

(43) 国際公開日
2007 年 10 月 25 日 (25.10.2007)

PCT

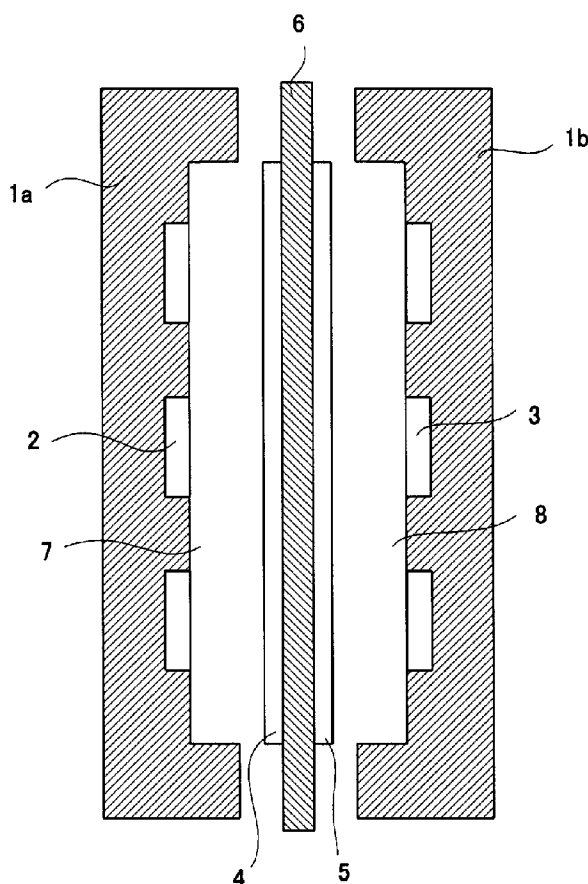
(10) 国際公開番号
WO 2007/119344 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054977
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 13 日 (13.03.2007)
- (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2006-069826 2006 年 3 月 14 日 (14.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];
〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯村 武範 (ISO-MURA, Takenori) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 福
- 田 憲二 (FUKUTA, Kenji) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 3 丁目 1 番 4 号 メゾンサンシャイン 1004 号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE FOR DIRECT LIQUID FUEL CELL

(54) 発明の名称: 直接液体型燃料電池用隔膜



(57) Abstract: Disclosed is a separation membrane for direct liquid fuel cells which is composed of a cation-exchange membrane having a moisture content of 1-5% at a relative humidity of 20% RH (25°C), a moisture content of 5-15% at a relative humidity of 80% RH (25°C), and a moisture content of 20-40% at a relative humidity of 100% RH (25°C). This separation membrane is suitable as a separation membrane for fuel cells wherein the air taken in is supplied into an oxidant chamber substantially without experiencing moisture control. The separation membrane is high in non-permeability of a liquid fuel, while having good proton conductivity.

(57) 要約: 本発明により、相対湿度 20% RH (25°C) における含水率が 1~5% であり、相対湿度 80% RH (25°C) における含水率が 5~15% であり、且つ相対湿度 100% RH (25°C) における含水率が 20~40% であるカチオン交換膜からなる直接液体型燃料電池用隔膜が開示される。該隔膜は、大気を取り込んで、これを実質的に湿度調節せずに酸化剤室に供給する燃料電池用の隔膜に適しており、液体燃料の非透過性が高く、プロトン導電性が良好である。

WO 2007/119344 A1



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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

直接液体型燃料電池用隔膜

技術分野

[0001] 本発明は、直接液体型燃料電池、及びそれに用いる隔膜に関する。さらに詳述すれば、本発明は大気を取り込んで、実質的に湿度を調節せずに酸化剤室に供給する形式の直接液体型燃料電池及びそれに好適に用いることのできる隔膜に関する。

背景技術

[0002] イオン交換膜は、固体高分子型燃料電池、レドックス・フロー電池、亜鉛－臭素電池等の電池用隔膜、透析用隔膜等として汎用的に使用されている。これらのうち、イオン交換膜を電解質として用いる固体高分子型燃料電池は、電池に燃料と酸化剤とを連続的に供給し、これらが反応した時の化学エネルギーを電力として取り出すクリーンで高効率な発電システムの一つである。この電池は、近年、低温作動や小型化の観点から自動車用途、家庭用途、携帯用途として、その重要性を増している。

[0003] 固体高分子型燃料電池は、その内部に一般的に電解質として作用する固体高分子隔膜を有し、前記隔膜の両面には、触媒が担持されたガス拡散電極が接合されている。この電池は、一方のガス拡散電極が存在する側の室(燃料室)に水素ガスあるいはメタノール等のアルコール水溶液からなる燃料を、他方のガス拡散電極が存在する側の室に酸化剤である酸素や空気等の酸素含有ガスをそれぞれ供給し、両ガス拡散電極間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として働く。燃料電池の中でも、メタノール等のアルコール水溶液を直接燃料として用いる直接液体型燃料電池は、燃料が液体であることから取り扱い易い。更に、この燃料電池は燃料が安価なことから、特に携帯機器用の比較的小出力規模の電源として期待されている。

[0004] 直接液体型燃料電池のセルの基本構造を第1図に示す。図中、1a、1bは電池隔壁である。電池隔壁1a、1bは、隔膜として用いる固体高分子電解質膜6を挟んで、該固体高分子電解質膜6の両側にそれぞれ形成されている。2は、一方の電池隔壁1aの内壁に形成された燃料流通孔、3は他方の電池隔壁1bの内壁に形成された酸化剤ガス流通孔である。4は燃料室側拡散電極、5は酸化剤室側ガス拡散電極であ

る。

- [0005] この直接液体型燃料電池において、燃料室7にアルコール等の液体燃料が供給されると、燃料室側拡散電極4の有する触媒の作用により液体燃料からプロトン(水素イオン)と電子が生成する。生成したプロトンは固体高分子電解質膜6内を通過し、他方の酸化剤室8に到達し、ここで酸素ガス又は空気中の酸素と反応して水が生成される。この時、燃料室側拡散電極4で生成される電子は、不図示の外部負荷回路を通過して酸化剤室側ガス拡散電極5へと送られる。この際に、外部負荷に電気エネルギーが与えられる。
- [0006] 上記構造の直接液体型燃料電池において、上記隔膜には、通常、カチオン交換膜が使用される。このカチオン交換膜は、電気抵抗が小さく、物理的な強度が強く、燃料として使用されるアルコール等の透過性が低いという特性が要求される。
- [0007] 例えば、隔膜におけるアルコールの透過性が大きい場合には、燃料室のアルコールが酸化剤室側に拡散し、電池出力が小さくなる。
- [0008] 従来、燃料電池用隔膜として使用されるカチオン交換膜としては、例えば、ポリオレフィン系やフッ素系樹脂製多孔質膜を基材としたものがある。このカチオン交換膜は、この基材の細孔にカチオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体および架橋性重合性単量体からなる重合性組成物を充填させて該重合性組成物を重合させた後、該カチオン交換基を導入可能な官能基にカチオン交換基を導入する方法により製造している。このカチオン交換基を有する架橋重合体からなる隔膜は、比較的安価に製造でき、電気抵抗が小さく、前記液体燃料の透過性が小さく、燃料により膨潤して変形することが少ないため、好適なものである(例えば、特許文献1、2)。
- [0009] 上記直接液体型燃料電池において、酸化剤ガスである酸素含有ガスは、純酸素を使用することもあるが、通常は、簡便性等から、電池周囲の大気を取り込んで使用する方式が主流である。
- [0010] 燃料電池の発電性能は、該取り込んだ空気の温度、湿度、供給圧力などの変化によって微妙に影響を受ける。したがって、安定的な発電を継続するためには、取り込む空気のこれらの性状を一定に維持することが好ましい。従来、例えば屋外用の小

型発電機として用いられるような高出力が要求される直接液体型燃料電池においては、取り込んだ空気は適当な方法で加熱および加湿を行い、ポンプなどで加圧して、前記温度、湿度、供給圧力を一定値に制御して燃料電池に供給していることが多い(例えば、非特許文献1)。

- [0011] 一方、携帯電話などの携帯機器用の電源などの用途においては高出力は重要である。更に、可搬性の要請から、電池の容積や質量などが小さいことが非常に重要となる。これら可搬性が重要な要請となる直接液体型燃料電池では、空気の加湿や加熱を行うための補機類を装備することは電池の質量や体積などの増大をもたらすため使用は避けることが好ましい。従って可搬性の電池の場合は、取り込んだ空気の変動要因に基づく発電性能の影響は容認し、該大気をそのままの状態に酸化剤室に直接供給して用いることが多い。また、空気等の供給に際しても、通常、加圧用の装置は用いずに、空気の自然拡散を駆動力として電池を取巻く外界の空気を電池に供給している。

特許文献1:特開2001-135328号公報

特許文献2:特開平11-310649号公報

非特許文献1:化学工学会 化学工学論文集, 第31巻, 第1号62-67頁, 2005年
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明者らの検討によれば、上記大気を取り込んで、この大気をそのままの状態に酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池の常用域における使用においては、取り込んだ大気の変動要因のうち、温度や供給圧力の変化は、発電性能に対してそれほど大きな影響を与えるものではなく、許容できる範囲のものであった。しかしながら、湿度の変化は、前記カチオン交換膜に対する液体燃料の透過性に大きな影響を与えた。燃料電池の実用性を考慮すると、湿度の変化に対応できる燃料電池が望まれる。本発明者等は、液体燃料の透過性に対する湿度の影響のメカニズムを下記のように推定した。

- [0013] すなわち、第1図を用いて説明した燃料電池において、カチオン交換膜からなる電池隔膜6の燃料室7側の表面近傍は、アルコール水溶液等の水を多量に含む液体

燃料に接しているので吸水して湿潤な状態にある。他方、酸化剤室8側の表面近傍は、前記取り込まれる大気と接しているので乾いた状態にある。このように両表面の接する環境が全く異なる電池隔膜6においては、相対的に湿潤な燃料室7側の表面近傍ではプロトン伝導性が高く、液体燃料も透過し易い状態にある。相対的に乾いている酸化剤室8側の表面近傍ではプロトン伝導性は低く、液体燃料も透過し難い状態にある。隔膜全体としての液体燃料の透過性は、これら両表面近傍のそれぞれ異なる性状の合さった性状になると考えられる。つまり、直接液体型燃料電池の隔膜（カチオン交換膜）における液体燃料の非透過性は、上記乾いた性状にある酸化剤室8側の表面近傍において、いかにしてその非透過性を高く保ち、上記湿潤な状態にある燃料室7側の隔膜表面から多量に透過してくる液体燃料の流れを遮断するかが大きなカギとなる。

[0014] 架橋構造を有するカチオン交換膜は、液体燃料の非透過性が比較的高いことが知られており、乾いた状態における液体燃料の非透過性は相当に優れたものである。従って、この隔膜を用いる燃料電池は、酸化剤の大気を十分に乾いた状態に湿度調節して供給する場合は、良好な発電性能が得られる。

[0015] しかし、雨天の日や水源に近い場所での燃料電池の使用などのように、取り込まれる大気中の湿度が大きい場合に、大気の湿度調整をすることなく上記燃料電池に大気を供給すると、上記酸化剤室8側の隔膜表面近傍が比較적湿潤な状態になる。その結果、この隔膜表面の含水率が上昇し、液体燃料の非透過性が大きく低下していくことを本発明者等は確認した。

[0016] 大気中の相対湿度は、天候等の周囲の環境変化により大きく変化する。大気の相対湿度の変化領域は、通常、20～80%程度の広い範囲にある。この広い相対湿度の変動に対応して、上記の如く隔膜の液体燃料に対する非透過性が大きく変動する。安定的な電池出力を得る観点からは、この変動はとても許容できるものではない。

[0017] この変動を小さく抑えるために、隔膜の共有結合による架橋度を高め、隔膜を吸水し難い構造とすることは有効である。しかし、架橋度を過剰に高めると、燃料室側の隔膜表面近傍において接触する液体燃料中の水分を十分吸収できなくなる。その結果、燃料室側の隔膜表面の湿潤度が不十分になり、膜のプロトン伝導性を大きく低下さ

せてしまう。したがって、上記架橋度の調整のみで、液体燃料の非透過性を高めつつ、膜のプロトン伝導性も実用レベルに維持することは実質上困難である。

- [0018] 以上の背景から、大気を取り込んで、実質的に湿度調節せずに酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池用隔膜において、取り込む大気の湿度が低い時に、液体燃料の非透過性に優れることはもちろんのこと、大気の湿度が高くなっても、該液体燃料の非透過性の高さを維持でき、さらに、プロトン導電性についても良好である隔膜を開発することが大きな課題である。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明者等は、上記の課題に鑑み、鋭意研究を行った。その結果、以下のことを発見した。即ち、ある湿度の大気が直接導入されて発電中の直接液体燃料型燃料電池において、酸化剤室側の隔膜の表面近傍の含水率は、取り込まれる大気の湿度の変化に応じて変化する。しかし、相対的に、酸化剤室側の隔膜表面の含水率は低く保たれている。この状態においては、隔膜における液体燃料の非透過性は、酸化剤室側の隔膜表面の含水率の低さによって、ほぼ決定されることを本発明者等は発見した。
- [0020] 一方、燃料室側の隔膜表面は水を多量に含む液体燃料に接している。その結果、燃料室側の隔膜表面は、高い含水率に保たれている。隔膜のプロトン導電性は、取り込んだ大気の湿度の値にはほとんど影響を受けないが、燃料室側の隔膜表面の含水率の高さで決定されることを発見した。
- [0021] 本発明者等は、上記の発見から、燃料電池の酸化剤室に供給される大気の湿度の変化範囲内では、隔膜の含水率は低く保たれ、一方燃料室に供給される多量の液体燃料(水)に接した状態になると含水率が十分に高い値になる隔膜を用いれば、上記課題が解決でき、優れた発電性能を安定的に発揮できる燃料電池を提供できることに想到した。本発明は、上記思想に基づいて完成された。
- [0022] 即ち、本発明は、大気を取り込んで、実質的に湿度調節せずに大気を酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池用隔膜であって、相対湿度20%RH(25℃)における含水率が1～5%であり、相対湿度80%RH(25℃)における含水率が5～15%であり、且つ相対湿度100%RH(25℃)における含水率が20～40%であるカチ

オン交換膜からなることを特徴とする直接液体型燃料電池用隔膜である。

[0023] また、本発明は、上記新規な燃料電池用隔膜を用いて製造する直接液体型燃料電池である。

発明の効果

[0024] 本発明で使用するカチオン交換膜は、大気を取り込んで、実質的に湿度調節せずに酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池の隔膜として用いる場合、取り込む大気が湿度の低い状態において、液体燃料の非透過性に極めて優れる。そして、上記大気の湿度が高くなっても、この液体燃料の非透過性は、依然として高く維持できる。一般に、大気の湿度の変化は20～80％程度であり、この変動範囲においては、例えば25℃において、30％メタノール溶液に接する隔膜に対するメタノールの透過率は $600\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下、特に $400\sim 100\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ の範囲に維持することが可能である。

[0025] また、この隔膜は、プロトン導電性も良好である。

[0026] 従って、本発明の隔膜を使用して製造する燃料電池は、電池の内部抵抗が低く、且つ使用環境における大気中の湿度が変化しても発電力に大きな影響を受けることなく、燃料であるアルコール等の液体燃料のクロスオーバーを安定的に低く保つことができ、実用上極めて有用な燃料電池である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]第1図は、直接液体型燃料電池のセルの基本構造を示す概念図である。

[図2]第2図は、実施例1で燃料電池用隔膜として使用した本発明のカチオン交換膜(実線○)と比較例1および2で燃料電池用隔膜として使用したカチオン交換膜(比較例1;点線□ 比較例2;一点鎖線×)とを用いて測定した、相対湿度と含水率との関係を示すグラフである。

符号の説明

[0028] 1a、1b;電池隔壁
2;燃料流通孔
3;酸化剤ガス流通孔
4;燃料室側拡散電極

5;酸化剤室側ガス拡散電極

6;固体高分子電解質(陽イオン交換膜)

7;燃料室

8;酸化剤室

発明を実施するための最良の形態

[0029] (直接液体型燃料電池用隔膜)

本発明の直接液体型燃料電池用隔膜は、カチオン交換膜で構成される。この隔膜は、相対湿度20%RH(25℃)、相対湿度80%RH(25℃)、および相対湿度100%RH(25℃)の雰囲気中で、それぞれ特定の範囲の含水率になり、平衡状態となる。第2図に、代表的な本発明の隔膜の、相対湿度とそれと平衡な隔膜の含水率との関係を示す。

[0030] 第2図の実線(後述の実施例1のカチオン交換膜)に示されるように、本発明の隔膜は、相対湿度20%RH(25℃)における隔膜の含水率が1～5%の範囲にある。したがって、この隔膜を採用する直接液体型燃料電池においては、酸化剤室に取り込まれる大気が乾燥している状態のとき(相対湿度が20%RH付近)に該隔膜の酸化剤室側の表面近傍は、含水率が上記の値(1～5%)になる。前記したように、含水率が小さい隔膜内における液体燃料の透過率は極めて小さいため、このような小さい含水率の部分が形成された隔膜は、優れた液体燃料の非透過性を発揮する。

[0031] 本発明の隔膜は、相対湿度80%RH(25℃)の雰囲気において、その含水率は5～15%と低い値に維持されている。したがって、酸化剤室に取り込まれる大気の相対湿度が、上記範囲になっても、隔膜に対する液体燃料の非透過性は若干の悪化に留まり、依然として優れた液体燃料の非透過性が保たれる。

[0032] 一方、第2図の点線(後述の比較例1のカチオン交換膜)に示されるように、従来の架橋構造を有するカチオン交換膜は、相対湿度20%RH(25℃)の乾燥した環境下においては、その含水率は前記本発明で特定した値に近い低さである。しかし、雰囲気の相対湿度が80%RH(25℃)に高まると、含水率は急激に上昇して、20%を超える値になる。この値は本発明において特定する含水率範囲を大幅に上回る。このような状況下では、隔膜の液体燃料の非透過性が著しく悪化する。

- [0033] 雰囲気中の相対湿度の上昇に伴う、隔膜中の含水率の増加を抑制するため、隔膜の架橋度を高くすると、第2図の一点鎖線(後述の比較例2のカチオン交換膜)で示されるように、相対湿度100%RH(25℃)の雰囲気における隔膜の含水率は10%に満たない小さいものになる。この隔膜を燃料電池に用いる場合、後述するように、該隔膜は液体燃料に接触する燃料室側の隔膜表面近傍においても含水率が低い。その結果、膜全体としてのプロトン伝導性を十分に高めることができなくなる。
- [0034] 本発明の隔膜は、相対湿度100%RH(25℃)の雰囲気における含水率が20～40%である。したがって、この隔膜を燃料電池に組込む場合、液体燃料に接触する燃料室側の隔膜表面近傍においては、含水率は上記の値程度に大きな値になる。含水率が大きい隔膜内のプロトン伝導性は高い。従って、本発明の隔膜は、膜全体で考えると良好なプロトン導電性を有する。即ち、電気抵抗が低い隔膜である。
- [0035] 上記作用をより顕著に発揮させるためには、本発明の隔膜は、相対湿度20%RH(25℃)の雰囲気における含水率が1～4%であり、相対湿度80%RH(25℃)における含水率が7～13%であり、且つ相対湿度100%RH(25℃)における含水率が21～35%であることがより好ましい。
- [0036] 上記性状を有する隔膜(カチオン交換膜)は、カチオン交換樹脂として炭化水素系のカチオン交換樹脂を製膜したものが好ましい。ここで、炭化水素系のカチオン交換樹脂とは、イオン交換基以外の部分は炭素と水素を主とする構造の樹脂をいう。なおイオン交換基以外の部分にもフッ素、塩素、臭素、酸素、窒素、珪素、硫黄、ホウ素、リン等の他の原子が少量存在しても良いが、その量はイオン交換基以外の部分を構成する原子の総数に対して40モル%以下、特に10モル%以下であるのが好ましい。
- [0037] 炭化水素系のカチオン交換膜は、共有結合による架橋を一定程度有する架橋重合体、即ち、炭素－炭素結合、炭素－酸素結合などの共有結合性の架橋点を一定程度有する樹脂であるのが好ましい。すなわち、非架橋の重合体やイオン結合性の架橋のみを有する重合体は、一般に、メタノールや水に対して膨潤しやすく、極端な場合には溶解してしまう。従って、少なくとも、これらの問題を避けられる程度に共有結合により架橋されていることが好ましい。また、後述する本発明で使用するカチオン

交換膜の各種製造方法からも明らかなように、共有結合による架橋は、カチオン交換樹脂に本発明が特定する含水率の要件を付与する上でも、重要な要件の一つになり得る。一般に、共有結合による架橋の密度が高くなると、低湿度雰囲気における隔膜の含水率が低減する傾向にあり、液体燃料の透過性は低減するが、一方でこの架橋密度が低いほど高湿度領域における含水率が高くなる傾向にあり、低抵抗化が可能となる。

[0038] 上記性状を有する本発明の隔膜を構成するカチオン交換膜に結合しているカチオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。これらのカチオン交換基の中でも、得られる隔膜の電気抵抗を低くできる等の観点から、強酸性基であるスルホン酸基が好ましい。

[0039] 上記隔膜のカチオン交換容量は、十分なプロトン導電性を確保する観点、及びカチオン交換容量が高すぎる場合の低い相対湿度雰囲気下における隔膜の含水率の増大防止の観点から、定法による測定で、通常0.1～3.0mmol/gが好ましく、0.4～1.5mmol/gがより好ましい。

[0040] 電気抵抗は、通常、40℃、湿潤状態における交流インピーダンス法による電気抵抗で表して $0.25\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $0.20\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。

[0041] なお、隔膜の厚みは、特に制限されるものではないが、通常は、10～120 μm が好ましく、10～70 μm がより好ましい。

[0042] (隔膜製造の基本概念)

前記特徴的な含水率に関する性状を有する本発明の隔膜を構成するカチオン交換膜は、公知の如何なる方法により製造したものであっても良い。

[0043] 隔膜の構造は特に制限がない。例えば、カチオン交換樹脂を膜状に形成したものでも良い。カチオン交換樹脂を膜状に形成する方法にも制限はない。特に好ましい隔膜の構造としては、多孔質膜を基材とし、該多孔質膜の空隙内にカチオン交換樹脂を分散させて充填させた隔膜がある。多孔質膜を基材とする燃料電池隔膜は、該多孔質膜が補強材として働くため、電気抵抗を増加させることなく、燃料電池隔膜の機械的強度を高めることができる。この様な理由で、多孔質膜を基材として用いる隔膜の構造は本発明において好適に採用できる隔膜構造である。

[0044] 上記特性を有する隔膜を製造する際には、従来の隔膜の製造方法が制限無く応用できる。この場合、上記本隔膜の特性を発現させるため、従来行われたことのない本発明の特殊な相違点を考慮に入れればよい。

[0045] (第1の隔膜の製造方法)

従来の隔膜の製造方法を利用する本隔膜の好ましい製造方法を以下に記載する。

[0046] この製造方法は、前記架橋型の炭化水素系カチオン交換膜の製造方法である。

[0047] 先ず、後の工程でカチオン交換基の導入に適する官能基を有する重合性単量体またはカチオン交換基を有する重合性単量体、架橋性重合性単量体、および有効量の重合開始剤を含む重合性組成物を調製する。次いで、この重合性組成物と、多孔質膜とを接触させて、該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に充填させた後、重合性組成物を重合させる。次いで、必要に応じて重合硬化して得られる樹脂にカチオン交換基を導入する方法である。

[0048] 上記製造方法において、本発明の隔膜の含水特性を発現させるためには、例えば、カチオン交換基の導入量と架橋性重合性単量体の使用量を、特殊な狭い範囲の組合わせにする。

[0049] 従来の隔膜の製造方法においては、重合性組成物中の、カチオン交換基の導入に適する官能基を有する重合性単量体またはカチオン交換基を有する重合性単量体100モルに対して、架橋性重合性単量体を5～20モル程度使用している。この従来の隔膜の製造方法の場合、得られる隔膜の相対湿度80%RH(25℃)における含水率は、前記のように、本発明で特定する含水率を大きく上回るものになる。また、架橋性重合性単量体の配合量を上記従来の配合量よりも多くして架橋度を高めると、相対湿度100%RH(25℃)における隔膜の含水率が、本発明で特定する含水率よりも大幅に小さくなる。従って、従来の配合量による場合は、本発明の隔膜を製造することができない。

[0050] 一方、本発明の第1の隔膜の製造方法においては、例えば、この架橋性重合性単量体の使用量を、従来とは逆に少ない量にする。具体的には、カチオン交換基の導入に適した官能基を有する重合性単量体またはカチオン交換基を有する重合性単

量体100モルに対して架橋性重合性単量体の使用量を0.1～1モルにする。さらに、他の共重合成分として、カチオン交換基を有さず、また、該カチオン交換基を導入することが困難な重合性単量体を特定量(一般に、カチオン交換基の導入に適した官能基を有する重合性単量体またはカチオン交換基を有する重合性単量体100モルに対して600～900モル)併用する。この様にして、得られるカチオン交換膜のカチオン交換容量を比較的少量の特定量(0.1～0.3mmol/g)とする等の方法で、前記含水率に関する特殊な性状を有するカチオン交換膜を製造できる。

[0051] 上記方法で製造する隔膜の典型例は、カチオン交換基を有する重合性単量体単位100モルと、架橋性重合性単量体単位を0.1～1モルと、カチオン交換基を有さない重合性単量体単位を600～900モルとがランダム共重合してなる架橋カチオン交換樹脂膜を多孔質膜の空孔に充填してなるカチオン交換膜で、カチオン交換容量が0.1～0.3mmol/gである。

[0052] 第1の隔膜の製造方法で製造する本発明のカチオン交換膜は、まず、カチオン交換基の導入量が少ないため、該カチオン交換基に同伴して含有される束縛水の量が大幅に少なくなる。その結果、相対湿度20%RH(25℃)の乾いた環境下では無論のこと、これが80%の場合においても膜の含水率は少なく保たれる。次に、該カチオン交換膜は、架橋度が低いので、相対湿度100%RH(25℃)の湿潤下では、自由水を多量に吸水して膨潤し、含水率は高くなる。

[0053] ここで、自由水とは、水とカチオン交換基との相互作用が弱いために隔膜外に揮散しやすい水を意味する。束縛水とは、カチオン交換基と非常に強い相互作用を有するために隔膜外に揮散しにくい水を意味する。

[0054] かくして、本発明のカチオン交換膜は、カチオン交換基の導入量と架橋性重合性単量体の使用量を特定範囲に組み合わせる構成のもたらす作用が互いに影響して、前記本発明の特徴的な含水率を示す隔膜になる。

[0055] 上記本隔膜の製造方法において使用する、カチオン交換基を有さず、また該カチオン交換基を導入することが困難な重合性単量体の具体例としては、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン等のビニルシクロアルカンや、オクタクロロスチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリクロロシラン等が挙げられ

る。

[0056] カチオン交換基の導入に適した官能基を有する重合性単量体、カチオン交換基を有する重合性単量体、および架橋性重合性単量体の具体例としては、炭化水素系の架橋型のカチオン交換膜の製造方法において使用されている周知の単量体から採択すればよい。具体的には、特開2001-135328号公報、特開2005-005171号公報等に記載されている単量体から採択すればよい。また、使用する重合開始剤、多孔質基材、前記記載した以外の細かな製造条件等についても同様である。

[0057] (第2の隔膜の製造方法)

本製造方法は、十分な量のカチオン交換基が導入され、高いカチオン交換容量を有し、且つ化学的安定性や耐久性にも優れる隔膜を製造できる。

[0058] 先ず、カチオン交換基の導入に適している芳香族炭化水素基を有する重合性単量体と、該重合性単量体100モルに対して、第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体10～99モルと、架橋性重合性単量体5～22モルとからなる重合性単量体成分、並びに重合開始剤を含む重合性組成物を調製する。

[0059] 次いで、前記重合性組成物と、平均孔径0.02～0.5 μm 、空隙率が30～70%の多孔質膜とを接触させて、該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に含浸させる。

[0060] その後、含浸させた重合性組成物を重合硬化させて樹脂硬化物を得る。

[0061] 最後に、重合硬化させた樹脂硬化物の前記芳香族炭化水素基にカチオン交換基を導入する。

[0062] 上記芳香族炭化水素基にカチオン交換基を導入する反応においては、ほぼ定量的に芳香族炭化水素基にカチオン交換基を導入することができる。この方法によって製造されるカチオン交換膜を構成するカチオン交換樹脂は、水溶液中でカチオン交換能を示すカチオン交換基と、アニオン交換能を示す第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基の双方を有する。このカチオン交換樹脂は、カチオン交換基をアニオン交換基より多く有するので、総合的にはカチオン交換樹脂として振舞う。このカチオン交換樹脂は、カチオン交換基の一部と、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基の一部とが、イオンの結合してイオンコンプレックスを形成している。イオン

コンプレックスの形成量としては、通常、カチオン交換基の4～80モル%が、上記第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基とイオンコンプレックスを形成している。

[0063] 上記カチオン交換樹脂が多孔質膜の空孔に充填されてなるカチオン交換膜からなる本隔膜は、カチオン交換基量が、イオンコンプレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5モル/g—乾燥質量で、カチオン交換容量は0.4～1.5mmol/gである。

[0064] この様にして製造される典型的な隔膜は、カチオン交換基を有する芳香族炭化水素基を有する重合性単量体単位100モルと、第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体単位10～99モルと、架橋性重合性単量体単位5～22モルとがランダム共重合してなるカチオン交換樹脂を多孔質膜の空孔に充填してなる隔膜で、カチオン交換基量が、イオンコンプレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5モル/g—乾燥質量で、カチオン交換容量は0.4～1.5mmol/gである。

[0065] なお、カチオン交換膜のイオンコンプレックス形成量は、次の方法により測定できる。

[0066] まず、カチオン交換膜の元素分析を行い、カチオン交換基のみに由来する元素(例えば、カチオン交換膜がスルホン酸基の場合は硫黄)の量を測定する。その後、測定して得られた元素の量から、膜中のカチオン交換基の存在総量(イオンコンプレックスを形成している量も含む。)を算出する。次いで、同じカチオン交換膜のカチオン交換容量を定法により測定する。イオンコンプレックスを形成しているカチオン交換基は、カチオン交換基として機能しない。従って、算出した該カチオン交換基の上記膜中の存在総量と、この実際に測定されたカチオン交換容量から算出されるカチオン交換基量との差を求めることにより、カチオン交換基のイオンコンプレックス形成量を求めることができる。

[0067] なお、上記膜中でのカチオン交換基の存在総量を求めるに当たって、膜を構成するカチオン交換樹脂の母材部分に、測定対象のカチオン交換基の構成元素が全て含まれている場合がある。この場合は、その共通元素のうちの特徴的な1元素について、膜製造の際に重合させた重合性単量体の組成比からカチオン交換樹脂の母材

部分に含まれる分の量を求める。その後、前記元素分析から求められる該元素の量からそのカチオン交換樹脂の母材部分の量を差し引いて、該測定対象のカチオン交換基の存在総量を求めればよい。

[0068] 上記方法により得られるカチオン交換膜からなる隔膜は、前記した本発明で特定する含水率の挙動を良好に満足するものになる。

[0069] 上記製造方法により隔膜を製造する際の、特に好ましい態様を以下に記載する。

[0070] 先ず、芳香族炭化水素基を有する重合性単量体100モルに対して、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体70～97モル、及び架橋性重合性単量体5～20モルからなる重合性単量体成分、並びに重合開始剤を含む重合性組成物を準備する。この重合性組成物を、平均孔径0.02～0.5 μm であり、空隙率が30～70%である多孔質膜と接触させて、以後上記の製造条件と同様の製造条件でカチオン交換膜を製造する。

[0071] 得られるカチオン交換膜は、カチオン交換基の20～80モル%が、上記アニオン交換基とイオンコンプレックスを形成している。カチオン交換膜基準の、カチオン交換基の存在量は、イオンコンプレックスを形成しているものを含めて0.8～2.0モル/g—乾燥質量であり、カチオン交換容量は0.5～1.0mmol/gの範囲にある。

[0072] このカチオン交換膜は、相対湿度20%RH(25℃)における含水率が1～4%であり、相対湿度80%RH(25℃)における含水率が7～13%であり、且つ相対湿度100%RH(25℃)における含水率が21～35%であり、本発明において特に好ましい。

[0073] この第2の製造方法により得られる隔膜は、カチオン交換基とそれよりも少ない量のアニオン交換基とからなるイオンコンプレックスを有する。このイオンコンプレックスを有することにより、本発明において規定する含水率に関する特徴的構成が達成される理由は、下記に示すものと考えられる。

[0074] 即ち、カチオン交換基とアニオン交換基とがイオンコンプレックスを形成することにより、隔膜内に存在する水に占める自由水の割合が増大し、束縛水の割合が低減することが、本隔膜の含水率に関する構成と関係していると推測している。

[0075] 隔膜内に存在する水に占める自由水の割合が増大し、束縛水の割合が低減すると、相対湿度20%RH(25℃)の乾いた環境下ではもちろんのこと、これが80%の場合

においても、隔膜中の自由水は容易に揮散してしまう。その結果、隔膜中に残存している水は大部分が束縛水になり、該含水率は本隔膜の含水率に関する構成を満たす低い含水率範囲になる。

[0076] 一方、上記第2の隔膜の製造方法においては、重合性組成物中の架橋性重合性単量体の含有量が比較的少ない。その結果、共有結合による架橋度が小さくなり、前記したイオンコンプレックスの形成によるイオン架橋が多量に生じている。イオン架橋は共有結合による架橋に比べれば緩やかな結合である。従って、多量のイオン架橋を有する隔膜は、相対湿度100%RH(25℃)の湿潤下(含水液体燃料との接触到類似の状態)では、膨潤することにより束縛水だけでなく、自由水も十分に取込める。その結果、本発明において特定する高い隔膜の含水率の値が達成される。

[0077] 上記製造方法において使用される各重合性単量体としては、重合基がエチレン性不飽和基であるラジカル重合性単量体が好ましい。ラジカル重合性単量体を用いる場合は、得られるカチオン交換樹脂は、該エチレン性不飽和基の重合により形成された炭化水素の主鎖に、カチオン交換基やアニオン交換基を有する側鎖が結合した構造になる。該側鎖に結合する各イオン交換基は構造的に自由度が高く、主鎖にイオン交換基を有する場合に比較して、イオンコンプレックスを格段に形成し易い。上記理由で、該隔膜はイオンコンプレックスの形成率が高い。

[0078] ラジカル重合性単量体の中でも、ビニル基を有する単量体が好ましい。具体的には、芳香環に直結したビニル基を有するスチレン等の重合性単量体が好ましい。

[0079] 上記芳香族炭化水素基を有する重合性単量体としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、カチオン交換基の導入の際や燃料電池としての使用時に加水分解等の望ましくない化学反応を起こしにくい点でスチレンの誘導体が好ましい。スチレンの誘導体を具体的に例示すると、スチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ブロモブチルスチレン、 α -ハロゲン化スチレン類等が挙げられる。

[0080] 第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体としては、第1～3級窒素を有するアニオン交換基を有する公知の化合物を特に制限なく使用できる。カチオン交換基の導入の際や燃料電池としての使用時の加水分解等の望ましく

ない化学反応を起こしにくい点で第1～3級アミノ基が結合したスチレンの誘導体や含窒素複素環系単量体が好ましい。該単量体を具体的に例示すると、ビニルベンジルジメチルアミン、ビニルベンジルジエチルアミン等のアミン系単量体、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の含窒素複素環系単量体、及びそれらの塩類が挙げられる。

[0081] 重合性組成物中に占める第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体の含有量は、芳香族炭化水素基を有する重合性単量体100モルに対して10～99モルである。アニオン交換基を有する重合性単量体の含有量が10モル未満の場合、イオンコンプレックスの形成量が不足し、前記特異的な含水率の挙動を示すカチオン交換膜が得られない。含有量が99モルを超える場合、導入された全カチオン交換基のうち、イオンコンプレックスを形成していないカチオン交換基が少なくなり、十分なカチオン交換容量が得られなくなる。

[0082] なお、上記第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体は液体であるものが多い。しかし、スルホン酸基等のカチオン交換基を有する重合性単量体は通常固体である。原料としてカチオン交換基を有する重合性単量体を用いて、この単量体を多孔質基材中に含浸させるためには、単量体を溶解させる溶媒が必要になる。溶媒を用いると、単量体が溶媒で希釈される。その結果、多孔質基材の空隙に充填されるカチオン交換樹脂の密度が低くなり、あるいは、カチオン交換基の密度が低くなりやすいので好ましくない。

[0083] カチオン交換基を有する重合性単量体が液体の場合であっても、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体などのアニオン交換基を有する重合性単量体と混合すると、直ちにイオンコンプレックスを形成して固体となってしまう場合が多い。この場合は、やはり溶剤が必要となり、上記問題が起きる。

[0084] 架橋性重合性単量体としては、上記各重合性単量体と共重合して架橋型の高分子を生成する公知の如何なる架橋剤でも使用できる。例えば、ジビニルベンゼン類、ジビニルスルホン、ブタジエン、クロロプレン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルアミン、ジビニルピリジン類等のジビニル化合物及びトリビニルベンゼン類が挙げられる。

- [0085] 重合性組成物中の該架橋性重合性単量体の含有量は、前記した芳香族炭化水素基を有する重合性単量体100モルに対して1～22モルである。架橋性重合性単量体の含有量が1モル未満の場合、得られる隔膜はメタノールや水により膨潤されやすくなる。他方、架橋性重合性単量体の含有量が22モルを超える場合、得られる隔膜の相対湿度100%RH(25℃)における含水率が低下し、本発明において特定する範囲を逸脱する。
- [0086] 重合開始剤としては、上記重合性単量体を重合させることが可能な化合物であれば特に限定されるものではないが、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えば、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等が挙げられる。
- [0087] 重合開始剤の配合量は、重合性単量体成分の合計100質量部に対して0.1～20質量部が一般的で、0.5～10質量部が好ましい。
- [0088] 重合性組成物は、上記芳香族炭化水素基を有する重合性単量体、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体、架橋性重合性単量体、及び重合開始剤を必須構成成分とする。重合性組成物には、本発明で特定する含水率に関する要件が維持される範囲において、機械的強度や重合性等の物性を調節するために必要に応じて他の成分が配合されてもよい。他の成分としては、例えば、アクリロニトリル、アクロレイン、メチルビニルケトン等の重合性単量体や、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジブチルアジペート、トリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート等の可塑剤類が挙げられる。
- [0089] 上記製造方法においては、上記重合性組成物を多孔質膜と接触させて該重合性組成物を多孔質膜の有する空隙部に浸入させ、次いで空隙部に浸入した重合性組成物を重合硬化させる。
- [0090] 多孔質膜は、平均孔径0.01～2 μm 、好適には0.02～0.5 μm の細孔を有し、当該細孔の少なくとも一部が表裏を連通している。多孔質膜の空隙率は20～95%で、30～70%が好ましい。

- [0091] 多孔質膜の平均孔径が $0.02\mu\text{m}$ 未満の場合には、多孔質膜の空孔に充填されるカチオン交換樹脂量が不十分となり、得られる隔膜の含水率が低減する。その結果、湿潤状態における隔膜の電気抵抗が高い膜となる。多孔質膜の平均孔径が $0.5\mu\text{m}$ を超える場合には、メタノール透過性が大きくなる。
- [0092] 空隙率が、20%未満の場合も、隔膜に充填されるカチオン交換樹脂量が少なくなり、本発明で特定する含水率の要件が満足できなくなる。空隙率が95%を超える場合は、得られる隔膜の機械的強度が不足する。
- [0093] なお、本発明において、多孔質膜の平均細孔径は、ASTM-F316-86に準拠し、ハーブドライ法にて測定した値をいう。また、多孔質膜の空隙率は、多孔質膜の体積($V\text{cm}^3$)と質量($U\text{g}$)を測定し、多孔質膜の材質の密度を $X(\text{g}/\text{cm}^3)$ として、下記の式により算出した値をいう。
- [0094] 空隙率 $=[(V-U/X)/V]\times 100[\%]$
- 多孔質膜において、透気度(JIS P-8117)は1500秒以下が好ましく、1000秒以下がより好ましい。この範囲の透気度とすることにより、得られる燃料電池用隔膜の電気抵抗が低くなり、しかも高い物理的強度が保たれる。
- [0095] 多孔質膜は、上記平均細孔と空隙率の要件が満足される限り、特に制限無く、公知のものが使用できる。
- [0096] 一般に、透気度(JIS P-8117)は1500秒以下が好ましく、1000秒以下がより好ましい。多孔質膜の厚みは $10\sim 120\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 70\mu\text{m}$ がより好ましい。また、多孔質膜の表面平滑性は、粗さ指数で表して $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。上記表面平滑性を有する多孔質膜は、得られる隔膜に高いメタノール非透過性を与える。
- [0097] 当該多孔質膜の形態は特に制限がなく、多孔質フィルム、織布、不織布、紙、無機膜等の形態がある。多孔質膜の材質としては、熱可塑性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物、無機物、又はそれらの混合物を例示できる。
- [0098] 多孔質膜の材質としては、その製造が容易で、前述のカチオン交換樹脂との密着強度が高いという観点から、熱可塑性樹脂組成物が好ましい。当該熱可塑性樹脂組成物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メ

チルー1ーブテン、4ーメチルー1ーペンテン、5ーメチルー1ーヘプテン等の α ーオレフィンの単独重合体または共重合体等のポリオレフィン樹脂;ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルーオレフィン共重合体等の塩化ビニル系樹脂;ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンー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ーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体等のフッ素系樹脂;ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂等が例示できる。これらのなかでも多孔質膜の材質としては、特に機械的強度、化学的安定性、耐薬品性に優れ、炭化水素系イオン交換樹脂との親和性が高い点で、ポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂がより好ましく、ポリエチレン樹脂が最も好ましい。

[0099] 多孔質膜は、前記平均孔径を有すものの入手が容易な点で、ポリオレフィン樹脂製の多孔質フィルムが好ましく、ポリエチレン樹脂製の多孔質フィルムがより好ましい。

[0100] 上記多孔質フィルムとしては、例えば特開平9ー216964号公報、特開2002ー338721号公報等に記載の方法によって製造することができる。あるいは、市販品(例えば、旭化成「ハイポア」、宇部興産「ユーポア」、東燃タピルス「セテラ」、日東電工「エクセポール」、三井化学「ハイレット」等)を購入することもできる。

[0101] 重合性組成物と多孔質膜との接触方法は、重合性組成物が多孔質膜の有する空隙部に浸入できる方法であれば特に制限がない。接触方法としては、重合性組成物を多孔質膜に塗布やスプレーする方法、多孔質膜を重合性組成物中に浸漬する方法などが例示できる。浸漬する方法の場合、その浸漬時間は、多孔質膜の種類や重合性組成物の組成により異なるが、一般的には0.1秒～十数分である。

[0102] 重合方法は特に制限がなく、用いる重合性単量体及び重合開始剤に応じて適宜公知の方法を採用すればよい。重合開始剤として前記有機過酸化物を用いる場合は、重合方法は加熱による方法(熱重合)が一般的である。この方法は、その操作が容易で、また比較的均一に重合させることができるので、他の方法よりも好ましい方法である。重合に際しては、酸素による重合阻害を防止し、得られる隔膜の表面を平

滑にするために、多孔質膜をポリエステル等のフィルムにより覆った状態で重合させることが好ましい。また、フィルムで覆うことにより、過剰に多孔質膜に含浸されている重合性組成物が排除され、その結果薄く均一な燃料電池隔膜を製造することができる。

[0103] 熱重合により重合させる場合の重合温度は特に制限されず、公知の条件を適宜選択すればよい。一般的には、重合温度は50～150℃程度で、60～120℃が好ましい。重合時間は10分～10時間程度である。

[0104] 重合して得られる膜状物は、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を持つ架橋型の樹脂を、多孔質膜の空隙に充填してなるアニオン交換膜である。アニオン交換基は、原料として用いた第1～3級窒素原子を有する重合性単量体に由来している。

[0105] このアニオン交換膜は、芳香族炭化水素基を該アニオン交換基よりも多く有している。この芳香族炭化水素基に、定法によってスルホン化等のカチオン交換基の導入処理を施す。カチオン交換基は、前述のようにほぼ定量的に導入される。その結果、カチオン交換基（例えばスルホン酸基）をアニオン交換基よりも多く有する、架橋型のカチオン交換樹脂が多孔質膜内に充填された、本発明隔膜が得られる。本隔膜を構成する前記架橋型のカチオン交換樹脂は、第1～3級窒素原子を有する重合性単量体に由来するアニオン交換基と、前記導入されたカチオン交換基とが、樹脂内でイオンコンプレックスを形成している。イオンコンプレックスの形成量は、既に述べたイオンコンプレックス形成量に相当する量である。

[0106] カチオン交換基としてスルホン酸基を導入する方法としては、濃硫酸、発煙硫酸、二酸化硫黄、クロロスルホン酸などのスルホン化剤を用いて、前記製造した膜状物をスルホン化すればよい。

[0107] カチオン交換基としてホスホン酸基を導入する方法としては、以下の方法が例示される。先ず芳香族炭化水素基を有する重合性単量体として、クロロメチルスチレン、ブロモブチルスチレン等のハロゲン化アルキル基を有する重合性単量体を使用して前記膜状物を製造する。次いで、この膜状物に無水塩化アルミニウムの存在下、三塩化りんを反応させ、続いてアルカリ性水溶液中で加水分解する。

- [0108] カチオン交換基としてカルボン酸基を導入する方法としては、ハロゲン化鉄などの触媒の存在下、膜状物とハロゲンガスとを接触させることにより芳香族炭化水素基をハロゲン化し、更にアルキルリチウムと反応させた後、二酸化炭素と反応させる方法等がある。
- [0109] これらのカチオン交換基の導入方法自体は、いずれも公知の方法である。
- [0110] (第3の隔膜の製造方法)
- イオンコンプレックスを形成させたカチオン交換膜の製造方法は、第2の隔膜の製造方法で記載した方法以外にもある。
- [0111] 第3の隔膜の製造方法は、架橋型のカチオン交換樹脂を、多孔質膜の空隙部に充填してなるカチオン交換原膜と、第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体とを接触させることにより、該重合性単量体を前記架橋型のカチオン交換樹脂に含浸させ、次いで含浸させた重合性単量体を重合させることにより隔膜内にイオンコンプレックスを形成した本隔膜を製造する方法である。
- [0112] カチオン交換原膜に含浸させる第1～3級窒素原子を有するアニオン交換基を有する重合性単量体量はカチオン交換原膜の有するカチオン交換基の45～99モル％であり、55～90モル％がより好ましい。
- [0113] この隔膜の製造方法において、上記架橋型のカチオン交換樹脂の架橋度とカチオン交換容量とを前記(第2の隔膜の製造方法)に準じた関係に選定することによって、本発明において規定する特定の含水率に関する要件が満たされる隔膜が得られる。
- [0114] 上記隔膜の典型例は、カチオン交換基を有する芳香族炭化水素基を有する重合性単量体単位100モルと架橋性重合性単量体単位5～22モルとがランダム共重合してなる架橋カチオン交換樹脂と、カチオン交換基に対しアニオン交換基が45～99モル％となるように前記架橋カチオン交換樹脂中に含浸されている第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体単位からなるアニオン交換樹脂とを、多孔質膜の空孔に充填してなるカチオン交換膜で、カチオン交換基量が、イオンコンプレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5モル/g—乾燥質量で、カチオン交換容量は0.4～1.5mmol/gの隔膜である。
- [0115] 第3の隔膜の製造方法において使用する多孔質膜、重合性単量体、重合開始剤

等は、第2の隔膜の製造方法で述べたものと同様であるので、その説明を省略する。

[0116] 上述の方法や、その他の種々の方法により得られるカチオン交換膜は、必要に応じて洗浄、裁断などが行われ、定法に従って直接液体型燃料電池用の隔膜として用いられる。

[0117] 本発明の燃料電池用隔膜は、大気を取り込んで、実質的に湿度調節せずに酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池用の隔膜として好適に使用される。こうした型の燃料電池は、携帯電話などの可搬性が求められる携帯機器電源として有用である。

[0118] (直接液体型燃料電池)

直接液体型燃料電池の基本構造としては、第1図に示されるようなものが一般的であるが、その他の公知の構造を有する直接液体型燃料電池にも勿論適用することができる。第1図の燃料電池の構造については、既に説明しているので、その説明を省略する。

[0119] 本隔膜を組込んだ燃料電池は、燃料電池の周囲の大気を取り込んで、実質的に湿度調節をせずに酸化剤室に供給する。大気の入込み方は、自然拡散によって取込んでも、ポンプ等を用いて強制的に酸化剤室に供給する方式でも良い。自然拡散により周囲の大気を取込む方式の燃料電池の場合は、燃料電池の酸化剤室に形成されている酸化剤ガス流通孔は外部に連通している。この外部に解放されている酸化剤ガス流通孔を通して、外部の空気が拡散により酸化剤室に供給される。

[0120] ここで、実質的に湿度調節しないとは、酸化剤室への送気の途中等に極僅かに湿度が変化しても許容されるという意味である。例えば、ファンなどを用いて該酸化剤室に送風する場合、通常は、この送風の過程で電池の発電性能に影響を及ぼすほどの有意な湿度の変化は認められない。仮に、この際に極僅かの湿度の変化(好適には $\pm 5\%$ 程度、より好適には $\pm 1\%$ 程度)があったとしても、本発明で意図する態様の範疇に含まれる。

[0121] 燃料の液体としては、メタノールが最も一般的であり、本発明の効果が最も顕著に発揮されるものである。エタノール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ヒドラジン等の燃料においても同様の優れた効果が発揮される。これらの燃料は通常水と混

合されている。

実施例

[0122] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0123] なお、実施例、比較例においては、隔膜(カチオン交換膜)のカチオン交換容量、含水率、膜抵抗、メタノール透過率、燃料電池出力電圧を測定して燃料電池用隔膜の特性を評価した。これらの測定方法を以下に説明する。

[0124] 1) カチオン交換容量および含水率

隔膜を1mol/L-HCl水溶液に10時間以上浸漬し、水素イオン型とした。その後、該隔膜を1mol/L-NaCl水溶液に浸漬し、ナトリウムイオン型に置換させた。遊離した水素イオンを水酸化ナトリウム水溶液を用いて電位差滴定装置(COMTITE-900、平沼産業株式会社製)で定量した(Amol)。

[0125] 次に、同じ隔膜を1mol/L-HCl水溶液に4時間以上浸漬した。隔膜を取出し、イオン交換水で十分水洗した後、ティッシュペーパーで膜の表面に付着している水分を拭き取り、湿潤時の重さ(W_{100} g)を測定した。この測定値を、相対湿度100%RHにおける膜の含水質量とした。 W_{100} の測定後、膜を温度25℃、相対湿度80%RHに設定した恒温恒湿槽中に設置した。一晩放置した後、隔膜の質量を測定し、相対湿度RH80%における質量(W_{80} g)とした。続いて、相対湿度が20%RHであること以外は同様の手法で(W_{20} g)を測定した。さらに隔膜を60℃で5時間減圧乾燥させ、その質量を測定した(Dg)。

[0126] 上記測定値に基づいて、イオン交換容量および含水率を次式により求めた。

[0127] $\text{イオン交換容量} = A \times 1000 / D [\text{mmol} / \text{g} - \text{乾燥質量}]$

相対湿度100%RHにおける含水率 $= 100 \times (W_{100} - D) / D [\%]$

相対湿度80%RHにおける含水率 $= 100 \times (W_{80} - D) / D [\%]$

相対湿度20%RHにおける含水率 $= 100 \times (W_{20} - D) / D [\%]$

[0128] 2) カチオン交換基量及びアニオン交換基量

隔膜を1mol/L-HCl水溶液に10時間以上浸漬した。隔膜を取出しイオン交換水で十分水洗した後、60℃で5時間減圧乾燥した。得られた隔膜を元素分析した。

カチオン交換基量はSの含有量から、アニオン交換基量はNの含有量から算出した。

[0129] 3) 隔膜のイオンコンプレックス形成量

1) で得られたカチオン交換容量、2) で得られたカチオン交換基量およびアニオン交換基量に基いてイオンコンプレックス化率を次式により求めた。

[0130] イオンコンプレックス化率

$$= 100 \times (\text{カチオン交換基量} - \text{カチオン交換容量}) / \text{カチオン交換基量} \quad [\%]$$

[0131] 4) 膜抵抗

隔膜の両面に電極として白金製網を接触させた状態で、第1図に示す燃料電池のセルに組み込んだ。燃料電池セル温度を25℃に設定した。燃料室に30質量%のメタノール水溶液を、酸化剤室に調湿した空気をエアポンプにより流速200ml/minにて供給した。平衡に達するまでメタノール水溶液および空気を流通させた後、交流二端子インピーダンス法により隔膜の抵抗測定を実施した。測定により得られた抵抗値は燃料電池セルや白金製網の抵抗を含む。膜をセルから取外した状態における抵抗値を測定し、この抵抗値をブランク値とした。隔膜の抵抗値からブランク値を差し引き、これを膜抵抗とした。

[0132] 抵抗値の測定に際しては、酸化剤室に25℃における相対湿度が20%RH、又は80%RHに調湿した空気を供給し、それぞれの状態における膜抵抗値を測定した。

[0133] 酸化剤室側にイオン交換水を満たした状態で測定した膜抵抗値を湿度100%における膜抵抗値とした。

[0134] 5) メタノール透過率

第1図で示した燃料電池セルの電池隔壁1a、1b間に、隔膜を組み込んだ(隔膜面積1cm²)。この燃料電池セルの燃料室に濃度30質量%のメタノール水溶液を液体クロマトグラフ用ポンプで供給した。酸化剤室に調湿した空気を300ml/minの流量で供給した。メタノールの透過率の測定は、25℃の恒温槽内で行った。酸化剤室の出口側からセルの外部に流出する空気をガスサンプラに導き、一定量をガスクロマトグラフ装置(島津製作所製GC14B)に直接導入することにより、空気中のメタノール濃度を測定した。この測定値から、隔膜を透過したメタノール量を算出した。なお、メ

タノール透過量の測定には、25℃における相対湿度が20%および80%の調湿空気を酸化剤室に供給しながら、それぞれの状態におけるメタノール透過率を測定した。

[0135] 6) 燃料電池出力電圧

ポリテトラフルオロエチレンで撥水化处理した厚さ100 μ m、空孔率80%のカーボンペーパー上に、合金触媒が4mg/cm²となるように触媒分散液を塗布し、80℃で4時間減圧乾燥することによりガス拡散電極を得た。塗布した触媒分散液は、白金とルテニウムとの合金触媒(ルテニウム50mol%)を50質量%担持したカーボンブラックと、アルコールと水とにパーフルオロカーボンスルホン酸を5%溶解したもの(デュポン社製、商品名ナフィオン)とを混合して調製した。

[0136] 次に、測定する燃料電池隔膜の両面に上記のガス拡散電極をセットし、100℃、圧力5MPaの加圧下で100秒間熱プレスした後、室温で2分間放置した。これを第1図に示す構造の燃料電池セルに組み込んだ。燃料電池セル温度を25℃に設定し、燃料室側に30質量%のメタノール水溶液を、酸化剤室側に相対湿度が80%RHである大気圧の空気を200ml/min. で供給して発電試験を行なった。電流密度0A/cm²、0.1A/cm²におけるセルの端子電圧を測定した。

[0137] 実施例1～5

表1に示す組成表に従って、各種単量体等を混合して重合性組成物を得た。この重合性組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、これに多孔質膜(重量平均分子量25万のポリエチレン製、膜厚25 μ m、平均孔径0.03 μ m、空隙率37%)を浸漬した。

[0138] 次に、多孔質膜を単量体組成物中から取り出し、100 μ mのポリエステルフィルムを剥離材として多孔質膜の両側を被覆した後、0.3MPaの窒素加圧下、80℃で5時間加熱重合した。

[0139] 得られた膜状物を98%濃硫酸と純度90%以上のクロロスルホン酸との1:1質量比の混合物中に40℃で60分間浸漬してベンゼン環をスルホン化することにより、燃料電池用隔膜を得た。

[0140] この燃料電池用隔膜のカチオン交換容量、各湿度における含水率、膜抵抗、膜厚

、メタノール透過率、燃料電池出力電圧を測定した。結果を表2、表3に示す。

[0141] 比較例1、2

表1に示す単量体組成物と多孔質膜を用いた以外は実施例1と同じ操作を行い、燃料電池用隔膜を得た。

[0142] この燃料電池用隔膜のカチオン交換容量、含水率、膜抵抗、膜厚、メタノール透過率、燃料電池出力電圧を測定した。結果を表2、表3に示す。

[0143] 実施例6

4-ビニルピリジンを5モル、スチレン74モル、ジビニルベンゼン1モル、ピリジン20モルからなる組成中に、比較例1で作製したカチオン交換膜を25℃で30分間浸漬した。該カチオン交換膜を取り出し、100 μ mのポリエステルフィルムを剥離材としてカチオン交換膜の両側を被覆した後、これを80℃に加熱し、0.3MPaで5時間重合させた。得られた膜を濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウムの水-メタノール混合溶液中(水:50質量%)に12時間浸漬した。

[0144] このようにして得た燃料電池用隔膜のカチオン交換容量、各湿度における含水率、膜抵抗、膜厚、メタノール透過率、燃料電池出力電圧を測定した。結果を表2、表3に示す。

[0145] [表1]

表 1

	重合性単量体の組成(モル)				重合開始剤 PO ⁵⁾ 添加量 (質量部 ⁶⁾)
	St ¹⁾	4VP ²⁾	VCH ³⁾	DVB ⁴⁾	
実施例 1	100		650	0.9	5
実施例 2	100	89		6	5
実施例 3	100	96		6	5
実施例 4	100	96		10	5
実施例 5	100	82		20	5
比較例 1	100			11	5
比較例 2	100			43	5

1)St スチレン

2)4VP 4-ビニルピリジン

3)VCH ビニルシクロヘキサン

4)DVB ジビニルベンゼン

5)PO t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート

6)全単量体量を 100 質量部とする相対質量

[0146] [表2]

表 2

	カチオン交換 容量 [mmol/g 乾燥 膜]	カチオン交換 基量 [mmol/g 乾燥 膜]	アニオン交換 基量 [mmol/g 乾燥 膜]	カチオン交換基 のイオン交換率 [%]	各相対湿度における含水率 (25°C) [%]			膜厚 [μ m]
					20%RH	80%RH	100%RH	
実施例 1	0.25	0.25	0	0	4	15	20	26
実施例 2	0.65	1.6	1.4	59	4	13	27	28
実施例 3	0.45	1.5	1.45	70	3	12	25	28
実施例 4	0.50	1.5	1.45	67	2	10	24	27
実施例 5	0.82	1.6	1.2	49	3	11	23	27
実施例 6	1.4	2.2	1.0	36	2	10	21	27
比較例 1	2.4	2.4	0	0	6	20	30	31
比較例 2	1.6	1.6	0	0	3	6	10	26

表 3

	各相対湿度における膜抵抗 (25℃) [Ω · c m ²]			各相対湿度におけるメタノール透過率 (25℃) [g/(m ² · hr)]			燃料電池出力電圧 [V]	
	20%RH	80%RH	100%RH	20%RH	80%RH		0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
実施例 1	0.25	0.21	0.20	57	420		0.65	0.34
実施例 2	0.17	0.14	0.13	57	290		0.74	0.39
実施例 3	0.18	0.15	0.14	48	240		0.78	0.40
実施例 4	0.20	0.16	0.15	40	170		0.83	0.43
実施例 5	0.16	0.13	0.12	48	200		0.81	0.42
実施例 6	0.20	0.19	0.18	30	150		0.87	0.41
比較例 1	0.07	0.05	0.05	82	1000		0.55	0.30
比較例 2	0.39	0.32	0.30	48	300		0.71	0.20

請求の範囲

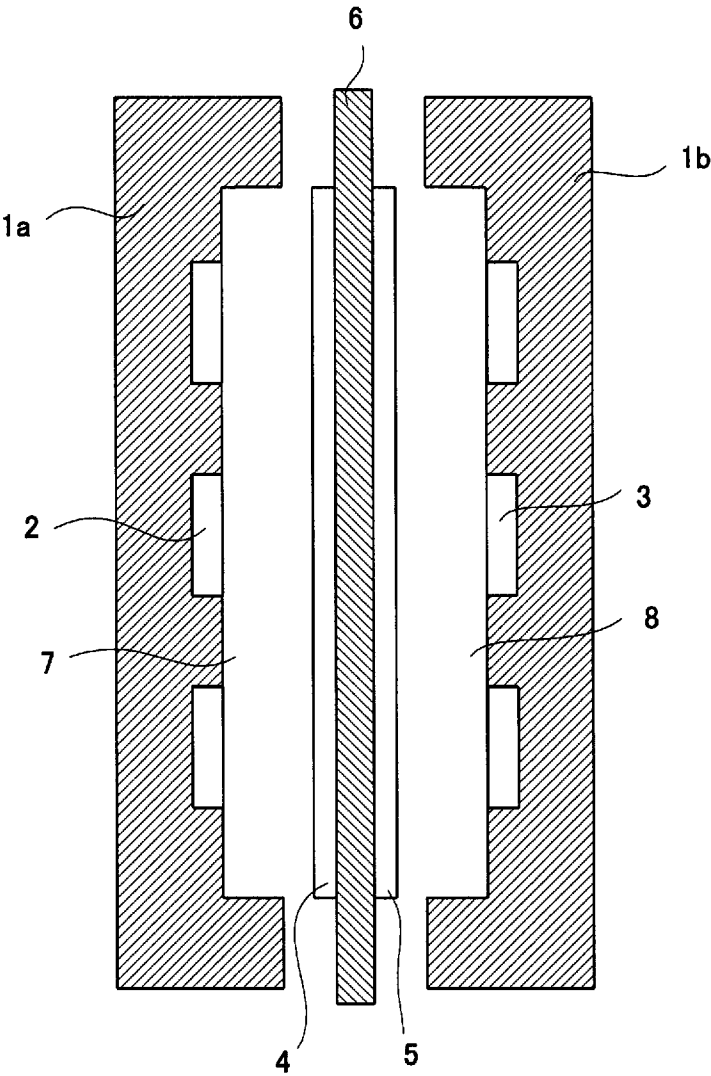
- [1] 大気を取り込んで、実質的に湿度調節せずに酸化剤室に供給する型の直接液体型燃料電池用隔膜であって、相対湿度20%RH(25℃)における含水率が1～5%であり、相対湿度80%RH(25℃)における含水率が5～15%であり、且つ相対湿度100%RH(25℃)における含水率が20～40%であるカチオン交換膜からなることを特徴とする直接液体型燃料電池用隔膜。
- [2] カチオン交換膜が、カチオン交換基を有する重合性単量体単位100モルと、架橋性重合性単量体単位を0.1～1モルと、カチオン交換基を有さない重合性単量体単位を600～900モルとがランダム共重合してなる架橋カチオン交換樹脂膜を多孔質膜の空孔に充填してなるカチオン交換膜で、カチオン交換容量が0.1～0.3mmol/gである請求の範囲第1項に記載の直接液体型燃料電池用隔膜。
- [3] カチオン交換膜が、多孔質膜の空孔にカチオン交換樹脂が充填されてなり、カチオン交換基量が、イオンコンプレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5mol/g—乾燥質量で、カチオン交換容量が0.4～1.5mmol/gである請求の範囲第1項に記載の直接液体型燃料電池用隔膜。
- [4] カチオン交換膜が、カチオン交換基を有する芳香族炭化水素基を有する重合性単量体単位100モルと、第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体単位10～99モルと、架橋性重合性単量体単位5～22モルとがランダム共重合してなるカチオン交換樹脂を多孔質膜の空孔に充填してなるカチオン交換膜で、カチオン交換基量が、イオンコンプレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5mol/g—乾燥質量で、カチオン交換容量は0.4～1.5mmol/gである請求の範囲第1項に記載の直接液体型燃料電池用隔膜。
- [5] カチオン交換膜が、カチオン交換基を有する芳香族炭化水素基を有する重合性単量体単位100モルと架橋性重合性単量体単位5～22モルとがランダム共重合してなる架橋カチオン交換樹脂と、カチオン交換基に対しアニオン交換基が45～99モル%となるように前記架橋カチオン交換樹脂中に含浸されている第1～3級窒素原子を含むアニオン交換基を有する重合性単量体単位からなるアニオン交換樹脂とを、多孔質膜の空孔に充填してなるカチオン交換膜で、カチオン交換基量が、イオンコン

プレックスを形成しているものも含めて 0.9～4.5モル/g—乾燥質量で、カチオン交換容量は0.4～1.5mmol/gである請求の範囲第1項に記載の直接液体型燃料電池用隔膜。

- [6] 請求の範囲第1～5項に記載の直接液体型燃料電池用隔膜を用いて製造した直接液体型燃料電池。
- [7] 燃料室を有する燃料室隔壁と、酸化剤室を有する酸化剤室隔壁と、前記両隔壁の間に介装され前記燃料室と酸化剤室とを分離する請求の範囲第1～5項に記載の隔膜であってその両面にガス拡散電極を有する直接液体型燃料電池用隔膜とを有する燃料電池において、酸化剤室内に形成した酸化剤ガス流通孔が電池外部と連通してなる直接液体型燃料電池。

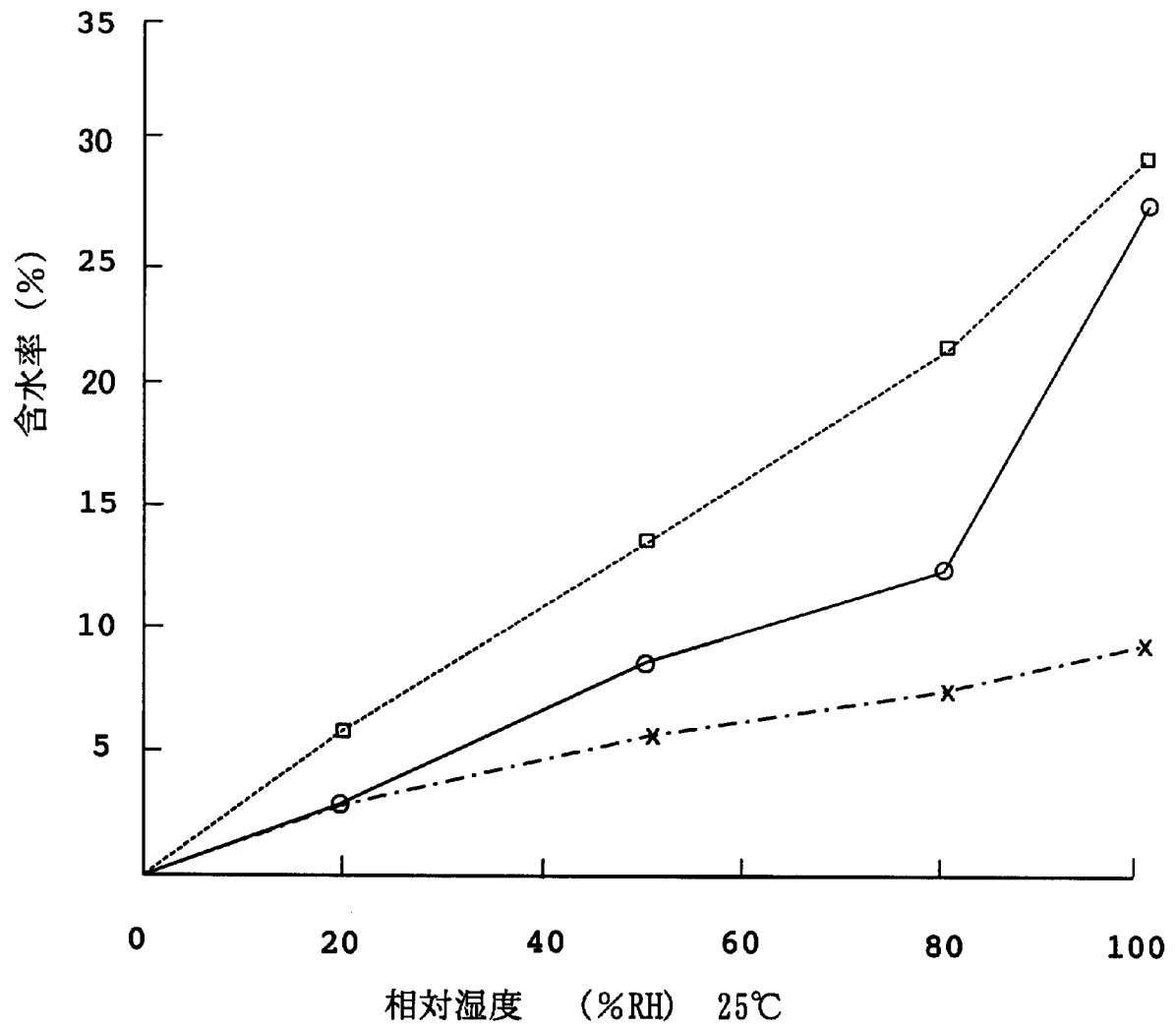
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01B1/06(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, H01B1/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 A	JP 2004-206885 A (TDK Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2006-4784 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 January, 2006 (05.01.06), Claims; Par. No. [0060] (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2005-78870 A (Sony Corp.), 24 March, 2005 (24.03.05), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-3, 5-7 4

☒ 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

23 April, 2007 (23.04.07)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2007 (01.05.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-114834 A (UNI-CHEMICAL CO., LTD.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims; Par. No. [0001]; Fig. 4 (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2005-194304 A (UNI-CHEMICAL CO., LTD.), 21 July, 2005 (21.07.05), Claims; Par. No. [0001]; Figs. 2, 6 (Family: none)	1-3, 5-7 4
Y	JP 2005-5171 A (Tokuyama Corp.), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	2, 5
Y	JP 2004-171994 A (Ube Industries, Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims (Family: none)	2, 5
Y	JP 2001-135328 A (Tokuyama Corp.), 18 May, 2001 (18.05.01), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	2-3, 5
Y	JP 2004-158270 A (Nitto Denko Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	2-3, 5
Y	JP 2003-261697 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; Par. No. [0044] (Family: none)	2-3, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02, H01B1/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
Y A	J P 2 0 0 4 - 2 0 6 8 8 5 A (TDK株式会社) 2 0 0 4 . 0 7 . 2 2 【特許請求の範囲】、【0 0 2 1】（ファミリーなし）	1 - 3、5 - 7 4
Y A	J P 2 0 0 6 - 4 7 8 4 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2 0 0 6 . 0 1 . 0 5 【特許請求の範囲】、【0 0 6 0】（ファミリーなし）	1 - 3、5 - 7 4

☒ 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

2 3 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

4 X

2 9 3 0

前田 寛之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2 0 0 5 - 7 8 8 7 0 A (ソニー株式会社) 2 0 0 5 . 0 3 . 2 4 【特 許請求の範囲】、【0 0 1 5】(ファミリーなし)	1 - 3、5 - 7 4
Y A	J P 2 0 0 1 - 1 1 4 8 3 4 A (ユニケミカル株式会社) 2 0 0 1 . 0 4 . 2 4 【特許請求の範囲】、【0 0 0 1】、【図4】(ファミリーなし)	1 - 3、5 - 7 4
Y A	J P 2 0 0 5 - 1 9 4 3 0 4 A (ユニケミカル株式会社) 2 0 0 5 . 0 7 . 2 1 【特許請求の範囲】、【0 0 0 1】、【図2】、【図6】(ファミリーなし)	1 - 3、5 - 7 4
Y	J P 2 0 0 5 - 5 1 7 1 A (株式会社トクヤマ) 2 0 0 5 . 0 1 . 0 6 【特 許請求の範囲】、【0 0 1 6】(ファミリーなし)	2、5
Y	J P 2 0 0 4 - 1 7 1 9 9 4 A (宇部興産株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 1 7 【特許請求の範囲】(ファミリーなし)	2、5
Y	J P 2 0 0 1 - 1 3 5 3 2 8 A (株式会社トクヤマ) 2 0 0 1 . 0 5 . 1 8 【特許請求の範囲】、【0 0 2 3】(ファミリーなし)	2 - 3、5
Y	J P 2 0 0 4 - 1 5 8 2 7 0 A (日東電工株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 0 3 【特許請求の範囲】、【0 0 2 4】(ファミリーなし)	2 - 3、5
Y	J P 2 0 0 3 - 2 6 1 6 9 7 A (日本原子力研究所) 2 0 0 3 . 0 9 . 1 9 【特許請求の範囲】、【0 0 4 4】(ファミリーなし)	2 - 3、5