

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 11 月 6 日 (06.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/132875 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/02 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053721

(22) 国際出願日: 2008 年 2 月 26 日 (26.02.2008)

(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2007-115951 2007 年 4 月 25 日 (25.04.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジャパンゴアテックス株式会社 (JAPAN GORE-TEX INC.) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高根朋幸

(TAKANE, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP). 加藤博 (KATO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP). 藤本浩良 (FUJIMOTO, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP). 石川雅彦 (ISHIKAWA, Masahiko) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 5 号 ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

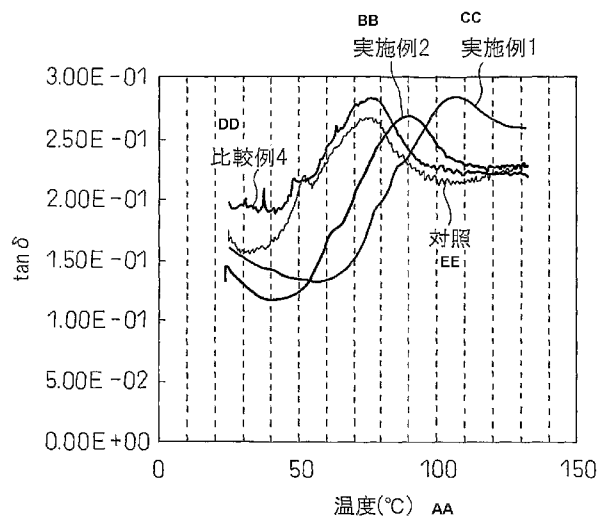
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法、固体高分子形燃料電池用膜電極組立体および固体高分子形燃料電池

Fig. 1



AA TEMPERATURE (°C)

BB EXAMPLE 2

CC EXAMPLE 1

DD COMPARATIVE EXAMPLE 4

EE CONTROL SAMPLE

(57) Abstract: Durability of a solid polymer fuel cell is improved by suppressing deterioration of a polymer electrolyte membrane of the solid polymer fuel cell without deteriorating power generation performance. Disclosed is a method for producing a polymer electrolyte membrane for a solid polymer fuel cell, wherein a polymer electrolyte membrane, in which a transition element or a rare earth element is uniformly dispersed, is formed by preparing a solution or dispersion of an alkoxide of a transition element or rare earth element having a catalytic power of decomposing a peroxide. This method for producing a polymer electrolyte membrane for a solid polymer fuel cell is characterized by the following feature (1): when the polymer electrolyte membrane, in which a transition element or a rare earth element is uniformly dispersed, is formed from a mixed solution which is obtained by preparing a solution of a polymer electrolyte and then uniformly mixing the solution with the solution or dispersion of an alkoxide, the alkoxide is condensed by hydrolysis, or alternatively by the following feature (2): the polymer electrolyte membrane, in which a transition element or a rare earth element is uniformly dispersed, is formed by preparing a polymer electrolyte membrane for a solid polymer fuel cell, then uniformly impregnating the polymer electrolyte membrane with the solution or dispersion of an alkoxide, and then condensing the alkoxide by hydrolysis.

[続葉有]



KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 発電性能を損なうことなく固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜の劣化を抑えることにより、固体高分子形燃料電池の耐久性を高める。本発明の固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法は、過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意し、(1) 高分子電解質の溶液を用意し、アルコキシドの溶液または分散液と高分子電解質の溶液とを均一に混合し、混合された溶液から、遷移元素または希土類元素が均一分散された高分子電解質膜を形成するに際し、アルコキシドを加水分解して縮合させる、或いは(2) 固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜を用意し、アルコキシドの溶液または分散液を高分子電解質膜に均一に浸透させ、アルコキシドを加水分解して縮合させることにより、遷移元素または希土類元素が均一分散された高分子電解質膜を形成する、ことを特徴とする。

明 細 書

固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法、固体高分子形燃料電池用膜電極組立体および固体高分子形燃料電池

技術分野

本発明は、固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜の製造方法および膜電極組立体並びに固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

近年、高効率のエネルギー変換装置として、燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、用いる電解質の種類により、アルカリ形、固体高分子形、リン酸形等の低温作動燃料電池と、熔融炭酸塩形、固体酸化物形等の高温作動燃料電池とに大別される。これらのうち、電解質としてイオン伝導性を有する高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池（PEFC）は、コンパクトな構造で高出力密度が得られ、しかも液体を電解質に用いないこと、低温で運転することが可能なこと等により簡易なシステムで実現できるため、定置用、車両用、携帯用等の電源として注目されている。

固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜の両面にガス拡散性の電極層を配置し、そのアノード側を燃料ガス（水素等）に、カソード側を酸化剤ガス（空気等）に暴露し、高分子電解質膜を介した化学反応により水を合成し、これによって生じる反応エネルギーを電気的に取り出すことを基本原理としている。ここで、副反応として固体高分子形燃料電池のカソードにおける酸素の還元反応は過酸化水素（ H_2O_2 ）を経由して反応が進行することから、カソード電極層で生成する過酸化水素または過酸化物ラジカルによって、カソー

ド電極層を構成する電解質やこれに隣接する高分子電解質膜が劣化するおそれがある。また、アノードにおいても、カソードから酸素分子が高分子電解質膜を通過してくる現象（クロスオーバー）が起ると、同様に過酸化水素または過酸化物ラジカルが生成し、アノード電極層を構成する電解質の劣化を引き起こしかねない。

電極層で生成する過酸化物による高分子電解質膜の劣化を防止するため、過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物、特に酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウムまたは酸化鉛を高分子電解質膜中に分散配合する方法が知られている（特開 2001-118591 号公報）。特開 2001-118591 号公報には、遷移金属酸化物の分散配合法として、遷移金属酸化物を、高分子電解質の溶液に分散後、該高分子電解質を固化すること、あるいは、当該遷移金属を溶解性または非溶解性の塩または他の化合物の形で高分子電解質に含有させた後、加水分解、ゾルゲル反応、酸化還元反応または他の反応によって固体の酸化物の形にすることが記載されている。

また、固体高分子形燃料電池のスルホン酸基含有高分子電解質膜の過酸化水素または過酸化物ラジカルに対する耐性を高めるため、該スルホン酸基の一部をセリウムイオンやマンガンイオンによりイオン交換する方法が知られている（特開 2006-99999 号公報）。

同様に固体高分子形燃料電池のスルホン酸基含有高分子電解質膜の過酸化水素または過酸化物ラジカルに対する耐性を高めるため、該高分子電解質膜に難溶性セリウム化合物の微粒子を添加し混合する方法が知られている（特開 2006-107914 号公報）。

また、固体高分子形燃料電池の電極層で発生した過酸化水素を、それが固体高分子電解質膜に侵入する前に分解させることにより固

体高分子電解質膜の劣化を防止するため、該電極層に酸化マンガ
ン、酸化ルテニウム、酸化タングステン等の酸化物触媒を添加する方
法が知られている（特開 2 0 0 0 - 1 0 6 2 0 3 号公報）。

発明の開示

しかしながら、特開 2 0 0 1 - 1 1 8 5 9 1 号公報に記載の方法
によると、遷移金属酸化物が高分子電解質膜中に微粒子として分散
されるため、該微粒子が製造時および使用時に凝集する問題、さら
には該微粒子が使用時に高分子電解質膜から脱離するという問題が
ある。

また、特開 2 0 0 6 - 9 9 9 9 9 号公報に記載の方法によりスル
ホン酸基の一部をカチオンによりイオン交換すると、そのスルホン
酸基が水素イオンの伝導に寄与しなくなり、高分子電解質の劣化防
止の代償として発電性能の低下を伴うという問題がある。

特開 2 0 0 6 - 1 0 7 9 1 4 号公報に記載の方法によると、難溶
性セリウム化合物の微粒子を高分子電解質膜中に均一分散できると
されているが、セリウムをナノレベルで均一に分散させることは不
可能であり、また該微粒子の凝集や電解質膜からの脱離という懸念
もある。

また、特開 2 0 0 0 - 1 0 6 2 0 3 号公報に記載の方法において
も、電極層のバインダーに酸化物触媒の粉末を単に添加するだけで
あるため、酸化物触媒をナノレベルで均一に分散させることは不可
能であり、また該酸化物の凝集や電極層からの脱離という問題もあ
る。

したがって、本発明の目的は、発電性能を損なうことなく固体高
分子形燃料電池の高分子電解質膜の劣化を抑えることにより、固体
高分子形燃料電池の耐久性を高めることにある。

本発明によると、

(1) 過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、

固体高分子形燃料電池のための高分子電解質の溶液を用意する工程、

該アルコキシドの溶液または分散液と該高分子電解質の溶液とを均一に混合する工程、および

該混合された溶液から、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成するに際し、該アルコキシドを加水分解して縮合させる工程

を含んでなる、固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法；

(2) 過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、

固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜を用意する工程、

該アルコキシドの溶液または分散液を該高分子電解質膜に均一に浸透させる工程、および

該アルコキシドを加水分解して縮合させることにより、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成する工程

を含んでなる、固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法；

(3) 該高分子電解質膜の材料がフッ素系高分子化合物を含む、
(1) または (2) に記載の製造方法；

(4) 該高分子電解質膜の材料がフッ素系高分子化合物と非フッ素系高分子化合物との組合せを含む、(1) または (2) に記載の製造方法；

(5) 該高分子電解質膜の材料がスルホン酸基を有する高分子化合物を含む、(1)～(4)のいずれか1項に記載の製造方法；

(6) 該遷移元素または希土類元素が、セリウム、マンガン、タングステン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデンおよび鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種である、(1)～(5)のいずれか1項に記載の製造方法；

(7) 該アルコキシドの添加量を該高分子電解質膜の材料に対して0.05～80質量%の範囲内とする、(1)～(6)のいずれか1項に記載の製造方法；

(8) さらに、該アルコキシドの溶液または分散液にリンのアルコキシドまたはリン化合物を添加する、(1)～(7)のいずれか1項に記載の製造方法；

(9) さらに、該遷移元素または希土類元素を含まない高分子電解質膜を組み合わせる2層以上の積層膜を形成する工程を含む、(1)～(8)のいずれか1項に記載の製造方法；

(10) さらに、水素を酸化することができる触媒を含有する層をカソード側に組み合わせる2層以上の積層膜を形成する工程を含む、(1)～(9)のいずれか1項に記載の製造方法；

(11) 該水素を酸化することができる触媒が金属担持カーボン触媒である、(10)に記載の製造方法；

(12) 該高分子電解質膜が、固体高分子形燃料電池の電極層として作用するための触媒粒子を含む、(1)～(8)のいずれか1項に記載の製造方法；

(13) (1)～(11)のいずれか1項に記載の製造方法により得られた固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜と電極層とを含んでなる固体高分子形燃料電池用膜電極組立体；

(14) (12) に記載の製造方法により得られた固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜を少なくとも一つの電極層として含んでなる固体高分子形燃料電池用膜電極組立体；ならびに

(15) (13) または (14) に記載の膜電極組立体を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池が提供される。

図面の簡単な説明

図1は高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を示すグラフである。

図2は高分子電解質膜におけるCeの分散性を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

図3は高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を示すグラフである。

図4は高分子電解質膜の発電性能を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1の態様による固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法は、過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、固体高分子形燃料電池のための高分子電解質の溶液を用意する工程、該アルコキシドの溶液または分散液と該高分子電解質の溶液とを均一に混合する工程、および該混合された溶液から、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成するに際し、該アルコキシドを加水分解して縮合させる工程を含んでなる。

過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素としては、対応する酸化物の形態において、固体高分子形燃料電池の運転中に電極層において生成する過酸化物（特に過酸化水素）を速

やかに分解するものであれば特に限定はされない。そのような遷移元素または希土類元素の一例として、セリウム (Ce)、マンガン (Mn)、タングステン (W)、ジルコニウム (Zr)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、ネオジム (Nd)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo) および鉄 (Fe) が挙げられる。

本発明によると、上記の遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する。遷移元素または希土類元素のアルコキシドは、一般に $M(OR)_n$ で表される。ここで、Mは遷移元素または希土類元素を表し、Rは炭素原子数が1～5であるアルキル基を表し、そしてnはMの原子価に等しい数である。遷移元素または希土類元素のアルコキシドの具体例として、 $Ce(OC_2H_5)_3$ 、 $Ce(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $Mn(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $W(OC_2H_5)_3$ 、 $W(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $Nd(O-i-C_3H_7)_7$ 、 $Y(OC_2H_5)_3$ 、 $Y(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $Y(O-i-C_4H_9)_3$ 、 $La(OC_2H_5)_3$ 、 $La(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $Co(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VO(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $VO(O-n-C_3H_7)_3$ 、 $VO(O-i-C_4H_9)_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VO(O-sec-C_4H_9)_3$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-i-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(O-sec-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-sec-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-t-C_4H_9)_4$ 、Fe

$(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 等が挙げられる。

遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を調製するための溶媒または分散媒としては、当該アルコキシドの安定な溶液または分散液を調製することができるものであれば特に限定はされない。そのような溶媒または分散媒の具体例として、メタノール、エタノール、プロパノール、デカノール、エチレングリコール、キシレン、トルエン、ナフタレン等およびこれらの組合せが挙げられる。遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液における濃度は、特に限定はされないが、一般に0.01～5モル/L、好ましくは0.03～0.3モル/Lの範囲内にすればよい。遷移元素または希土類元素のアルコキシドが分散液を形成する場合、高分子電解質中における分散均一性を高めるため、その分散質を可能な限り小さくすることが好ましい。また、このような分散液を安定化するための分散剤を適宜含めてもよい。なお、遷移元素または希土類元素のアルコキシドが液体である場合には、これを溶媒または分散媒で希釈することなく直接高分子電解質膜に浸透させることにより、過酸化物分解触媒をナノレベルで均一に分散させることができる。

本発明の第1の態様によると、固体高分子形燃料電池のための高分子電解質の溶液を形成する。固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜としては、プロトン(H^+)伝導性が高く、電子絶縁性であり、かつ、ガス不透過性であるものであれば、特に限定はされず、公知の高分子電解質膜であればよい。代表例として、含フッ素高分子を骨格とし、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン基等の基を有する樹脂が挙げられる。高分子電解質膜の厚さ

は、抵抗に大きな影響を及ぼすため、電子絶縁性およびガス不透過性を損なわない限りにおいてより薄いものが求められ、具体的には、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内に設定される。本発明における高分子電解質膜の材料は、全フッ素系高分子化合物に限定はされず、炭化水素系高分子化合物や無機高分子化合物との混合物、または高分子鎖内にC-H結合とC-F結合の両方を含む部分フッ素系高分子化合物であってもよい。炭化水素系高分子電解質の具体例として、スルホン酸基等の電解質基が導入されたポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル系樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテル等、およびこれらの誘導体（脂肪族炭化水素系高分子電解質）、スルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレン、芳香環を有するポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等、およびこれらの誘導体（部分芳香族炭化水素系高分子電解質）、スルホン酸基等の電解質基が導入されたポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド等、およびこれらの誘導体（全芳香族炭化水素系高分子電解質）等が挙げられる。部分フッ素系高分子電解質の具体例としては、スルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレンーグラフトーポリテトラフルオロエチレン等、およびこれらの誘導体が挙げられる。全フッ素系高分子電解質膜の具体例としては、側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロポリマーであるナフィオン（登録商標）膜（デュポン社製）、アシプレックス（登録商標）膜（旭化成社製）およびフレミオン（登録商標）膜（旭硝子社製）

が挙げられる。また、無機高分子化合物としては、シロキサン系またはシラン系の、特にアルキルシロキサン系の有機珪素高分子化合物が好適であり、具体例としてポリジメチルシロキサン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。さらに、高分子電解質膜として、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜にイオン交換樹脂を含浸させた補強型高分子電解質膜であるGORE-SELECT（登録商標）（ジャパングアテックス社製）を好適に用いることもできる。この高分子電解質の溶液に用いる溶媒としては、先に遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を調製するための溶媒または分散媒として列挙したものを使用することができ、特に、当該アルコキシドの溶液または分散液の溶媒または分散媒と同一の溶媒を使用することが好ましい。

本発明の第1の態様によると、上記アルコキシドの溶液または分散液と上記高分子電解質の溶液とを均一に混合する。混合の比率は、遷移元素または希土類元素のアルコキシドが高分子電解質膜の材料に対して一般には0.05～80質量%、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.1～1質量%の範囲内になるように設定する。該アルコキシドから生成した酸化物はイオン伝導性が低いため、アルコキシドの添加量が80質量%より多くなると高分子電解質膜のイオン伝導性を阻害することとなり望ましくない。反対に、アルコキシドの添加量が0.05質量%より少ないと、過酸化物を分解する触媒能が低下し、所期の目的が達成できない。混合に際しては、遷移元素または希土類元素が高分子電解質中に均一に分散されるように十分な攪拌を行うことが好ましい。また、当該アルコキシドが雰囲気中の湿分と反応する場合には、湿分を実質的に含まない不活性雰囲気において上記混合を実施することが望ましい。

本発明の第1の態様によると、上記混合された溶液から、遷移元

素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成する。膜の形成方法としては、膜厚 5 ～ 50 μm 、好ましくは 10 ～ 30 μm の範囲内の高分子電解質膜を形成することができるものであれば特に限定はなく、リバースロール法、ダイレクトロール法、スプレー法等の成膜法を採用すればよい。また、塗布法に用いられるコータとしては、リバースロールコータ、ダイレクトロールコータ、カーテンコータ、ファウンテンコータ、ナイフコータ、ダイコータ、グラビアコータ、マイクログラビアコータ等が挙げられる。高分子電解質膜の形成に際して支持体を用いる場合、得られた高分子電解質膜の剥離を促進するため、支持体として離型フィルムを用いることが好ましい。離型フィルムの材料は、高分子電解質膜の乾燥温度に耐えられるものであれば、特に限定はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）等が挙げられる。また、これらのフィルム材料にフッ素系またはオレフィン系の表面コートを施すことにより、高分子電解質膜と離型フィルムとの間の剥離性を高めることもできる。さらに、高分子電解質膜の機械的強度を高めるため、織布、不織布、短繊維、多孔質膜、多孔質基材等の補強材を高分子電解質膜と組み合わせることもできる。このような補強材の具体例としては、ガラス短繊維、ポリエチレンテレフタレート（PTFE）短繊維、延伸多孔質 PTFE 膜等が挙げられる。成膜後、恒温槽、熱風乾燥機等を用いた乾燥処理により溶媒を除去し、高分子電解質膜を得ることができる。乾燥は、100 ～ 200 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 120 ～ 180 $^{\circ}\text{C}$ の温度において 2 ～ 60 分間程度の時間実施すればよい。

本発明の第 1 の態様によると、遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成するに際し、該アルコキシド

を加水分解して縮合させる。「形成するに際し」とは、アルコキシドの加水分解・縮合は、アルコキシドの溶液または分散液と高分子電解質の溶液とを混合した時点から始まり、高分子電解質膜の形成中に、さらに場合によっては形成後にも、当該加水分解・縮合反応が継続し得ることを意味する。この加水分解・縮合反応の速度はアルコキシドの種類によって異なる。また、高分子電解質膜の形成工程に悪影響が及ばないように、アルコキシドの加水分解・縮合反応を遅らせ、または促進させるため、混合溶液中の水分量、温度、pH等を調整することもできる。

本発明の第1の態様により、高分子電解質膜中に過酸化物分解触媒（遷移元素または希土類元素の酸化物）をナノレベルで均一に分散させることができる。均一分散された過酸化物分解触媒は、水素イオン伝導に寄与する高分子電解質アニオンに影響を与えることがなく、またその分散体は三次元架橋体を形成しているため、過酸化物分解触媒の脱離が抑制されると共に、高分子電解質膜の機械的安定性および耐熱性が向上する。

本発明の第2の態様による固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法は、過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜を用意する工程、該アルコキシドの溶液または分散液を該高分子電解質膜に均一に浸透させる工程、および該アルコキシドを加水分解して縮合させることにより、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成する工程を含んでなる。

過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程は、先に本発明の第1の態様について説明したとおりである。

本発明の第2の態様によると、上述のように調製したアルコキシドの溶液または分散液を上記高分子電解質膜に均一に浸透させる。浸透させるべきアルコキシドの量（添加量）は、高分子電解質膜に対して0.05～80質量%、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.1～1質量%の範囲内とする。遷移元素または希土類元素のアルコキシドはイオン伝導性が低いため、アルコキシドの添加量が80質量%より多くなると高分子電解質膜のイオン伝導性を阻害することとなり望ましくない。反対に、アルコキシドの添加量が0.05質量%より少ないと、過酸化物を分解する触媒能が低下し、所期の目的が達成できない。

高分子電解質膜のイオン伝導性を高めるため、遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液に、亜リン酸ジイソプロピル等のリンのアルコキシドまたはリン酸等のリン化合物を添加してもよい。後述する加水分解・縮合反応後に形成される三次元架橋体の末端がリン酸基になることで、高分子電解質膜の劣化が抑制され、かつ、高分子電解質膜の吸水性が高くなることで、低加湿条件下での発電においても乾燥が抑制されて高い電圧を維持することができる。高分子電解質膜に浸透させるべきリンのアルコキシドまたはリン化合物の添加量は、遷移元素または希土類元素のアルコキシドに対して0.01～10倍モル量、好ましくは0.5～2倍モル量の範囲内とすればよい。また、高分子電解質膜のイオン伝導性を高める効果は、 γ -メルカプトプロピルメトキシシラン等のメルカプト基含有化合物を、そのメルカプト基をスルホン酸基に変換させた後、添加することによっても得られる。

高分子電解質膜へのアルコキシド溶液または分散液の浸透は、該溶液または分散液に高分子電解質膜を浸漬することにより行うことができる。高分子電解質膜の厚さや材料にもよるが、高分子電解質

膜全体への均一な浸透を達成するためには、少なくとも5時間、好ましくは10時間以上の浸漬時間が望ましい。また、浸漬時間を短縮するため、浸漬に際してアルコキシド溶液または分散液を室温以上、好ましくは約100℃以下、より好ましくは80℃以下に加熱しておくことも好ましい。さらに、アルコキシド溶液または分散液の浸透を促進するため、予め高分子電解質膜を膨潤させておいてもよい。膨潤用液体としては、水や、メタノール、エタノール等の低級アルコール類を用いることができ、アルコキシド溶液または分散液を調製した溶媒または分散媒と同一であっても異なってもよい。反対に、アルコキシド溶液または分散液の浸透を高分子電解質膜の表面近傍のみに限定することが望まれる場合、高分子電解質膜を膨潤させずに、またはその膨潤を抑えた状態で、アルコキシド溶液または分散液に浸漬させることができる。

本発明の第2の態様によると、高分子電解質膜に均一に浸透させた遷移元素または希土類元素のアルコキシドを、加水分解して縮合させる。加水分解・縮合反応は、遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液が高分子電解質膜に接触した時点から始まる。この加水分解・縮合反応には、高分子電解質膜のイオン交換基から放出されるプロトンおよび高分子電解質膜に含まれる水が関与する。したがって、予め高分子電解質膜を水で膨潤させておくことにより、膜内部での加水分解・縮合反応を促進することができる。さらに、高分子電解質膜をアルコキシドの溶液または分散液に接触または浸漬させた後、水または水溶液に接触または浸漬させることにより、上記加水分解・縮合反応を促進することもできる。

高分子電解質膜に均一に浸透させた遷移元素または希土類元素のアルコキシドを加水分解して縮合させることにより、高分子電解質膜中に過酸化物分解触媒をナノレベルで均一に分散させることがで

きる。均一分散された過酸化水素分解触媒は、酸化物の形態にあるため、高分子電解質アニオンの一部または全部がイオン交換されず、水素イオン伝導に影響しない。したがって、固体高分子形燃料電池の発電性能を損なうことなく、電極層において生成する H_2O_2 等の過酸化水素を速やかに分解することができる。また、この過酸化水素分解触媒の分散体はアルコキシドの加水分解・縮合反応により三次元架橋体を形成しているため、過酸化水素分解触媒の高分子電解質膜からの脱離が抑制される。さらに、この三次元架橋体は高分子電解質膜の機械的安定性および耐熱性の向上にも寄与する。

本発明の方法により得られる遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜に、このような元素を含まない高分子電解質膜を組み合わせることで2層以上の積層膜を形成することもできる。上述したように、副反応として固体高分子形燃料電池のカソードにおける酸素の還元反応は過酸化水素（ H_2O_2 ）を経由して反応が進行することから、カソード電極層で生成する過酸化水素または過酸化水素ラジカルによって、カソード電極層に隣接する高分子電解質膜が劣化しやすい。この場合、上述の積層膜を、その遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜がカソード電極層の近傍にくるように配置することによって、固体高分子形燃料電池の高分子電解質の耐久性を十分に高めることができる。また、クロスオーバー現象等によりアノード電極層で過酸化水素または過酸化水素ラジカルが生成する場合には、上述の積層膜を、その遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜がアノード電極層の近傍にくるように配置すればよい。さらに、本発明の方法により得られる遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜を、このような元素を含まない高分子電解質膜の両側に組み合わせた3層積層膜を使用することにより、カソード電極層とアノード電極層の双方で生成する過酸化水素

を有効に分解することができる。このような積層膜の形成方法に特に限定はなく、貼合せ法、塗布法、スプレー法等を適宜採用することができる。

本発明の方法により得られる遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜のカソード側に、水素を酸化することができる触媒を含有する層を組み合わせることで2層以上の積層膜を形成することもできる。水素を酸化することができる触媒を含有する層をカソード側に組み合わせることにより、アノード側から高分子電解質膜をクロスオーバーしてくる水素を酸化して水に転化することができ、高分子電解質膜の湿潤に必要な水分を自己供給することができる。また、水素のクロスオーバーを阻止することによりセル電圧の低下を防止することもできる。水素を酸化することができる触媒としては、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびルテニウムから選ばれた少なくとも1種の金属をカーボンの粉末または繊維に担持させた金属担持カーボン触媒が挙げられる。金属担持カーボン触媒を含有する層は、上述の高分子電解質膜に上記金属担持カーボン触媒を添加することにより調製することができる。金属担持カーボン触媒の添加量は、高分子電解質に対して0.01～80質量%の範囲内とすればよい。金属担持カーボン触媒は、本発明による過酸化分解触媒（遷移元素または希土類元素）を含有する高分子電解質膜に添加してもよいし、過酸化分解触媒を含有する高分子電解質膜とは独立した別の高分子電解質膜に添加してもよい。後者の場合、過酸化分解触媒を含有する高分子電解質膜と金属担持カーボン触媒を含有する高分子電解質膜とのいずれがカソード電極層に対して近位に配置されていてもよい。クロスオーバー阻止効果を発揮する水素を酸化することができる触媒を含有する層の詳細については、特開平7-90111号公報を参照されたい。

本発明の方法により得られる遷移元素または希土類元素を含有する高分子電解質膜は、固体高分子形燃料電池の電極層として作用するための触媒粒子を含むことができる。このような触媒粒子を含有する高分子電解質膜をカソードおよび／またはアノードの電極層として使用することにより、電極層において生成する過酸化物をその場で即座に分解することができ、電極層に用いられる高分子電解質の劣化が防止される。触媒粒子としては、水素の酸化反応あるいは酸素の還元反応に触媒作用を有するものであればよく、白金、ルテニウム、イリジウム、コバルト、鉄、クロム、ニッケル等、およびこれらの合金、例えば白金 - ルテニウム合金、白金 - イリジウム合金、白金 - コバルト合金等を用いることができる。通常、触媒粒子は導電材に担持して用いられる。導電材としては炭素系粒子、例えばカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が好適であり、特に微粉末状粒子が好適に用いられる。代表的には、表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のカーボンブラック粒子に、貴金属粒子、例えば Pt 粒子または Pt と他の金属との合金粒子を担持したものがある。特に、アノード用触媒については、Pt は一酸化炭素 (CO) の被毒に弱いため、メタノールのように CO を含む燃料を使用する場合には、Pt とルテニウム (Ru) との合金粒子を用いることが好ましい。アノード側では水素やメタノール等の燃料ガス、カソード側では酸素や空気等の酸化剤ガスが触媒とできるだけ多く接触することができるように、電極層は多孔性であることが好ましい。また、電極層中に含まれる触媒量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の範囲内にあることが好適である。電極層の厚さは、一般に $1 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好適である。

本発明により得られた高分子電解質膜と電極層とを組み合わせて

固体高分子形燃料電池用膜電極組立体を形成することができる。一般にこのような膜電極組立体はさらにガス拡散層を含む。ガス拡散層は、導電性および通気性を有するシート材料である。代表例として、カーボンペーパー、カーボン織布、カーボン不織布、カーボンフェルト等の通気性導電性基材に撥水処理を施したものが挙げられる。また、炭素系粒子とフッ素系樹脂から得られた多孔性シートを用いることもできる。例えば、カーボンブラックを、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとしてシート化して得られた多孔性シートを用いることができる。ガス拡散層の厚さは、一般に50～500 μm 、好ましくは100～200 μm の範囲内にあることが好適である。

本発明によると、上述の過酸化物分解触媒を高分子電解質膜もしくは少なくとも一方の電極層またはこれらの両方に含めることができる。膜電極組立体の形成に際しては、高分子電解質膜を損なうことなく接触抵抗が低い緻密な接合が達成されるものであれば、従来公知のいずれの方法でも採用することができる。一般に、まず電極層とガス拡散層を組み合わせアノード電極層またはカソード電極層を形成した後、これらを高分子電解質膜に接合することができる。例えば、適当な溶媒を用いて触媒粒子とイオン交換樹脂を含む電極層形成用コーティング液を調製してガス拡散層用シート材料に塗工することによりアノード電極層またはカソード電極層を形成し、これらを高分子電解質膜にホットプレスで接合することができる。また、電極層を高分子電解質膜と組み合わせた後に、その電極層側にガス拡散層を組み合わせてもよい。電極層と高分子電解質膜とを組み合わせる際には、スクリーン印刷法、スプレー塗布法、デカール法等、従来公知の方法を採用すればよい。

上述のようにして得られた膜電極組立体を、従来公知の方法に従

い、そのアノード側とカソード側が所定の側にくるようにセパレータ板および冷却部と交互に10～100セル積層することにより固体高分子形燃料電池スタックを組み立てることができる。また、本発明による高分子電解質膜、および該高分子電解質膜に触媒粒子を含めて成る電極層は、燃料にメタノールを使用する所謂ダイレクトメタノール形燃料電池に使用することも可能である。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1（成膜法）

高分子電解質膜の調製とその評価

セリウム（Ce）含有量が高分子電解質に対して1質量%（Ceアルコキシドが高分子電解質膜の材料に対して1.9質量%）となるように、過酸化物を分解する触媒能を有する希土類元素のアルコキシドの溶液として、ドライボックス内乾燥アルゴン雰囲気下、エタノール27.8gにトリイソプロポキシセリウム $[\text{Ce}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ を1.1g添加してスターラーで攪拌し分散させた分散液を用意した。高分子電解質として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体 $[\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H})]$ 共重合体：イオン交換容量1.25ミリ当量/gを50g用意し、これを蒸留水50gおよびエタノール150gに溶かして高分子電解質溶液（固形分濃度20質量%）を調製した。次いで、室温において、上記アルコキシドの分散液28.9gと上記高分子電解質溶液250gとを混合し、スターラーで均一になるように十分攪拌した。得られた混合分散液を離型フィルム（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）フィルム）上に塗布法で塗工した。次いで、その塗膜（分

散液)の上に、補強材として厚さ $10\mu\text{m}$ の延伸多孔質P T F E膜(ジャパングアテックス社製、空孔率70%、平均孔径 $0.2\mu\text{m}$ 、引張り強さ 30MPa 、目付け量 $6.5\text{g}/\text{m}^2$)を接触させ、延伸多孔質P T F E膜に分散液を含浸させた含浸膜を作製した。次いで、得られた含浸膜を恒温槽にて熱処理(140°C 、5分間)し、延伸多孔質P T F E膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

上記高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を以下のように測定した。得られた高分子電解質膜をMD方向に平行に幅 10mm に打ち抜いた。動的粘弾性挙動の測定装置としてR h e o m e t r i c社製R S IIを用いた。評価条件は、サンプル長 22.7mm 、幅 10mm 、温度 $25\sim150^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、周波数 1Hz とし、 $\tan\delta$ のピーク値をガラス転移温度(T_g)とした。上記高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を図1に示す。

また、上記高分子電解質膜におけるC eの分散性を以下のように評価した。得られた高分子電解質膜を任意の面で切断し、その切断面に金をスパッタ蒸着し、その後走査型電子顕微鏡(SEM)によりC e酸化物微粒子を観察した。SEM写真を図2(A)に示す。

膜電極接合体(MEA)の作製とその評価

上記高分子電解質膜を $10\text{cm}\times10\text{cm}$ の大きさに切り出し、その両面に、電極層($5\text{cm}\times5\text{cm}$)のP R I M E A 5 5 8 0 [P R I M E A (登録商標):ジャパングアテックス社製]を配置した。次いで、ホットプレス法(130°C 、6分間)により各電極層を高分子電解質膜へ転写し、アノード電極層、高分子電解質膜およびカソード電極層からなる膜電極接合体(MEA)を作製した。

上記MEAを、 $52\text{mm}\times52\text{mm}$ のC N W 1 0 A [C A R B E L (登録商標):ジャパングアテックス社製]からなる2枚のガス

拡散層の間に挟みこみ、これを発電用セルに組み込み、加速試験として開回路試験（OCV試験）を実施した。OCV試験は常圧で行い、水素／空気をそれぞれアノード側／カソード側に0.5 L／分の流量で供給した。セル温度は90℃とし、アノードガスとカソードガスの露点はそれぞれ63℃として発電を行わずに開回路状態で200時間運転し、その間の電圧変化を測定した。また、運転初期と運転終了直前における排出水中のフッ素イオン濃度を測定することで、高分子電解質膜の劣化程度を比較した。具体的には、OCV試験の開始直後と200時間経過後とにおいて、セル中のガス排出口から排出水のアノード側とカソード側から共に10時間トラップしてフッ素イオン濃度測定用の排出水を採取し、これをイオンクロマトグラフィー（日本ダイオネクス社製DX-320）にかけてフッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表1に示す。

また、本例の高分子電解質膜の発電性能を測定し、その結果を図4に示す。発電性能は、アノード側／カソード側にそれぞれ水素（利用率80％）／空気（利用率40％）を供給することにより測定した。その際、セル温度、アノード側の露点およびカソード側の露点はそれぞれ80℃に設定した。また、供給する水素および空気はそれぞれ加湿した。

実施例2（成膜法）

セリウム（Ce）含有量が高分子電解質に対して0.4質量％（Ceアルコキシドが高分子電解質膜の材料に対して0.8質量％）となるようにトリ－i－プロポキシセリウム $[\text{Ce}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ を0.5 g添加したことを除き、実施例1と同一の手順を繰り返した。得られた高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を図1に示す。

また、実施例1と同様にしてMEAを作製し、OCV試験を実施

し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。さらに、実施例 1 と同様に発電性能を測定し、その結果を図 4 に示す。

実施例 3（成膜法）

トリ-*i*-プロポキシセリウム $[\text{Ce}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ を 1.1 g 添加する代わりに、Mn 含有量が高分子電解質に対して 1 質量%（Mn アルコキシドが高分子電解質膜の材料に対して 2.7 質量%）となるようにジ-*i*-プロポキシマンガン $[\text{Mn}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ を 1.6 g 添加したことを除き、実施例 1 と同一の手順を繰り返した。得られた高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を図 3 に示す。

また、実施例 1 と同様にしてMEAを作製し、OCV試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。さらに、実施例 1 と同様に発電性能を測定し、その結果を図 4 に示す。

比較例 1（浸漬法）

過酸化物を分解する触媒能を有する希土類元素の塩の溶液として、蒸留水 100 g に硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を 3.3 mg 溶解させた溶液を用意した。高分子電解質として、厚さ 20 μm のスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体系電解質膜 [GORE-SELECT（登録商標）：ジャパンゴアテックス社製] を 8 cm $\times$ 8 cm の正方形に切り出したものを用意した。上記塩溶液に上記高分子電解質膜を浸漬させ、室温で 50 時間スターラーにて塩溶液を攪拌し、高分子電解質膜にセリウムイオンを取り込ませた。その後高分子電解質膜を溶液から取り出して、濾紙に挟み込みそのまま 1 日間風乾させた。硝酸セリウム水溶液の高分子電解質膜の浸漬前後における誘導結合プラズマ発光分光（IC

P 発光分光) (リガク社製 C I R O U S M A R K I I) 測定から、セリウムイオンの 98 ~ 99 % が電解質膜に取り込まれたことが確認された。よって、比較例 1 で得られた高分子電解質膜の C e 含有量は、高分子電解質に対して 0.5 質量 % である。

実施例 1 と同様にして M E A を作製し、O C V 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。さらに、実施例 1 と同様に発電性能を測定し、その結果を図 4 に示す。

比較例 2 (浸漬法)

高分子電解質膜の C e 含有量が高分子電解質に対して 1.5 質量 % となるように、蒸留水 100 g に硝酸セリウム $[C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O]$ を 10 m g 溶解させたことを除き、比較例 1 と同一の手順を繰り返した。

実施例 1 と同様にして M E A を作製し、O C V 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。さらに、実施例 1 と同様に発電性能を測定し、その結果を図 4 に示す。

比較例 3 (浸漬法)

高分子電解質膜の M n 含有量が高分子電解質に対して 1.0 質量 % となるように、蒸留水 100 g に硝酸マンガン $M n (N O_3)_2$ を 11.2 m g 溶解させたことを除き、比較例 1 と同一の手順を繰り返した。

実施例 1 と同様にして M E A を作製し、O C V 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。さらに、実施例 1 と同様に発電性能を測定し、その結果を図 4 に示す。

比較例 4 (成膜法)

高分子電解質として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体 $[\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}]$ 共重合体：イオン交換容量 1.25 ミリ当量/g を 50 g 用意し、これを蒸留水 50 g およびエタノール 150 g に溶かして高分子電解質溶液（固形分濃度 20 質量%）を調製した。次いで、室温において、Ce 含有量が高分子電解質に対して 1 質量%となるように上記高分子電解質溶液に酸化セリウム（ CeO_2 ）の微粉末（平均粒径 0.2 μm ）を 0.6 g 添加し、さらにシルバーソンミキサー（シルバーソン社製 L4RT）、高圧分散機（ジーナス社製 PRE03-15）を用いて攪拌、粉碎して分散液を調製した。得られた分散液を用いて、実施例 1 と同様に成膜し、膜厚 20 μm の高分子電解質膜を得た。

上記高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を実施例 1 と同様に測定し、その結果を図 1 に示す。また、上記高分子電解質膜における Ce の分散性を実施例 1 と同様に評価し、その SEM 写真を図 2（B）に示す。さらに、実施例 1 と同様にして MEA を作製し、OCV 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。

比較例 5（成膜法）

酸化セリウム（ CeO_2 ）の微粉末（平均粒径 0.2 μm ）の代わりに、Mn 含有量が高分子電解質に対して 1 質量%となるように酸化マンガン（ MnO_2 ）の微粉末（粒径 1～10 μm ）を 0.8 g 添加したことを除き、比較例 4 と同一の手順を繰り返した。得られた高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を図 3 に示す。さらに、実施例 1 と同様にして MEA を作製し、OCV 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 1 に示す。

表 1

	開回路電圧 [V]		F イオン量 [$\mu\text{g/hr}$]	
	初期	200時間後	初期	200時間後
対 照	0.93	0.85	15.6	31.3
実施例 1	0.98	0.97	0.05	0.05
実施例 2	0.95	0.94	0.10	0.08
実施例 3	0.95	0.94	0.11	0.07
比較例 1	0.93	0.92	0.32	0.43
比較例 2	0.93	0.92	0.25	0.23
比較例 3	0.94	0.93	0.18	0.23
比較例 4	0.94	0.93	0.07	0.07
比較例 5	0.91	0.89	0.25	0.29

表 1 において、対照は、高分子電解質膜として、大きさ $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体 [GORE-SELECT (登録商標) : ジャパンゴアテックス社製] を使用したものであり、過酸化水素分解触媒も水素を酸化する触媒 (Pt/C) も含まれていない。実施例 1～3 は、高分子電解質膜中にセリウム (Ce) またはマンガン (Mn) を含めたことにより、開回路電圧が 200 時間後もほとんど変化せず、これらの元素を含まない対照と比べて電圧の低下が顕著に抑制された。また、排出水中のフッ素イオン量についても、実施例 1～3 は、運転初期および 200 時間後共に、対照と比べて顕著に減少した。Ce または Mn をイオンの形態で高分子電解質膜に取り込ませた比較例 1～3 は、電圧の低下については実施例 1～3 と同等であるが、排出水中のフッ素イオン量が実施例よりも増加した。また、図 4 に示したように、比較例 1～3 は実施例および対照と比べて発電性能が低下した。発電性能の低下は、Ce イオンまたは Mn イオンが高分子電解質膜のスルホン酸基の一部とイオン交換したことにより高分子電解質膜の水素イオン伝導性が低下したためと考えられる。このことは、Ce または Mn を酸化物粉末の形態で高分子電解質膜

に取り込ませた比較例 4 および 5 については、発電性能が実施例および対照と比べてまったく低下しなかったことから裏付けられよう（図示なし）。比較例 4 および 5 は、電圧の低下については実施例 1 ～ 3 と同等であるが、排出水中のフッ素イオン量が、特に Mn を酸化物粉末の形態で取り込ませた比較例 5 において、Mn をアルコキシドの形態で取り込ませた実施例 3 よりも増加した。図 2 に、Ce を、アルコキシドの形態で取り込ませた実施例 1 と酸化物粉末の形態で取り込ませた比較例 4 との膜断面の SEM 画像を示す。実施例 1 による高分子電解質膜の SEM 画像（A）から、Ce がナノレベルで均一に分散されていることがわかる。一方、比較例 4 による高分子電解質膜の SEM 画像（B）には、1 ～ 2 μm 程度の大きさの粒状物（破線丸枠内）が観察され、添加された CeO_2 （平均粒径 0.2 μm ）が凝集していることがわかる。図 1 および図 3 に、それぞれ Ce および Mn をアルコキシドまたは酸化物の形態で添加した高分子電解質膜の動的粘弾性挙動を示す。いずれの場合も、Ce または Mn をアルコキシドの形態で添加すると高分子電解質膜のガラス転移温度 T_g （ピーク温度）が高くなった。これは、Ce または Mn のアルコキシドが加水分解・縮合したことにより、高分子電解質膜内に三次元架橋体が形成されたためであると考えられる。

実施例 4（Pt/C 触媒含有系）

過酸化物を分解する触媒能を有する希土類元素のアルコキシドの溶液として、ドライボックス内乾燥アルゴン雰囲気下、エタノール 27.8 g にジ-*i*-プロポキシマンガン [$\text{Mn}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$] を 1.6 g 添加してスターラーで攪拌し分散させた分散液を用意した。高分子電解質として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体 [$\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{C}$

$F_3)O(CF_2)_2SO_3H$ 共重合体：イオン交換容量 1.25 ミリ当量/g] を 50 g 用意し、これを蒸留水 50 g およびエタノール 150 g に溶かして高分子電解質溶液（固形分濃度 20 質量%）を調製した。次いで、室温において、上記アルコキシドの分散液 29.4 g と上記高分子電解質溶液 250 g とを混合し、スターラーで均一になるように十分攪拌して混合分散液を調製した。さらに、この混合分散液に、水素を酸化することができる触媒として白金を 50 質量% 担持したカーボンプラック（Pt/C）（田中貴金属社製 TEC10E50E）16.9 g を添加して Pt/C 含有混合分散液を調製した。上記高分子電解質溶液を離型フィルム（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）フィルム）上に塗布法で塗工した。次いで、その塗膜（分散液）の上に、補強材として厚さ 10 μm の延伸多孔質 PTFE 膜（ジャパングアテックス社製、空孔率 70%、平均孔径 0.2 μm 、引張り強さ 30 MPa、目付け量 6.5 g/m²）を接触させ、延伸多孔質 PTFE 膜に分散液を含浸させた含浸膜を作製した。さらに、その含浸膜の上に上記 Pt/C 含有混合分散液をその膜厚が 4 μm になるように同様に塗工し、最後に上記高分子電解質溶液をその膜厚が 3 μm になるように同様に塗工した。次いで、得られた膜を恒温槽にて熱処理（140℃、5 分間）し、総膜厚 20 μm 、Mn 含有量が高分子電解質に対して 0.2 質量%（Mn アルコキシドが高分子電解質膜の材料に対して 0.5 質量%）の 3 層形高分子電解質積層膜を得た。

また、実施例 1 と同様にして MEA を作製し、OCV 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。その際、膜厚 2 μm の高分子電解質膜をカソード側とし、Pt/C 触媒がカソード寄りとなる構成を採用した。これらの測定結果を下記表 2 に示す。

比較例 6（Pt/C 触媒含有系）

遷移元素のアルコキシドを添加しなかったことを除き、実施例 4 と同一の手順を繰り返した。そして実施例 4 と同様にして M E A (P t / C 触媒がカソード寄りである) を作製し、O C V 試験を実施し、フッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表 2 に示す。

表 2

	開回路電圧 [V]		F イオン量 [μ g/hr]	
	初期	200時間後	初期	200時間後
対照	0.93	0.85	15.6	31.3
実施例 3	0.95	0.94	0.11	0.07
実施例 4	1.04	1.03	0.16	0.16
比較例 6	1.05	1.01	0.47	1.84

表 2 において、対照および実施例 3 は、それぞれ上記表 1 の対照および実施例 3 と同一である。比較例 6 は、水素を酸化することができる触媒として P t / C を高分子電解質膜に含めたことにより、開回路電圧が高くなった。これは、アノード側から高分子電解質膜をクロスオーバーしてくる水素を酸化して水に転化したためである。実施例 4 は、実施例 3 にさらに P t / C を添加した系であるが、比較例 6 と同様にクロスオーバーを抑制すると共に、フッ素イオン排出量の減少から、M n の過酸化物酸化触媒作用により高分子電解質の分解が防止されたことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によると、過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用いたことにより、高分子電解質膜中に過酸化物分解触媒をナノレベルで均一に分散させることができる。均一分散された過酸化物分解触媒は、高分子電解質アニオンとのイオン交換により発電性能を損なうことが

なく、電極層において生成する過酸化物を速やかに分解することができる。また、過酸化物分解触媒がナノレベルで均一に分散されている高分子電解質膜は、膜表面に凹凸がほとんど無いため、その後膜電極接合体（MEA）を作製した際の電極層との密着性が良好となり、そのような凹凸に起因する電極層の機械的損傷（クラックの発生等）が低減される。さらに、この過酸化物分解触媒の分散体はアルコキシドの加水分解・縮合反応により三次元架橋体を形成しているため、過酸化物分解触媒の高分子電解質膜からの脱離が抑制される。また、この三次元架橋体は高分子電解質膜の機械的安定性および耐熱性の向上にも寄与する。そしてこれらの作用効果の結果、本発明による固体高分子形燃料電池は、その高分子電解質膜の劣化が抑えられ、耐久性が飛躍的に向上する。

請 求 の 範 囲

1. 過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、

固体高分子形燃料電池のための高分子電解質の溶液を用意する工程、

該アルコキシドの溶液または分散液と該高分子電解質の溶液とを均一に混合する工程、および

該混合された溶液から、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成するに際し、該アルコキシドを加水分解して縮合させる工程

を含んでなる、固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法。

2. 過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程、

固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜を用意する工程、

該アルコキシドの溶液または分散液を該高分子電解質膜に均一に浸透させる工程、および

該アルコキシドを加水分解して縮合させることにより、該遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成する工程

を含んでなる、固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法。

3. 該高分子電解質膜の材料がフッ素系高分子化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

4. 該高分子電解質膜の材料がフッ素系高分子化合物と非フッ素系高分子化合物との組合せを含む、請求項 1 または 2 に記載の製造

方法。

5. 該高分子電解質膜の材料がスルホン酸基を有する高分子化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

6. 該遷移元素または希土類元素が、セリウム、マンガン、タングステン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデンおよび鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

7. 該アルコキシドの添加量を該高分子電解質膜の材料に対して0.05～80質量%の範囲内とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. さらに、該アルコキシドの溶液または分散液にリンのアルコキシドまたはリン化合物を添加する、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

9. さらに、該遷移元素または希土類元素を含まない高分子電解質膜を組み合わせる2層以上の積層膜を形成する工程を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

10. さらに、水素を酸化することができる触媒を含有する層をカソード側に組み合わせる2層以上の積層膜を形成する工程を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。

11. 該水素を酸化することができる触媒が金属担持カーボン触媒である、請求項10に記載の製造方法。

12. 該高分子電解質膜が、固体高分子形燃料電池の電極層として作用するための触媒粒子を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

13. 請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法により得られた固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜と電極層とを含んで

なる固体高分子形燃料電池用膜電極組立体。

14. 請求項12に記載の製造方法により得られた固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜を少なくとも一つの電極層として含んでなる固体高分子形燃料電池用膜電極組立体。

15. 請求項13または14に記載の膜電極組立体を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池。

Fig. 1

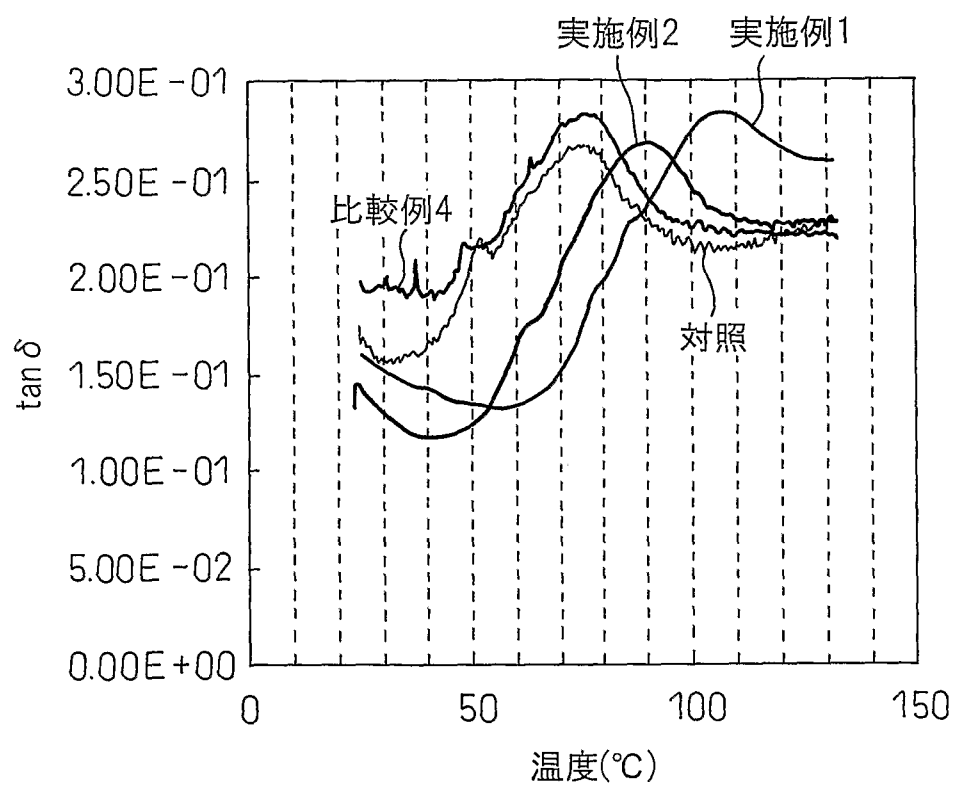


Fig.2

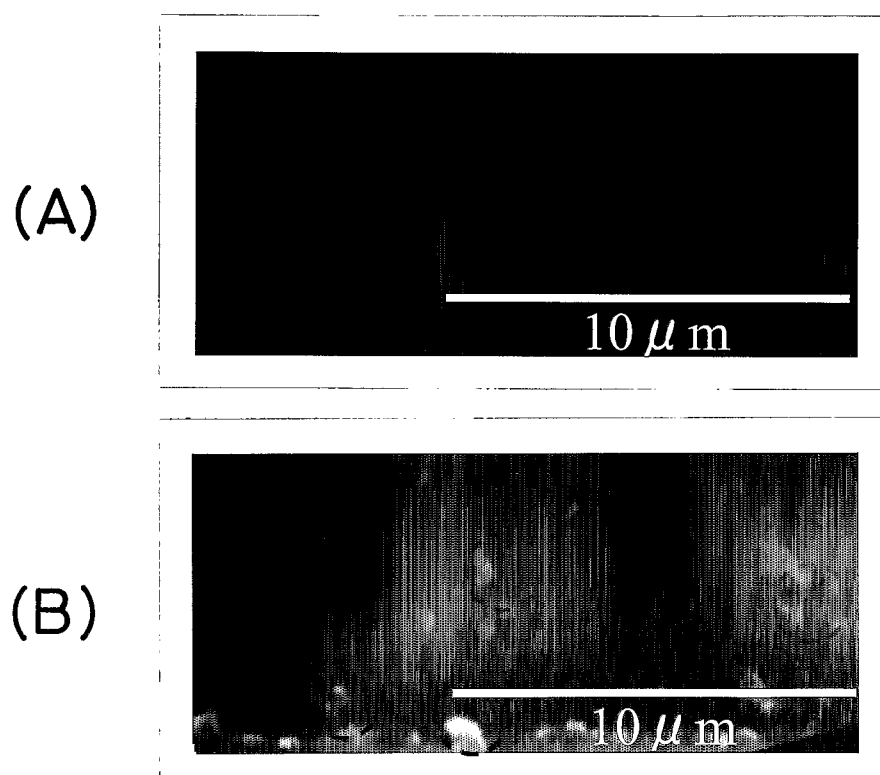


Fig.3

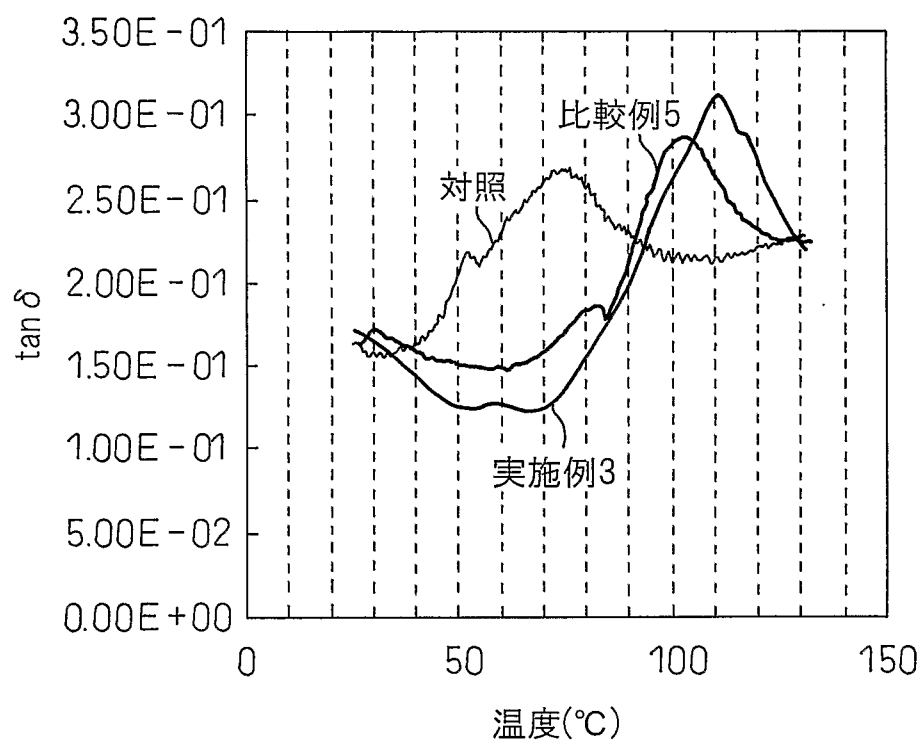
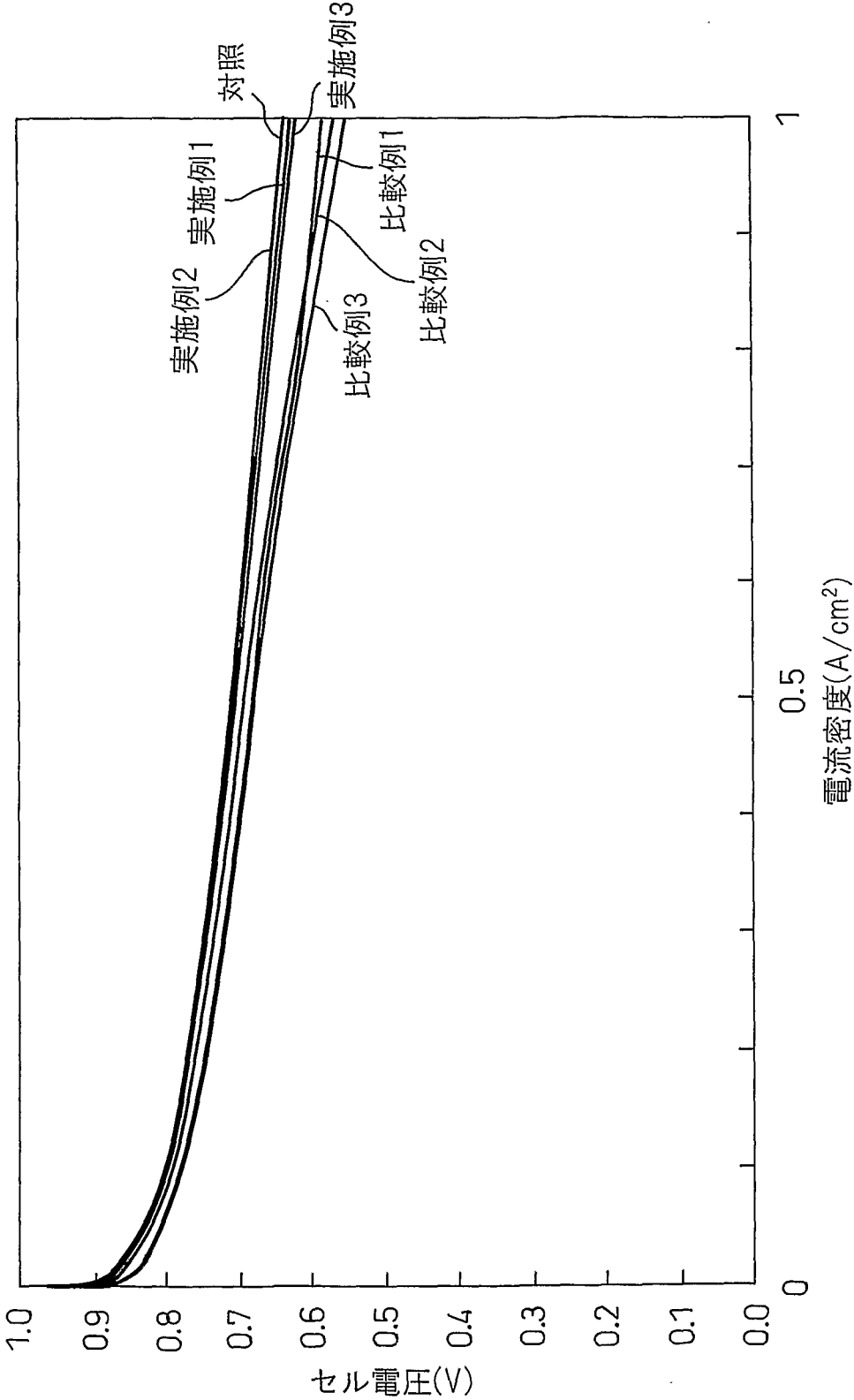


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/86
(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, C08J5/22, H01B13/00, H01M4/86, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	WO 2005/071779 A2 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 04 August, 2005 (04.08.05), Description, page 1, line 4 to page 3, line 12; description, page 5, line 12 to page 14, line 4; Claims & DE 112005000196 T5 & JP 2007-519213 A	1-7, 13, 15 8-15
Y	WO 2005/105667 A1 (FUMA-TECH GESELLSCHAFT FUR FUNKTIONELLE MEMBRANEN UND ANLAGENTECHNOLOGIE MBH), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims & US 2007/0224483 A1 & JP 2007-535594 A	8-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2008 (27.05.08)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2008 (10.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053721

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 2004/023576 A2 (UTC FUEL CELLS, L.L.C.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims; Figs. 1 to 7 & US 2004/0043283 A1 & JP 2005-538508 A	9-11, 13, 15
Y	JP 2005-285356 A (Mitsubishi Electric Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims; Par. Nos. [0002] to [0010] (Family: none)	10-11, 13, 15
Y	WO 2005/124912 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 December, 2005 (29.12.05), Par. Nos. [0010] to [0018]; Claims & US 2006/0019140 A1 & JP 2007-31718 A & EP 1760812 A1	12, 14-15
A	JP 2002-231270 A (Asahi Kasei Corp.), 16 August, 2002 (16.08.02), (Family: none)	1-15
A	JP 2007-42491 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 15 February, 2007 (15.02.07), (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053721

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-15 is linked only by the technical feature of "a method for producing a polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells, which comprises a step for preparing a solution or dispersion of an alkoxide of a transition element or rare earth element having a catalytic power of decomposing a peroxide, a step for preparing a material for a polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells, a step for uniformly mixing the solution or dispersion of an alkoxide and (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053721

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

the material for a polymer electrolyte membrane, and a step for forming a polymer electrolyte membrane, in which a transition element or a rare earth element is uniformly dispersed, by condensing the alkoxide by hydrolysis".

This technical feature, however, cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as WO 2005/071779 A2 (E. I. DUPONT DENEMOURS AND COMPANY), 4 August, 2005 (04.08.05). Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-15 as to form a single general inventive concept.

It is therefore obvious that the group of inventions of claims 1-15 does not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M8/02, C08J5/22, H01B13/00, H01M4/86, H01M8/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	WO 2005/071779 A2 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2005.08.04, 明細書第1頁第4行～第3頁第12行, 明細書第5頁第12行～第14頁第4行, 請求の範囲 & DE 112005000196 T5 & JP 2007-519213 A	1-7, 13, 15 8-15	
Y	WO 2005/105667 A1 (FUMA-TECH GESELLSCHAFT FUR FUNKTIONELLE MEMBRANEN UND ANLAGENTECHNOLOGIE MBH) 2005.11.10, 請求の範囲 & US 2007/0224483 A1 & JP 2007-535594 A	8-15	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 7 . 0 5 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 6 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 小川 進	4 X 8 4 1 4
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/023576 A2 (UTC FUEL CELLS, L.L.C.) 2004.03.18, 請求の範囲, 図 1～図 7 & US 2004/0043283 A1 & JP 2005-538508 A	9-11, 13, 15
Y	JP 2005-285356 A (三菱電機株式会社) 2005.10.13, 特許請求の範囲, 【0002】～【0010】 (ファミリーなし)	10-11, 13, 15
Y	WO 2005/124912 A1 (旭硝子株式会社) 2005.12.29, [0010]～[0018], 請求の範囲 & US 2006/0019140 A1 & JP 2007-31718 A & EP 1760812 A1	12, 14-15
A	JP 2002-231270 A (旭化成株式会社) 2002.08.16 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-42491 A (日産自動車株式会社) 2007.02.15 (ファミリーなし)	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1～15に記載されている一群の発明は、「過酸化物を分解する触媒能を有する遷移元素または希土類元素のアルコキシドの溶液または分散液を用意する工程と、固体高分子形燃料電池のための高分子電解質膜の材料を用意する工程と、前記アルコキシドの溶液または分散液と前記高分子電解質の材料とを均一に混合する工程と、そのアルコキシドを加水分解して縮合させることにより、前記遷移元素または希土類元素が均一分散されている高分子電解質膜を形成する工程とを含んでなる、固体高分子形燃料電池用高分子電解質膜の製造方法」という事項でのみ関連していると認める。
(特別ページに続く)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、WO 2005/071779 A2 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2005.08.04 等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。そうすると、請求の範囲 1～15 に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

よって、請求の範囲 1～15 に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。