

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-6173

(P2016-6173A)

(43) 公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/12 (2006.01)	C08F 8/12	4F070
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86	B 4J002
H01M 8/10 (2016.01)	H01M 8/10	4J100
C08F 214/18 (2006.01)	C08F 214/18	5H018
C08L 27/12 (2006.01)	C08L 27/12	5H026
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-107837 (P2015-107837)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成27年5月27日 (2015.5.27)		ダイキン工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-110454 (P2014-110454)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(32) 優先日	平成26年5月28日 (2014.5.28)		梅田センタービル
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(71) 出願人	309002329
(出願人による申告) 平成25年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 固体高分子型燃料電池実用化推進技術開発 次世代技術開発 車載用革新的フッ素系新規電解質材料に関する研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願			旭化成イーマテリアルズ株式会社
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	伊野 忠
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高酸素透過性アイオノマー

(57) 【要約】

【課題】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。

【解決手段】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 である高酸素透過性アイオノマー。

【選択図】 なし

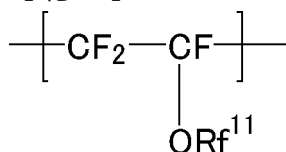
【特許請求の範囲】

【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イオノマー。

繰り返し単位 A : 一般式 (1) :

【化 1】

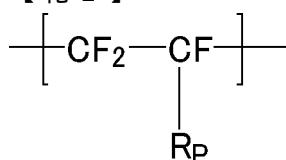


10

(式中、R f ¹¹ 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】



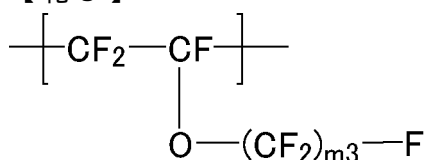
20

(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

【請求項 2】

繰り返し単位 A は、一般式 (3) :

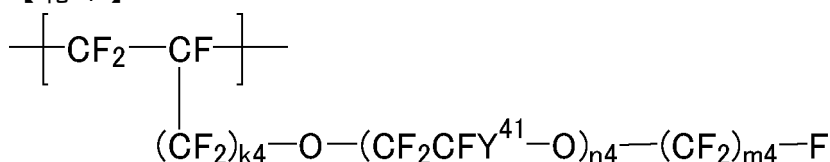
【化 3】



30

(式中、m ³ 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】



40

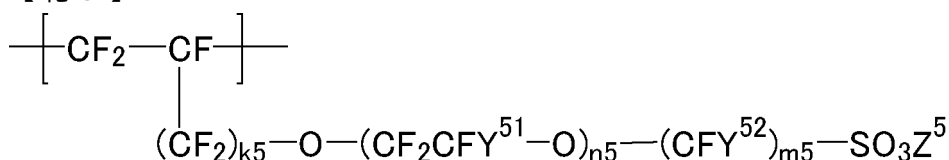
(式中、Y ⁴¹ は F 又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基を表す。k ⁴ は 0 又は 1、n ⁴ は 1 ~ 8 の整数を表し、n ⁴ 個の Y ⁴¹ は、同一でも異なってもよい。m ⁴ は 1 ~ 6 の整数を表す。) で表される繰り返し単位

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】



50

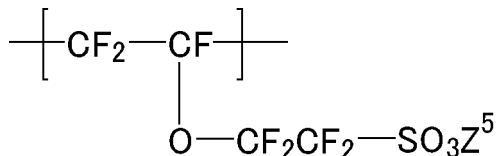
(式中、Y ⁵¹ は、F、Cl 又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基を表す。k ⁵ は

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請求項 1 又は 2 記載の高酸素透過性アイオノマー。

【請求項 4】

繰り返し単位 B は、一般式 (6) :

【化 6】



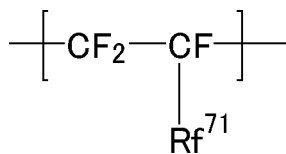
10

(式中、 Z^5 は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $NR^{51}R^{52}R^{53}R^{54}$ 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請求項 1、2 又は 3 記載の高酸素透過性アイオノマー。

【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) :

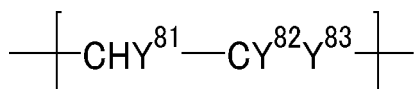
【化 7】



20

(式中、 Rf^{71} 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) :

【化 8】



30

(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、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 種である請求項 1、2、3 又は 4 記載の高酸素透過性アイオノマー。

【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アイオノマー。

【請求項 7】

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

40

【請求項 8】

請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載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。

【請求項 9】

請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高酸素透過性ア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。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高酸素透過性アイオノマー、それを含むエマルシ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。

10

【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 $1 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 (\text{Normal}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$ 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返し単位(B)を有し、ポリマー(H)中の全繰返し単位のうち、前記繰返し単位(A)と前記繰返し単位(B)との合計の割合が、20モル%以上のポリマーである。

20

【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返し単位と、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{R}^f)_j \text{SO}_2 \text{X}$ で表される含フッ素ビニル化合物に基づく繰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。

30

【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 $5 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 (\text{Normal}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$ 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返し単位を含む重合体である。

40

【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、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{O})[\text{CF}_2]_n \text{SO}_2 \text{X}$ 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。

50

【 0 0 0 8 】

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。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 2 1 6 8 1 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 1 - 6 5 8 3 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 2 6 0 7 0 5 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 2 - 2 5 2 0 0 1 号 公 報

【 特許文献 5 】 特表 2 0 1 4 - 5 0 0 3 9 2 号 公 報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 0 - 1 8 8 1 1 1 号 公 報

【 発明の概要 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

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。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

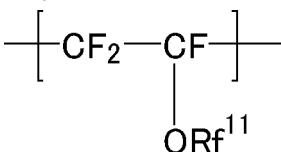
本発明は、繰り返し単位 A 及び繰り返し単位 B を有し、当量重量が 2 5 0 ～ 9 3 0 であり、ガラス転移温度が 1 0 0 ～ 1 3 0 である高酸素透過性アイオノマーである。

繰り返し単位 A：一般式（1）：

40

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



【 0 0 1 4 】

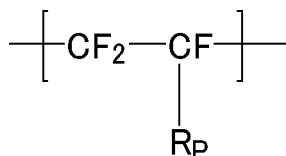
（式中、Rf¹¹ は炭素数 1 以上のプロトン交換基を有さないフッ素化炭化水素基を表し、炭素数が 2 以上である場合は炭素 - 炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい。）で表される繰り返し単位

50

繰り返し単位 B : 一般式 (2) :

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



【 0 0 1 6 】

(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

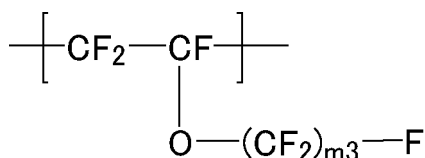
10

【 0 0 1 7 】

繰り返し単位 A は、一般式 (3) :

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



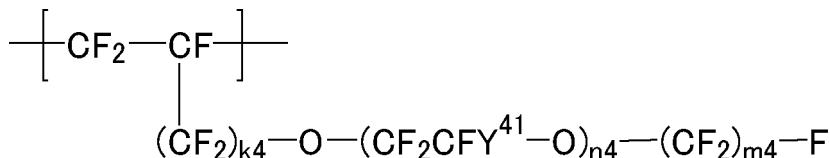
【 0 0 1 9 】

20

(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) :

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



【 0 0 2 1 】

30

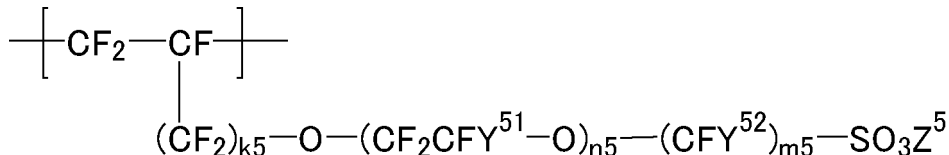
(式中、Y⁴¹ は F 又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基を表す。k⁴ は 0 又は 1、n⁴ は 1 ~ 8 の整数を表し、n⁴ 個の Y⁴¹ は、同一でも異なってもよい。m⁴ は 1 ~ 6 の整数を表す。) で表される繰り返し単位
からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

繰り返し単位 B は、一般式 (5) :

【 0 0 2 3 】

【 化 5 】



40

【 0 0 2 4 】

(式中、Y⁵¹ 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。k⁵ は 0 ~ 2 の整数、n⁵ は 0 ~ 8 の整数を表し、n⁵ 個の Y⁵¹ は、同一でも異なってもよい。Y⁵² は F 又は Cl を表す。m⁵ は 2 ~ 6 の整数を表す。m⁵ 個の Y⁵² は、同一でも異なってもよい。Z⁵ は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR⁵¹R⁵²R⁵³R⁵⁴ 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好ましい。

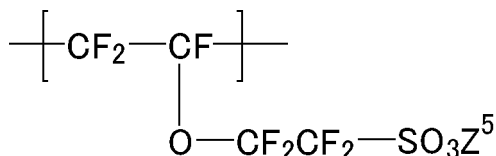
【 0 0 2 5 】

50

繰り返し単位 B は、一般式 (6) :

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】



【 0 0 2 7 】

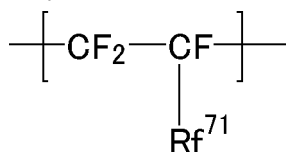
(式中、 Z^5 は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、 $\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は H を表す。) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

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) :

【 0 0 2 9 】

【 化 7 】

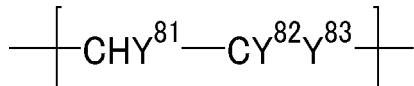


【 0 0 3 0 】

(式中、 Rf^{71} 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) :

【 0 0 3 1 】

【 化 8 】



【 0 0 3 2 】

(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、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。

【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

上述の高酸素透過性アイオノマーと水を含むエマルジョン、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 】

【 0 0 3 5 】

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 】

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

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100～130である。上記高酸素透過性アイオノマーは、 T_g が105以上であることが好ましく、110以上であることがより好ましく、125以下であることが好ましく、120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250～930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2～20cm²を、25、飽和NaCl水溶液30mL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0.01N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（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】

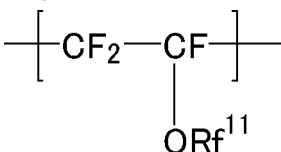
上記高酸素透過性アイオノマーは、繰り返し単位A及び繰り返し単位Bを有する。

【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、

10

20

30

40

50

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。)
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。

【 0 0 4 6 】

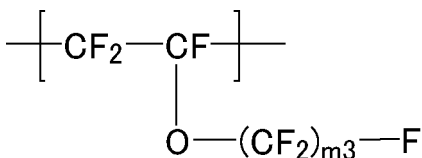
上記フッ素化炭化水素基としては、炭素 - 炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい炭素数 2 以上のアルキル基が好ましい。上記アルキル基の炭素数は 2 ~ 8 であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

繰り返し単位 A は、一般式 (3) :

【 0 0 4 8 】

【 化 1 0 】



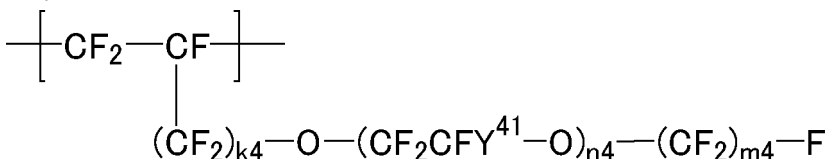
10

【 0 0 4 9 】

(式中、 m^3 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) :

【 0 0 5 0 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 5 1 】

(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。

【 0 0 5 2 】

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。

30

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

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。

40

【 0 0 5 5 】

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。

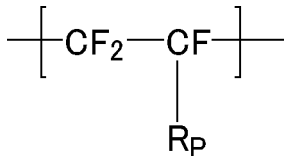
【 0 0 5 6 】

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) :

【 0 0 5 7 】

50

【化 1 2】



【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、-SO₃Z²(Z²はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR^{2 1}R^{2 2}R^{2 3}R^{2 4}を表す。R^{2 1}、R^{2 2}、R^{2 3}及びR^{2 4}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。

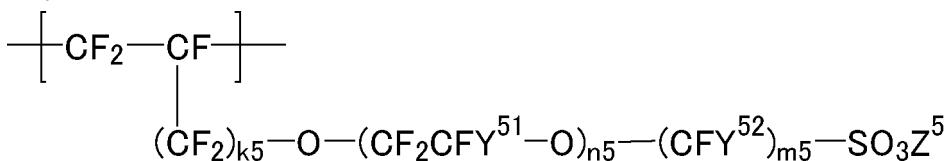
10

【0060】

繰り返し単位Bは、一般式(5)：

【0061】

【化 1 3】



20

【0062】

(式中、Y^{5 1}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。k⁵は0~2の整数、n⁵は0~8の整数を表し、n⁵個のY^{5 1}は、同一でも異なってもよい。Y^{5 2}はF又はClを表す。m⁵は2~6の整数を表す。m⁵個のY^{5 2}は、同一でも異なってもよい。Z⁵はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR^{5 1}R^{5 2}R^{5 3}R^{5 4}を表す。R^{5 1}、R^{5 2}、R^{5 3}及びR^{5 4}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。

30

【0063】

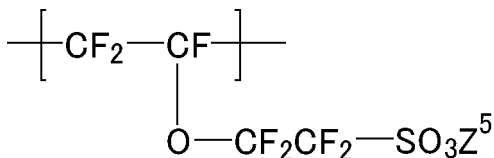
上記Y^{5 1}はF又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。k⁵は0であることが好ましい。n⁵は0又は1であることが好ましく、n⁵が0であることが、プロトン伝導性に優れる点で、特に好ましい。Y^{5 1}はCF₃であることが好ましい。Y^{5 2}はFであることが好ましい。m⁵は2であることが好ましい。Z⁵はH、Na、K又はNH₄であることが好ましい。

【0064】

繰り返し単位Bは、一般式(6)：

【0065】

【化 1 4】



40

【0066】

(式中、Z⁵はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は、NR^{5 1}R^{5 2}R^{5 3}R^{5 4}を表す。R^{5 1}、R^{5 2}、R^{5 3}及びR^{5 4}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。

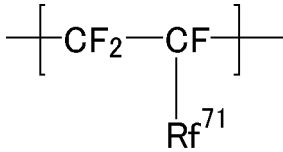
【0067】

50

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】

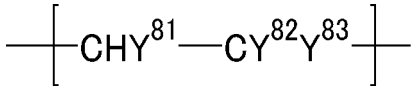


【0069】

(式中、 Rf^{71} 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、 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、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】

Rf^{71} は F であることが好ましい。 Y^{81} 及び Y^{83} は共に H であることが好ましい。 Y^{82} は C_4F_9 又は C_6F_{13} 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、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3) -$ 、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{Cl}) -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CFH} -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $-\text{CF}_2 - \text{CFH} -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 -$ 及び $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F} -$ からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{Cl}) -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CFH} -$ 及び $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3) -$ 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、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{Cl}) -$ 及び $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3) -$ 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、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 及び $-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3) -$ 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、 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 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、2.5 モル%以下であることがより好ましく、2.1 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の実現できる。

10

【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。繰り返し単位 C は、全繰り返し単位に対して 50 モル%以上であることがより好ましく、全繰り返し単位に対して 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り返し単位 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 - CF_3 基及び - OCF_2 - 基に由来するピーク、-120 ppm 付近の - 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。

20

【0080】

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、繰り返し単位 A と繰り返し単位 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、繰り返し単位 A と繰り返し単位 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。

30

【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。

TOSO H 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、30 cm サイズ) を 3 本、40 、NMP (5 mmol / L LiBr 含有) 溶剤、流速 0.7 mL / 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 万程度のものが更に好ましく、13 万 ~ 70 万程度のものが更に好ましく、16 万 ~ 60 万程度のものが特に好ましい。

40

【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】

50

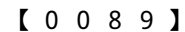
【 0 0 8 5 】

【 0 0 8 6 】

【 0 0 8 7 】

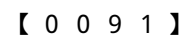
【 0 0 8 8 】

【化 1 7】



【 0 0 9 0 】

【化 1 8】



【 0 0 9 2 】

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) : $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_k \text{Y}^{91} - \text{O} - (\text{CF}_2 \text{CFY}^{91} - \text{O})_n \text{Y}^{92} - \text{SO}_2 \text{Y}^{93}$

(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) : $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{SO}_2 \text{Y}^{93}$

(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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【0103】

ラジカル重合は、0.05~5.0MPaの圧力下で行うことができる。好ましい圧力の範囲は0.1~1.5MPa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。

30

【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。

40

【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。

50

【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。

10

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ェン、テトラヒドロア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ことができる。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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、ファーンズブラック、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100nm～10μm、より好ましくは500nm～1μm、最も好ましくは100～5000nmである。

20

【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。

30

【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PTFE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。

40

【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。

50

【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、上記高酸素透過性ア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アイオノマーの担持量が、好ましくは0.001～10mg/cm²、より好ましくは0.01～5mg/cm²、更に好ましくは0.1～1mg/cm²である。

【0130】

本発明の電極触媒層は、高酸素透過性アイオノマー、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、高酸素透過性アイオノマーと、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、上記高酸素透過性アイオノマーは、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オングストローム～10μm、より好ましくは50オングストローム～1μm、最も好ましくは100～5000オングストロームである。

【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1～99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。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、20～95質量%であることが好ましく、より好ましくは40～90質量%、更に好ましくは50～85質量%、特に好ましくは60～80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0.001～10mg/cm²、より好ましくは0.01～5mg/cm²、更に好ましくは0.1～1mg/cm²である。電極触媒層の厚みとしては、好ましくは0.01～200μm、より好ましくは0.1～100μm、最も好ましくは1～50μmである。

10

20

30

40

50

【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0.001～20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。

【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、

10

20

30

40

50

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、

10

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、

20

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、
 一般式 (9) : $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_k \text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}_2\text{CFY}^{91} - \text{O})_n \text{CF}_2 - (\text{CF}_2\text{CFY}^{92})_m \text{SO}_2\text{Y}^{93}$
 (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。

30

【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。

40

【0146】

上記前駆体モノマーは、
 一般式 (10) : $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{Y}^{93}$
 (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。

【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】

50

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。

10

【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。

20

【0153】

ラジカル重合は、0.05～5.0MPaの圧力下で行うことができる。好ましい圧力の範囲は1.5～3.0MPa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。

30

【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、エマルションに対して、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、得られたエマルシ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。

40

【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。

50

【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。

10

【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の抑制したり、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。

20

【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。

30

【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。

40

【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對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。

50

【 0 1 6 6 】

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。

【 0 1 6 7 】

ガス拡散層としては、市販のカーボנק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 DE NORA NORTH AMERICA 社製カーボנק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。

10

【 0 1 6 8 】

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 DE NORA 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נקロスを使用）が挙げられる。

【 0 1 6 9 】

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、上記高酸素透過性ア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。

20

【 0 1 7 0 】

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されて、燃料電池が構成される。

30

【 0 1 7 1 】

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。

【 0 1 7 2 】

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間に 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。

40

【 実施例 】

【 0 1 7 3 】

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。

【 0 1 7 4 】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

【 0 1 7 5 】

50

(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 30 mL 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 0.01 N 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 $M (\text{mmol})$ 、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 $EW (\text{g/eq})$ を求めた。

$$EW = (W / M) \times 22$$

10

【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 D 1238 に従って、 270°C 、荷重 2.16 kg 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 20 mm 、幅 5 mm で、温度プロファイルは室温から 300°C まで 5°C/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。

20

【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) 30 cc/min 、キャリアーガス (He) 100 kPa とした。ガスの加温加湿条件は、 $80 \sim 30\% \text{ RH}$ と $80 \sim 90\% \text{ RH}$ 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。

30

透過量を $X (\text{cc})$ 、補正係数を $k (= 1.0)$ 、膜サンプルの膜厚を $T (\text{cm})$ 、透過面積を $A (\text{cm}^2)$ 、計量管通過時間を $D (\text{sec})$ 、酸素分圧を $p (\text{cmHg})$ とした時のガス透過係数 $P (\text{cc} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}))$ 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

40

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 $36.7 \text{ wt}\%$) 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 $11 \text{ wt}\%$ 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 3000 rpm 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 0.2 mg/cm^2 、カソード側 0.3 mg/cm^2 となるように塗布し、 140°C 、 5 分の条件で乾燥

50

・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、パッキン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0.3 A/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0.5 A/cm²での電圧値（IV）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、0.8 Vを15秒と0.5 Vを15秒の電圧サイクルで、0.8 Vでのガス流量がアノード/カソード=39/171 mL/min、0.5 V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 370 gとCF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂F 630 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、C₇F₁₅COONH₄ 60 g、及び混合モノマー230 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0.10 MPa Gになるまで導入した。400 rpm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 6 gを20 gの水に溶解させたものを圧入し、さらにNa₂SO₃ 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0.10 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1.1倍量の混合モノマーを連続的に追加した。また、Na₂SO₃ 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、4262 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19.5質量%であった。

得られた重合液のうち、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℃で24時間、引き続き120℃で5時間乾燥し、213 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88 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。

【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＝５０：５０：０（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。

10

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シ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（前駆体エマルション）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－ＳＯ₂Ｆ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。

20

【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 Pellicon 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 MasterFlex 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１０μＳ・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。

30

【０１８５】

〔実施例２〕

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O})_2 - (\text{CF}_2)_3 \text{F}$ [n2VE]、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H}$ 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、 $\text{C}_3\text{F}_7 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ ２５ｇ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O})_2 - (\text{CF}_2)_3 \text{F}$ ３８．４５ｇ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ 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 ）₂Ｓ₂Ｏ₈ ０．５ｇを５ｇの水に溶解させたものを圧入し、さらにＮa₂ＳＯ₃ ０．０６ｇを７ｇ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０．１２ＭＰａＧを維持するようにＴＦＥを追加して重合を継続した。また、Ｎa₂ＳＯ₃ ０．０６ｇを７ｇの水に溶解させたものを、１時間おきに圧入した。

40

重合開始から６時間後、追加でＴＦＥを３０ｇ導入した時点でＴＦＥを放圧し、重合を停止し、４５０ｇの重合液（前駆体エマルション）を得た。得られた前駆体エマルションの

50

固形分濃度は23.0質量%であった。

得られた重合液のうち、100gに水100g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、22.0g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28g/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]

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H}$ 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2940g、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 60g、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ 50g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0.70MPaGになるまで導入した。500rpmで攪拌しながら、内温が47℃になるように温調を行った。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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0.7MPaG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 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ 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]

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H}$ 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、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 646gと $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ 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、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 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。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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0.10MPaGを維持するようにTFEを追加して重合を継続した。TFEの消費量に対して等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、4061gの重合液（前駆体エマルション）を得た。得られた前駆体エマルシ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ションのうち、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、220g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61g/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】

10

[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、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 \text{CF}_3$ 646gと $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ 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、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 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0.10MPaGになるまで導入した。500rpmで攪拌しながら、内温が15℃になるように温調を行った。

20

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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0.10MPaG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（前駆体エマルション）を得た。得られた前駆体エマルシ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。

30

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 $\text{C}_3\text{VE}500\text{g}$ 、 $\text{NOSF}500\text{g}$ 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。

40

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]

50

混合モノマーの組成を C_3VE_268g 、 $NOSF_732g$ 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]

$CF_2 = CF - O - (CF_2CF(CF_3) - O)_2 - (CF_2)_3F$ [n_2VE] $38.45g$ の代わりに $C_3VE_16.45g$ を仕込み、内圧を $0.07MPaG$ とし、内温を 10° 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。

10

【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 $0.1mg/cm^2$ とする以外は、実施例 1 と同様にした。

【0194】

[比較例 4]

内圧を $0.13MPaG$ とし、内温を 18° 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。

20

【0195】

[比較例 5]

内圧を $0.20MPaG$ とし、内温を 30° 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_3VE_400g 、 $NOSF_600g$ とし、内圧を $0.07MPaG$ 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。

30

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、 $CF_2 = CF - O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2 - SO_2F$ [N_1SF] : $1.33kg$ と $C_3VE_0.47kg$ 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 : $CF_2 = CF_2$) でパージした。温度を 25° とし、TFE の圧力を $0.645MPa - G$ (ゲージ圧力) とした後、 $CF_2 = CF - O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2 - SO_2F$ に ($n - C_3F_7COO -$) $_2$ 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 $0.645MPa - G$ から終了時 $0.643MPa - G$ 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 / $CF_3C_113 = 1/2$ (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。

40

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

50

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 50 μm 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 50 μm 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。

10

【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 (IV) 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。

20

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。

30

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
NDSF(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	1826	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	88	117	116
酸素透過係数 (80°C30%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^{-8}	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^{-8}	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	0.35V	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

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 J 3/05 (2006.01) C 0 8 J 3/05 C E W

- (72)発明者 吉村 崇
 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 近藤 昌宏
 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 三宅 直人
 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 井上 祐一
 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 宮崎 久遠
 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 多胡 貴広
 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA23 AB06 AB23 AC12 AC14 AC20 AE20 AE30 CA03 CA13
 CA16 CB02 CB13
 4J002 BB131 BB151 BB181 FD110 GQ02 HA07
 4J100 AC26R AE38Q AE39P BA56H BA57Q CA04 CA05 CA06 CA31 DA25
 DA36 DA43 DA56 FA03 FA20 GC16 GC25 HA08 HA61 HB36
 HB52 HE08 HE13 JA45
 5H018 AA06 AS03 DD08 EE18 HH00 HH05 HH08
 5H026 AA06