺ４０００、２５００、１０００各１本
溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）
流速：０．４５ｍＬ／ｍｉｎ
カラム温度：４０℃
注入量：０．０２ｍＬ
標準試料：東ソー製およびＡｇｉｌｅｎｔ単分散ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）
データ処理：ＴＲＣ製ＧＰＣデータ処理システム。

【０１１５】

（１１）複合電解質膜の断面ＳＥＭ測定

下記条件に従い、断面ＳＥＭ測定を行った。得られた画像から中央の白色領域を複合層、両隣の黒色領域を外部の別層としその厚みを測定した。
装置：電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）Ｓ－４８００（日立ハイテクノロジーズ製）
加速電圧：２．０ｋＶ
前処理：ＢＩＢ法にて作製した断面試料にＰｔ　コートして測定した。
ＢＩＢ法：アルゴンイオンビームを使用した断面試料作製装置。試料直上に遮蔽板を置き、その上からアルゴンのブロードイオンビームを照射してエッチングを行うことで観察面・分析面（断面）を作製する。

【０１１６】

（１２）電解質膜に含まれる界面活性剤量

以下の条件に従い、電解質膜を秤量し分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマトグラフィーにより分析した。本分析値から予め測定しておいた界面活性剤を含まない高分子電解質の寄与および（８）により予め測定しておいた含フッ素高分子多孔質基材の寄与を除外することにより、界面活性剤の寄与を算出し、界面活性剤に含まれるフッ素原子量から複合電解質膜に含まれる界面活性剤量を算出して、複合膜中に含まれる高分子電解質に対する界面活性剤の比（界面活性剤／高分子電解質）を求めた。

＜燃焼・吸収条件＞
システム：ＡＱＦ－２１００Ｈ、ＧＡ－２１０（三菱化学（株）製）
電気炉温度：Ｉｎｌｅｔ　９００℃、Ｏｕｔｌｅｔ　１０００℃
ガス：Ａｒ／Ｏ２　２００ｍＬ／ｍｉｎ、Ｏ２　４００ｍＬ／ｍｉｎ
吸収液：Ｈ２Ｏ２　０．１％、内標Ｂｒ　８μｇ／ｍＬ
吸収液量：２０ｍＬ
＜イオンクロマトグラフィー・アニオン分析条件＞
システム：ＩＣＳ１６００（ＤＩＯＮＥＸ製）
移動相：２．７ｍｍｏｌ／Ｌ　Ｎａ２ＣＯ３／０．３ｍｍｏｌ／Ｌ　ＮａＨＣＯ３
流速：１．５０ｍＬ／ｍｉｎ
検出器：電気伝導度検出器
注入量：２０μＬ。

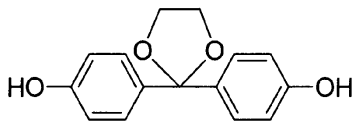
【０１１７】

（１３）ＸＰＳによる多孔質基材の酸素含有量測定

予め５ｍｍ角の大きさに切断した多孔質基材を超純水でリンスし、室温、６７Ｐａにて１０時間乾燥させた後、液体窒素で３０分冷却し、凍結粉砕機にて５分間の処理を２回実施することにより、サンプルを準備した。準備したサンプルの組成を測定し、酸素原子含有量を算出した。測定装置、条件としては、以下の通りである。
測定装置：Ｑｕａｎｔｅｒａ ＳＸＭ
励起Ｘ線：ｍｏｎｏｃｈｒｏｍａｔｉｃ Ａｌ Ｋα１，２線（１４８６．６ｅＶ）
Ｘ線径：２００μｍ
光電子脱出角度：４５°。
【０１１８】
（１４）剥離耐性試験
下記条件に従い、剥離耐性試験によって、複合層中の炭化水素系高分子電解質と含フッ素高分子多孔質基材繊維の剥離により生じる、空孔数Ｖを測定、評価した。
【０１１９】
１．複合電解質膜を純水に１０分浸漬する。
２．純水中から複合電解質膜を取り出し、１００℃の熱風乾燥機で１０分乾燥する。
３．手順１、２を１０回繰り返す。
４．実施例第（１１）項に記載の方法で複合層を観察した。観察視野はＴＤ方向に両端部から３ｃｍを取り除き、ＴＤ方向に等間隔に両端を含めた（端部から３ｃｍ）５視野を観察。（電解質膜がＴＤ方向に１４ｃｍの場合、片端部から３、５、７、９、１１ｃｍの位置を観察する。）
５．得られた画像の複合層領域に空孔が観察された場合、各空孔において最もサイズの大きい方向の長さを計測し空孔サイズとした。観察は１視野につき膜面方向に５μｍ範囲とした。範囲内の空孔のサイズ測定を行い、１００ｎｍ以上の空孔数を測定、空孔数Ｖは５視野を合計した値。 （１５）乾燥状態における電解質膜の機械特性測定
検体となる電解質膜を装置にセットし、以下の条件にて引張試験を行った。引張強度および引張伸度の値は試験中に最大点応力を示した瞬間の値とする。弾性率は測定データにおいてひずみの差が０．３％となる任意の二点を用いて、算出される値が最大となるようにした値とする。降伏応力は応力が０．５％低下する瞬間の値とするか、明確に降伏点を示さない場合には０．２％耐力点の値とする。引張強度、引張伸度、引張弾性率、降伏応力は試験回数５回の平均値で算出した。
【０１２０】
測定装置： オートグラフＡＧ－ＩＳ（島津製作所製）
荷重レンジ：１００Ｎ
引張り速度：１００ｍｍ／ｍｉｎ
試験片：幅１０ｍｍ×長さ１００ｍｍ
サンプル間距離：３０ｍｍ
試験温湿度：２３±１℃、５０±１０ＲＨ％
試験数：ｎ＝５。
【０１２１】
（１６）含水状態における電解質膜の機械特性測定
検体となる電解質膜を予め試験片サイズに切り出した状態で、２３℃の超純水に２４時間浸漬した後、電解質膜を超純水から取り出す。取り出した後、１０分以内に（１６）と同じ条件・方法にて引張試験を行い、含水引張強度、含水引張伸度、含水引張弾性率を算出した。
【０１２２】
（１７）含水状態における乾湿サイクル後の電解質膜の機械特性測定
検体となる電解質膜に対して、実施例第（１４）項での手順１～３を行った後、実施例第（１６）と同様の条件・方法にて引張試験を行い、乾湿サイクル後の含水引張強度、含水引張伸度、含水引張弾性率を算出した。
【０１２４】

［合成例１］
（下記一般式（Ｇ１）で表される２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン（Ｋ－ＤＨＢＰ）の合成）
撹拌器、温度計及び留出管を備えた　５００ｍｌフラスコに、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン４９．５ｇ、エチレングリコール１３４ｇ、オルトギ酸トリメチル９６．９ｇ及びｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．５０ｇを仕込み溶解する。その後７８～８２℃で２時間保温撹拌した。更に、内温を１２０℃まで徐々に昇温、ギ酸メチル、メタノール、オルトギ酸トリメチルの留出が完全に止まるまで加熱した。この反応液を室温まで冷却後、反応液を酢酸エチルで希釈し、有機層を５％炭酸カリウム水溶液１００ｍｌで洗浄し分液後、溶媒を留去した。残留物にジクロロメタン８０ｍｌを加え結晶を析出させ、濾過し、乾燥して２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン５２．０ｇを得た。この結晶をＧＣ分析したところ９９．９％の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソランと０．１％の４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンであった。

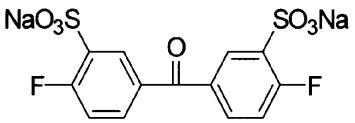
【０１２５】
【化５】



(G1)

【０１２６】
［合成例２］
（下記一般式（Ｇ２）で表されるジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンの合成）
４，４’－ジフルオロベンゾフェノン１０９．１ｇ（アルドリッチ試薬）を発煙硫酸（５０％ＳＯ３）１５０ｍＬ（和光純薬試薬）中、１００℃で１０時間反応させた。その後、多量の水中に少しずつ投入し、ＮａＯＨで中和した後、食塩（ＮａＣｌ）２００ｇを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、エタノール水溶液で再結晶し、上記一般式（Ｇ２）で示されるジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンを得た。純度は９９．３％であった。

【０１２７】
【化６】



(G2)

【０１２８】
［合成例３］
（下記一般式（Ｇ３）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーａ１の合成）
かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた１０００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１６．５９ｇ（アルドリッチ試薬、１２０ｍｍｏｌ）、前記合成例１で得たＫ－ＤＨＢＰ２５．８ｇ（１００ｍｍｏｌ）および４，４’－ジフルオロベンゾフェノン２０．３ｇ（アルドリッチ試薬、９３ｍｍｏｌ）を入れ、窒素置換後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）３００ｍＬ、トルエン１００ｍＬ中で１６０℃で脱水後、昇温してトルエン除去、１８０℃で１時間重合を行った。多量のメタノールに再沈殿精製を行い、イオン性基を含有しないオリゴマー（末端：ヒドロキシル基）を得た。数平均分子量は

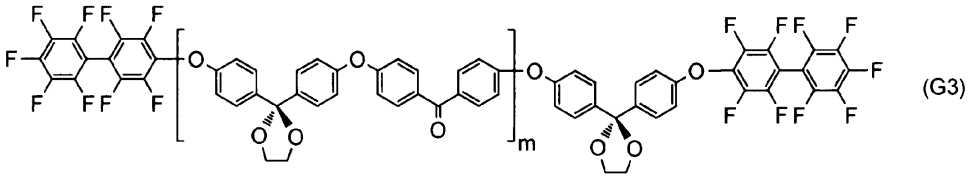
１００００であった。

【０１２９】

かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１．１ｇ（アルドリッチ試薬、８ｍｍｏｌ）、イオン性基を含有しない前記オリゴマーａ１（末端：ヒドロキシル基）を２０．０ｇ（２ｍｍｏｌ）を入れ、窒素置換後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１００ｍＬ、トルエン３０ｍＬ中で１００℃で脱水後、昇温してトルエンを除去し、デカフルオロビフェニル４．０ｇ（アルドリッチ試薬、１２ｍｍｏｌ）を入れ、１０５℃で１時間反応を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿することで精製を行い、下記式（Ｇ３）で示されるイオン性基を含有しないオリゴマーａ１（末端：フルオロ基）を得た。数平均分子量は１１０００であった。

【０１３０】

【化７】



【０１３１】

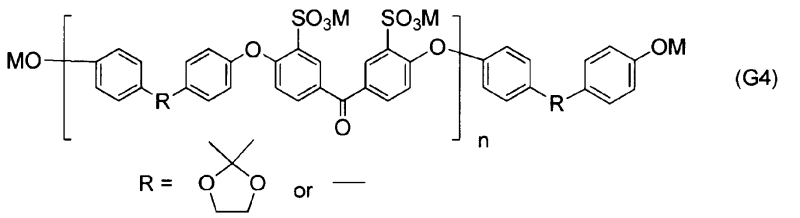
［合成例４］

（下記一般式（Ｇ４）で表されるイオン性基を含有するオリゴマーａ２の合成）

かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた１０００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム２７．６ｇ（アルドリッチ試薬、２００ｍｍｏｌ）、前記合成例１で得たＫ－ＤＨＢＰ１２．９ｇ（５０ｍｍｏｌ）および４，４’－ビフェノール９．３ｇ（アルドリッチ試薬、５０ｍｍｏｌ）、前記合成例２で得たジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノン３９．３ｇ（９３ｍｍｏｌ）、および１８－クラウン－６、　１７．９ｇ（和光純薬８２ｍｍｏｌ）を入れ、窒素置換後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）３００ｍＬ、トルエン１００ｍＬ中で１７０℃で脱水後、昇温してトルエン除去、１８０℃で１時間重合を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿することで精製を行い、下記式（Ｇ４）で示されるイオン性基を含有するオリゴマーａ２（末端：ヒドロキシル基）を得た。数平均分子量は１６０００であった。

【０１３２】

【化８】



【０１３３】

（式（Ｇ４）において、Ｍは、Ｈ、ＮａまたはＫを表す。）

［合成例５］

（下記式（Ｇ５）で表される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の合成）

撹拌機、冷却管を備えた３Ｌの三口フラスコに、クロロスルホン酸２４５ｇ（２．１ｍｏｌ）を加え、続いて２，５－ジクロロベンゾフェノン１０５ｇ（４２０ｍｍｏｌ）を加え、１００℃のオイルバスで８時間反応させた。所定時間後、反応液を砕氷１０００ｇに

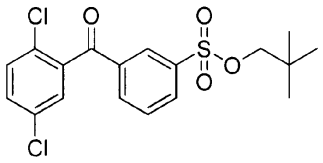
ゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、淡黄色の粗結晶３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸クロリドを得た。粗結晶は精製せず、そのまま次工程に用いた。

【０１３４】

２，２－ジメチル－１－プロパノール（ネオペンチルアルコール）４１．１ｇ（４６２ｍｍｏｌ）をピリジン３００ｍＬに加え、約１０℃に冷却した。ここに上記で得られた粗結晶を約３０分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに３０分撹拌し反応させた。反応後、反応液を塩酸水１０００ｍＬ中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、前記構造式で表される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の白色結晶を得た。

【０１３５】

【化９】



(G5)

【０１３６】

［合成例６］

（下記一般式（Ｇ６）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーの合成）

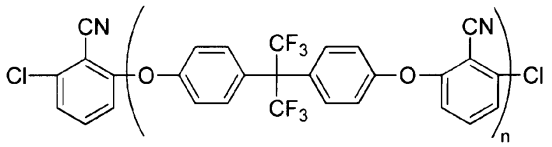
撹拌機、温度計、冷却管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管、窒素導入の三方コックを取り付けた１ｌの三つ口のフラスコに、２，６－ジクロロベンゾニトリル４９．４ｇ（０．２９ｍｏｌ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン８８．４ｇ（０．２６ｍｏｌ）、炭酸カリウム４７．３ｇ（０．３４ｍｏｌ）をはかりとった。窒素置換後、スルホラン３４６ｍｌ、トルエン１７３ｍｌを加えて撹拌した。フラスコをオイルバスにつけ、１５０℃に加熱還流させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管で系外に除去しながら反応させると、約３時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を徐々に上げながら大部分のトルエンを除去した後、２００℃で３時間反応を続けた。次に、２，６－ジクロロベンゾニトリル１２．３ｇ（０．０７２ｍｏｌ）を加え、さらに５時間反応した。

【０１３７】

得られた反応液を放冷後、トルエン１００ｍｌを加えて希釈した。副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を２ｌのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン２５０ｍｌに溶解した。これをメタノール２ｌに再沈殿し、下記一般式（Ｇ６）で表される目的の化合物オリゴマー１０７ｇを得た。数平均分子量は１１０００であった。

【０１３８】

【化１０】



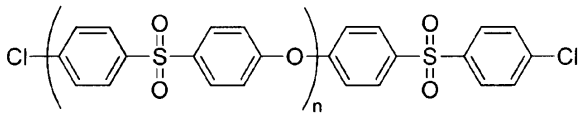
(G6)

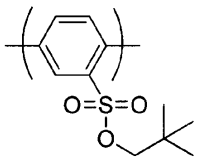
【０１３９】

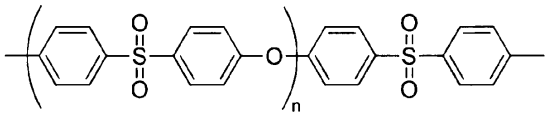
［合成例７］

（下記式（Ｇ８）で表されるセグメントと下記式（Ｇ９）で表されるセグメントからな

るポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）系ブロックコポリマー前駆体ｂ２’の合成）
　無水塩化ニッケル１．６２ｇとジメチルスルホキシド１５ｍＬとを混合し、７０℃に調整した。これに、２，２’－ビピリジル２．１５ｇを加え、同温度で１０分撹拌し、ニッケル含有溶液を調製した。
【０１４０】
　ここに、２，５－ジクロロベンゼンスルホン酸（２，２－ジメチルプロピル）１．４９ｇと下記式（Ｇ７）で示される、スミカエクセルＰＥＳ５２００Ｐ（住友化学社製、Ｍｎ＝４０，０００、Ｍｗ＝９４，０００）０．５０ｇとを、ジメチルスルホキシド５ｍＬに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末１．２３ｇを加え、７０℃に調整した。これに前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、７０℃で４時間重合反応を行った。反応混合物をメタノール６０ｍＬ中に加え、次いで、６ｍｏｌ／Ｌ塩酸６０ｍＬを加え１時間攪拌した。析出した固体を濾過により分離し、乾燥し、灰白色の下記式（Ｇ８）と下記式（Ｇ９）で表されるセグメントを含むブロックコポリマー前駆体ｂ２’を１．６２ｇ、収率９９％で得た。重量平均分子量は２３万であった。
【０１４１】
【化１１】


(G7)


(G8)


(G9)

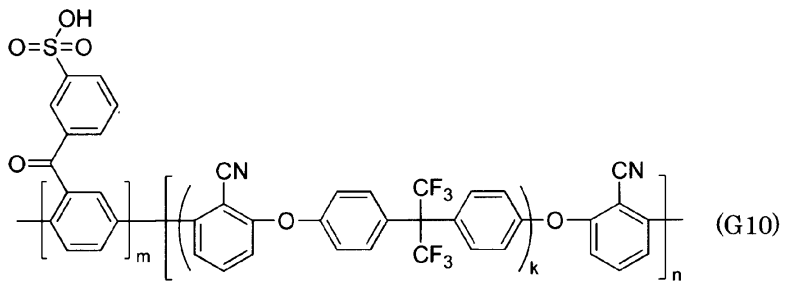
【０１４２】
　［高分子電解質溶液Ａ］
　イオン性基を含有するセグメントとして前記（Ｇ４）で表されるオリゴマー、イオン性基を含有しないセグメントとして前記（Ｇ３）で表されるオリゴマーを含有するブロックコポリマーからなる高分子電解質溶液
　かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム０．５６ｇ（アルドリッチ試薬、４ｍｍｏｌ）、合成例４で得られたイオン性基を含有するオリゴマーａ２（末端：ヒドロキシル基）を１６ｇ（１ｍｍｏｌ）入れ、窒素置換後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１００ｍＬ、シクロヘキサン３０ｍＬ中で１００℃で脱水後、昇温してシクロヘキサン除去し、合成例３で得られたイオン性基を含有しないオリゴマーａ１（末端：フルオロ基）１１ｇ（１ｍｍｏｌ）を入れ、１０５℃で２４時間反応を行った。多量のイソプロピルアルコールへの再沈殿精製により、ブロックコポリマーｂ１を得た。重量平均分子量は３４万であった。
【０１４３】
　得られたブロックコポリマーを溶解させた５質量％Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液を、久保田製作所製インバーター・コンパクト高速冷却遠心機（型番６９３０にアングルローターＲＡ－８００をセット、２５℃、３０分間、遠心力２００００Ｇ）で重合原液の直接遠心分離を行った。沈降固形物（ケーキ）と上澄み液（塗液）がきれいに分離できたので上澄み液を回収した。次に、撹拌しながら８０℃で減圧蒸留し、１μｍのポリプロピレン製フィルターを用いて加圧ろ過し、高分子電解質溶液Ａ（高分子電解質濃度１３質量％）を得た。高分子電解質溶液Ａの粘度は１３００ｍＰａ・ｓであった。

【０１４４】
［高分子電解質溶液Ｂ］
下記一般式（Ｇ１０）で表されるポリアリーレン系ブロックコポリマーからなる高分子電解質溶液
乾燥したＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）５４０ｍｌを、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１３５．０ｇ（０．３３６ｍｏｌ）と、合成例６で合成した式（Ｇ６）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーを４０．７ｇ（５．６ｍｍｏｌ）、２，５－ジクロロ－４’－（１－イミダゾリル）ベンゾフェノン６．７１ｇ（１６．８ｍｍｏｌ）、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）、トリフェニルホスフィン３５．９ｇ（０．１３７ｍｏｌ）、ヨウ化ナトリウム１．５４ｇ（１０．３ｍｍｏｌ）、亜鉛５３．７ｇ（０．８２１ｍｏｌ）の混合物中に窒素下で加えた。

【０１４５】
反応系を撹拌下に加熱し（最終的には７９℃まで加温）、３時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をＤＭＡｃ７３０ｍｌで希釈し、３０分撹拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【０１４６】
前記濾液をエバポレーターで濃縮し、濾液に臭化リチウム４３．８ｇ（０．５０５ｍｏｌ）を加え、内温１１０℃で７時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、アセトン４ｌに注ぎ、凝固した。凝固物を濾集、風乾後、ミキサーで粉砕し、１Ｎ塩酸１５００ｍｌで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のｐＨが５以上となるまで、イオン交換水で洗浄後、８０℃で一晩乾燥し、目的のポリアリーレン系ブロックコポリマー２３．０ｇを得た。この脱保護後のポリアリーレン系ブロックコポリマーの重量平均分子量は、１９万であった。得られたポリアリーレン系ブロックコポリマーを、０．１ｇ／ｇとなるように、Ｎ－メチルー２－ピロリドン／メタノール＝３０／７０（質量％）有機溶媒に溶解して高分子電解質溶液Ｂを得た。高分子電解質溶液Ｂの粘度は１２００ｍＰａ・ｓであった。

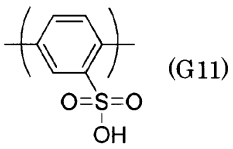
【０１４７】
【化１２】



(G10)

【０１４８】
［高分子電解質溶液Ｃ］
ランダム共重合体コポリマーからなる高分子電解質溶液Ｃ
撹拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５Ｌの反応容器に、合成例１で合成した２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン１２９ｇ、４，４’－ビフェノール９３ｇ（アルドリッチ試薬）、および合成例２で合成したジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノン４２２ｇ（１．０ｍｏｌ）を入れ、窒素置換後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）３０００ｇ、トルエン４５０ｇ、１８－クラウン－６　２３２ｇ（和光純薬試薬）を加え、モノマーが全て溶解したことを確認後、炭酸カリウム３０４ｇ（アルドリッチ試薬）を加え、環流しながら１６０℃で脱水後、昇温してトルエン除去し、２００℃で１時間脱塩重縮合を行った

。重量平均分子量は３２万であった。
【０１４９】
次に重合原液の粘度が５００ｍＰａ・ｓになるようにＮＭＰを添加して希釈し、久保田製作所製インバーター・コンパクト高速冷却遠心機（型番６９３０にアングルローターＲＡ－８００をセット、２５℃、３０分間、遠心力２００００Ｇ）で重合原液の直接遠心分離を行った。沈降固形物（ケーキ）と上澄み液（塗液）がきれいに分離できたので上澄み液を回収した。次に、撹拌しながら８０℃で減圧蒸留し、ポリマー濃度が１４質量％になるまでＮＭＰを除去し、さらに５μｍのポリエチレン製フィルターで加圧濾過して高分子電解質溶液Ｃを得た。高分子電解質溶液Ｃの粘度は１０００ｍＰａ・ｓであった。
【０１５０】
［高分子電解質溶液Ｄ］
ポリエーテルスルホン系ブロックコポリマーからなる高分子電解質溶液Ｄ
合成例７で得られたブロックコポリマー前駆体ｂ２’　０．２３ｇを、臭化リチウム一水和物０．１６ｇとＮＭＰ８ｍＬとの混合溶液に加え、１２０℃で２４時間反応させた。反応混合物を、６ｍｏｌ／Ｌ塩酸８０ｍＬ中に注ぎ込み、１時間撹拌した。析出した固体を濾過により分離した。分離した固体を乾燥し、灰白色の前記式（Ｇ８）で示されるセグメントと下記式（Ｇ１１）で表されるセグメントからなるブロックコポリマーｂ２を得た。得られたポリエーテルスルホン系ブロックコポリマーの重量平均分子量は１９万であった。得られたポリエーテルスルホン系ブロックコポリマーを、０．１ｇ／ｇとなるように、Ｎ－メチルー２－ピロリドン／メタノール＝３０／７０（質量％）有機溶媒に溶解して高分子電解質溶液Ｄを得た。高分子電解質溶液Ｄの粘度は１３００ｍＰａ・ｓであった。
【０１５１】
【化１３】



(G11)

【０１５２】
［ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）多孔質基材Ａ］
ポアフロン（登録商標）ＨＰ－０４５－３０（住友電工ファインポリマー株式会社製）を縦横方向に３倍同時２軸延伸することにより、膜厚８μｍ、空隙率８９％のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｂを作製した。ＳＥＭ観察の結果、平均直径０．３μｍのフィブリルが無規則な蜘蛛の巣状を形成する構造であった。
【０１５３】
［親水化ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａ’］
露点－８０℃のグローブボックス内において、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｂを金属ナトリウムーナフタレン錯体／テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１％溶液３０ｇ、ＴＨＦ７０ｇからなる溶液に浸漬し、３秒経過後に引き上げ、すぐにＴＨＦで十分洗浄し、膜厚８μｍ、空隙率８８％の親水化ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｂ’を作製した。　［ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）多孔質基材Ｂ］
ポアフロン（登録商標）ＷＰ－０１０－８０（住友電工ファインポリマー株式会社製）を縦方向に１０倍延伸後、３６５℃において熱処理を実施した。次いで横方向に２倍延伸することにより、膜厚９μｍ、空隙率８０％のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａを作製した。ＳＥＭ観察の結果、縦方向に略平行な平均直径０．９μｍのノードと横方向に略平行な平均直径０．２μｍのフィブリルを有する構造であった。
【０１５４】
［テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン（ＦＥＰ）共重合体多孔質基材Ｃ］

ＦＥＰ樹脂（フロン工業株式会社製）７５質量部と、無機充填剤としてシリカ微粒子（信越シリコーン社製、ＱＳＧ－３０、１次粒子平均粒子径３０ｎｍ）１５質量部を粉体混合機により充分混合した。

【０１５５】

この混合物を、二軸押出機（東芝機械社製、ＴＥＭ－３５）を用い、３００℃で混練したのち、直径２．５mmのストランドを押出し、これを長さ２．５mmで切断してペレットを得た。

【０１５６】

このペレットを口径４０mmの単軸押出機（池貝社製、ＶＳ４０）に供給し、７００mmの口金幅を有するフラットダイを用い、ダイス温度３３３℃、押出速度４．３ｋｇ／時間で押し出した。当該吐出物を、表面温度が１３０℃になるように調整したロールに沿わせて４．８ｍ／分の速度で引き取ることによりＥＴＦＥフィルムを得た。

【０１５７】

得られたフィルムを縦横方向に４倍延伸することにより、膜厚８μｍ、空隙率９０％のＦＥＰ共重合体多孔質基材Ｂを作製した。

【０１５８】

［エチレン－テトラフルオロエチレン（ＥＴＦＥ）共重合体多孔質基材Ｄ］

ＦＥＰ樹脂（フロン工業株式会社製）の代わりに、ＥＴＦＥ樹脂（アルドリッチ社製）を用いた以外は、ＦＥＰ多孔質基材Ｂと同様にして、膜厚８μｍ、空隙率８９％のＥＴＦＥ共重合体多孔質基材Ｄを作製した。

［ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）多孔質基材Ｅ］

Ｔｅｔｒａｔｅｘ（登録商標）ＴＸ１３５６（Ｄｏｎａｌｄｓｏｎ社製）を多孔質基材Ｅとする。膜厚８μｍ、空隙率８５％である。

【０１５９】

［実施例１］

高分子電解質溶液Ａ１００ｇに、”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ０．２６ｇを溶解し、高分子電解質と界面活性剤の質量比（以下界面活性剤／電解質と表記）が０．０２の電解質－界面活性剤混合溶液を調製した。ナイフコーターを用い、この電解質－界面活性剤混合溶液をガラス基板上に流延塗布し、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａを貼り合わせた。室温にて１時間保持し、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに電解質－界面活性剤混合溶液Ａを十分含浸させた後、１００℃にて４時間乾燥した。乾燥後の膜の上面に、再度電解質－界面活性剤混合溶液Ａを流延塗布し、室温にて１時間保持した後、１００℃にて４時間乾燥し、フィルム状の重合体を得た。１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１６０】

［実施例２］

界面活性剤／電解質を０．１０とした電解質－界面活性剤混合溶液を使用した以外は、実施例１と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１６１】

［実施例３］

”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇの代わりに”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭを使用した以外は、実施例２と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１６２】

［実施例４］

”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇの代わりに”メガファック”（登録商標）Ｆ－５５５を使用した以外は、実施例２と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１６３】

［実施例５］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わりｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｂを使用した以外は、実施例２

と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１６４】
＜第二の態様による複合電解質膜の製造＞
［実施例６］
”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ　１．５ｇを酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル１００ｇに溶解し、”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ　１．５質量％溶液を調製した。続いて、ガラス基板上に固定したｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａ上に、ナイフコーターを用いて２０８Ｇ溶液を流延塗布し、１００℃にて１時間乾燥し、界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａを作製した。作製した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの重量は元のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに比較して３ｗｔ％増加していた。また、界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの表面上にＮＭＰの液滴を配置すると、３秒で配置部分が透明となりＮＭＰは含浸した。純水を配置すると、１２０秒経過しても透明とならず、純水は含浸しなかった。
【０１６５】
ナイフコーターを用い、高分子電解質溶液Ａを別のガラス基板上に流延塗布し、ガラス基板より引き剥がした界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａを貼り合わせた。室温にて１時間保持し、界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに高分子電解質溶液Ａを十分含浸させた後、１００℃にて４時間乾燥した。乾燥後の膜の上面に、再度高分子電解質溶液Ａを流延塗布し、室温にて１時間保持した後、１００℃にて４時間乾燥し、フィルム状の重合体を得た。１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１６６】
［実施例７］
作製した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの重量増加を元のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに比較して６ｗｔ％となるように界面活性剤溶液を塗工した以外は、実施例６と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１６７】
［実施例８］
作製した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの重量増加を元のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに比較して１０ｗｔ％となるように界面活性剤溶液を塗工した以外は、実施例６と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１６８】
［実施例９］
”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇの代わりに”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭを使用した以外は、実施例７と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１６９】
［実施例１０］
”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇの代わりに”メガファック”（登録商標）Ｆ－５５５を使用した以外は、実施例７と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１７０】
［実施例１１］
ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）が５ｗｔ％溶解したＮＭＰ溶液（クレハ製Ｌ＃９３０５）２０ｇと酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル８０ｇと”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭ溶液１ｇを混合し、ＰＶＤＦ１ｗｔ％、”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭ０．５ｗｔ％の溶液を調製した。”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ溶液の代わりに、調製したＰＶＤＦ＋”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭ溶液を使用した以外は、実施例８と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。
【０１７１】
［実施例１２］

ＰＶＤＦが５ｗｔ％溶解したＮＭＰ溶液（クレハ製Ｌ＃９３０５）１０ｇと酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル９０ｇを混合し、ＰＶＤＦの０．５ｗｔ％溶液を調製した。”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ溶液の代わりに、調製したＰＶＤＦ溶液を使用した以外は、実施例７と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１７２】

［実施例１３］

ポリベンズイミダゾール（ＰＢＩ）が溶解した１ｗｔ％ＮＭＰ溶液１００ｇと”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ１ｇを混合し、ＰＢＩ１ｗｔ％、”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ１ｗｔ％溶液を調製した。”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ溶液の代わりに、調製したＰＢＩ＋”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ溶液を使用した以外は、実施例８と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１７６】

［実施例１７］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わり多孔質基材Ｃを使用した以外は、実施例７と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１７７】

［実施例１８］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わり多孔質基材Ｄを使用した以外は、実施例７と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１７８】

［実施例１９］

実施例１と同様に電解質－界面活性剤混合溶液を調製した。

【０１７９】

ナイフコーターを用い、この電解質－界面活性剤混合溶液をガラス基板上に流延塗布し、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａを貼り合わせた。室温にて１時間保持し、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに電解質－界面活性剤混合溶液Ａを十分含浸させた後、再度電解質－界面活性剤混合溶液Ａを流延塗布し、室温にて１時間保持した後、１００℃にて４時間乾燥し、フィルム状の重合体を得た。１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８０】

［実施例２０］

界面活性剤／電解質を０．０４とした電解質－界面活性剤混合溶液を使用した以外は、実施例１９と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８１】

［実施例２１］

界面活性剤／電解質を０．０４とした電解質－界面活性剤混合溶液を使用し、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わりｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを使用した以外は、実施例１と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８２】

［実施例２２］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わりｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを使用した以外は、実施例２０と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８３】

［実施例２３］

実施例２０と同様に電解質－界面活性剤混合溶液を調製した。

【０１８４】

電解質－界面活性剤混合溶をＰＥＴ基材上に塗布、塗布溶液膜上にｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを貼り合わせた後、その上面に電解質－界面活性剤混合溶を塗布、１００℃の乾燥炉で１０分乾燥し、フィルム状の重合体を得た。図１に使用したロール膜作製装置の模式図

を示す。図１中、３はＰＥＴ基材、４は塗布装置、５は補強材、６は乾燥炉をそれぞれ表わす。得られたフィルム状の重合体を１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８５】

［実施例２４］

“フタージェント”（登録商標）２０８Ｇの代わりに”フタージェント”（登録商標）ＦＴＸ－２１８を使用した以外は、実施例２３と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８６】

［実施例２５］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わりｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを使用した以外は、実施例９と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８７】

［実施例２６］

”フタージェント”（登録商標）７１０ＦＭ　１．５ｇを酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル１００ｇに溶解し、”フタージェント”（登録商標）２０８Ｇ　１．５質量％溶液を調製した。続いて、調製した７１０ＦＭ溶液をＰＥＴ基材上に塗布、ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを貼り合わせ、１００℃の乾燥炉で１０分乾燥し、界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを作製した。作製した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅの重量は元のｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅに比較して６ｗｔ％増加していた。

【０１８８】

続いて、高分子電解質溶液ＡをＰＥＴ基材上に塗布、塗布溶液膜上にＰＥＴ基材から剥離した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを貼り合わせ、１００℃の乾燥炉で１０分乾燥した後、乾燥後の膜を巻き取った。巻き取った膜上面に高分子電解質溶液Ａを塗布し、１００℃の乾燥炉で１０分乾燥し、フィルム状の重合体を得た。図２に使用したロール膜作製装置の模式図を示す。図２中、３はＰＥＴ基材、４は塗布装置、５は補強材、６は乾燥炉をそれぞれ表わす。得られたフィルム状の重合体を１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１８９】

［実施例２７］

実施例２６と同様に、界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを得た。

続いて、高分子電解質溶液ＡをＰＥＴ基材上に塗布、塗布溶液膜上にＰＥＴ基材から剥離した界面活性剤含有ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ｅを貼り合わせ、その上面に高分子電解質溶液Ａを塗布、１００℃の乾燥炉で１０分乾燥し、フィルム状の重合体を得た。得られたフィルム状の重合体を１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１９０】

［比較例１］

電解質－界面活性剤混合溶液の代わりに高分子電解質溶液Ａを使用した以外は、実施例１と同様にして複合電解質膜の作製を試みたが、高分子電解質溶液ＡがｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａに浸透せず複合電解質膜を得ることができなかった。

【０１９１】

［比較例２］

ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａの代わりに親水化ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａ’を使用した以外は、比較例１と同様にして複合電解質膜（膜厚１０μｍ）を得た。

【０１９２】

実施例１－１８、比較例１－２で製造した複合電解質膜について、イオン交換容量（Ｉ

ＥＣ）、複合層中の高分子電解質の充填率、剥離耐性、寸法変化率λｘｙ、含水引張弾性率、乾湿サイクル後の引張弾性率、プロトン電導度、および乾湿サイクル耐久性、降伏応力を評価した。また含フッ素高分子微多孔膜多孔質基材について、フッ素原子含有量、空隙率を評価した。これらの評価結果を表１に示す。（乾湿サイクル耐久性に関して、３００００サイクルを超えても水素透過電流が初期電流の１０倍を越えなかった場合は、３００００サイクルで評価を打ち切った。）

【０１９３】

【表１】

【表1】

	高分子電解質溶液			多孔質基材					製膜方法		複合高分子電解質膜							
	高分子電解質溶液の種類 注1)	界面活性剤	界面活性剤／高分子電解質（質量比）	補強材の種類 注2)	フッ素原子含有量（%）	酸素原子含有量（%）	空孔率（%）	親和性向上剤	親和性向上剤／多孔質基材（質量比）	製膜方法	乾燥回数	IEC（meq/g）	複合層の充填率（%）	剥離耐性試験（空孔数V）	寸法変化率 λxy（%）	含水引張弾性率（N/cm）	乾湿サイクル後の含水引張弾性率（N/cm）	乾湿サイクル前後の含水引張弾性率比	プロトン電導度（mS/cm）	乾湿サイクル耐久性（回）
実施例1	A	ブタージェントFTX-208G	0.02	A	76	0	89	-	-	バッチ	2回乾燥	1.86	87	92	4	75	49	0.65	2.7	>30000
実施例2	A	ブタージェントFTX-208G	0.10	A	76	0	89	-	-	バッチ	2回乾燥	1.70	88	74	4	77	55	0.72	2.5	>30000
実施例3	A	ブタージェントFTX-710FM	0.10	A	76	0	89	-	-	バッチ	2回乾燥	1.68	84	88	4	77	58	0.75	2.4	>30000
実施例4	A	メガファックF-555	0.10	A	76	0	89	-	-	バッチ	2回乾燥	1.65	82	96	5	73	46	0.63	2.2	>30000
実施例5	A	ブタージェントFTX-208G	0.10	A	76	0	80	-	-	バッチ	2回乾燥	1.55	79	71	3	50	39	0.78	2.3	>30000
実施例19	A	ブタージェントFTX-208G	0.02	A	76	0	89	-	-	バッチ	1回乾燥	1.85	88	82	3	77	52	0.68	2.8	>30000
実施例20	A	ブタージェントFTX-208G	0.04	A	76	0	89	-	-	バッチ	1回乾燥	1.80	88	76	3	77	58	0.75	2.8	>30000
実施例21	A	ブタージェントFTX-208G	0.04	E	-	-	85	-	-	バッチ	2回乾燥	1.81	86	60	2	52	32	0.62	2.5	>30000
実施例22	A	ブタージェントFTX-208G	0.04	E	-	-	85	-	-	バッチ	1回乾燥	1.81	88	42	2	55	40	0.73	2.7	>30000
実施例23	A	ブタージェントFTX-208G	0.04	E	-	-	85	-	-	ロール	1回乾燥	1.81	89	12	2	57	45	0.79	2.8	>30000
実施例24	A	ブタージェントFTX-218	0.04	E	-	-	85	-	-	ロール	1回乾燥	1.80	84	56	2	52	32	0.62	2.7	>30000
実施例6	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-208G	0.03	バッチ	2回乾燥	1.83	84	5	4	76	65	0.85	2.9	>30000
実施例7	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-208G	0.06	バッチ	2回乾燥	1.80	82	3	4	77	71	0.92	2.8	>30000
実施例8	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-208G	0.1	バッチ	2回乾燥	1.76	80	0	4	75	71	0.94	2.6	>30000
実施例9	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-710FM	0.06	バッチ	2回乾燥	1.78	80	0	4	76	72	0.95	2.8	>30000
実施例10	A	-	-	A	76	0	89	メガファックF-555	0.06	バッチ	2回乾燥	1.76	79	10	4	74	60	0.81	2.5	>30000
実施例11	A	-	-	A	76	0	89	PVDF	0.10	バッチ	2回乾燥	1.74	75	6	3	80	72	0.90	2.0	>30000
実施例12	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-710FM+PVDF	0.06	バッチ	2回乾燥	1.77	76	0	3	79	75	0.95	2.5	>30000
実施例13	A	-	-	A	76	0	89	ブタージェントFTX-710FM+PBI	0.1	バッチ	2回乾燥	1.72	75	3	3	82	76	0.93	2.0	>30000
実施例17	A	-	-	C	76	7.8	90	ブタージェントFTX-208G	0.06	バッチ	2回乾燥	1.85	87	1	5	40	37	0.92	2.7	>30000
実施例18	A	-	-	D	59	7.8	89	ブタージェントFTX-208G	0.06	バッチ	2回乾燥	1.85	87	1	7	45	42	0.93	2.7	26000
実施例25	A	-	-	E	-	-	85	ブタージェントFTX-710FM	0.06	バッチ	2回乾燥	1.73	80	2	3	55	49	0.89	2.7	>30000
実施例26	A	-	-	E	-	-	85	ブタージェントFTX-710FM	0.06	ロール	2回乾燥	1.72	79	32	3	53	45	0.85	2.5	26000
実施例27	A	-	-	E	-	-	85	ブタージェントFTX-710FM	0.06	ロール	1回乾燥	1.73	81	0	3	57	51	0.89	2.8	>30000
比較例1	A	-	-	A	76	0	89	-	-	バッチ	2回乾燥	-	-	-	-	-			-	-
比較例2	A	-	-	A'	63	17.5	89	-	-	バッチ	2回乾燥	1.53	72	>100	4	15	9	0.60	1.9	22000

【０１９４】

注１）Ａ：ブロックコポリマーｂ１、Ｂ：ポリアリーレン系ブロックコポリマー、Ｃ：

ランダムコポリマー、Ｄ：ポリエーテルスルホン系ブロックコポリマーｂ２
　注２）Ａ：ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）多孔質基材、Ａ’：親水化ｅＰＴＦＥ多孔質基材Ａ’、、Ｃ：テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン（ＦＥＰ）共重合体多孔質基材、Ｄ：エチレン－テトラフルオロエチレン（ＥＴＦＥ）共重合体多孔質基材、Ｅ：ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）多孔質基材Ｅ

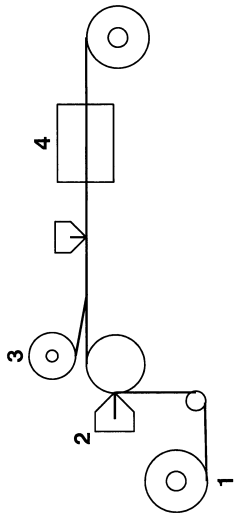
【符号の説明】

【０１９５】

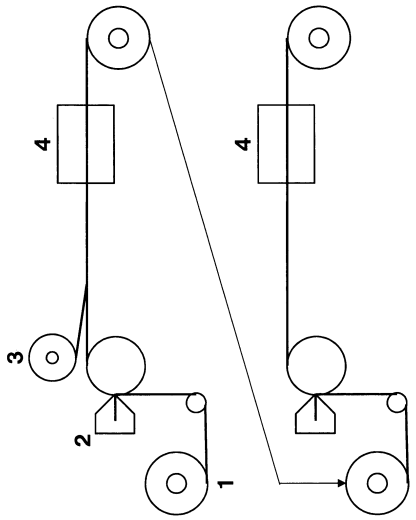
１：ＰＥＴ基材
２：塗布装置
３：補強材
４：乾燥炉

【図面】

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
H01B	*1/12 (2006.01)*	H01B	1/12	Z
H01M	*8/10 (2016.01)*	H01M	8/10	101
H01M	*8/1025(2016.01)*	H01M	8/1025	
H01M	*8/106(2016.01)*	H01M	8/106	
H01M	*8/1069(2016.01)*	H01M	8/1069	

審査官　高木 康晴

(56)参考文献　特開２０１０－２３２１５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ　８／１０
Ｈ０１Ｂ　１／０６
Ｈ０１Ｂ　１／１２
Ｃ０８Ｊ　５／１８
Ｃ０８Ｊ　９／００
Ｃ０８Ｊ　９／４０