

(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
2015年12月3日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/182676 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 214/26 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065304
- (22) 国際出願日: 2015年5月27日(27.05.2015)
- (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 2014-110454 2014年5月28日(28.05.2014) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 旭化成イーマテリアルズ株式会社(ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊野 忠(INO Tadashi). 吉村 崇(YOSHIMURA Takashi). 近藤 昌宏(KONDO Masahiro). 三宅 直人(MIYAKE Naoto); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 井上 祐一(INOUE Yuichi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 宮崎 久遠(MIYAZAKI Kuon); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 多胡 貴広(TAGO Takahiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/182676 A1

(54) Title: IONOMER HAVING HIGH OXYGEN PERMEABILITY

(54) 発明の名称: 高酸素透過性イオノマー

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an ionomer having high oxygen permeability (in particular, exhibiting high oxygen permeability, even under conditions of low or high humidity), and exhibiting high power generation durability. This ionomer having high oxygen permeability has: a specific repeating unit A and repeating unit B; an equivalent weight of 250 to 930; and a glass transition temperature of 100 to 130°C.

(57) 要約: 本発明は、酸素透過性が高く(特に、低加湿と高加湿のいずれの条件でも高酸素透過性を発現する)、かつ高い発電耐久性をも発現することができるイオノマーを提供することを目的とする。本発明は、特定の繰り返し単位A及び繰り返し単位Bを有し、当量重量が250~930であり、ガラス転移温度が100~130°Cである高酸素透過性イオノマーである。

明 細 書

発明の名称：高酸素透過性アイオノマー

技術分野

[0001] 本発明は、高酸素透過性アイオノマー、それを含むエマルジョン及びアイオノマー溶液、並びに、電極触媒層、膜電極接合体、燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池を構成する膜電極接合体（MEA）には、白金等の触媒及びアイオノマーから形成される電極触媒層が設けられている。白金等の触媒は高価であるため、その使用量の低減が求められているが、触媒の使用量を削減すると電池の性能が低下する傾向がある。この不利益を回避するために、電極触媒層を形成するアイオノマーの酸素透過性を向上させて、電極中に酸素を行き渡らせる試みがなされてきた。

[0003] 特許文献1には、酸素透過性が高く、カソード側触媒層アイオノマーとして好適な高分子電解質として、疎水性の非対称環状構造と、非対称環状構造と結合しているプロトン伝導性基を有する親水性構造とを備え、カソード側触媒層アイオノマーとして用いられる高分子電解質が記載されている。

[0004] 特許文献2には、高温、かつ低加湿ないし無加湿の運転条件下にて高い発電特性を得ることができる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体として、カソードの触媒層が、固体高分子電解質ポリマーとして、イオン交換容量が0.9～2.5ミリ当量/g乾燥樹脂であり、高真空法にて温度100℃の条件で測定した酸素透過係数が 1×10^{-12} [cm³ (Normal) · cm / cm² · s · Pa] 以上であり、かつ100℃の酸素/窒素分離係数が2.5以上であるポリマー(H)を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜電極接合体が記載されている。上記のポリマー(H)は、環状構造を有し、かつイオン交換基またはその前駆体基を有さない繰り返し単位(A)、およびまたは環状構造を有し、かつイオン交換基またはその前駆体基を有する繰り返し単位(B)を有し、ポリマー(H)中の全繰り返し単位のうち、前記

繰り返し単位 (A) と前記繰り返し単位 (B) との合計の割合が、20モル%以上のポリマーである。

[0005] 特許文献3には、イオン伝導性、撥水性及びガス透過性に優れた固体高分子電解質材料として、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位と、 $CF_2=CF(R^f)_j$ 、 SO_2X で表される含フッ素ビニル化合物に基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなる固体高分子電解質材料が記載されている。

[0006] 特許文献4には、酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するガス拡散電極として、触媒と含フッ素イオン交換樹脂とを含有する触媒層を備える多孔質のガス拡散電極であって、前記触媒層には、酸素透過係数が 5×10^{-11} [$cm^3(Normal) \cdot cm / cm^2 \cdot s \cdot Pa$] 以上であり、かつ、イオン交換基を実質的に有しない高分子化合物が更に含まれていることを特徴とするガス拡散電極が記載されている。上記高分子化合物は、脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボンに基づく繰り返し単位を含む重合体である。

[0007] 特許文献5には、燃料電池、電解セル、イオン交換膜、センサー、電気化学キャパシター、及び改良電極に有用なイオン伝導性組成物として、モノマーA及びモノマーBの重合した単位を含み、モノマーAは、ペルフルオロジオキソール又はペルフルオロジオキソランモノマーであり、モノマーBは、フルオロアルキルスルホニル、フルオロアルキルスルホネート、又はフルオロアルキルスルホン酸ペンダント基を有する官能化ペルフルオロオレフィン、 $CF_2=CF(O)[CF_2]_nSO_2X$ であるアイオノマーから形成されるイオン伝導性組成物が記載されている。

[0008] 特許文献6には、触媒とイオン交換樹脂とを含有するガス拡散電極が燃料極及び空気極とされ、膜状固体高分子電解質の片面に前記燃料極が、もう一方の面に前記空気極が、それぞれ配置された固体高分子電解質型燃料電池において、前記空気極に含有される前記イオン交換樹脂は、下記重合単位A、下記重合単位B及び下記重合単位Cを含む共重合体からなるイオン交換樹脂であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池が記載されている。

重合単位 A：テトラフルオロエチレンに基づく重合単位、重合単位 B：スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位、重合単位 C：イオン交換基又はその前駆体の基を有しないパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2013-216811号公報
特許文献2：特開2011-65838号公報
特許文献3：特開2002-260705号公報
特許文献4：特開2002-252001号公報
特許文献5：特表2014-500392号公報
特許文献6：特開2000-188111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、上記特許文献1～6に開示されているアイオノマーは、実際の燃料電池の運転環境に近い低加湿条件および高加湿条件のいずれにおいても高い酸素透過性を発現すること、かつ特に自動車用燃料電池で求められる、発電時における頻繁な電圧変動に対する耐久性（以下、「発電耐久性」ともいう。）を発現することに対しては改善の余地があった。

本発明は、上記現状に鑑み、酸素透過性が高く（特に、低加湿と高加湿のいずれの条件でも高酸素透過性を発現する）、かつ高い発電耐久性をも発現することができるアイオノマーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

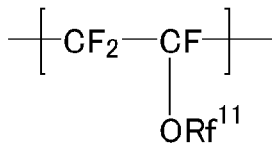
- [0011] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、極めて限定された当量重量及びガラス転移温度を有しており、プロトン交換基を有さないフルオロビニルエーテルの繰り返し単位を有するポリマーが、酸素透過性と発電性能と発電耐久性を同時に劇的に向上させることを見出し、本発明を

完成するに至った。

[0012] 本発明は、繰り返し単位 A 及び繰り返し単位 B を有し、当量重量が 250～930 であり、ガラス転移温度が 100～130℃である高酸素透過性アイオノマーである。

繰り返し単位 A : 一般式 (1) :

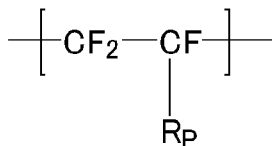
[0013] [化1]



[0014] (式中、Rf¹¹は炭素数1以上のプロトン交換基を有さないフッ素化炭化水素基を表し、炭素数が2以上である場合は炭素-炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい。) で表される繰り返し単位

繰り返し単位 B : 一般式 (2) :

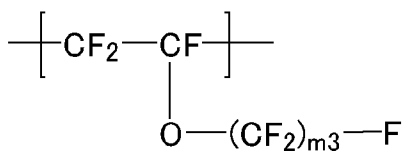
[0015] [化2]



[0016] (式中、R_pはプロトン交換基を有する1価の基。) で表される繰り返し単位

[0017] 繰り返し単位 A は、一般式 (3) :

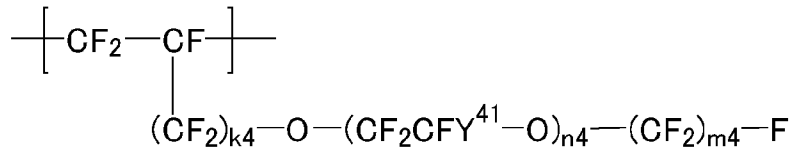
[0018] [化3]



[0019] (式中、m³は2～6の整数を表す。) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (4) :

[0020]

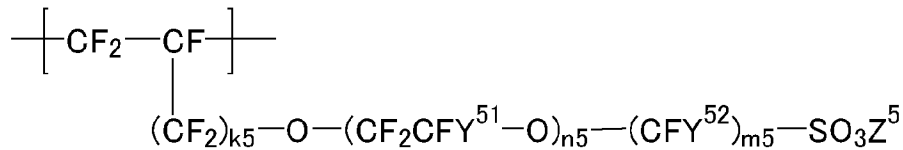
[化4]



[0021] (式中、 Y^{41} はF又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^4 は0又は1、 n^4 は1～8の整数を表し、 n^4 個の Y^{41} は、同一でも異なってもよい。 m^4 は1～6の整数を表す。)で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0022] 繰り返し単位Bは、一般式(5)：

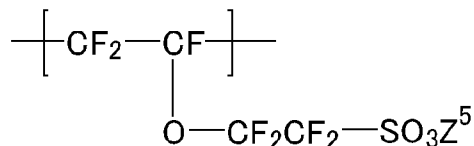
[0023] [化5]



[0024] (式中、 Y^{51} は、F、Cl又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^5 は0～2の整数、 n^5 は0～8の整数を表し、 n^5 個の Y^{51} は、同一でも異なってもよい。 Y^{52} はF又はClを表す。 m^5 は2～6の整数を表す。 m^5 個の Y^{52} は、同一でも異なってもよい。 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はHを表す。)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0025] 繰り返し単位Bは、一般式(6)：

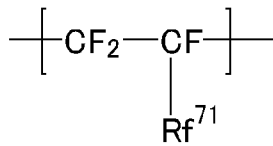
[0026] [化6]



[0027] (式中、 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はHを表す。)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

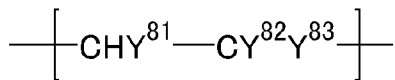
[0028] 上記高酸素透過性アイオノマーは、更に、繰り返し単位Cを有し、繰り返し単位Cは、一般式(7)：

[0029] [化7]



[0030] (式中、Rf⁷¹は、F、Cl又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、及び、一般式(8)：

[0031] [化8]



[0032] (式中、Y⁸¹はH又はFを表し、Y⁸²はF又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、Y⁸³はH、F、Cl又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。)で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0033] 繰り返し単位Aは、全繰り返し単位に対して5～71モル%であることが好ましい。

[0034] 上述の高酸素透過性アイオノマーと水を含むエマルション、上述の高酸素透過性アイオノマーと水を含むアイオノマー溶液、上述の高酸素透過性アイオノマーを用いた電極触媒層、上述の電極触媒層を備える膜電極接合体、及び、上述の膜電極接合体を備える燃料電池は、いずれも本発明の一つである。

発明の効果

[0035] 本発明の高酸素透過性アイオノマーは、主鎖中の環状構造の有無に関わらず、酸素透過性が高い。従って、安価に製造することが可能であり、燃料電池の電極触媒層に使用すれば、高性能の電池を実現することができる。また、電極触媒層に使用する触媒量を低減することも可能である。

本発明の膜電極接合体及び燃料電池は、発電性能と発電耐久性に優れる。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0037] 上記高酸素透過性アイオノマーは、ガラス転移温度 (T_g) が $100 \sim 130^\circ\text{C}$ である。上記高酸素透過性アイオノマーは、 T_g が 105°C 以上であることが好ましく、 110°C 以上であることがより好ましく、 125°C 以下であることが好ましく、 120°C 以下であることがより好ましい。

理由は定かではないが、 T_g が上記の好ましい温度の下限以上であると、今後見込まれる燃料電池の運転温度において、アイオノマーの溶融が抑えられ、発電耐久性を向上でき、一方、 T_g が上記の好ましい温度の上限以下であると、アイオノマーの運動性を損なうことなく高酸素透過性を保持できると推察される。

[0038] 上記ガラス転移温度 (T_g) は、例えば、動的粘弾性測定装置 DVA-225 を用いて測定することができる。

[0039] 上記高酸素透過性アイオノマーは、当量重量 EW (プロトン交換基 1 当量あたりのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の乾燥質量グラム数) が $250 \sim 930$ である。EW の上限は、好ましくは 910 であり、より好ましくは 890 である。EW の下限は、好ましくは 400 であり、より好ましくは 450 であり、更により好ましくは 500 である。EW が上記の範囲内にあることにより、加工性に一層優れ、電極触媒層の伝導度が低くなりすぎず、熱水への溶解性も小さい。

[0040] 上記当量重量 EW は次の方法により測定する。イオン交換基の対イオンがプロトンの状態となっている高分子電解質膜、およそ $2 \sim 20 \text{ cm}^2$ を、 25°C 、飽和 NaCl 水溶液 30 mL に浸漬し、攪拌しながら 30 分間放置する。次いで、飽和 NaCl 水溶液中のプロトンを、フェノールフタレインを指示薬として 0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定する。中和後に得られた、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの状態となっている高分子電解質膜を、純水ですすぎ、さらに真空乾燥して秤量する。中和に要した水酸化ナトリウムの物質量を $M (\text{mmol})$ 、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの高分子電解質膜の重量を $W (\text{mg})$ とし、下記式に

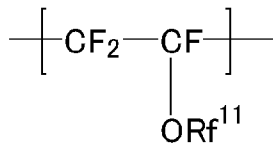
より当量重量EW (g/e q) を求める。

$$EW = (W/M) - 22$$

[0041] 上記高酸素透過性アイオノマーは、繰り返し単位A及び繰り返し単位Bを有する。

[0042] 繰り返し単位Aは、一般式(1)：

[0043] [化9]



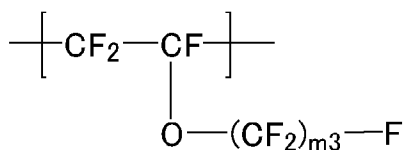
[0044] (式中、Rf¹¹は炭素数1以上のプロトン交換基を有さないフッ素化炭化水素基を表し、炭素数が2以上である場合は炭素-炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい。) で表される繰り返し単位である。

[0045] 繰り返し単位Aは、-SO₃Z² (Z²はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR²¹R²²R²³R²⁴を表す。R²¹、R²²、R²³及びR²⁴はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はHを表す。) で表される基、-COOZ² (Z²はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR²¹R²²R²³R²⁴を表す。R²¹、R²²、R²³及びR²⁴はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はHを表す。) 等、一般にプロトン交換基とされる官能基をいずれも含まない。

[0046] 上記フッ素化炭化水素基としては、炭素-炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい炭素数2以上のアルキル基が好ましい。上記アルキル基の炭素数は2~8であることが好ましい。

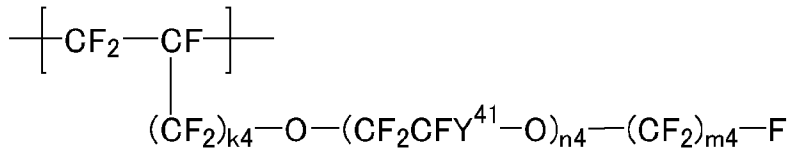
[0047] 繰り返し単位Aは、一般式(3)：

[0048] [化10]



[0049] (式中、m³は2~6の整数を表す。) で表される繰り返し単位、及び、一般式(4)：

[0050] [化11]



[0051] (式中、 Y^{41} はF又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^4 は0又は1、 n^4 は1～8の整数を表し、 n^4 個の Y^{41} は、同一でも異なってもよい。 m^4 は1～6の整数を表す。)で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0052] 一般式(3)で表される繰り返し単位Aとしては、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、及び、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ がより好ましい。

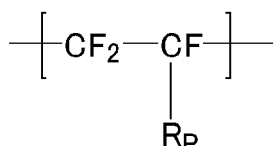
[0053] 一般式(4)において、 k^4 は0であることが好ましい。 Y^{41} はF又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 n^4 は1又は2であることが好ましい。 m^4 は1～3の整数であることが好ましい。

[0054] 繰り返し単位Aとしては、上述したもののなかでも、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ が好ましい。

[0055] 繰り返し単位Aの好ましい分子量は、180～1000である。より好ましい下限は190であり、さらに好ましい下限は210である。より好ましい上限は900であり、さらに好ましい上限は700である。繰り返し単位Aの分子量が上記範囲内にあると、酸素透過性がより一層高く、EWが小さくなる傾向にある。

[0056] 上記高酸素透過性アイオノマーは、更に繰り返し単位Bを有する。繰り返し単位Bは、一般式(2)：

[0057] [化12]

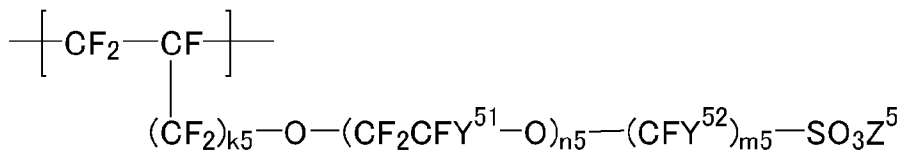


[0058] (式中、 R_p はプロトン交換基を有する1価の基。)で表される。

[0059] 上記プロトン交換基としては、 $-SO_3Z^2$ (Z^2 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $NR^{21}R^{22}R^{23}R^{24}$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はHを表す。)で表される基であることが好ましい。

[0060] 繰り返し単位Bは、一般式(5)：

[0061] [化13]

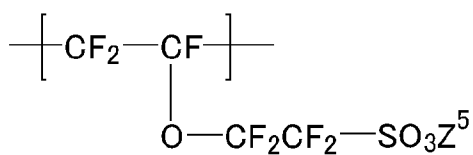


[0062] (式中、 Y^{51} は、F、Cl又は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^5 は0~2の整数、 n^5 は0~8の整数を表し、 n^5 個の Y^{51} は、同一でも異なってもよい。 Y^{52} はF又はClを表す。 m^5 は2~6の整数を表す。 m^5 個の Y^{52} は、同一でも異なってもよい。 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $NR^{51}R^{52}R^{53}R^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はHを表す。)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0063] 上記 Y^{51} はF又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 k^5 は0であることが好ましい。 n^5 は0又は1であることが好ましく、 n^5 が0であることが、プロトン伝導性に優れる点で、特に好ましい。 Y^{51} は CF_3 であることが好ましい。 Y^{52} はFであることが好ましい。 m^5 は2であることが好ましい。 Z^5 はH、Na、K又は NH_4 であることが好ましい。

[0064] 繰り返し単位Bは、一般式(6)：

[0065] [化14]

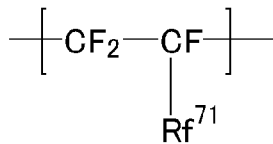


[0066] (式中、 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $NR^{51}R^{52}R^5$

³R⁵⁴を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³及びR⁵⁴はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はHを表す。) で表される繰り返し単位であることがより好ましい。Z⁵はH、Na、K又はNH₄であることが好ましい。

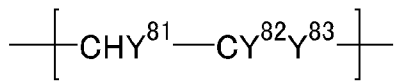
[0067] 上記高酸素透過性アイオノマーは、更に、繰り返し単位Cを有することが好ましい。繰り返し単位Cは、一般式(7) :

[0068] [化15]



[0069] (式中、Rf⁷¹は、F、Cl又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、及び、一般式(8) :

[0070] [化16]



[0071] (式中、Y⁸¹はH又はFを表し、Y⁸²はF又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、Y⁸³はH、F、Cl又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0072] Rf⁷¹はFであることが好ましい。Y⁸¹及びY⁸³は共にHであることが好ましい。Y⁸²はC₄F₉又はC₆F₁₃で表される直鎖フルオロアルキル基であることが好ましい。

[0073] 繰り返し単位Cとしては、-CF₂-CF₂-、-CF₂-CFCF₃-、-CF₂-CFCI-、-CH₂-CFH-、-CH₂-CF₂-、-CF₂-CFH-、-CH₂-C(CF₃)₂-及び-CH₂-CH(CF₂)₄F-からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、-CF₂-CF₂-、-CH₂-CF₂-、-CF₂-CFCI-、-CH₂-CFH-及び-CF₂-CFCF₃-からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、-CF₂-CF₂-、-CF₂-CFCI-及び-CF₂-CFCF₃-からなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましく、-CF₂-CF₂-及び-CF₂-CFCF

3-からなる群より選択される少なくとも1種が特に好ましく、 $-CF_2-CF_2-$ が最も好ましい。

[0074] 本発明者らは、繰り返し単位Aを有するアイオノマーが高酸素透過性を示し、燃料電池のカソードに用いた場合に良好な発電特性を示すことを見出した。

本発明の高酸素透過性アイオノマーにおいて、繰り返し単位Aは、酸素の拡散経路を形成する上で重要な役割を果たすと考えられ、繰り返し単位Aの比率を高めるほど、酸素透過性が向上することを見出した。この傾向は、燃料電池に供給されるガスが、相対的に低湿度であるほど顕著である。

一方、アイオノマーとしての機能を発現するためには、繰り返し単位Bが有するプロトン交換基が適切な量で存在することも重要である。そのためには、モノマーBの共重合比率を適切な数値に管理することが好ましく、結果としてモノマーAの共重合比率の上限が設定される。

[0075] 繰り返し単位Aは、全繰り返し単位に対して5~71モル%であることが好ましく、5.5モル%以上であることがより好ましく、6.0モル%以上であることが更に好ましく、25モル%以下であることがより好ましく、21モル%以下であることが更に好ましい。

[0076] 繰り返し単位Bは、全繰り返し単位に対して13~45モル%であることが好ましく、14モル%以上であることがより好ましく、16モル%以上であることが更に好ましく、42モル%以下であることがより好ましく、40モル%以下であることが更に好ましい。

[0077] 上記高酸素透過性アイオノマーは、繰り返し単位Aと繰り返し単位Bとのモル比(A/B)が0.1~5.0であることが好ましく、0.15以上であることがより好ましく、0.2以上であることが更に好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.5以下であることが更に好ましい。上記モル比がこの範囲内にあると、十分なプロトン伝導度及び酸素透過性が実現できる。

[0078] 繰り返し単位Cは、全繰り返し単位に対して16~82モル%であることが

好ましい。繰返し単位Cは、全繰返し単位に対して50モル%以上であることがより好ましく、全繰返し単位に対して52モル%以上であることが更に好ましく、54モル%以上であることが特に好ましく、80モル%以下であることがより好ましく、78モル%以下であることが更に好ましい。

[0079] 上記高酸素透過性アイオノマーにおける繰返し単位A～Cの含有量（モル%）は、溶融NMRにより測定することができる。

溶融 ^{19}F -NMRのスペクトルに現れる、45 ppm付近の SO_2F 由来のピーク、及び-80 ppm付近の $-\text{CF}_3$ 基及び $-\text{OCF}_2-$ 基に由来するピーク、-120 ppm付近の $-\text{CF}_2-$ 基及び $-\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 基に由来するピークの強度の比率を用いて計算することによって含有量（モル%）を算出できる。

[0080] 上記高酸素透過性アイオノマーは、繰返し単位Aと繰返し単位Bとのモル比（A/B）が0.1～5.0であり、かつ、当量重量（EW）が250～930であることが好ましい。より好ましくは、繰返し単位Aと繰返し単位Bとのモル比（A/B）が0.15～3.0であり、かつ、当量重量（EW）が400～900であり、更に好ましくは、繰返し単位Aと繰返し単位Bとのモル比（A/B）が0.2～2.5であり、かつ、当量重量（EW）が450～890である。

[0081] 上記高酸素透過性アイオノマーは、加工性、電気伝導度及び機械的強度がいずれもより一層優れることから、数平均分子量が1～200万であることが好ましい。数平均分子量として、より好ましくは3～100万である。

[0082] 上記数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）法により測定する値であり、例えば、以下に示す方法により、標準ポリスチレンを基準として数平均分子量を算出することができる。

TOSOH社製 HLC-8020を用い、カラムはポリスチレンゲル製MIXカラム（東ソーGMHシリーズ、30cmサイズ）を3本、40℃、NMP（5mmol/L LiBr含有）溶剤、流速0.7mL/分で行うことができる。サンプル濃度は、0.1重量%で打ち込み量は500 μL で行

うことができる。数平均分子量がポリスチレン換算値で10万～80万程度のもものが更に好ましく、13万～70万程度のもものが更により好ましく、16万～60万程度のもものが特に好ましい。

[0083] 上記高酸素透過性アイオノマーは、加工性、電気伝導度及び機械的強度がいずれもより一層優れることから、メルトフローレート（MFR）が0.1～1000であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましく、1.0以上であることが更に好ましく、200以下であることがより好ましく、100以下であることが更に好ましい。

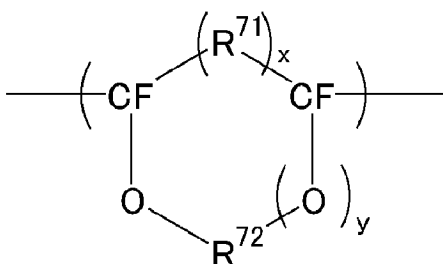
[0084] 上記MFRは、ASTM規格D1238に従って270℃、荷重2.16kgの条件下で、MELT INDEXER TYPE C-5059D（商品名、東洋精機社製）を用いて測定することができる。

[0085] 本発明の高酸素透過性アイオノマーは、酸素透過係数（ $\text{cc} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ ）が 3.0×10^{-9} 以上であることが好ましく、 5.0×10^{-9} 以上であることがより好ましく、 6.0×10^{-9} 以上であることが更に好ましく、 8.0×10^{-9} 以上であることが更により好ましく、 1.0×10^{-8} 以上であることが特に好ましい。

[0086] 上記酸素透過係数は、JIS K7126-2、ISO 15105-2により測定することができる。上記酸素透過係数は、80℃30%RHで測定した値及び80℃90%RHで測定した値のいずれか大きい方の値を採用する。

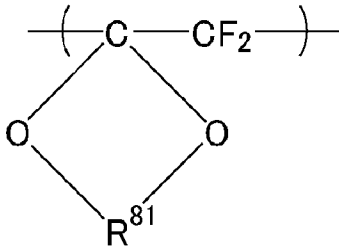
[0087] 本発明の高酸素透過性アイオノマーは、主鎖中に環状構造を含まないことが好ましい。上記主鎖中の環状構造としては、例えば、次の構造が挙げられる。

[0088] [化17]



[0089] (式中、 x は0又は1であり、 y は0又は1であり、 R^{71} は炭素数が1以上のアルキレン基である。アルキレン基は、フルオロアルキレン基であってもよい。炭素数が2以上のアルキレン基である場合は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。炭素数の上限は20程度である。 R^{72} は $-CF_2-$ 又は $-CFR^{73}-$ (R^{73} は炭素数1~3のアルキル基又はフルオロアルキル基である)である。環状構造は通常5員環又は6員環である。)

[0090] [化18]



[0091] (式中、 R^{81} は炭素数が1以上のアルキレン基である。アルキレン基は、フルオロアルキレン基であってもよい。炭素数が2以上のアルキレン基である場合は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。炭素数の上限は20程度である。環状構造は通常5員環又は6員環である。)

[0092] 上記アイオノマーは、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の従来公知の方法にて調製することができ、なかでも、乳化重合又は溶液重合が好ましく用いられる。

乳化重合により、上記高酸素透過性アイオノマー粒子が水に分散したエマルションの形態で、上記高酸素透過性アイオノマーが得られる。

ポリマーの組成を正確に制御するためには、圧力容器内に繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを連続的に供給する方法、又は分割して供給する方法が好ましい。

繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーが気体モノマーの場合、重合反応に伴ってモノマーが消費されると、圧力が低下するので、圧力を維持するよう気体モノマーを供給することが好ましい。

繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフ

ルオロモノマーは液体であるので、望むポリマー組成になるように、繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーの消費量に応じて供給することができる。液体モノマーの供給方法は、ポンプを用いて圧入する方法や、モノマー容器を加圧して圧入する方法などを適宜選択することができる。また、繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマーと繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーを所望の組成で予め混合しておく方法は、操作が簡便になる点で好ましい。

[0093] 上記アイオノマーは、また、繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーの前駆体モノマー及び繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを水性媒体中でラジカル重合して前駆体ポリマーを含むエマルションを得る重合工程と、前記エマルションにアルカリを添加することによって、前駆体ポリマーを高酸素透過性アイオノマーに変換して、高酸素透過性アイオノマーを含むエマルションを得る加水分解工程と、を含む製造方法により製造することができる。上記製造方法により、上記高酸素透過性アイオノマー粒子が水に分散したエマルションの形態で、上記高酸素透過性アイオノマーが得られる。

[0094] 繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーの前駆体モノマーは、
 一般式(9) : $CF_2=CF(CF_2)_{k^9}-O-(CF_2CFY^{91}-O)_{n^9}-$
 $(CFY^{92})_{m^9}-SO_2Y^{93}$

(式中、 Y^{91} は、F、Cl又は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^9 は0~2の整数、 n^9 は0~8の整数を表し、 n^9 個の Y^{91} は、同一でも異なってもよい。 Y^{92} はF又はClを表す。 m^9 は2~6の整数を表す。 m^9 個の Y^{92} は、同一でも異なってもよい。 Y^{93} はハロゲン原子を表す。)で表されるフルオロモノマーであることが好ましい。

[0095] 上記 Y^{91} はF又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 k^9 は0であることが好ましい。 n^9 は0又は1であることが好ましく、0であることが特に好ましい。 Y^{92} はFであることが好ましい。 m^9 は2~4の整数であることが好ましく、2であることが特に好ましい。 Y^{93} はFであることが好ましい

- 。
- [0096] 上記前駆体モノマーは、
一般式 (10) : $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2Y^{93}$
(式中、 Y^{93} はハロゲン原子を表す。) で表されるフルオロモノマーであることが好ましい。 Y^{93} はFであることが好ましい。
- [0097] 上記アルカリとしては、NaOH、KOH等の水溶液が挙げられる。
- [0098] 上記水性媒体は、液状であり、水を含むものであれば特に限定されない。水性媒体であることによって、環境負荷やコストに優れる。また、分散安定性も向上する。水性媒体中の水の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、最も好ましくは、水性媒体が実質的に水からなることである。
- [0099] 上記水性媒体は、水と共に、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒等を含んでもよい。
- 。
- [0100] 上記ラジカル重合は、界面活性剤の存在下に行ってもよい。界面活性剤としては、公知の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましい。
- [0101] 上記ラジカル重合は、重合開始剤を添加して行うことが好ましい。重合開始剤としては、重合温度でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。また、レドックス開始剤を使用してもよい。上記重合開始剤の濃度は、目的とする含フッ素共重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。
- [0102] 上記重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。上記レドックス開始剤としては、過硫酸塩又は有機過酸化物と、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

- [0103] ラジカル重合は、0.05～5.0 MPaの圧力下で行うことができる。好ましい圧力の範囲は0.1～1.5 MPaである。また、ラジカル重合は、5～100℃の温度で行うことができる。好ましい温度の範囲は10～90℃である。ラジカル重合では、また、目的に応じて、公知の安定剤、連鎖移動剤等を添加してもよい。
- [0104] 本発明は、上記高酸素透過性アイオノマー及び水、及び／または有機溶媒を含むことを特徴とするエマルションでもある。上記エマルションは、燃料電池の電極触媒層を形成する原料として好適に用いることができる。上記エマルションは、燃料電池の電極触媒層形成用エマルションであることが好ましい。
- [0105] 上記エマルションの上記高酸素透過性アイオノマーの含有量は、2～50質量%であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、25質量%以下であることが特に好ましい。
- [0106] 本発明は、上記高酸素透過性アイオノマー及び水、及び／または有機溶媒を含むことを特徴とするアイオノマー溶液でもある。上記アイオノマー溶液は、燃料電池の電極触媒層を形成する原料として好適に用いることができる。上記アイオノマー溶液は、燃料電池の電極触媒層形成用アイオノマー溶液であることが好ましい。
- [0107] 上記アイオノマー溶液の上記高酸素透過性アイオノマーの含有量は、2～50質量%であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、25質量%以下であることが特に好ましい。
- [0108] 上記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、グリセリンなどのプロトン性有機溶媒や、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メ

チルピロリドンなどの非プロトン性溶媒等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0109] 上記アイオノマー溶液は、有機系添加剤を含んでもよい。また、上記アイオノマー溶液は、無機系添加剤を含んでもよい。

[0110] 有機系添加剤としては、例えば原子がラジカルにより引き抜かれやすい、例えば、3級炭素に結合した水素、あるいは、炭素-ハロゲン結合などを構造中に有する化合物も挙げられる。具体的には、ポリアニリンのような上記の官能基で一部置換された芳香族化合物、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサジアゾール、フェニル化ポリキノキサリン、フェニル化ポリキノリン等の不飽和の複素環化合物を挙げることができる。

また、チオエーテル化合物も挙げられる。例えば、ジメチルチオエーテル、ジエチルチオエーテル、ジプロピルチオエーテル、メチルエチルチオエーテル、メチルブチルチオエーテルのようなジアルキルチオエーテル；テトラヒドロチオフエン、テトラヒドロピランのような環状チオエーテル；メチルフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィドのような芳香族チオエーテル等が挙げられる。

[0111] 無機系添加剤としては、例えば金属酸化物が挙げられる。具体的には、例えば、ジルコニア (ZrO_2)、チタニア (TiO_2)、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4)、酸化銅 (CuO 、 Cu_2O)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化インジウム (In_2O_3 、 In_2O)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化タングステン (WO_3 、 W_2O_5)、酸化鉛 (PbO 、 PbO_2)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2 、 Ce_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 、 Sb_2O_5)、酸化ゲルマニウム (GeO_2 、 GeO)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ルテニウム (RuO_2) 等が挙げられる。これら金属酸化物は、単独で用いても、混合物を用いてもよいし、例えば、スズ添加酸化イン

ジウム（ITO）、アンチモン添加酸化スズ（ATO）、酸化アルミニウム亜鉛（ $ZnO \cdot Al_2O_3$ ）等に挙げられる複合酸化物を挙げる事ができる。

- [0112] 上記アイオノマー溶液は、有機溶媒を含む場合、有機溶媒と水との質量比は10/90~90/10であることが好ましく、30/70以上であることがより好ましく、70/30以下であることがより好ましい。
- [0113] 上記高酸素透過性アイオノマーは、触媒ペーストを形成する原料として好適に用いることができる。上記触媒ペーストは、上記高酸素透過性アイオノマー、水及び/又は有機溶媒、並びに、触媒を含むことが好ましい。上記触媒ペーストは、燃料電池の電極触媒層を形成する原料として好適に用いることができる。上記触媒ペーストは、燃料電池の電極触媒層形成用触媒ペーストであることが好ましい。
- [0114] 上記触媒としては、電極触媒層において活性を有し得るものであれば特に限定されず、上記電極触媒層が用いられる燃料電池の使用目的に応じて適宜選択される。上記触媒は、触媒金属であることが好ましい。
- [0115] 上記触媒としては、水素の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であることが好ましく、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、およびこれらの合金からなる群より選択される少なくとも一種の金属であることがより好ましい。なかでも、白金が好ましい。触媒金属の粒子径は限定されないが、10~1000オングストロームが好ましく、より好ましくは10~500オングストローム、最も好ましくは15~100オングストロームである。
- [0116] 上記触媒ペーストの上記高酸素透過性アイオノマーの含有量は、上記触媒ペーストに対して、5~30質量%であることが好ましく、8質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。

- [0117] 上記触媒ペーストの上記触媒の含有量は、上記高酸素透過性アイオノマーに対して、50～200質量%であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、100%質量%以上であることが更に好ましく、150質量%以下であることがより好ましく、130質量%以下であることが更に好ましい。
- [0118] 上記触媒ペーストは、更に、導電剤を含むことが好ましい。上記触媒及び上記導電剤は、上記触媒の粒子を担持した導電剤からなる複合粒子（例えば、Pt担持カーボン等）であることも好ましい形態の一つである。この場合、上記高酸素透過性アイオノマーは、バインダーとしても機能する。
- [0119] 導電剤としては、導電性を有する粒子（導電性粒子）であれば限定されないが、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛及び各種金属（触媒金属を除く。）からなる群より選択される少なくとも1種の導電性粒子であることが好ましい。これら導電剤の粒子径としては、好ましくは10オングストローム～10 μ m、より好ましくは50オングストローム～1 μ m、最も好ましくは100～5000オングストロームである。
- [0120] 上記複合粒子としては、導電性粒子に対して触媒粒子が、好ましくは1～99質量%、より好ましくは10～90質量%、最も好ましくは30～70質量%であることが好ましい。具体的には、田中貴金属工業（株）製TEC10E40E、TEC10E50E、TEC10E50HT等のPt触媒担持カーボンが好適な例として挙げられる。
- [0121] 複合粒子の含有量は、上記高酸素透過性アイオノマーに対して、1.0～3.0質量%であることが好ましく、より好ましくは1.4～2.9質量%、更に好ましくは1.7～2.9質量%、特に好ましくは1.7～2.3質量%である。
- [0122] 上記触媒ペーストは、更に、撥水剤を含んでもよい。
- [0123] 上記触媒ペーストは、撥水性の向上のため、更にポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）を含有してもよい。この場合、PTFEの形状として

は特に限定されないが、定形性のものであればよく、粒子状、繊維状であることが好ましく、これらが単独で使用されても混合して使用されていてもよい。

[0124] 上記P T F Eの含有量は、上記高酸素透過性アイオノマーに対して、0.01～30.0質量%であることが好ましく、より好ましくは1.0～25.0質量%、更に好ましくは2.0～20.0質量%、特に好ましくは5.0～10.0質量%である。

[0125] 上記触媒ペーストは、親水性向上のため、更に金属酸化物を含有してもよい。上記金属酸化物としては特に限定はないが、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Zr_2O_3 及び $ZrSiO_4$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物であることが好ましい。中でも Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物であることが好ましく、 SiO_2 が特に好ましい。

[0126] 金属酸化物の形態としては、粒子状や繊維状といったものを用いても構わないが、特に非定形であることが望ましい。ここで言う非定形とは、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察しても、粒子状や繊維状の金属酸化物が観察されないことを言う。特に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて電極触媒層を数10万倍までに拡大して観察しても、粒子状や繊維状の金属酸化物は観察されない。また、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて電極触媒層を数10万倍～数100万倍に拡大して観察しても、明確に粒子状や繊維状の金属酸化物は観察することができない。このように現状の顕微鏡技術の範囲内では、金属酸化物の粒子状や繊維状を確認することができないことを指す。

[0127] 上記金属酸化物の含有量は、上記高酸素透過性アイオノマーに対して、0.01～100質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～45質量%、更に好ましくは0.01～25質量%、特に好ましくは0.5～6.0質量%である。

[0128] 本発明は、上記高酸素透過性アイオノマーを用いた電極触媒層でもある。上

記電極触媒層は、上記触媒ペーストからなることが好ましい。上記電極触媒層は、安価に製造することができる上、酸素透過性が高い。上記電極触媒層は、燃料電池用として好適に用いることができる。

- [0129] 上記電極触媒層は、上記高酸素透過性イオノマー及び上記触媒からなる。電極触媒層は、電極面積に対する上記高酸素透過性イオノマーの担持量が、好ましくは $0.001 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 、より好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。
- [0130] 本発明の電極触媒層は、高酸素透過性イオノマー、触媒及び導電剤からなるものであることが好ましい。上記電極触媒層は、高酸素透過性イオノマーと、触媒の粒子及びこれを担持した導電剤からなる複合粒子（例えば、Pt担持カーボン等）と、からなるものであることも好ましい形態の一つである。この場合、上記高酸素透過性イオノマーは、バインダーとしても機能する。
- [0131] 上記導電剤としては、導電性を有する粒子（導電性粒子）であれば限定されないが、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛及び各種金属（触媒金属を除く。）からなる群より選択される少なくとも1種の導電性粒子であることが好ましい。これら導電剤の粒子径としては、好ましくは $10 \text{ \AA} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ である。
- [0132] 上記複合粒子としては、導電性粒子に対して触媒粒子が、好ましくは $1 \sim 99$ 質量%、より好ましくは $10 \sim 90$ 質量%、最も好ましくは $30 \sim 70$ 質量%である。具体的には、田中貴金属工業（株）製TEC10E40E等のPt触媒担持カーボンが好適な例として挙げられる。
- [0133] 上記複合粒子の含有率は、電極触媒層の全質量に対し、 $20 \sim 95$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 90$ 質量%、更に好ましくは $50 \sim 85$ 質量%、特に好ましくは $60 \sim 80$ 質量%である。電極触媒層が燃料電池の電極触媒層として用いられる場合、電極面積に対する触媒金属の担

持量としては、電極触媒層を形成した状態で、好ましくは $0.001 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 、より好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。電極触媒層の厚みとしては、好ましくは $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0134] 上記電極触媒層は、必要に応じて撥水剤を含んでもよい。

[0135] 上記電極触媒層は、撥水性の向上のため、更にポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）を含有してもよい。この場合、PTFEの形状としては特に限定されないが、定形性のものであればよく、粒子状、繊維状であることが好ましく、これらが単独で使用されても混合して使用されていてもよい。電極触媒層がPTFEを含有する場合、PTFEの含有率としては、電極触媒層の全質量に対し、好ましくは $0.001 \sim 20$ 質量%、より好ましくは $0.01 \sim 10$ 質量%、最も好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量%である。

[0136] 上記電極触媒層は、親水性向上のため、更に金属酸化物を含有してもよい。この場合、金属酸化物としては特に限定はないが、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Zr_2O_3 及び ZrSiO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物であることが好ましい。中でも Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物であることが好ましく、 SiO_2 が特に好ましい。

[0137] 上記金属酸化物の形態としては、粒子状や繊維状といったものを用いても構わないが、特に非定形であることが望ましい。ここで言う非定形とは、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察しても、粒子状や繊維状の金属酸化物が観察されないことを言う。特に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて電極触媒層を数10万倍までに拡大して観察しても、粒子状や繊維状の金属酸化物は観察されない。また、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて電極触媒層を数10万倍～数100万倍に拡大して観察しても、明確に粒子状や繊維状の金属酸化物は観察することができない。このように現状の顕微鏡技術の範囲内では

、金属酸化物の粒子状や繊維状を確認することができないことを指す。

[0138] 上記金属酸化物の含有率としては、電極触媒層の全質量に対し、好ましくは0.001～20質量%、より好ましくは0.01～10質量%、最も好ましくは0.1～5質量%である。

[0139] 上記電極触媒層の空隙率としては特に限定されないが、好ましくは10～90体積%、より好ましくは20～80体積%、最も好ましくは30～60体積%である。

[0140] 上記電極触媒層は、

繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマー及び繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを水性媒体中でラジカル重合して高酸素透過性アイオノマーを含むエマルションを得る重合工程と、

上記エマルションに触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程と、

上記触媒ペーストを基材に塗布する工程と、

基材に塗布した触媒ペーストを乾燥させて電極触媒層を得る工程と、

を含む製造方法により好適に製造することができる。

[0141] 上記電極触媒層は、また、

繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーの前駆体モノマー及び繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを水性媒体中でラジカル重合して前駆体ポリマーを含むエマルションを得る重合工程と、

前記エマルションにアルカリを添加することによって、前駆体ポリマーを高酸素透過性アイオノマーに変換して、高酸素透過性アイオノマーを含むエマルションを得る加水分解工程と、

上記エマルションに触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程と、

上記触媒ペーストを基材に塗布する工程と、

基材に塗布した触媒ペーストを乾燥させて電極触媒層を得る工程と、

を含む製造方法により好適に製造することができる。

[0142] 上記電極触媒層は、また、

繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマー及び繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを水性媒体中でラジカル重合して高酸素透過性アイオノマーを含むエマルションを得る重合工程と、

上記エマルションに有機溶媒を添加して高酸素透過性アイオノマーが溶解したアイオノマー溶液を得る工程と、

上記アイオノマー溶液に触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程と、

上記触媒ペーストを基材に塗布する工程と、

基材に塗布した触媒ペーストを乾燥させて電極触媒層を得る工程と、

を含む製造方法により好適に製造することができる。

[0143] 上記電極触媒層は、また、

繰り返し単位Aを構成するフルオロモノマー、繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーの前駆体モノマー及び繰り返し単位Cを構成するフルオロモノマーを水性媒体中でラジカル重合して前駆体ポリマーを含むエマルションを得る重合工程と、

前記エマルションにアルカリを添加することによって、前駆体ポリマーを高酸素透過性アイオノマーに変換して、高酸素透過性アイオノマーを含むエマルションを得る加水分解工程と、

上記エマルションに有機溶媒を添加して高酸素透過性アイオノマーが溶解したアイオノマー溶液を得る工程と、

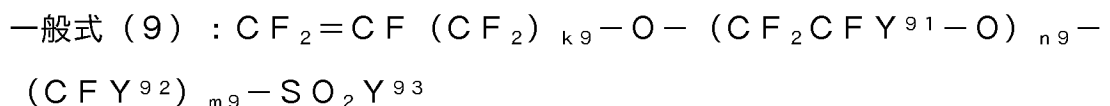
上記アイオノマー溶液に触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程と、

上記触媒ペーストを基材に塗布する工程と、

基材に塗布した触媒ペーストを乾燥させて電極触媒層を得る工程と、

を含む製造方法により好適に製造することができる。

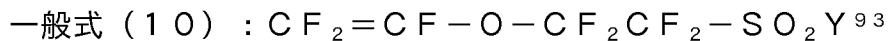
[0144] 繰り返し単位Bを構成するフルオロモノマーの前駆体モノマーは、



(式中、 Y^{91} は、F、Cl又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^9 は0～2の整数、 n^9 は0～8の整数を表し、 n^9 個の Y^{91} は、同一でも異なってもよい。 Y^{92} はF又はClを表す。 m^9 は2～6の整数を表す。 m^9 個の Y^{92} は、同一でも異なってもよい。 Y^{93} はハロゲン原子を表す。)で表されるフルオロモノマーであることが好ましい。

[0145] 上記 Y^{91} はF又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。 k^9 は0であることが好ましい。 n^9 は0又は1であることが好ましく、0であることが特に好ましい。 Y^{92} はFであることが好ましい。 m^9 は2～4の整数であることが好ましく、2であることが特に好ましい。 Y^{93} はFであることが好ましい。

[0146] 上記前駆体モノマーは、



(式中、 Y^{93} はハロゲン原子を表す。)で表されるフルオロモノマーであることが好ましい。 Y^{93} はFであることが好ましい。

[0147] 上記アルカリとしては、NaOH、KOH等の水溶液が挙げられる。

[0148] 上記水性媒体は、液状であり、水を含むものであれば特に限定されない。水性媒体であることによって、環境負荷やコストに優れる。また、分散安定性も向上する。水性媒体中の水の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、最も好ましくは、水性媒体が実質的に水からなることである。

[0149] 上記水性媒体は、水と共に、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒等を含んでもよい。

[0150] 上記ラジカル重合は、界面活性剤の存在下に行ってもよい。界面活性剤としては、公知の含フッ素アニオン界面活性剤が好ましい。

[0151] 上記ラジカル重合は、重合開始剤を添加して行うことが好ましい。重合開始剤としては、重合温度でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず

、公知の油溶性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。また、レドックス開始剤を使用してもよい。上記重合開始剤の濃度は、目的とする含フッ素共重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。

[0152] 上記重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。上記レドックス開始剤としては、過硫酸塩又は有機過酸化物と、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

[0153] ラジカル重合は、0.05～5.0 MPaの圧力下で行うことができる。好ましい圧力の範囲は1.5～3.0 MPaである。また、ラジカル重合は、10～100℃の温度で行うことができる。好ましい温度の範囲は50～90℃である。ラジカル重合では、また、目的に応じて、公知の安定剤、連鎖移動剤等を添加してもよい。

[0154] 上記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、グリセリンなどのプロトン性有機溶媒や、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0155] 溶解方法は、特に限定されない。例えば、まず、総固形分濃度が1～50質量%となるような条件下、エマルジョンに対して、例えば、水とプロトン性有機溶媒との混合溶媒を加える。次に、この組成物を必要に応じてガラス製内筒を有するオートクレーブ中に入れ、窒素などの不活性気体で内部の空気を置換した後、内温が50～250℃の条件下、1～12hr加熱、攪拌する。これにより、アイオノマー溶液が得られる。アイオノマー溶液を得る工程は、得られたエマルジョンに有機溶媒を添加した後、加熱して、高酸素透過性アイオノマーが溶解したアイオノマー溶液を得る工程であることが好ましい。なお、総固形分濃度は高いほど収率上好ましいが、濃度を高めると未

溶解物が生じるおそれがあるため、1～50質量%が好ましく、より好ましくは3～40質量%、さらに好ましくは5～30質量%である。

[0156] プロトン性有機溶媒を用いる場合、得られるアイオノマー溶液における水とプロトン性有機溶媒の組成比は、溶解方法、溶解条件、高分子電解質の種類、総固形分濃度、溶解温度、攪拌速度等に応じて適宜選択できるが、水100質量部に対してプロトン性有機溶媒10～1000質量部が好ましく、特に好ましくは水100質量部に対して有機溶媒10～500質量部である。

[0157] なお、上記のアイオノマー溶液には、乳濁液（液体中に液体粒子がコロイド粒子あるいはそれより粗大な粒子として分散して乳状をなすもの）、懸濁液（液体中に固体粒子がコロイド粒子あるいは顕微鏡で見える程度の粒子として分散したもの）、コロイド状液体（巨大分子が分散した状態）、ミセル状液体（多数の小分子が分子間力で会合して出来た親液コロイド分散系）等の1種又は2種以上が含まれていてもよい。

[0158] 上記アイオノマー溶液は、濃縮することが可能である。濃縮の方法としては特に限定されない。例えば、加熱し、溶媒を蒸発させる方法や、減圧濃縮する方法等がある。その結果得られる塗工溶液の固形分率は、取り扱い性及び生産性を考慮して、最終的な塗工溶液の固形分率は0.5～50質量%が好ましい。

[0159] 上記アイオノマー溶液は、粗大粒子成分を除去する観点から、濾過されることがより好ましい。濾過方法は、特に限定されず、従来行われている一般的な方法が適用できる。例えば、通常使用されている定格濾過精度を有する濾材を加工したフィルターを用いて、加圧濾過する方法が代表的に挙げられる。フィルターについては、90%捕集粒子径が粒子の平均粒子径の10～100倍の濾材を使用することが好ましい。この濾材は濾紙でもよいし、金属焼結フィルターのような濾材でもよい。特に濾紙の場合は、90%捕集粒子径が粒子の平均粒子径の10～50倍であることが好ましい。金属焼結フィルターの場合は、90%捕集粒子径が粒子の平均粒子径の50～100倍であることが好ましい。当該90%捕集粒子径を平均粒径の10倍以上に設定

することは、送液するときに必要な圧力が高くなりすぎることを抑制したり、フィルターが短期間で閉塞したりすることを抑制し得る。一方、平均粒子径の100倍以下に設定することは、フィルムで異物の原因となるような粒子の凝集物や樹脂の未溶解物を良好に除去する観点から好ましい。

[0160] 上記製造方法は、得られたエマルション又はアイオノマー溶液に上記触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程と、触媒ペーストを基材に塗布する工程と、基材に塗布した触媒ペーストを乾燥させて電極触媒層を得る工程と、を含む。

[0161] 得られたエマルション又はアイオノマー溶液に上記触媒を分散させて触媒ペーストを調製する工程は、得られたエマルション又はアイオノマー溶液に、触媒の粒子及びこれを担持した導電剤からなる複合粒子を分散させた触媒ペーストを調製するものであることが好ましい。

[0162] 上記触媒ペーストの塗布は、スクリーン印刷法、スプレー法等の一般的に知られている各種方法を用いることが可能である。

[0163] 上記製造方法は、さらに、電極触媒層を作製後に塩酸等の無機酸に浸漬を行う工程を含んでもよい。酸処理の温度としては、好ましくは5～90℃、より好ましくは10～70℃、最も好ましくは20～50℃である。

[0164] 本発明は、上記電極触媒層を備えることを特徴とする膜電極接合体 (membrane/electrode assembly) (以下、「MEA」ともいう。) でもある。本発明の膜電極接合体は、上記電極触媒層を備えるため、電池特性並びに機械的強度に優れ、安定性に優れる。上記膜電極接合体は、燃料電池用として好適に用いることができる。

[0165] 電解質膜の両面にアノードとカソードの2種類の電極触媒層が接合したユニットは、膜電極接合体 (以下「MEA」ともいう。) と呼ばれる。電極触媒層のさらに外側に一对のガス拡散層を対向するように接合したものについても、MEAと呼ばれる場合がある。電極触媒層はプロトン伝導性を有することが必要となる。

[0166] アノードとしての電極触媒層は、燃料 (例えば水素) を酸化して容易にプロ

トンを生ぜしめる触媒を包含し、カソードとしての電極触媒層は、プロトン及び電子と酸化剤（例えば酸素や空気）を反応させて水を生成させる触媒を包含する。アノードとカソードのいずれについても、触媒としては上述した触媒金属を好適に用いることができる。

[0167] ガス拡散層としては、市販のカーボクロスもしくはカーボンペーパーを用いることができる。前者の代表例としては、米国DENORA NORTH AMERICA社製カーボクロスE-t e k、B-1が挙げられ、後者の代表例としては、CARBEL（登録商標、ジャパングアテックス（株））、東レ社製TGP-H、SPECTRACORP社製カーボンペーパー2050等が挙げられる。

[0168] また、電極触媒層とガス拡散層が一体化した構造体は「ガス拡散電極」と呼ばれる。ガス拡散電極を電解質膜に接合しても、MEAが得られる。市販のガス拡散電極の代表例としては、米国DENORA NORTH AMERICA社製ガス拡散電極ELAT（登録商標）（ガス拡散層としてカーボクロスを使用）が挙げられる。

[0169] MEAは、例えば、電極触媒層の間に電解質膜を挟みこみ、熱プレスにより接合することにより作製することができる。より具体的には、上記高酸素透過性イオノマーをアルコールと水の混合溶液に分散又は溶解したものに、触媒として市販の白金担持カーボン（例えば、田中貴金属（株）製TEC10E40E）を分散させてペースト状にする。これを2枚のPTFEシートのそれぞれの片面に一定量塗布して乾燥させて電極触媒層を形成する。次に、各PTFEシートの塗布面を向かい合わせにして、その間に電解質膜を挟み込み、100～200℃で熱プレスにより転写接合してから、PTFEシートを取り除くことにより、MEAを得ることができる。当業者にはMEAの作製方法は周知である。MEAの作製方法は、例えば、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 22 (1992) p. 1-7に詳しく記載されている。

[0170] 上記MEA（一对のガス拡散電極が対向した構造のMEAを含む。）は、更

にバイポーラプレートやバックングプレート等の一般的な燃料電池に用いられる構成成分と組み合わせられて、燃料電池が構成される。

[0171] 本発明は、上記膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池でもある。上記燃料電池は、固体高分子形燃料電池であることが好ましい。本発明の燃料電池は、上記膜電極接合体を有するものであれば特に限定されず、通常、燃料電池を構成するガス等の構成成分を含むものであってよい。本発明の燃料電池は、上記電極触媒層を有する膜電極接合体を備えるものであるため、電池特性並びに機械的強度に優れ、安定性に優れる。

[0172] バイポーラプレートとは、その表面に燃料や酸化剤等のガスを流すための溝を形成させたグラファイトと樹脂との複合材料、または金属製のプレート等を意味する。バイポーラプレートは、電子を外部負荷回路へ伝達する機能の他、燃料や酸化剤を電極触媒近傍に供給する流路としての機能を持っている。こうしたバイポーラプレートの中にMEAを挿入して複数積み重ねることにより、燃料電池が製造される。

実施例

[0173] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0174] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0175] (EW測定)

イオン交換基の対イオンがプロトンの状態となっている高分子電解質膜、およそ $2 \sim 20 \text{ cm}^2$ を、 25°C 、飽和NaCl水溶液30mLに浸漬し、攪拌しながら30分間放置した。次いで、飽和NaCl水溶液中のプロトンを、フェノールフタレインを指示薬として0.01N水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。中和後に得られた、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの状態となっている高分子電解質膜を、純水ですすぎ、さらに真空乾燥して秤量した。中和に要した水酸化ナトリウムの物質量をM (mmol)、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの高分子電解質膜の重量をW (mg)とし、下記式により当量重量EW (g/eq)を求めた。

$$EW = (W/M) - 22$$

[0176] (メルトフローレート (MFR) の測定)

前駆体ポリマーのMFRは、ASTM規格D1238に従って、270℃、荷重2.16kgの条件下で、MELT INDEXER TYPE C-5059D (商品名、東洋精機社製) を用いて測定した。MFRの単位として、押し出された前駆体の質量を10分間当たりのグラム数で表した。

[0177] (ガラス転移温度 (Tg) 測定)

動的粘弾性測定装置DVA-225を用いて、膜サンプルのガラス転移点 (Tg) を測定した。サンプルサイズは、つかみ長20mm、幅5mmで、温度プロファイルは室温から300℃まで5℃/minで昇温した。測定された α 分散温度をガラス転移温度 (Tg) とした。

[0178] (酸素透過係数)

GTRテック (株) 製フロー式ガス透過率測定装置GTR-30XFAFCを用いて膜サンプルの酸素のガス透過係数を測定した。供給ガス流量は、TESTガス (酸素) 30cc/min、キャリアーガス (He) 100kPaとした。ガスの加温加湿条件は、80℃30%RHと80℃90%RHを採用した。

TESTガス側からFLOW側に膜サンプルを透過してきた酸素ガスをヤナコ分析工業 (株) 製ガスクロマトグラフG2700TFに導入して、ガス透過量を定量化する。

透過量をX (cc)、補正係数をk (= 1.0)、膜サンプルの膜厚をT (cm)、透過面積をA (cm²)、計量管通過時間をD (sec)、酸素分圧をp (cmHg) とした時のガス透過係数P (cc·cm / (cm²·sec·cmHg)) は下記式から計算される。

$$P = (X \times k \times T / (A \times D \times p))$$

[0179] (触媒ペースト作成、電極作成、燃料電池評価)

高温低加湿条件下におけるMEAの性能を評価するため、以下のような手順で発電試験を実施した。

(1) 電極触媒インクの調製

固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液、電極触媒（TEC10E40E、田中貴金属工業（株）製、白金担持量36.7wt%）を白金／パーフルオロスルホン酸ポリマーが1／1.15（重量）となるように配合し、次いで、固形分（電極触媒とパーフルオロスルホン酸ポリマーの和）が11wt%となるようにエタノールを加え、ホモジナイザー（アズワン社製）により回転数が3000rpmで10分間、攪拌することで電極触媒インクを得た。

(2) MEAの作製

自動スクリーン印刷機（製品名：LS-150、ニューロング精密工業株式会社製）を用い、高分子電解質膜の両面に前記電極触媒インクを、白金量がアノード側0.2mg/cm²、カソード側0.3mg/cm²となるように塗布し、140℃、5分の条件で乾燥・固化させることでMEAを得た。

(3) 燃料電池単セルの作製

前記MEAの両極にガス拡散層（製品名：GDL35BC、MFCテクノロジー社製）を重ね、次いでガスケット、バイポーラプレート、バックグプレートを重ねることで燃料電池単セルを得た。

(4) 発電試験

前記燃料電池単セルを評価装置（東陽テクニカ社製燃料電池評価システム890CL）にセットして、発電試験を実施した。

発電の試験条件はセル温度80℃、アノードの加湿ボトル60℃、カソードを無加湿に設定し、アノード側に水素ガス、カソード側に空気ガスを、それぞれ0.3A/cm₂でのガス利用率が75%、55%の条件で供給した。また、アノード側とカソード側の両方を無加圧（大気圧）とした。

本条件で、電流密度が0.5A/cm²での電圧値（1V）を測定した。

(5) 負荷変動試験

前記燃料電池単セルを評価装置（東陽テクニカ社製燃料電池評価システム890CL）にセットして、負荷変動試験を実施した。

負荷変動の試験条件は、セル温度 80℃、アノードの加湿ボトル 70℃、カソードの加湿ボトル 70℃に設定し、アノード側に水素ガス、カソード側に空気ガスを流し、0.8Vを15秒と0.5Vを15秒の電圧サイクルで、0.8Vでのガス流量がアノード/カソード=39/171 mL/min、0.5Vでのガス流量がアノード/カソード=156/685 mL/minとなるように供給した。また、アノード側とカソード側の両方を無加圧（大気圧）とした。

本条件で、試験前と6万サイクル後の0.3 A/cm²での電圧値の差を測定した。

本試験を行うことで、電極バインダーの発電耐久性を評価することができる。

[0180] [実施例1]

CF₂=CF-O-(CF₂)₂CF₃ [C3VE]、CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₃H [NOSF] 及びCF₂=CF₂ [TFE] に由来する繰り返し単位を、それぞれ12.5モル%、17.3モル%、70.2モル%含み、EWが876の高酸素透過性アイオノマーを以下のように作製した。

予め、CF₂=CF-O-(CF₂)₂CF₃ 370gとCF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂F 630gを混合した混合モノマーを準備した。

攪拌翼と温調用ジャケットを備えた内容積6リットルのSUS-316製耐圧容器に、逆浸透膜水2940g、C₇F₁₅COONH₄ 60g、及び混合モノマー230gを仕込み、系内を窒素で置換した後真空とし、その後TFEを内圧が0.10MPaGになるまで導入した。400rpmで攪拌しながら、内温が20℃になるように温調を行った。(NH₄)₂S₂O₈ 6gを20gの水に溶解させたものを圧入し、さらにNa₂SO₃ 0.6gを20gの水に溶解させたものを圧入して重合を開始した。その後、内圧が0.10MPaGを維持するようにTFEを追加して重合を継続した。TFEの消費量に対して1.1倍量の混合モノマーを連続的に追加した。また、Na₂SO₃ 0.6gを20gの水に溶解させたものを、1時間おきに圧入した。

重合開始から6時間後、追加でTFEを400g導入した時点でTFEを放圧し、重合を停止し、4262gの重合液（前駆体エマルジョン）を得た。得られた前駆体エマルジョンの固形分濃度は19.5質量%であった。得られた重合液のうち、2kgに水2.5kgを追加し、硝酸を加えて凝析させた。凝析したポリマーを濾過した後、水の再分散と濾過を3回繰り返し、熱風乾燥器で90℃で24時間、引き続き120℃で5時間乾燥し、213gのポリマー（前駆体ポリマー）を得た。得られたポリマーのMFRは88g/10分であった。溶融NMRの測定結果から、モノマー組成を算出した。

[0181] 得られた前駆体ポリマーを、水酸化カリウム（15質量%）とメチルアルコール（50質量%）を溶解した水溶液中に、80℃で20時間接触させて、加水分解処理を行った。その後、60℃水中に5時間浸漬した。次に60℃の2N塩酸水溶液に1時間浸漬させる処理を、毎回塩酸水溶液を更新して5回繰り返してプロトン化した後、イオン交換水で水洗、乾燥し、フッ素系高分子電解質を得た。

[0182] 得られたフッ素系高分子電解質をエタノール水溶液（水：エタノール＝50.0：50.0（質量比））とともに5Lオートクレーブ中に入れて密閉し、翼で攪拌しながら160℃まで昇温して5時間保持した。その後、オートクレーブを自然冷却して、固形分濃度5質量%の均一なフッ素系高分子電解質溶液を作製した。

得られた固形分濃度5質量%のフッ素系高分子電解質溶液を80℃にて減圧濃縮して、固形分濃度20質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を作製した。

[0183] （合成例1）

高酸素透過性アイオノマーのエマルジョン溶液を以下のように作製した。実施例1で得られた上記重合液（前駆体エマルジョン）のうち2kgを純水で2倍に希釈し、容積10Lの三口フラスコ中で攪拌し、温度を80℃にして、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながらpHを10以上に

保持して、含フッ素ポリマーが有する $-SO_2F$ の加水分解を行った。約3時間後にpHの低下がみられなくなったが、加水分解を更に2時間継続し、停止した。

[0184] その後、希硫酸を加えてpHを8に調整し、ミリポア社製限外濾過装置を用いて限外濾過を施した。限外濾過膜は、分画分子量1万のもの（ミリポア社製 Pelicon 2 Filter）を用い、ミリポア社製 ステンレス製ホルダーに挟み込み、限外濾過ユニットを設けた。実施例1で得られた前駆体エマルションを合成例1記載のように加水分解した後、10Lビーカーにいれ、送液ポンプ（ミリポア社製 easy-load Master Flex 1/P）を用いて上記限外濾過ユニットに供給した。不純物を含む濾液は系外に排出し、処理液はビーカーに戻した。除去した濾液に相当する量の精製水を、適宜ビーカーに加えながら限外濾過を行い、濾液の電気伝導度が $10\mu S \cdot cm^{-1}$ になった時点で純水の追加を停止し、処理液が1Lになった時点で限外濾過を停止して水性分散体Aを得た。電気伝導度の測定は、堀場製作所社製 Twin Cond B-173電気伝導度計を用いた。限外濾過処理の時間は5時間であった。

[0185] [実施例2]

$CF_2=CF-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_2-(CF_2)_3F$ [n2VE]、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_3H$ 及び $CF_2=CF_2$ に由来する繰り返し単位を、それぞれ6.3モル%、36.5モル%、57.2モル%含み、EWが538の高酸素透過性アイオノマーを以下のように作製した。攪拌翼と温調用ジャケットを備えた内容積0.5リットルのSUS-316製耐圧容器に、逆浸透膜水250g、 $C_3F_7-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)COONH_4$ 25g、 $CF_2=CF-O-(CF_2CF(CF_3)-O)_2-(CF_2)_3F$ 38.45g、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2F$ 61.55gを仕込み、系内を窒素で置換した後真空とし、その後TFEを内圧が0.12MPaGになるまで導入した。550rpmで攪拌しながら、内温が15℃になるように温調を行った。 $(NH_4)_2S_2O_8$

0.5 g を 5 g の水に溶解させたものを圧入し、さらに Na_2SO_3 0.06 g を 7 g の水に溶解させたものを圧入して重合を開始した。その後、内圧が 0.12 MPa G を維持するように TFE を追加して重合を継続した。また、 Na_2SO_3 0.06 g を 7 g の水に溶解させたものを、1 時間おきに圧入した。

重合開始から 6 時間後、追加で TFE を 30 g 導入した時点で TFE を放圧し、重合を停止し、450 g の重合液（前駆体エマルジョン）を得た。得られた前駆体エマルジョンの固形分濃度は 23.0 質量%であった。

得られた重合液のうち、100 g に水 100 g を追加し、硝酸を加えて凝析させた。凝析したポリマーを濾過した後、水の再分散と濾過を 3 回繰り返し、熱風乾燥器で 90°C で 24 時間、引き続き 120°C で 5 時間乾燥し、22.0 g のポリマー（前駆体ポリマー）を得た。得られたポリマーの MFR は 28 g / 10 分であった。溶融 NMR の測定結果から、モノマー組成を算出した。

得られたポリマーを、実施例 1 と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度 20 質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を得た。

[0186] [比較例 1]

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2\right)_2-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に由来する繰り返し単位を、それぞれ 18.5 モル%、81.5 モル% 含み、EW が 719 の比較アイオノマーを以下のように作製した。

攪拌翼と温調用ジャケットを備えた内容積 6 リットルの SUS-316 製耐圧容器に、逆浸透膜水 2940 g、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 60 g、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2\right)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 50 g を仕込み、系内を窒素で置換した後真空とし、その後 TFE を内圧が 0.70 MPa G になるまで導入した。500 rpm で攪拌しながら、内温が 47°C になるように温調を行った。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 6 g を 20 g の水に溶解させたものを圧入して重合を開始した。その後、内圧が 0.7 MPa G を維持するように TFE を追加して重合を継

続した。TFEの消費量に対して0.7倍量の $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2F$ を連続的に追加した。

重合開始から5時間後、追加でTFEを800g導入した時点でTFEを放圧し、重合を停止し、4701gの重合液（前駆体エマルジョン）を得た。得られた前駆体エマルジョンの固形分濃度は27.6質量%であった。

得られた重合液のうち、200gに水250gを追加し、硝酸を加えて凝析させた。凝析したポリマーを濾過した後、水の再分散と濾過を3回繰り返し、熱風乾燥器で90℃で24時間、引き続き120℃で5時間乾燥し、更に国際公開第2005/028522号の実施例1の記載に基づいてフッ素化処理を施し、55.0gのポリマー（前駆体ポリマー）を得た。得られたポリマーのMFRは3.0g/10分であった。溶融NMRの測定結果から、モノマー組成を算出した。

得られたポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0187] [比較例2]

$CF_2=CF-O-(CF_2)_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_3H$ 及び $CF_2=CF_2$ に由来する繰り返し単位を、それぞれ15.2モル%、7.6モル%、77.2モル%含み、EWが1826の高酸素透過性アイオノマーを以下のように作製した。

予め、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2CF_3$ 646gと $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-SO_2F$ 354gを混合した混合モノマーを準備した。

攪拌翼と温調用ジャケットを備えた内容積6リットルのSUS-316製耐圧容器に、逆浸透膜水2940g、 $C_7F_{15}COONH_4$ 60g、及び混合モノマー200gを仕込み、系内を窒素で置換した後真空とし、その後TFEを内圧が0.26MPaGになるまで導入した。500rpmで攪拌しながら、内温が30℃になるように温調を行った。 $(NH_4)_2S_2O_8$ 6gを20gの水に溶解させたものを圧入し、さらに Na_2SO_3 0.6gを20gの水に溶解させたものを圧入して重合を開始した。その後、内圧が0.1

0.1 MPa Gを維持するようにTFEを追加して重合を継続した。TFEの消費量に対して等量の混合モノマーを連続的に追加した。また、 Na_2SO_3 0.6 gを20 gの水に溶解させたものを、1時間おきに圧入した。重合開始から6時間後、追加でTFEを400 g導入した時点でTFEを放圧し、重合を停止し、4061 gの重合液（前駆体エマルジョン）を得た。得られた前駆体エマルジョンの固形分濃度は11.4質量%であった。得られた前駆体エマルジョンのうち、2 kgに水2.5 kgを追加し、硝酸を加えて凝析させた。凝析したポリマーを濾過した後、水の再分散と濾過を3回繰り返し、熱風乾燥器で90°Cで24時間、引き続き120°Cで5時間乾燥し、220 gのポリマー（前駆体ポリマー）を得た。得られたポリマーのMFRは61 g/10分であった。溶融NMRの測定結果から、モノマー組成を算出した。得られたポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0188] [比較例3]

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に由来する繰り返し単位を、それぞれ33.5モル%、12.5モル%、54.0モル%含み、EWが1423の高酸素透過性アイオノマーを以下のように作製した。

予め、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 646 gと $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 354 gを混合した混合モノマーを準備した。

攪拌翼と温調用ジャケットを備えた内容積6リットルのSUS-316製耐圧容器に、逆浸透膜水2940 g、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 60 g、及び混合モノマー200 gを仕込み、系内を窒素で置換した後真空とし、その後TFEを内圧が0.1 MPa Gになるまで導入した。500 rpmで攪拌しながら、内温が15°Cになるように温調を行った。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 6 gを20 gの水に溶解させたものを圧入し、さらに Na_2SO_3 0.6 gを20 gの水に溶解させたものを圧入して重合を開始した。その後、内圧が0.1

OMP a Gを維持するようにTFEを追加して重合を継続した。TFEの消費量に対して2.2量の混合モノマーを連続的に追加した。また、 Na_2SO_3 0.6gを20gの水に溶解させたものを、1時間おきに圧入した。重合開始から5時間後、追加でTFEを200g導入した時点でTFEを放圧し、重合を停止し、4103gの重合液（前駆体エマルジョン）を得た。得られた前駆体エマルジョンの固形分濃度は14.0質量%であった。得られた重合液のうち、200gに水250gを追加し、硝酸を加えて凝析させた。凝析したポリマーを濾過した後、水の再分散と濾過を3回繰り返し、熱風乾燥器で90℃で24時間、引き続き120℃で5時間乾燥し、27.2gのポリマー（前駆体ポリマー）を得た。得られたポリマーのMFRは16g/10分であった。溶融NMRの測定結果から、モノマー組成を算出した。

得られたポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0189] [実施例3]

混合モノマーの組成をC3VE500g、NOSF500gとし、TFEの消費量に対して1.7倍量の混合モノマーを連続的に追加した以外は実施例1と同様にして前駆体ポリマーを得た。

得られた前駆体ポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を得た。

[0190] [実施例4]

内温を15℃とする以外は、実施例1と同様にして前駆体ポリマーを得た。得られた前駆体ポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を得た。

[0191] [実施例5]

混合モノマーの組成をC3VE268g、NOSF732gとした以外は比

較例 3 と同様にして前駆体ポリマーを得た。

得られた前駆体ポリマーを、実施例 1 と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度 20 質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を得た。

[0192] [実施例 6]

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}\right)_2-\left(\text{CF}_2\right)_3\text{F}$ [n 2 VE]
] 38.45 g の代わりに C 3 VE 16.45 g を仕込み、内圧を 0.07 MPa G とし、内温を 10°C とする以外は、実施例 2 と同様にして前駆体ポリマーを得た。

得られた前駆体ポリマーを、実施例 1 と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度 20 質量%の高酸素透過性アイオノマー溶液を得た。

[0193] [実施例 7]

MEA 作製においてカソード触媒層中の白金量を 0.1 mg/cm² とする以外は、実施例 1 と同様にした。

[0194] [比較例 4]

内圧を 0.13 MPa G とし、内温を 18°C とし、TFE の消費量に対して 1.2 倍量の混合モノマーを連続的に追加した以外は比較例 2 と同様にして前駆体ポリマーを得た。

得られた前駆体ポリマーを、実施例 1 と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度 20 質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0195] [比較例 5]

内圧を 0.20 MPa G とし、内温を 30°C とする以外は、実施例 2 と同様にして前駆体ポリマーを得た。

得られた前駆体ポリマーを、実施例 1 と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度 20 質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0196] [比較例 6]

混合モノマーの組成を C 3 VE 400 g、N O S F 600 g とし、内圧を 0

、0.7 MPa Gとした以外は実施例3と同様にして前駆体ポリマーを得た。得られた前駆体ポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0197] [比較例7]

2リットルのステンレス製オートクレーブに、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ [N1SF] : 1.33 kgとC3VEO.47 kgを仕込んだ後、窒素でパージし、続いてテトラフルオロエチレン (TFE : $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) でパージした。温度を25℃とし、TFEの圧力を0.645 MPa-G (ゲージ圧力) とした後、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ に $(n-\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}-)_2$ を5重量%溶解した溶液を10g添加して重合を実施した。重合槽の系外からTFEを断続的にフィードしつつ、TFE圧力を初期0.645 MPa-Gから終了時0.643 MPa-Gまで降下させて30分間重合した。重合槽の系内のTFEを窒素でパージし大気圧とした後、固形分比率8.4 wt%のモノマーを分散媒とする前駆体ポリマー分散液を得た。この分散液にメタノールを3倍体積量添加しスラリーを沈降させた後に静置して上澄みを除去し、続いて、メタノール/CFC113 = 1/2 (体積比) で洗浄と静置による上澄み除去を3回繰り返した後に、110℃で16時間減圧乾燥し、42gの粉体を得た。当該粉体 (完全な固体となった前駆体ポリマー) の当量重量952であった。

得られた前駆体ポリマーを、実施例1と同様に加水分解、プロトン化、溶解、濃縮処理を施して、固形分濃度20質量%のアイオノマー溶液を得た。

[0198] (酸素透過係数の測定)

実施例1~7及び比較例1~7で得られたアイオノマー溶液をキャスト製膜して、厚み50µmのフィルムを作製した。

また、比較例8として、市販のナフィオン溶液 (Nafion 1021 SIGMA-ALDRICH社製) を用いて、実施例1と同様にして、厚み50µmのフィルムを作製した。

得られたフィルムの酸素透過係数を測定し、結果を表1に示した。

実施例の高酸素透過性アイオノマーは、比較例と比較して、酸素透過係数が改善されていることがわかる。

[0199] (燃料電池の発電試験)

実施例及び比較例で得られたアイオノマー溶液を用い、前述のように、電流密度が 0.5 A/cm^2 での電圧値 (1 V) を測定した。

結果を表1に示した。

実施例の高酸素透過性アイオノマーは、比較例6以外の比較例と比較して、高い電圧値を示しており、発電性能に優れることがわかる。

実施例7より、触媒層中に使用する白金量を小さくしても高い発電性能を発現することがわかる。

尚、比較例6は、酸素透過性および発電性能は高いが、下記負荷変動試験による電圧差が 0.05 V と大きく、同程度の発電性能を示す実施例2と比較しても2.5倍の電圧差を示す(即ち発電耐久性として2.5倍以上劣る)ため、発電性能と発電耐久性を両立し得るものではないことがわかる。

[0200] (燃料電池の負荷変動試験)

実施例及び比較例で得られたアイオノマー溶液を用い、前述のように、試験前と6万サイクル後の 0.3 A/cm^2 での電圧値の差を測定した。

結果を表1に示した。

実施例の高酸素透過性アイオノマーは、比較例と比較して、高い電圧値を示しており、発電耐久性に優れることがわかる。

以上より、実施例1～7は低加湿及び高加湿の両方の条件における高酸素透過性と、発電性能と、発電耐久性とを両立できることがわかる。

[0201]

[表1]

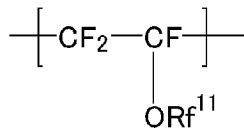
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例7
TFE(モル%)	70.2	57.2	81.5	77.2	54.0	61.0	71.4	65.0	50.0	69.8	63.6	56.1	81.0	—	70.2
NOSF(モル%)	17.3	36.5	18.5	7.6	12.5	19.0	16.1	26.0	45.0	9.9	29.9	19.9	—	—	17.3
NISF(モル%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.0	—	—
C3VE(モル%)	12.5	—	0	15.2	33.5	20.0	12.5	9.0	5.0	20.2	—	24.0	5.0	0	12.5
n2VE(モル%)	—	6.3	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—
EW	876	538	719	1828	1423	880	928	620	419	1527	621	880	952	954	876
A/B	0.72	0.17	—	2.00	2.68	1.05	0.78	0.35	0.11	2.04	0.22	1.21	0.36	—	0.72
MFR(g/10分)	88	28	3.0	61	16	48	23	19	45	23	20	50	50	—	88
Tg (°C)	116	125	142	111	92	102	118	128	124	106	131	98	98	117	116
酸素透過係数 (80°C/30%RH/80°C90%RH) (cc·cm/(cm ² ·sec·cmHg))	5.5 × 10 ⁻⁹ / 6.3 × 10 ⁻⁹	3.0 × 10 ⁻⁹ / 6.0 × 10 ⁻⁹	2.9 × 10 ⁻⁹ / 3.4 × 10 ⁻⁹	5.7 × 10 ⁻⁹ / 1.5 × 10 ⁻⁹	1.1 × 10 ⁻⁸ / 3.3 × 10 ⁻⁹	7.2 × 10 ⁻⁹ / 1.1 × 10 ⁻⁶	5.4 × 10 ⁻⁹ / 6.1 × 10 ⁻⁹	5.0 × 10 ⁻⁹ / 5.1 × 10 ⁻⁹	5.0 × 10 ⁻⁹ / 6.9 × 10 ⁻⁹	6.6 × 10 ⁻⁹ / 1.8 × 10 ⁻⁹	2.4 × 10 ⁻⁹ / 4.6 × 10 ⁻⁹	9.1 × 10 ⁻⁹ / 1.3 × 10 ⁻⁶	2.4 × 10 ⁻⁹ / 3.8 × 10 ⁻⁹	2.1 × 10 ⁻⁹ / 3.3 × 10 ⁻⁹	5.5 × 10 ⁻⁹ / 6.3 × 10 ⁻⁹
カソード触媒層中の白金量 (mg/cm ²)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
IV	0.56V	0.61V	0.49V	0.40V	0.37V	0.63V	0.55V	0.59V	0.62V	0.65V	0.45V	0.65V	0.42V	0.31V	0.52V
負荷変動試験前後の電圧差	0.02V	0.02V	0.02V	0.02V	0.10V	0.02V	0.005V	0.01V	0.02V	0.02V	0.01V	0.05V	0.04V	0.04V	0.02V

請求の範囲

[請求項1] 繰り返し単位 A 及び繰り返し単位 B を有し、当量重量が 250～930 であり、ガラス転移温度が 100～130℃である高酸素透過性アイオノマー。

繰り返し単位 A : 一般式 (1) :

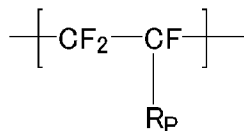
[化1]



(式中、Rf¹¹は炭素数1以上のプロトン交換基を有さないフッ素化炭化水素基を表し、炭素数が2以上である場合は炭素-炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい。) で表される繰り返し単位

繰り返し単位 B : 一般式 (2) :

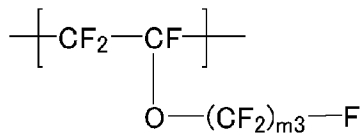
[化2]



(式中、Rpはプロトン交換基を有する1価の基。) で表される繰り返し単位

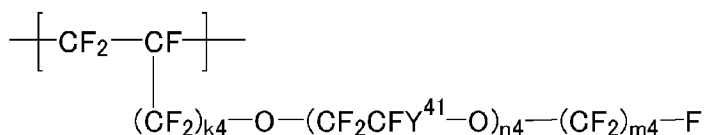
[請求項2] 繰り返し単位 A は、一般式 (3) :

[化3]



(式中、m³は2～6の整数を表す。) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (4) :

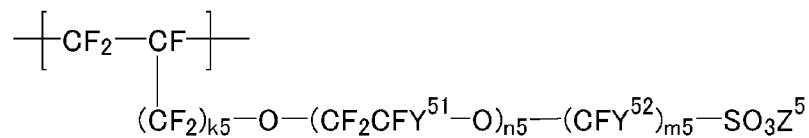
[化4]



(式中、 Y^{41} はF又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^4 は0又は1、 n^4 は1～8の整数を表し、 n^4 個の Y^{41} は、同一でも異なってもよい。 m^4 は1～6の整数を表す。)で表される繰り返し単位
からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1記載の高酸素透過性イオノマー。

[請求項3] 繰り返し単位Bは、一般式(5)：

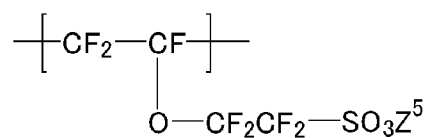
[化5]



(式中、 Y^{51} は、F、Cl又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。 k^5 は0～2の整数、 n^5 は0～8の整数を表し、 n^5 個の Y^{51} は、同一でも異なってもよい。 Y^{52} はF又はClを表す。 m^5 は2～6の整数を表す。 m^5 個の Y^{52} は、同一でも異なってもよい。 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はHを表す。)で表される繰り返し単位である請求項1又は2記載の高酸素透過性イオノマー。

[請求項4] 繰り返し単位Bは、一般式(6)：

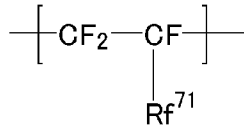
[化6]



(式中、 Z^5 はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はHを表す。)で表される繰り返し単位である請求項1、2又は3記載の高酸素透過性イオノマー。

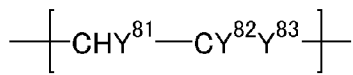
[請求項5] 更に、繰り返し単位Cを有し、繰り返し単位Cは、一般式(7)：

[化7]



(式中、R f ⁷¹は、F、C l又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、及び、一般式(8) :

[化8]



(式中、Y ⁸¹はH又はFを表し、Y ⁸²はF又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、Y ⁸³はH、F、C l又は炭素数1～9の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1、2、3又は4記載の高酸素透過性イオノマー。

[請求項6] 繰り返し単位Aは、全繰り返し単位に対して5～71モル%である請求項1、2、3、4又は5記載の高酸素透過性イオノマー。

[請求項7] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の高酸素透過性イオノマーと水を含むエマルジョン。

[請求項8] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の高酸素透過性イオノマーと水を含むイオノマー溶液。

[請求項9] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の高酸素透過性イオノマーを用いた電極触媒層。

[請求項10] 請求項9記載の電極触媒層を備える膜電極接合体。

[請求項11] 請求項10記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/065304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F214/26(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)n

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)
C08F214/26, H01M4/86, H01M8/10, H01B1/06

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2000-188111 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 July 2000 (04.07.2000), claims; examples; table 1, example 1; paragraph [0049] (Family: none)	1-11 1-11
X	JP 2008-202039 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0006], [0022], [0026], [0038] to [0042]; each example; tables 1 to 4 (particularly, examples 4 to 6, 11 to 13, 18 to 20) & US 2008/0193821 A1 & EP 1927601 A1 & AT 455133 T	1, 2, 5-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 August 2015 (19.08.15)	Date of mailing of the international search report 01 September 2015 (01.09.15)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/116446 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp., Daikin Industries, Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraph [0006] & US 2011/0020728 A1 & US 2013/0216937 A1 & EP 2270818 A1 & CN 101971270 A	1-11
A	JP 2004-010744 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-511830 A (Gore Enterprise Holdings, Inc.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text & US 2003/0146148 A1 & WO 2003/050151 A1 & EP 1451233 A1 & DE 60221429 T & KR 10-2005-0044736 A & CN 1688621 A & CN 1935856 A & CN 1935863 A & CN 1935864 A & AT 368061 T & AU 2002350216 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F214/26(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)n		
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. C08F214/26, H01M4/86, H01M8/10, H01B1/06		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X Y	JP 2000-188111 A (旭硝子株式会社) 2000.07.04, 特許請求の範囲、 実施例、表1の例1、段落0049 (ファミリーなし)	1-11 1-11
X	JP 2008-202039 A (旭硝子株式会社) 2008.09.04, 特許請求の範囲、 段落0006、0022、0026、0038~0042、各実施 例及び表1~4 (特に例4~6、11~13、18~20) & US 2008/0193821 A1 & EP 1927601 A1 & AT 455133 T	1, 2, 5-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 19.08.2015	国際調査報告の発送日 01.09.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 新留 豊 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9639

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	WO 2009/116446 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社、ダイキン工業株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲、段落0006 & US 2011/0020728 A1 & US 2013/0216937 A1 & EP 2270818 A1 & CN 101971270 A	1-11
A	JP 2004-010744 A (日本原子力研究所) 2004.01.15, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-511830 A (ゴア エンタープライズ ホールディングス インコーポレイティド) 2005.04.28, 全文 & US 2003/0146148 A1 & WO 2003/050151 A1 & EP 1451233 A1 & DE 60221429 T & KR 10-2005-0044736 A & CN 1688621 A & CN 1935856 A & CN 1935863 A & CN 1935864 A & AT 368061 T & AU 2002350216 A	1-11