(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104093486 A
(43)申请公布日 2014.10.08

(21)申请号 201380007270.9

(22)申请日 2013.01.24

(30)优先权数据
2012-019005 2012.01.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/051511 2013.01.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/115072 JA 2013.08.08

(71)申请人 旭硝子株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 若林浩和 本村了 三枝木孝志 下平哲司

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 胡烨

(51)Int.Cl.
B01J 39/20(2006.01)
B01J 47/12(2006.01)
C08J 5/22(2006.01)
H01B 13/00(2006.01)
H01M 8/02(2006.01)
H01M 8/10(2006.01)

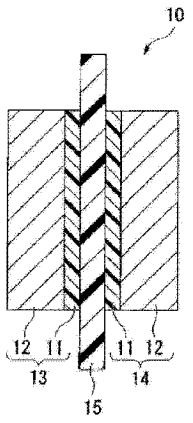
权利要求书1页 说明书31页 附图1页

(54)发明名称

含氟离子交换树脂液的制造方法

(57)摘要

本发明提供：可形成耐久性良好且褶皱少的固体高分子电解质膜或者催化剂层的固体高分子电解质膜或者催化剂层的形成方法；可用于该形成方法的含氟离子交换树脂液或者催化剂层形成用糊料的制造方法；耐久性和发电特性良好的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法。本发明使用含氟离子交换树脂液，该含氟离子交换树脂液是对具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合而得的。



CN 104093486 A

1. 一种含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，对具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合。

2. 如权利要求 1 所述的含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，所述阳离子交换基为盐型阳离子交换基。

3. 如权利要求 1 所述的含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，所述阳离子交换基为酸型阳离子交换基。

4. 如权利要求 2 所述的含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，对具有盐型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理、进一步进行酸型化处理之后，与溶剂混合。

5. 如权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，所述含氟离子交换树脂为具有阳离子交换基的全氟化碳聚合物。

6. 如权利要求 1 ～ 5 中任一项所述的含氟离子交换树脂液的制造方法，其特征在于，通过将所述含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒分散于过氧化氢水溶液中进行过氧化氢处理。

7. 一种固体高分子电解质膜的形成方法，其特征在于，通过将由权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的制造方法得到的含氟离子交换树脂液涂布于涂布对象物上，并进行干燥来形成固体高分子电解质膜。

8. 一种催化剂层形成用糊料的制造方法，其特征在于，将由权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的制造方法得到的含氟离子交换树脂液与催化剂或者催化剂的分散液进行混合。

9. 一种催化剂层的形成方法，其特征在于，通过将由权利要求 8 所述的制造方法得到的催化剂层形成用糊料涂布于涂布对象物上，并进行干燥来形成催化剂层。

10. 一种固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法，它是一种制造具备具有催化剂层的阳极、具有催化剂层的阴极、和配置于上述阳极和上述阴极之间的固体高分子电解质膜的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的方法，

其特征在于，上述固体高分子电解质膜通过权利要求 7 所述的固体高分子电解质膜的形成方法形成。

11. 一种固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法，它是一种制造具备具有催化剂层的阳极、具有催化剂层的阴极、和配置于上述阳极和上述阴极之间的固体高分子电解质膜的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的方法，

其特征在于，上述催化剂层通过权利要求 9 所述的催化剂层的形成方法形成。

含氟离子交换树脂液的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含氟离子交换树脂液的制造方法和使用该方法的固体高分子电解质膜的形成方法，以及催化剂层形成用糊料的制造方法和使用该方法的催化剂层的形成方法，以及固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法。

背景技术

[0002] 固体高分子型燃料电池是例如将膜电极接合体夹在 2 个间隔物之间而形成单元，对多个单元进行堆叠而得的电池。膜电极接合体具备具有催化剂层和气体扩散层的阳极和阴极，和配置于阳极和阴极之间的固体高分子电解质膜，催化剂层和固体高分子电解质膜含有具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂。

[0003] 如果含氟离子交换树脂含有作为杂质的含氟离子交换树脂以外的有机物，则固体高分子电解质膜或催化剂层的耐久性下降。为此，可将由具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂构成的固体高分子电解质膜浸渍于过氧化氢水溶液，进行有机物分解（专利文献 1、2）。

[0004] 但是，将固体高分子电解质膜浸渍于过氧化氢水溶液的方法有以下问题。

[0005] 如果将固体高分子电解质膜浸渍于过氧化氢水溶液，则固体高分子电解质膜遇水膨胀。如果将膨胀了的固体高分子电解质膜干燥，则容易在固体高分子电解质膜上产生褶皱。如果固体高分子电解质膜上产生褶皱，则与催化剂层的接合容易变得不完全，在催化剂层和固体高分子电解质膜的界面上发生气体的泄漏，使膜电极接合体的发电特性变得不足。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 ：日本专利特开 2007-173109 号公报

[0009] 专利文献 2 ：日本专利特开 2009-140667 号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的技术问题

[0011] 本发明提供 ：可形成耐久性良好且褶皱少的固体高分子电解质膜或者催化剂层的固体高分子电解质膜或者催化剂层的形成方法 ；可用于该形成方法的含氟离子交换树脂液或者催化剂层形成用糊料的制造方法 ；耐久性和发电特性良好的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法的特征在于，对具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合。

[0014] 上述阳离子交换基可以是盐型阳离子交换基，也可以是酸型阳离子交换基，优选盐型阳离子交换基。

[0015] 本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法中，优选对具有盐型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理、进一步进行酸型化处理之后，与溶剂混合。

[0016] 上述含氟离子交换树脂优选具有阳离子交换基的全氟化碳聚合物。

[0017] 本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法中，优选通过将上述含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒分散于过氧化氢水溶液中进行过氧化氢处理。

[0018] 本发明的固体高分子电解质膜的形成方法的特征在于，通过将由本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液涂布于涂布对象物上，并进行干燥来形成固体高分子电解质膜。

[0019] 本发明的催化剂层形成用糊料的制造方法的特征在于，将由本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液与催化剂或者催化剂的分散液进行混合。

[0020] 本发明的催化剂层的形成方法的特征在于，通过将由本发明的制造方法所得到的催化剂层形成用糊料涂布于涂布对象物上，并进行干燥来形成催化剂层。

[0021] 本发明的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法，是一种制造固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的方法，该膜电极接合体具备具有催化剂层的阳极、具有催化剂层的阴极、配置于上述阳极和上述阴极之间的固体高分子电解质膜，该制造方法的特征在于，上述固体高分子电解质膜通过本发明的固体高分子电解质膜的形成方法形成，或者上述催化剂层通过本发明的催化剂层的形成方法形成。

[0022] 发明效果

[0023] 如果采用本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法，能够制造可用于本发明的固体高分子电解质膜的形成方法的含氟离子交换树脂液。

[0024] 如果采用本发明的固体高分子电解质膜的形成方法，可形成耐久性良好且褶皱少的固体高分子电解质膜。

[0025] 如果采用本发明的催化剂层形成用糊料的制造方法，能够制造可用于本发明的催化剂层的形成方法的催化剂层形成用糊料。

[0026] 如果采用本发明的催化剂层的形成方法，可形成耐久性良好且褶皱少的催化剂层。

[0027] 如果采用本发明的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法，可制造耐久性和发电特性良好的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体。

附图说明

[0028] 图 1 是表示膜电极接合体的一例的截面图。

[0029] 图 2 是表示膜电极接合体的另一例的截面图。

具体实施方式

[0030] 本说明书中，将式 (u1) 所表示的重复单元记作单元 (u1)。以其他式表示的重复单元也同样表述。

[0031] 此外，将式 (m1) 所表示的单体记作单体 (m1)。以其它式表示的单体也同样表述。

[0032] 本说明书中，重复单元是由单体聚合而形成的、来源于该单体的单元。重复单元可

以是通过单体的聚合反应直接形成的单元，也可以是通过对聚合物进行处理而将该单元的一部分转化成了其它结构的单元。

[0033] 此外，单体是具有聚合反应性的碳－碳双键的化合物。

[0034] 此外，阳离子交换基是将该基所含的阳离子的一部分与其他阳离子进行离子交换而得的基。

[0035] 此外，前体基团是可通过水解处理、酸型化处理等公知的处理转换为阳离子交换基的基团。

[0036] ＜含氟离子交换树脂液＞

[0037] 通过本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法而得的含氟离子交换树脂液是，进行了过氧化氢处理，将具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒分散或者溶解于溶剂中的交换树脂液。

[0038] （含氟离子交换树脂）

[0039] 含氟离子交换树脂为具有阳离子交换基的含氟聚合物。

[0040] 作为阳离子交换基，有阳离子为 H^+ 的酸型，和阳离子为金属离子、铵离子等的盐型。固体高分子形燃料电池用膜电极接合体（以下也记作膜电极接合体）的固体高分子电解质膜或催化剂层，通常使用具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂。

[0041] 作为阳离子交换基，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N^-(Z^+)-$、$-SO_2C^-(Z^+)<$、$-P(O)(O^-Z^+)_2$、$-C(O)O^-Z^+$、$>C=N^-Z^+$（其中，Z^+ 为 H^+、一价金属离子或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子）等，在膜电极接合体的固体高分子电解质膜或催化剂层中使用含氟离子交换树脂的情况下，优选 $-SO_3^-H^+$、$-SO_2N^-(H^+)-$、$-SO_2C^-(H^+)<$，更优选 $-SO_3^-H^+$、$-SO_2N^-(H^+)-$，特别优选 $-SO_3^-H^+$。阳离子交换基的 Z^+ 的一部分可被 2 价以上的金属离子取代。

[0042] 作为含氟离子交换树脂，从耐久性的方面来看，优选具有阳离子交换基的全氟化碳聚合物（也可具有醚性氧原子）。

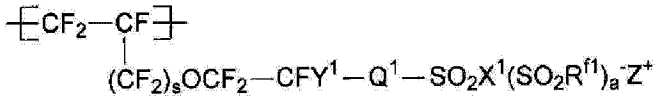
[0043] 作为含氟离子交换树脂，可例举后述的具有单元 (u1) 的聚合物 (H1)、后述的具有单元 (u2) 的聚合物 (H2)、后述的具有单元 (u3) 的聚合物 (H3)、后述的具有单元 (u4) 的聚合物 (H4)、后述的具有单元 (u5) 的聚合物 (H5)、后述的具有单元 (u6) 的聚合物 (H6)（以下，聚合物 (H1) ～ (H6) 也统记作聚合物 (H)）。

[0044] （聚合物 (H1)）

[0045] 聚合物 (H1) 为具有单元 (u1) 的含氟聚合物（其中，聚合物 (H2) ～ (H6) 除外）。

[0046] [化 1]

[0047]



(u1)

[0048] 其中，Q^1 为单键或者可具有醚性氧原子的全氟亚烷基，Y^1 为氟原子或者 1 价的全氟有机基，s 为 0 或者 1，R^{f1} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基，X^1 为氧原子、氮原子或者碳原子，a 在 X^1 为氧原子的情况下为 0、X^1 为氮原子的情况下为 1、X^1 为碳原子的情况下为 2，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。单键指 CFY^1 的碳原子和 SO_2 的硫原子直接结合。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0049] 单元 (u1)：

[0050] 在 Q^1 的全氟亚烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。此外，该氧原子可插入在全氟亚烷基的碳原子 - 碳原子键间，也可插入在碳原子键末端。

[0051] 全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状。

[0052] 全氟亚烷基的碳数优选 1 ～ 6，更优选 1 ～ 4。如果碳数为 6 以下，则可抑制聚合物 (H1) 的离子交换容量的下降，可抑制质子传导性的下降。

[0053] R^{f1} 的全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0054] 全氟烷基的碳数优选 1 ～ 6，更优选 1 ～ 4。作为全氟烷基，优选全氟甲基、全氟乙基等。

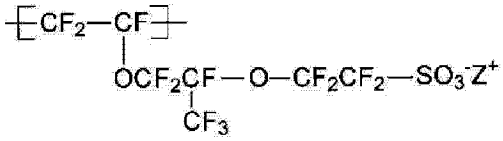
[0055] 作为 $-SO_2X^1(SO_2R^{f1})_a^-Z^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f1})^-Z^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f1})_2^-Z^+$。

[0056] 作为 Y^1，优选氟原子或者三氟甲基。

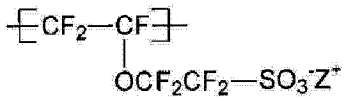
[0057] 作为单元 (u1)，从聚合物 (H1) 的制造容易、工业实施容易的方面来看，优选单元 (u1-1) ～ (u1-4)。

[0058] [化 2]

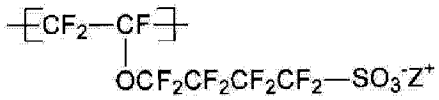
[0059]



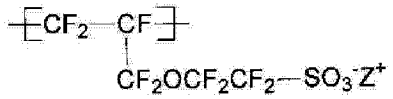
(u1-1)



(u1-2)



(u1-3)



(u1-4)

[0060] 其他单元 :

[0061] 聚合物 (H1) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元 (以下，记作其他单元)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H1) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0062] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于四氟乙烯 (以下，记作 TFE) 的重复单元。

[0063] 聚合物 (H1) 可分别具有 1 种单元 (u1) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0064] 作为聚合物 (H1)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

[0065] 聚合物 (H1) 的离子交换容量优选 0.5 ～ 1.8 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 0.9 ～ 1.5 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.5 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 1.8 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H1) 不会因水过度膨胀，因此可保持机

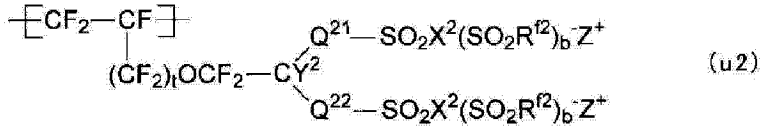
械强度。

[0066] （聚合物 (H2)）

[0067] 聚合物 (H2) 为具有单元 (u2) 的含氟聚合物（其中，聚合物 (H3) ～ (H6) 除外）。

[0068] [化 3]

[0069]



(u2)

[0070] 其中，Q^{21} 为可具有醚性氧原子的全氟亚烷基，Q^{22} 为单键、或者可具有醚性氧原子的全氟亚烷基，Y^2 为氟原子或者 1 价的全氟有机基，t 为 0 或者 1，R^{f2} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基，X^2 为氧原子、氮原子或者碳原子，b 在 X^2 为氧原子的情况下为 0、X^2 为氮原子的情况下为 1、X^2 为碳原子的情况下为 2，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。单键指 CY^1 或 CY^2 的碳原子和 SO_2 的硫原子直接结合。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0071] 单元 (u2)：

[0072] 在 Q^{21}、Q^{22} 的全氟亚烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。此外，该氧原子可插入在全氟亚烷基的碳原子 - 碳原子键间，也可插入在碳原子键末端。

[0073] 全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0074] 全氟亚烷基的碳数优选 1 ～ 6，更优选 1 ～ 4。如果碳数为 6 以下，则原料的含氟单体的沸点变低，易于蒸馏纯化。此外，如果碳数为 6 以下，则可抑制聚合物 (H2) 的离子交换容量的下降，可抑制质子传导性的下降。

[0075] Q^{22} 优选为可具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基。如果 Q^{22} 为具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基，则与 Q^{22} 为单键的情况相比，在长期运转固体高分子形燃料电池时，发电性能的稳定性优良。

[0076] Q^{22}、Q^{22} 中的至少 1 个优选为具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基。含有具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基的含氟单体由于可不经过通过氟气体的氟化反应而进行合成，因而收率良好，制造容易。

[0077] R^{f2} 的全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0078] 全氟烷基的碳数优选 1 ～ 6，更优选 1 ～ 4。作为全氟烷基，优选全氟甲基、全氟乙基等。

[0079] 在单元 (u2) 含有 2 个以上的 R^{f2} 的情况下，R^{f2} 可分别为相同的基，也可分别为不同的基。

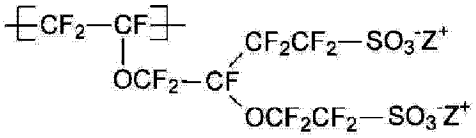
[0080] 作为 $-SO_2X^2(SO_2R^{f2})_bZ^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f2})^-Z^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f2})_2^-Z^+$。

[0081] 作为 Y^2，优选氟原子、或者可具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 6 的直链的全氟烷基。

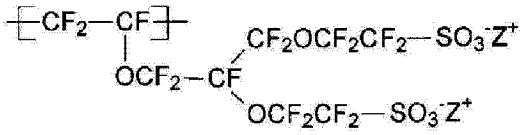
[0082] 作为单元 (u2)，从聚合物 (H2) 的制造容易、工业实施容易的方面来看，优选单元 (u2-1) ～ (u2-3)。

[0083] [化 4]

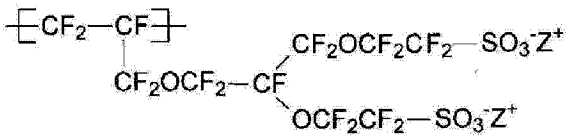
[0084]



(u2-1)



(u2-2)



(u2-3)

[0085] 其他单元：

[0086] 聚合物 (H2) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元。此外，也可具有上述单元 (u1)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H2) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0087] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于 TFE 的重复单元。

[0088] 聚合物 (H2) 可分别具有 1 种单元 (u2) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0089] 作为聚合物 (H2)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

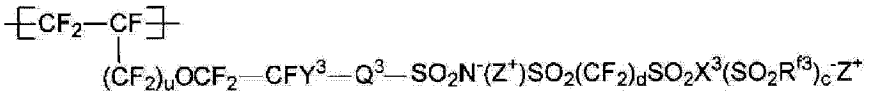
[0090] 聚合物 (H2) 的离子交换容量优选 0.5 ～ 2.8 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 0.9 ～ 2.2 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.5 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 2.8 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H2) 不会因水过度膨胀，因此可保持机械强度。

[0091] (聚合物 (H3))

[0092] 聚合物 (H3) 为具有单元 (u3) 的含氟聚合物 (其中，聚合物 (H4) ～ (H6) 除外)。

[0093] [化 5]

[0094]



(u3)

[0095] 其中，Q^3 为单键或者可具有醚性氧原子的全氟亚烷基，Y^3 为氟原子或者 1 价的全氟有机基，u 为 0 或者 1，R^{f3} 为可具有醚性氧原子的碳数 1 ～ 10 的全氟烷基，X^3 为氧原子或者氮原子，c 在 X^3 为氧原子的情况下为 0、X^3 为氮原子的情况下为 1，d 为 1 ～ 4 的整数，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。单键指 CFY^3 的碳原子和 SO_2 的硫原子直接结合。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0096] 单元 (u3)：

[0097] 在 Q^3 的全氟亚烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。此外，该氧原子可插入在全氟亚烷基的碳原子 - 碳原子键间，也可插入在碳原子键末端。

[0098] 全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状。

[0099] 全氟亚烷基的碳数优选 1 ～ 10，更优选 1 ～ 6，进一步优选 1 ～ 4。如果碳数为 10 以下，则可抑制聚合物 (H3) 的离子交换容量的下降，可抑制质子传导性的下降。

[0100] R^{f3} 的全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0101] 全氟烷基的碳数优选 1 ～ 6，更优选 1 ～ 4。作为全氟烷基，优选全氟甲基、全氟乙基等。

[0102] 作为 $-SO_2X^3(SO_2R^{f3})_c^-Z^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f3})^-Z^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f3})_2^-Z^+$。

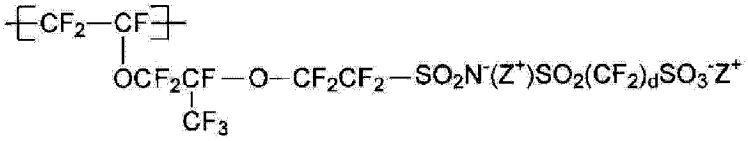
[0103] 作为 Y^3，优选氟原子或者三氟甲基。

[0104] d 从单体 (m3) 的合成容易、可得到离子交换容量高的聚合物 (H3) 的方面来看，特别优选 2。

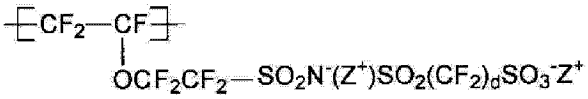
[0105] 作为单元 (u3)，从聚合物 (H3) 的制造容易、工业实施容易的方面来看，优选单元 (u3-1) ～ (u3-4)。

[0106] [化 6]

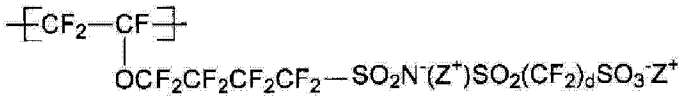
[0107]



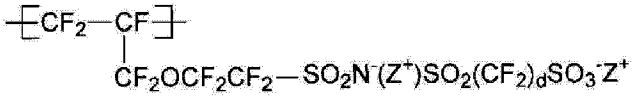
(u3-1)



(u3-2)



(u3-3)



(u3-4)

[0108] 其他单元：

[0109] 聚合物 (H3) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元。此外，也可具有上述单元 (u1) 或者单元 (u2)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H3) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0110] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于 TFE 的重复单元。

[0111] 聚合物 (H3) 可分别具有 1 种单元 (u3) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0112] 作为聚合物 (H3)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

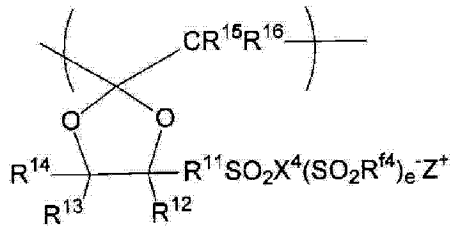
[0113] 聚合物 (H3) 的离子交换容量优选 0.5 ～ 2.8 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 0.9 ～ 2.2 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.5 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 2.8 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H3) 不会因水过度膨胀，因此可保持机械强度。

[0114] （聚合物 (H4)）

[0115] 聚合物 (H4) 为具有单元 (u4) 的含氟聚合物（其中，聚合物 (H5) ～ (H6) 除外）。

[0116] [化 7]

[0117]



(u4)

[0118] 其中，R^{11} 为可具有醚性氧原子的 2 价的全氟有机基，R^{12}、R^{13}、R^{15}、R^{16} 分别独立地为可具有醚性氧原子的 1 价的全氟有机基或者氟原子，R^{14} 为可具有醚性氧原子的 1 价的全氟有机基、氟原子、或者 $-R^{11}(SO_2X^4(SO_2R^{f4})_e)^-Z^+$ 基，R^{f4} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基，X^4 为氧原子、氮原子或者碳原子，e 在 X^4 为氧原子的情况下为 0、X^4 为氮原子的情况下为 1、X^4 为碳原子的情况下为 2，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0119] 单元 (u4)：

[0120] 作为 R^{11} 的 2 价的全氟有机基，优选全氟亚烷基。在全氟亚烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。此外，该氧原子可插入在全氟亚烷基的碳－碳键间，也可插入在碳原子键末端。全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0121] 作为 R^{12}、R^{13}、R^{15}、R^{16} 的 1 价的全氟有机基，优选全氟烷基。R^{15} 和 R^{16} 从聚合反应性高的方面来看，优选至少一方为氟原子，更优选两者都为氟原子。

[0122] 作为 R^{14} 的 1 价的全氟有机基，优选全氟烷基。在全氟烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。此外，该氧原子可插入在全氟烷基的碳－碳键间，也可插入在碳原子键末端。全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。在单元 (u4) 含有 2 个 R^{11} 的情况下，R^{11} 可分别为相同的基，也可分别为不同的基。

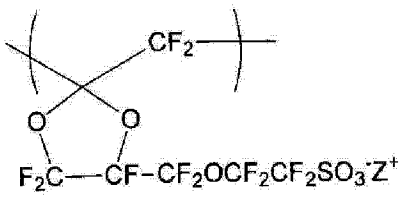
[0123] R^{f4} 的全氟烷基的碳数优选 1 ～ 8，更优选 1 ～ 6。在含有 2 个以上的 R^{f4} 的情况下，R^{f4} 可分别为相同的基，也可分别为不同的基。

[0124] 作为 $-SO_2X^4(SO_2R^{f4})_e^-Z^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f4})^-H^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f4})_2^-Z^+$。

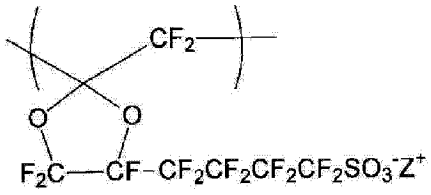
[0125] 作为单元 (u4)，可例举单元 (u4-1) ～ (u4-4)，从聚合物 (H4) 的制造容易、工业实施容易的方面来看，优选单元 (u4-1)。

[0126] [化 8]

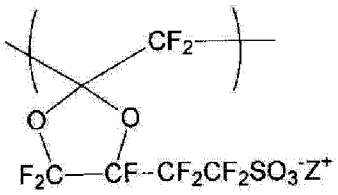
[0127]



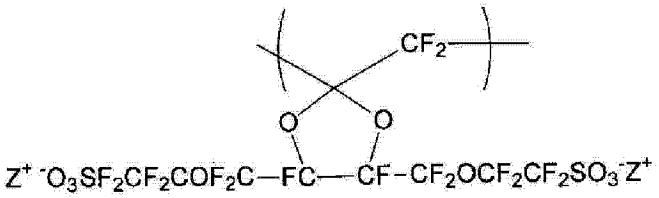
(u4-1)



(u4-2)



(u4-3)



(u4-4)

[0128] 其他单元：

[0129] 聚合物 (H4) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元。此外，也可具有上述单元 (u1)、单元 (u2) 或者单位 (u3)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H4) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0130] 作为其他单元，优选基于全氟单体的重复单元，从聚合物 (H4) 不会因水过度膨胀的方面来看，更优选基于具有环状结构且不含有阳离子交换基或其前体基团的全氟单体的重复单元。

[0131] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于 TFE 的重复单元。

[0132] 聚合物 (H4) 可分别具有 1 种单元 (u4) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0133] 作为聚合物 (H4)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

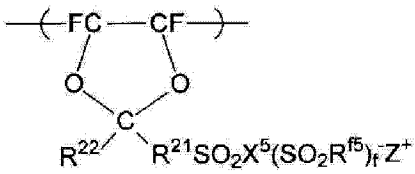
[0134] 聚合物 (H4) 的离子交换容量优选 0.7 ～ 2.3 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 1.1 ～ 2.0 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.7 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 2.3 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H4) 不会因水过度膨胀，因此可保持机械强度。

[0135] (聚合物 (H5))

[0136] 聚合物 (H5) 为具有单元 (u5) 的含氟聚合物 (其中，聚合物 (H6) 除外)。

[0137] [化 9]

[0138]



(u5)

[0139] 其中，R^{21} 为碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基或者在碳 - 碳键间具有醚性氧原子的碳数 2 ～ 6 的全氟亚烷基，R^{22} 为氟原子、碳数 1 ～ 6 的全氟烷基、在碳 - 碳键间具有醚性氧原子的碳数 2 ～ 6 的全氟烷基、或者 $-R^{21}(SO_2X^5(SO_2R^{f5})_f)^-Z^+$ 基，R^{f5} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基，X^5 为氧原子、氮原子或者碳原子，f 在 X^5 为氧原子的情况下为 0、X^5 为氮原子的情况下为 1、X^5 为碳原子的情况下为 2，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0140] 单元 (u5)：

[0141] 在 R^{21} 的全氟亚烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0142] 在 R^{22} 的全氟烷基具有醚性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。在单元 (u5) 含有 2 个 R^{21} 的情况下，R^{21} 可分别为相同的基，也可分别为不同的基。

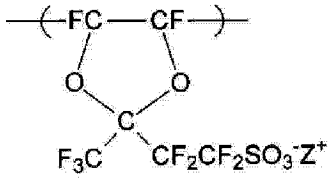
[0143] R^{f5} 的全氟烷基的碳数优选 1 ～ 8，更优选 1 ～ 6。在含有 2 个以上的 R^{f5} 的情况下，R^{f5} 可分别为相同的基，也可分别为不同的基。

[0144] 作为 $-SO_2X^5(SO_2R^{f5})_f^-Z^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f5})^-H^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f5})_2^-Z^+$。

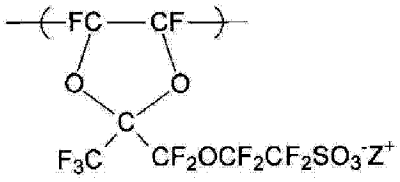
[0145] 作为单元 (u5)，可例举单元 (u5-1) ～ (u5-2)。

[0146] [化 10]

[0147]



(u5-1)



(u5-2)

[0148] 其他单元：

[0149] 聚合物 (H5) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元。此外，也可具有上述单元 (u1)、单元 (u2)、单元 (u3) 或者单位 (u4)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H5) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0150] 作为其他单元，优选基于全氟单体的重复单元，从聚合物 (H5) 不会因水过度膨胀的方面来看，更优选基于具有环状结构且不含有阳离子交换基或其前体基团的全氟单体的重复单元。

[0151] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于 TFE 的重复单元。

[0152] 聚合物 (H5) 可分别具有 1 种单元 (u5) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0153] 作为聚合物 (H5)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

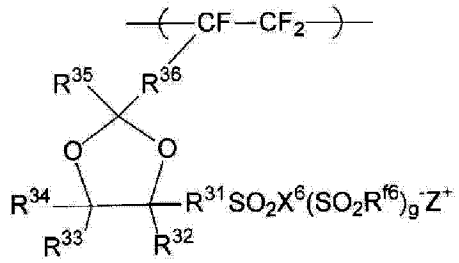
[0154] 聚合物 (H5) 的离子交换容量优选 0.7 ～ 2.3 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 1.1 ～ 2.0 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.7 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 2.3 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H5) 不会因水过度膨胀，因此可保持机械强度。

[0155] (聚合物 (H6))

[0156] 聚合物 (H6) 为含有单元 (u6) 的含氟聚合物。

[0157] [化 11]

[0158]



(u6)

[0159] 其中，R^{31} 为碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基或者在碳 - 碳结合间具有醚性氧原子的碳数 2 ～ 6 的全氟亚烷基，R^{32} ～ R^{35} 分别独立地为氟原子、碳数 1 ～ 6 的全氟烷基、或者在碳 - 碳结合间具有醚性氧原子的碳数 2 ～ 6 的全氟烷基，R^{36} 为单键、碳数 1 ～ 6 的全氟亚烷基或者在碳 - 碳结合间具有醚性氧原子的碳数 2 ～ 6 的全氟亚烷基，R^{f6} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基，X^6 为氧原子、氮原子或者碳原子，g 在 X^6 为氧原子的情况下为 0、X^6 为氮原子的情况下为 1、X^6 为碳原子的情况下为 2，Z^+ 为 H^+、一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子。有机基指含有 1 个以上的碳原子的基团。

[0160] 单元 (u6)：

[0161] 在 R^{31} 的全氟亚烷基具有醚键性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0162] 在 R^{32} ～ R^{35} 的全氟烷基具有醚键性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。全氟烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

[0163] 在 R^{36} 的全氟亚烷基具有醚键性氧原子的情况下，该氧原子可为 1 个，也可为 2 个以上。全氟亚烷基可为直链状，也可为支链状，优选直链状。

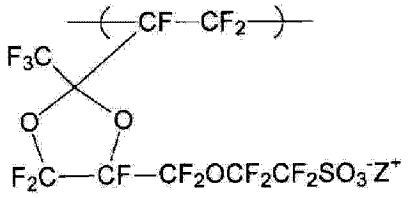
[0164] R^{f6} 的全氟烷基的碳数优选 1 ～ 8，更优选 1 ～ 6。

[0165] 作为 $-SO_2X^6(SO_2R^{f6})_g^-Z^+$，可例举 $-SO_3^-Z^+$、$-SO_2N(SO_2R^{f6})^-H^+$、或者 $-SO_2C(SO_2R^{f6})_2^-Z^+$。

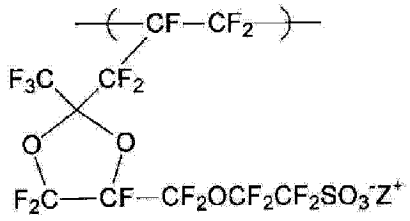
[0166] 作为单元 (u6)，可例举单元 (u6-1) ～ (u6-2)。

[0167] [化 12]

[0168]



(u6-1)



(u6-2)

[0169] 其他单元：

[0170] 聚合物 (H6) 进一步也可具有后述的基于其他单体的重复单元。此外，也可具有上述单元 (u1)、单元 (u2)、单元 (u3)、单元 (u4) 或者单位 (u5)。其他单元的比例可按照使聚合物 (H6) 的离子交换容量在后述的优选范围内的条件进行适当调整。

[0171] 作为其他单元，优选基于全氟单体的重复单元，从聚合物 (H6) 不会因水过度膨胀的方面来看，更优选基于具有环状结构且不含有阳离子交换基或其前体基团的全氟单体的重复单元。

[0172] 聚合物 (H6) 可分别具有 1 种单元 (u6) 和 1 种其他单元，也可分别具有 2 种以上。

[0173] 作为聚合物 (H6)，从化学耐久性的方面来看，优选全氟化碳聚合物。

[0174] 作为其他单元，从机械强度和化学耐久性的方面来看，优选基于全氟单体的重复单元，更优选基于 TFE 的重复单元。

[0175] 聚合物 (H6) 的离子交换容量优选 0.7 ～ 2.3 毫当量 /g 干燥树脂，更优选 1.1 ～ 2.0 毫当量 /g 干燥树脂。如果离子交换容量在 0.7 毫当量 /g 干燥树脂以上，由于质子传导性变高，因此可得到充分的电池输出。如果离子交换容量在 2.3 毫当量 /g 干燥树脂以下，则容易合成分子量高的聚合物，此外，由于聚合物 (H6) 不会因水过度膨胀，因此可保持机械强度。

[0176] （溶剂）

[0177] 作为溶剂，可例举具有羟基的有机溶剂和水的混合溶剂。

[0178] 作为具有羟基的有机溶剂，可例举甲醇、乙醇、1- 丙醇、2- 丙醇、2,2,2- 三氟乙醇、2,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙醇、2,2,3,3- 四氟 -1- 丙醇、4,4,5,5,5- 五氟 -1- 戊醇、1,1,1,3,3,3- 六氟 -2- 丙醇、3,3,3- 三氟 -1- 丙醇、3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟 -1- 己醇、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟 -1- 辛醇等。

[0179] 具有羟基的有机溶剂可单独使用 1 种，也可将 2 种以上介质混合后使用。

[0180] 在混合溶剂 (100 质量％) 中，水的比例优选 10 ～ 99 质量％，更优选 40 ～ 99 质量％。通过增加水的比例，可提高聚合物 (H) 对混合溶剂的分散性。

[0181] 在混合溶剂 (100 质量％) 中，具有羟基的有机溶剂的比例优选 1 ～ 90 质量％，更优选 1 ～ 60 质量％。

[0182] 在含氟离子交换树脂液 (100 质量％) 中，聚合物 (H) 的比例优选 1 ～ 50 质量％，

更优选 3 ～ 30 质量%。

[0183] ＜含氟离子交换树脂液的制造方法＞

[0184] 本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法，是对具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合的方法。

[0185] 在最终的含氟离子交换树脂液中所含的含氟离子交换树脂的阳离子交换基为酸型的情况下，作为本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法，根据用过氧化氢处理的含氟离子交换树脂的阳离子交换基为盐型还是酸型，可例举下述方法（α）或者方法（β），如后所述，从具有阳离子交换基的前体基团的前体聚合物的制造开始，到得到含有具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的含氟离子交换树脂液为止的工序少的方面来看，优选方法（α）。

[0186] （α）对具有盐型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理，进一步进行酸型化处理之后，与溶剂混合的方法。

[0187] （β）对具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合的方法。

[0188] 以下，以最终的含氟离子交换树脂液中所含的含氟离子交换树脂的阳离子交换基为 $-SO_3^-H^+$ 的情况为例，对方法（α）和方法（β）进行详细说明。

[0189] ＜方法（α）＞

[0190] 作为方法（α），具体而言，可例举具有下述工序（α1）～（α8）的方法。

[0191] （α1）得到具有 $-SO_2F$（阳离子交换基的前体基团）的前体聚合物（以下，记作聚合物 (F)）的粉体或者颗粒的工序。

[0192] （α2）对聚合物 (F) 的粉体或者颗粒进行水解处理将 $-SO_2F$ 转换为 $-SO_3^-M^+$（其中，M^+ 为一价的金属离子、或者 1 个以上的氢原子可被烃基取代的铵离子），得到盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的工序。

[0193] （α3）对盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗的工序。

[0194] （α4）对盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理的工序。

[0195] （α5）对经过氧化氢处理了的盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗的工序。

[0196] （α6）对经过氧化氢处理了的盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行酸型化处理，将 $-SO_3^-M^+$ 转换为 $-SO_3^-H^+$，得到酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的工序。

[0197] （α7）对酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗、干燥的工序。

[0198] （α8）将酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒与溶剂混合，得到含氟离子交换树脂液的工序。

[0199] （工序（α1））

[0200] 聚合物 (F1) 的制造：

[0201] 作为上述聚合物 (H1) 的前体聚合物的聚合物 (F1) 可通过将单体 (m1) 和根据需要采用的其他单体进行聚合得到。

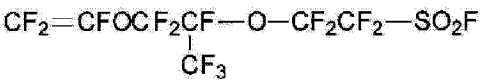
[0202] [化 13]

[0203] $CF_2=CF(CF_2)_sOCF_2-CFY^1-Q^1-SO_2F$ (m1)

[0204] 作为单体 (m1)，优选单体 (m1-1) ～ (m1-4)。

[0205] [化 14]

[0206]



(m1-1)

[0207] $CF_2=CFOCF_2CF_2-SO_2F$ (m1-2)

[0208] $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2F$ (m1-3)

[0209] $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2-SO_2F$ (m1-4)

[0210] 单体 (m1) 可通过例如 D. J. Vaugham 著“Du Pont Inovation”的第 43 卷，第 3 号，1973 年，p. 10 中所记载的方法，米国专利第 4358412 号说明书的实施例中所记载的方法等公知的合成方法进行制造。

[0211] 作为其他单体，例如可例举 TFE、三氟氯乙烯、三氟乙烯、偏氟乙烯、氟乙烯、乙烯、丙烯、全氟 α - 烯烃类（六氟丙烯等）、（全氟烷基）乙烯类（（全氟丁基）乙烯等）、（全氟烷基）丙烯类 (3- 全氟辛基 -1- 丙烯等）、全氟乙烯基醚类（全氟（烷基乙烯基醚）、全氟（含有醚性氧原子的烷基乙烯基醚等）、具有环状结构且不含阳离子交换基或其前体基团的全氟单体、不含阳离子交换基或其前体基团且在聚合的同时可形成环状结构的环化聚合性全氟单体等。

[0212] 作为聚合法，可例举本体聚合法、溶液聚合法、悬浊聚合法、乳化聚合法等公知的聚合法。此外，可在液体或者超临界的二氧化碳中进行聚合。

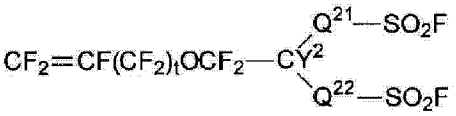
[0213] 聚合在产生自由基的条件下进行。作为产生自由基的方法，可例举照射紫外线、γ 射线、电子射线等放射线的方法，添加自由基引发剂的方法等。

[0214] 聚合物 (F2) 的制造：

[0215] 作为上述聚合物 (H2) 的前体聚合物的聚合物 (F2) 可通过将单体 (m2) 和根据需要采用的其他单体进行聚合得到。

[0216] [化 15]

[0217]

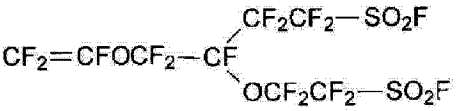


(m2)

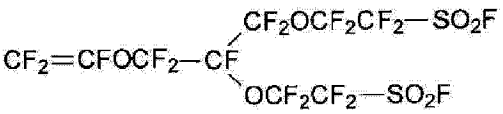
[0218] 作为单体 (m2)，优选单体 (m2-1) ～ (m2-3)。

[0219] [化 16]

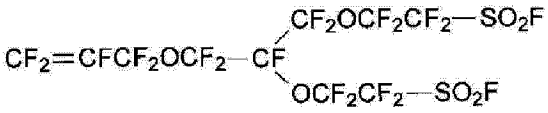
[0220]



(m2-1)



(m2-2)



(m2-3)

[0221] 单体 (m2) 例如可通过国际公开第 2007/013533 号所记载的方法等公知的合成方

法制造。

[0222] 作为其他单体，例如可例举聚合物 (F1) 的制造方法中所例示的单体。

[0223] 作为聚合法，可例举与聚合物 (F1) 的制造方法中的聚合法相同的方法。

[0224] 聚合物 (F3) 的制造：

[0225] 作为上述聚合物 (H3) 的前体聚合物的聚合物 (F3)，例如可经过下述的工序进行制造。

[0226] (i) 将聚合物 (F) 的 $-SO_2F$ 转换为 $-SO_2NH_2$，得到聚合物 (I) 的工序。

[0227] (ii) 使 $FSO_2(CF_2)_dSO_2F$ 与聚合物 (I) 反应，将 $-SO_2NH_2$ 转换为 $-SO_2N^-(H^+)SO_2(CF_2)_dSO_2F$，得到聚合物 (F3) 的工序。

[0228] 工序 (i)：

[0229] 作为聚合物 (F)，例如可例举上述聚合物 (F1)。

[0230] 作为将 $-SO_2F$ 转换为 $-SO_2NH_2$ 的方法，可例举使聚合物 (F) 接触氨的方法。

[0231] 作为使聚合物 (F) 接触氨的方法，例如可例举使聚合物 (F) 直接接触氨的方法，将氨通入溶解了聚合物 (F) 的聚合物溶液进行鼓泡的方法，使聚合物 (F) 以在溶剂中膨胀的状态接触氨的方法等。

[0232] 工序 (ii)：

[0233] $FSO_2(CF_2)_dSO_2F$ 可通过公知的方法合成。作为合成方法，在 d 为 2 的情况下，例如可例举下述方法。

[0234] • 将 TFE 和碘的加成物 ICF_2CF_2I 作为起始物质，以公知的方法转换为 $NaSO_2CF_2CF_2SO_2Na$ 后，转换为 $ClSO_2CF_2CF_2SO_2Cl$，最后转换为 $FSO_2CF_2CF_2SO_2F$ 的方法。

[0235] • 通过使 TFE 与无水硫酸反应制得四氟乙烷磺内酯，将其开环后，通过水解制得 FSO_2CF_2COOH，进一步通过柯尔贝电解进行偶联并合成的方法（日本专利特开 2010-095470 号公报）。

[0236] 在工序 (ii) 中，优选在非质子性极性溶剂中使聚合物 (F) 膨胀或者溶解，再与 $FSO_2(CF_2)_dSO_2F$ 进行反应。

[0237] 作为非质子性极性溶剂，可例举 N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮、N- 甲基 2- 吡咯烷酮、二甲亚砜、环丁砜、γ - 丁内酯、乙腈、四氢呋喃、1,4- 二噁烷等。

[0238] 在使聚合物 (F) 与 $FSO_2(CF_2)_dSO_2F$ 反应时，优选使用反应促进剂。作为反应促进剂，优选有机叔胺。

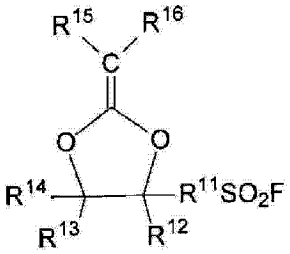
[0239] 在工序 (ii) 中，为了抑制 $FSO_2(CF_2)_dSO_2F$ 的水解，优选不混入湿分。

[0240] 聚合物 (F4) 的制造：

[0241] 作为上述聚合物 (H4) 的前体聚合物的聚合物 (F4) 可通过将单体 (m4) 和根据需要采用的其他单体进行聚合得到。

[0242] [化 17]

[0243]

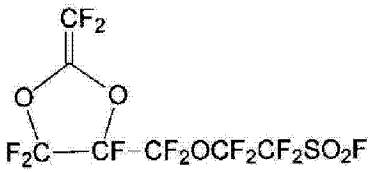


(m4)

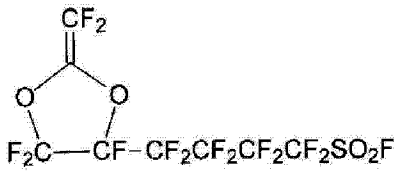
[0244] 作为单体(m4),可例举单体(m4-1)～(m4-4),从合成容易的方面和聚合反应性高的方面来看,优选单体(m4-1)。

[0245] [化18]

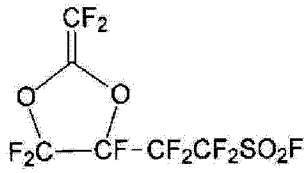
[0246]



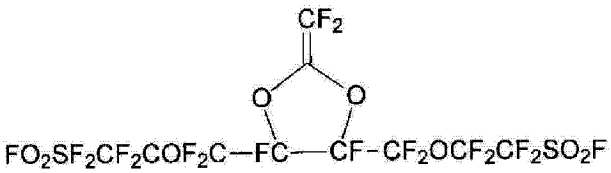
(m4-1)



(m4-2)



(m4-3)



(m4-4)

[0247] 单体(m4)可通过国际公开第2003/037885号、日本专利特开2005-314388号公报、日本专利特开2009-040909号公报等所记载的方法合成。

[0248] 作为其他单体,例如可例举聚合物(F1)的制造方法中所例示的单体。

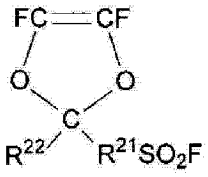
[0249] 作为聚合法,可例举与聚合物(F1)的制造方法中的聚合法相同的方法。

[0250] 聚合物(F5)的制造:

[0251] 作为上述聚合物(H5)的前体聚合物的聚合物(F5)可通过将单体(m5)和根据需要采用的其他单体进行聚合得到。

[0252] [化19]

[0253]

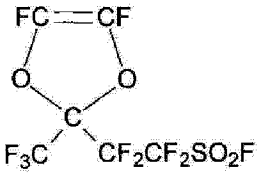


(m5)

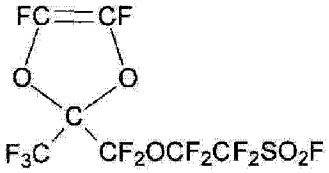
[0254] 作为单体 (m5),可例举单体 (m5-1) ～ (m5-2)。

[0255] [化 20]

[0256]



(m5-1)



(m5-2)

[0257] 单体 (m5) 可通过日本专利特开 2006-152249 号公报等所记载的方法合成。

[0258] 作为其他单体,例如可例举聚合物 (F1) 的制造方法中所例示的单体。

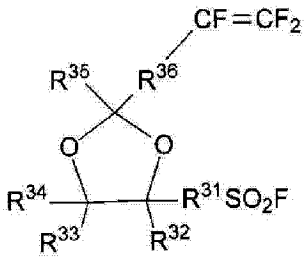
[0259] 作为聚合法,可例举与聚合物 (F1) 的制造方法中的聚合法相同的方法。

[0260] 聚合物 (F6) 的制造 :

[0261] 作为上述聚合物 (H6) 的前体聚合物的聚合物 (F6) 可通过将单体 (m6) 和根据需要采用的其他单体进行聚合得到。

[0262] [化 21]

[0263]

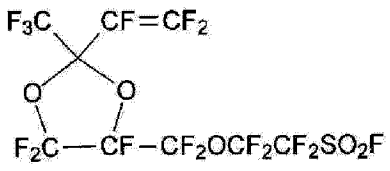


(m6)

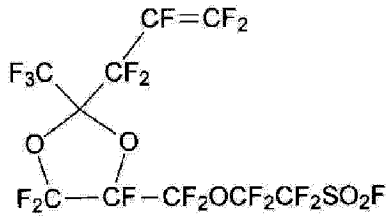
[0264] 作为单体 (m6),可例举单体 (m6-1) ～ (m6-2)。

[0265] [化 22]

[0266]



(m6-1)



(m6-2)

[0267] 单体 (m6) 可通过日本专利特开 2006-241302 号公报等所记载的方法合成。

[0268] 作为其他单体，例如可例举聚合物 (F1) 的制造方法中所例示的单体。

[0269] 作为聚合法，可例举与聚合物 (F1) 的制造方法中的聚合法相同的方法。

[0270] 聚合物 (F) 的粉体或者颗粒：

[0271] 作为聚合物 (F) 的粉体，可例举将以公知的聚合法对单体进行聚合而得的聚合物通过公知的方法回收的粉体；粉碎了聚合物 (F) 的颗粒后的粉体等。

[0272] 作为聚合物 (F) 的颗粒，可例举将以公知的聚合法对单体进行聚合而得的聚合物通过公知的方法回收，利用挤出机进行溶融，挤出成束，用造粒机切断的颗粒等。

[0273] 聚合物 (F) 的颗粒从高效地进行下述氟化处理、水解处理、过氧化氢处理、酸型化处理的方面来看，优选截面直径在 3mm 以下的颗粒。

[0274] 聚合物 (F) 的颗粒从操作性的方面来看，优选长度在 20mm 以下的颗粒。

[0275] 聚合物 (F) 的氟化处理：

[0276] 根据需要，可使聚合物 (F) 的粉体或者颗粒与氟气体接触，将聚合物 (F) 的不稳定末端基团氟化。

[0277] 不稳定末端基团指通过链转移反应而形成的基团、基于自由基引发剂的基团等，具体而言，有 -C(O)OH、-CF = CF_2、-C(O)F、-CF_2H 等。通过将不稳定末端基团氟化或者稳定化，可抑制最终得到的聚合物 (H) 的分解，提高耐久性。

[0278] 氟气体可以用氮、氦、二氧化碳等惰性气体进行稀释后使用，也可不稀释直接使用。

[0279] 使聚合物 (F) 的粉体或者颗粒与氟气体进行接触时的温度优选室温～ 300℃，更优选 50 ～ 250℃，进一步优选 100 ～ 220℃，特别优选 150 ～ 200℃。

[0280] 使聚合物 (F) 的粉体或者颗粒与氟气体接触的时间，优选 1 分钟～ 1 星期，更优选 1 ～ 50 小时。

[0281] (工序 (α 2))

[0282] 使聚合物 (F) 的 -SO_2F 水解为 -$SO_3^-M^+$，得到盐型聚合物 (H)。另外，在聚合物 (F3) 的情况下，将 -$SO_2N^-(H^+)SO_2(CF_2)_4SO_2F$ 转换为 -$SO_2N^-(M^+)SO_2(CF_2)_2SO_3^-M^+$。

[0283] 水解处理例如以在溶剂中使聚合物 (F) 的粉体或者颗粒与碱性化合物进行接触的方式进行。具体而言，优选通过使聚合物 (F) 的粉体或者颗粒在碱性化合物的溶液中通过搅拌等分散而进行水解处理。

[0284] 作为碱性化合物，可例举氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0285] 作为溶剂，可例举水、水和极性溶剂的混合溶剂等。作为极性溶剂，可例举醇类（甲醇、乙醇等）、二甲亚砜等。

[0286] 碱性化合物的浓度，在碱性化合物的溶液中优选 25 ～ 40 质量%。

[0287] 水解处理的温度优选 80 ～ 95℃。

[0288] 水解处理的时间优选 10 ～ 20 小时。

[0289] （工序（α3））

[0290] 如果将工序（α2）中所用的碱性化合物带入工序（α4）中，则由于过氧化氢的稳定剂（磷酸等）被中和，过氧化氢变得易于分解。因此，在工序（α4）前对盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒进行充分水洗。

[0291] 盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒的水洗例如优选使排水的 pH 变为 8 以下为止的方式进行。

[0292] 水洗时的水温优选 80 ～ 90℃。

[0293] （工序（α4））

[0294] 对盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理，将盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒中所含的杂质（盐型聚合物（H）以外的有机物）分解。

[0295] 过氧化氢处理例如以使盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒与过氧化氢进行接触的方式进行。过氧化氢可以是水溶液，也可以是气体，从操作性的方面来看，优选水溶液。从高效地进行过氧化氢处理的方面来看，盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒优选通过在过氧化氢水溶液中以搅拌等分散而进行过氧化氢处理。

[0296] 过氧化氢的浓度，在过氧化氢水溶液中优选 6 ～ 12 质量%。

[0297] 过氧化氢处理的温度优选 65 ～ 85℃。

[0298] 过氧化氢处理的时间优选 10 ～ 16 小时。

[0299] （工序（α5））

[0300] 在工序（α5）前，对经过氧化氢处理了的盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒进行水洗。

[0301] （工序（α6））

[0302] 将盐型聚合物（H）的 $-SO_3^-M^+$ 酸型化成为 $-SO_3^-H^+$，得到酸型聚合物（H）。另外，在盐型聚合物（H3）的情况下，将 $-SO_2N^-(M^+)SO_2(CF_2)_dSO_3^-M^+$ 转换为 $-SO_2N^-(H^+)SO_2(CF_2)_2SO_3^-H^+$。

[0303] 酸型化处理例如以使盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒与酸（硫酸、盐酸、硝酸等）的水溶液进行接触的方式进行。具体而言，优选通过使盐型聚合物（H）的粉体或者颗粒在酸的水溶液中通过搅拌等分散而进行酸型化处理。

[0304] 酸的水溶液中酸的浓度优选 2 ～ 3N。

[0305] 酸型化处理的温度优选 80 ～ 90℃。

[0306] 酸型化处理的时间优选 4 ～ 7 小时。

[0307] （工序（α7））

[0308] 在工序（α8）前对酸型聚合物（H）的粉体或者颗粒进行充分水洗。

[0309] 酸型聚合物（H）的粉体或者颗粒的水洗例如优选使排水的 pH 变为 3 以上为止的方式进行。

[0310] 将水洗后的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒通过公知的方法进行回收后，利用公知的方法进行干燥。

[0311] (工序 (α 8))

[0312] 作为含氟离子交换树脂液的制备方法，可例举在大气压下，或者在高压釜等密闭的状态下，通过对溶剂中的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行搅拌等加以剪切，使酸型聚合物 (H) 在溶剂中分散或者溶解的方法。根据需要，可赋予超声波等剪切。

[0313] 制备温度优选 0 ～ 250℃，更优选 20 ～ 150℃。

[0314] < 方法 (β)>

[0315] 作为方法 (β)，具体而言，可例举具有下述工序 (β 1) ～ (β 10) 的方法。

[0316] (β 1) 得到具有 $-SO_2F$ (阳离子交换基的前体基团) 的前体聚合物 (以下，记作聚合物 (F)) 的粉体或者颗粒的工序。

[0317] (β 2) 对聚合物 (F) 的粉体或者颗粒进行水解处理，将 $-SO_2F$ 转换为 $-SO_3^-M^+$，得到盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的工序。

[0318] (β 3) 对盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗的工序。

[0319] (β 4) 对盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行酸型化处理，将 $-SO_3^-M^+$ 转换为 $-SO_3^-H^+$，得到酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的工序。

[0320] (β 5) 对酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗的工序。

[0321] (β 6) 对酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理的工序。

[0322] (β 7) 对经过氧化氢处理了的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗的工序。

[0323] (β 8) 对经过氧化氢处理了的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行再度酸型化处理，将由过氧化氢处理生成的 $-SO_3^-M^+$ 转换为 $-SO_3^-H^+$，得到完全的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的工序。

[0324] (β 9) 对经再度酸型化处理了的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗、干燥的工序。

[0325] (β 10) 将酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒与溶剂混合，得到含氟离子交换树脂液的工序。

[0326] (工序 (β 1))

[0327] 工序 (β 1) 与上述工序 (α 1) 同样地进行。

[0328] (工序 (β 2))

[0329] 工序 (β 2) 与上述工序 (α 2) 同样地进行。

[0330] (工序 (β 3))

[0331] 在工序 (β 4) 前对盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行充分水洗。

[0332] 盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的水洗例如优选使排水的 pH 变为 9 以下为止的方式进行。

[0333] 水洗时的水温优选 80 ～ 90℃。

[0334] (工序 (β 4))

[0335] 工序 (β 4) 与上述工序 (α 6) 同样地进行。

[0336] (工序 (β 5))

[0337] 在工序 (β 6) 前对酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行充分水洗。

[0338] 酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的水洗例如优选使排水的 pH 变为 3 以上为止的方式进行。

[0339] (工序 (β 6))

[0340] 工序 (β 6) 除了使用酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒代替盐型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒之外，与上述工序 (α 4) 同样地进行。

[0341] (工序 (β 7))

[0342] 在工序 (β 8) 前，对经过氧化氢处理了的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行水洗。

[0343] (工序 (β 8))

[0344] 在对酸型聚合物 (H) 进行过氧化氢处理的情况下，通过过氧化氢水溶液所含的金属离子将酸型聚合物 (H)-$SO_3^-H^+$ 的一部份转换为 -$SO_3^-M^+$。由此，对经过氧化氢处理了的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行再度酸型化处理，将由过氧化氢处理生成的 -$SO_3^-M^+$ 转换为 -$SO_3^-H^+$，得到完全的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒。

[0345] 工序 (β 8) 与上述工序 (β 4) 同样地进行即可。

[0346] (工序 (β 9))

[0347] 在工序 (β 10) 前对酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒进行充分水洗。

[0348] 酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒的水洗例如优选使排水的 pH 变为 5 以上为止的方式进行。

[0349] 将水洗后的酸型聚合物 (H) 的粉体或者颗粒通过公知的方法进行回收后，利用公知的方法进行干燥。

[0350] (工序 (β 10))

[0351] 工序 (β 10) 与上述工序 (α 8) 同样地进行。

[0352] (其他形态)

[0353] 在聚合物 (H) 的阳离子交换基为 -$SO_2N(SO_2R^f)^-Z^+$(其中，R^f 为可具有醚性氧原子的全氟烷基) 的情况下，可进行公知的酰亚胺化处理来代替水解处理。

[0354] 作为酰亚胺化处理，例如可例举下述方法。

[0355] • 使 -SO_2F 与 R^fSO_2NHM 进行反应的方法。

[0356] • 在碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、MF、氨或者伯～叔胺的存在下，使 -SO_2F 与 $R^fSO_2NH_2$ 进行反应的方法。

[0357] • 使 -SO_2F 与 $R^fSO_2NMSi(CH_3)_3$ 进行反应的方法。

[0358] (作用效果)

[0359] 以上所述的本发明的含氟离子交换树脂液的制造方法，由于具有阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒在过氧化氢处理之后处于与溶剂混合的状态，因此通过用于下述固体高分子电解质膜的形成方法，可形成耐久性良好且褶皱少的固体高分子电解质膜或者催化剂层。

[0360] 另一方面，将由含氟离子交换树脂构成的固体高分子电解质膜浸渍于过氧化氢水溶液的现有方法，因为固体高分子电解质膜遇水膨胀，因此干燥后在固体高分子电解质膜上容易发生皱褶。

[0361] 此外，如果采用将具有盐型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进

行过氧化氢处理，进一步进行酸型化处理之后，与溶剂混合的方法（α），则可减少从具有阳离子交换基的前体基团的前体聚合物的制造，到得到含有具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的含氟离子交换树脂液为止的工序。

[0362] 另一方面，如果采用将具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的粉体或者颗粒进行过氧化氢处理之后，与溶剂混合的方法（β），则由于需要分别进行 2 次酸型化处理和与其相伴的水洗，因此从具有阳离子交换基的前体基团的前体聚合物的制造，到得到含有具有酸型阳离子交换基的含氟离子交换树脂的含氟离子交换树脂液为止的工序变多。

[0363] ＜膜电极接合体＞

[0364] 图 1 是表示膜电极接合体的一例的截面图。膜电极接合体 10 包括具有催化剂层 11 和气体扩散层 12 的阳极 13，具有催化剂层 11 和气体扩散层 12 的阴极 14，以与催化剂层 11 接触的状态配置于阳极 13 和阴极 14 之间的电解质膜 15。

[0365] （催化剂层）

[0366] 催化剂层 11 为含有催化剂和离子交换树脂的层。阳极 13 的催化剂层 11 和阴极 14 的催化剂层 11 可以是成分、组成、厚度等相同的层，也可以是成分、组成、厚度等不同的层。

[0367] 作为催化剂，只要是促进燃料电池中的氧化还原反应的催化剂即可，优选含铂的催化剂，特别优选将铂或铂合金承载于碳载体而得的载体催化剂。

[0368] 作为碳载体，可例举活性炭、炭黑等。

[0369] 作为铂合金，优选选自除了铂以外的铂族的金属（钌、铑、钯、锇、铱）、金、银、铬、铁、钛、锰、钴、镍、钼、钨、铝、硅、锌、和锡的 1 种以上的金属和铂的合金。

[0370] 铂或者铂合金的承载量，在承载催化剂（100 质量％）中，优选 10 ～ 70 质量％。

[0371] 催化剂层 11 中所含的铂量，从可高效地进行电极反应的最适厚度的方面来看，优选 0.01 ～ 3.0mg/cm^2，从原料成本与性能的平衡方面来看，更优选 0.05 ～ 0.5mg/cm^2。

[0372] （气体扩散层）

[0373] 气体扩散层 12 是由碳纸、碳布、碳毡等气体扩散性基材构成的层。

[0374] 气体扩散层 12 的表面优选通过含有拒水性的含氟聚合物的溶液或者分散液进行了拒水处理。通过进行拒水处理，在阴极侧的催化剂层 11 产生的水变得难以阻塞气体扩散层 12 的细孔，可抑制气体扩散性的下降。气体扩散层 12 的表面，从膜电极接合体 10 的导电性的方面来看，更优选通过含有拒水性的含氟聚合物和导电性碳的分散液进行了拒水处理。

[0375] 作为拒水性的含氟聚合物，可例举聚四氟乙烯（以下记作 PTFE）等。作为导电性碳，可例举炭黑等。

[0376] 拒水处理后的气体扩散层 12 的表面与催化剂层 11 或者后述的碳层 16 相接。

[0377] （固体高分子电解质膜）

[0378] 固体高分子电解质膜 15 是包括离子交换树脂和根据需要采用的增强体的膜。固体高分子电解质膜 15 可以是接合了多层离子交换树脂膜的多层结构的膜。

[0379] 作为增强体的形态，可例举多孔质体、纤维、编织布、无纺布等。作为增强体的形态，从强度的方面来看，优选多孔质体。

[0380] 作为增强体的材料，可例举 PTFE、TFE- 六氟丙烯共聚物、TFE- 全氟（烷基乙烯基

醚）共聚物、TFE- 乙烯共聚物（以下记作 ETFE）、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚苯硫醚等。作为增强体的材料，从化学耐久性的方面来看，优选 PTFE、TFE- 六氟丙烯共聚物、TFE- 全氟（烷基乙烯基醚）共聚物、ETFE、聚偏氟乙烯等氟类材料。

[0381] 作为增强体，在增强体的形态、材料方面，从强度、化学耐久性来看，优选由 PTFE 构成的多孔质体。

[0382] 多孔质体的空隙率优选 40 ～ 98%，特别优选 60 ～ 95%。如果空隙率低，则固体高分子电解质膜的电阻变高。此外，如果空隙率过高，则能获得足够的增强效果。多孔质体的空隙优选将可与空隙内部相接的最大的球的直径为 1nm ～ 2mm、尤其为 5nm ～ 500μm 的大小的空隙作为主体。

[0383] 具有如上所述的空隙的多孔质体可例如通过延伸法、微孔形成抽出法、相变法等而得。延伸法适合获得由 PTFE 构成的多孔质体。微孔形成抽出法可适用于所有材料的多孔质体。相变法有利于获得由聚偏氟乙烯、聚酰亚胺构成的多孔质体。

[0384] 对于固体高分子电解质膜 15，为了进一步提高耐久性，可含有选自铈和锰的 1 种以上的原子。用铈、锰对作为引起固体高分子电解质膜 15 的劣化的物质的过氧化氢进行分解。优选铈、锰作为离子存在于固体高分子电解质膜 15 中，如果作为离子存在，则在固体高分子电解质膜 15 中不论以何种状态存在均可。

[0385] 固体高分子电解质膜 15 中，作为用于防止干燥的保水剂，可含有二氧化硅、杂多酸（磷酸锆、磷钼酸、磷钨酸等）。

[0386] （碳层）

[0387] 膜电极接合体 10 如图 2 所示，可在催化剂层 11 和气体扩散层 12 之间具有碳层 16。通过配置碳层 16，可提高催化剂层 11 的表面的气体扩散性，大幅提高固体高分子形燃料电池的输出电压。

[0388] 碳层 16 为含有碳（碳粉体、碳纳米纤维等）与氟类聚合物的层。

[0389] 作为碳，优选纤维径 1 ～ 1000nm、纤维长 1000μm 以下的碳纳米纤维。

[0390] 作为氟类聚合物，可例举 PTFE 等。

[0391] （副垫片）

[0392] 本发明的膜电极接合体可具有配置为对膜电极接合体 10 的周缘部的固体高分子电解质膜 15 进行夹持的 2 个框架状副垫片（图示略）。

[0393] （其他形态）

[0394] 另外，本发明的制造方法所得到的膜电极接合体不限定为图示例的膜电极接合体 10。

[0395] ＜膜电极接合体的制造方法＞

[0396] 膜电极接合体 10 例如以下述方法制造。

[0397] (a-1) 在底膜（日文：キャリアフィルム）上形成催化剂层 11 后，将该催化剂层 11 在固体高分子电解质膜 15 的两面上进行转印而形成膜催化剂层接合体，使该膜催化剂层接合体被气体扩散层 12 所夹持的方法。

[0398] (a-2) 在固体高分子电解质膜 15 的两面上形成催化剂层 11 而获得膜催化剂层接合体，使该膜催化剂层接合体被气体扩散层 12 所夹持的方法。

[0399] (a-3) 在气体扩散层 12 上形成催化剂层 11 而获得电极（阳极 13，阴极 14），使固

体高分子电解质膜 15 被该电极所夹持的方法。

[0400] (a-4) 在底膜上按照顺序形成催化剂层 11、固体高分子电解质膜 15、催化剂层 11 而获得膜催化剂层接合体，使该膜催化剂层接合体被气体扩散层 12 所夹持的方法。

[0401] 在膜电极接合体 10 具有碳层 16 的情况下，膜电极接合体 10 例如以下述的方法进行制造。

[0402] (b-1) 在气体扩散层 12 上涂布含有碳和氟类聚合物的分散液，使其干燥形成碳层 16，使 (a-1) 或者 (a-2) 的方法中的膜催化剂层接合体被具有碳层 16 的气体扩散层 12 所夹持的方法。

[0403] (b-2) 在底膜的表面上涂布含有碳和氟类聚合物的分散液，使其干燥形成碳层 16，在碳层 16 上形成催化剂层 11，将催化剂层 11 与固体高分子电解质膜 15 贴合，将底膜剥离，形成具有碳层 16 的膜催化剂层接合体，使该膜催化剂层接合体被气体扩散层 12 所夹持的方法。

[0404] （固体高分子电解质膜的形成方法）

[0405] 将离子交换树脂液涂布于涂布对象物（底膜或者催化剂层 11）上，通过干燥形成固体高分子电解质膜 15。

[0406] 离子交换树脂液可以是通过本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液，也可以是公知的离子交换树脂液，从可形成耐久性良好的固体高分子电解质膜 15 的方面来看，优选通过本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液。

[0407] 为了使固体高分子电解质膜 15 稳定化，优选进行热处理。热处理的温度根据离子交换树脂的种类也有不同，但优选 130 ～ 200℃。如果热处理的温度在 130℃以上，则离子交换树脂不会含水过少。如果热处理的温度在 200℃以下，则可抑制阳离子交换基的热分解，可抑制固体高分子电解质膜 15 的质子传导性的下降。

[0408] （催化剂层的形成方法）

[0409] 将催化剂层形成用糊料涂布于涂布对象物（底膜，固体高分子电解质膜 15，气体扩散层 12 或者碳层 16）上，通过干燥形成催化剂层 11。

[0410] 催化剂层形成用糊料是将离子交换树脂和催化剂分散于分散介质而得的液体。催化剂层形成用糊料，例如可通过将离子交换树脂液和催化剂或者催化剂的分散液混合来进行制备。

[0411] 催化剂层形成用糊料可以是通过本发明的制造方法所得到的催化剂层形成用糊料，也可以是公知的催化剂层形成用糊料，从可形成耐久性良好的催化剂层 11 的方面来看，优选通过本发明的制造方法所得到的催化剂层形成用糊料。

[0412] （底膜）

[0413] 作为底膜，可例举 ETFE 膜、烯烃类树脂膜等。

[0414] （作用效果）

[0415] 以上所述的本发明的固体高分子电解质膜的形成方法，由于将由本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液涂布于底膜或者催化剂层上，通过干燥形成固体高分子电解质膜，因而可形成耐久性良好且褶皱少的固体高分子电解质膜。

[0416] 此外，如果采用以上所述的本发明的催化剂层形成用糊料的制造方法，由于将由本发明的制造方法所得到的含氟离子交换树脂液与催化剂或者催化剂的分散液进行混合，

因而通过使用本发明的催化剂层的形成方法，可形成耐久性良好且褶皱少的催化剂层。

[0417] 此外，如果采用以上所述的本发明的催化剂层的形成方法，由于将由本发明的制造方法所得到的催化剂层形成用糊料涂布于底膜、固体高分子电解质膜或者气体扩散层上，通过干燥形成催化剂层，因而可形成耐久性良好且褶皱少的催化剂层。

[0418] 此外，以上所述的本发明的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体的制造方法，由于通过本发明的固体高分子电解质膜的形成方法形成固体高分子电解质膜，或者通过本发明的催化剂层的形成方法形成催化剂层，因而可制造耐久性和发电特性良好的固体高分子形燃料电池用膜电极接合体。

[0419] ＜固体高分子型燃料电池＞

[0420] 在通过本发明的制造方法所得到的膜电极接合体的两面上，通过配置形成有作为气体流路的沟的间隔物，可得到固体高分子形燃料电池。

[0421] 作为间隔物，可例举金属制间隔物、碳制间隔物、由石墨和树脂混合后的材料构成的间隔物等由各种导电性材料构成的间隔物。

[0422] 在该固体高分子形燃料电池中，通过向阴极供给含氧气体、向阳极供给含氢气体，可进行发电。此外，在向阳极供给甲醇进行发电的甲醇燃料电池中，也可适用膜电极接合体。

[0423] 实施例

[0424] 下面例举实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不局限于这些例子。

[0425] 例 1 ～ 3 是实施例，例 4 ～ 6 是比较例。

[0426] （运转初期的单元电压）

[0427] 将膜电极接合体装入发电用单元，分别向阳极和阴极以常压供给氢（利用率 70％）和空气（利用率 40％），在单元温度 80℃下测定电流密度为 0.2A/cm^2、1.0A/cm^2、1.5A/cm^2 时的运转初期的单元电压。另外，将阳极的气体露点设为 80℃，阴极的气体露点设为 80℃。

[0428] （耐久性）

[0429] 将膜电极接合体装入发电用单元，作为加速试验实施下述开路试验（OCV 试验）。

[0430] 在常压下分别向阳极和阴极供给相当于 0.2A/cm^2 的电流密度的氢（利用率 50％）和空气（利用率 50％）。在单元温度 120℃、阳极气体露点 73℃、阴极气体露点 73℃的条件下，不进行发电地以开路状态进行运转。此时，将排出的气体在 0.1 摩尔 /L 的氢氧化钾水溶液中进行 24 小时鼓泡，补足被排出的氟化物离子。接着，用离子色谱法对氟化物离子浓度进行定量，算出氟化物离子的排出速度。

[0431] 以从开路试验开始 200 小时后的氟化物离子的排出速度对耐久性进行评价。

[0432] （气体扩散层的制作）

[0433] 作为气体扩散层准备碳纸（NOK 公司（NOK 社）制，H2315T10ACX96）。在碳纸上涂布含有碳和氟类聚合物的分散液，使其干燥形成碳层。

[0434] （垫片的制作）

[0435] 将厚度 25μm 的聚萘二甲酸乙二酯膜裁剪为短边 120mm、长边 150mm，在其中央开一边 50mm 见方或一边 51mm 见方的矩形孔，得到框架状的垫片。

[0436] ［例 1］

[0437] （含氟离子交换树脂液的制造）

[0438] 工序（β1）：

[0439] 将聚合物 (F1-1)(TFE 和单体 (m1-1) 的共聚物，水解后的离子交换容量 1.1 毫当量 /g 干燥树脂）投入到挤出机中，从加热到 200℃的有 Φ4mm 孔的模具挤出，以比挤出速度稍快的速度拉扯，冷却后，用造粒机切断，得到截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0440] 工序（β2）：

[0441] 将 450g 的聚合物 (F1-1) 颗粒投入内容积 2.5L 的玻璃制反应容器内，投入 0.68kg 的浓度 48 质量％的氢氧化钾水溶液、0.44kg 的甲醇、1.0kg 的超纯水，一边搅拌一边将内温升温为 90℃，将温度控制在 ±3℃并保持 16 小时。之后，排出含有氢氧化钾的液体，得到盐型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0442] 工序（β3）：

[0443] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 85℃，搅拌 1 小时后，降温排水。该操作共计重复 5 次。确认第 5 次的排水的 pH 为 9。

[0444] 工序（β4）：

[0445] 向反应容器内投入 2.0kg 的 3N 的硫酸，升温至 85℃，搅拌 3 小时后，排水，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0446] 工序（β5）：

[0447] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 90℃，搅拌 1 小时后排水。该操作共计重复 5 次。确认第 5 次的排水的 pH 为 4 以上。

[0448] 工序（β6）：

[0449] 向反应容器内投入 2.0kg 的浓度 8 质量％的过氧化氢水溶液，一边搅拌一边将内温升温至 80℃，将温度控制在 ±3℃并保持 16 小时。之后，对过氧化氢水溶液进行排水，得到经过氧化氢处理了的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0450] 工序（β7）：

[0451] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 85℃，搅拌 2 小时后排水。

[0452] 工序（β8）：

[0453] 向反应容器内投入 2.0kg 的 3N 的硫酸，升温至 85℃，搅拌 5 小时后排水。

[0454] 工序（β9）：

[0455] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 90℃，搅拌 1 小时后排水。该操作共计重复 10 次。确认第 10 次的排水的 pH 为 6 以上。一边将氮气导入反应器内一边进行干燥，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒 440g。

[0456] 工序（β10）：

[0457] 将 440g 例 1 工序（β9）的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒放入哈斯特洛伊合金（日文：ハステロイ）制容器中，投入 0.4kg 的超纯水，进行搅拌。一边搅拌一边投入 0.68kg 的乙醇。将内温升温至 105℃，于 105℃下搅拌 4 小时后，进行冷却。

[0458] 冷却之后，使用 10μm 的过滤器进行过滤，得到固形成分浓度 28 质量％的含氟离子交换树脂液 (L-1)。

[0459] （固体高分子电解质膜的形成）

[0460] 在厚度 100μm 的 ETFE 膜上，使用狭缝模（日文：スリットダイ）按照干燥后膜厚为 17μm 的条件涂布含氟离子交换树脂液 (L-1)，在 80℃下干燥 15 分钟后，在 150℃下热处理 30 分钟，得到固体高分子电解质膜 (M-1)。固体高分子电解质膜 (M-1) 上未见褶皱。

[0461] （催化剂层形成用糊料的制造）

[0462] 将 33g 在碳担体（比表面积 500m^2/g) 上按照铂催化剂为催化剂总质量的 50 质量％的条件承载的催化剂（田中贵金属株式会社（田中貴金属社）制）添加于 227.5g 的蒸馏水中，使用超声波施加装置进行粉碎，进一步添加 117.5g 的乙醇，进行充分搅拌。在其中添加 122.5g 的将含氟离子交换树脂液 (L-1) 分散于乙醇而得的固形成分浓度 10 质量％的分散液，充分搅拌，得到催化剂层形成用糊料 (P-1)。

[0463] （催化剂层的形成）

[0464] 在 ETFE 膜上，使用模涂机按照铂量为 0.4mg/cm^2 的条件涂布催化剂层形成用糊料 (P-1)，在 80℃的干燥器内干燥 15 分钟后，在 150℃下热处理 15 分钟，得到阳极和阴极用的带催化剂层的膜 (C-1)。催化剂层上未见褶皱。

[0465] （膜电极接合体的制造）

[0466] 在厚度 100μm 的 PTFE 片材上，将带催化剂层的膜 (C-1) 配置为形成了催化剂层的面朝上。在这之上配置垫片，使从矩形的孔能够看到催化剂层。在这之上配置固体高分子电解质膜 (M-1)。在这之上配置垫片。在这之上以形成了催化剂层的面朝下的方式配置带催化剂层的膜 (C-1)。将其放入事先加热到 130℃的压机中，在 3.0MPa 下加压 3 分钟。冷却到 50℃以下之后，取出，剥离 ETFE 膜，得到电极面积为 25cm^2 的膜催化剂层接合体。

[0467] 在厚度 100μm 的 PTFE 片材上以碳层朝上的方式配置比垫片的孔大 2mm 的带碳层的气体扩散层。在这之上配置膜催化剂层接合体。在这之上，以碳层朝下的方式配置比垫片的孔大 2mm 的带碳层的气体扩散层。在这之上配置厚度 100μm 的 PTFE 片材。将其放入事先加热到 150℃的压机中，在 1.5MPa 下加压 1 分钟。冷却到 50℃以下之后，取出，得到膜电极接合体。

[0468] 进行运转初期的单元电压的测定和耐久性的评价。结果示于表 1 和表 2。

[0469] [例 2]

[0470] （含氟离子交换树脂液的制造）

[0471] 工序（α1）：

[0472] 准备例 1 的工序（β1）所得到的截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0473] 工序（α2）：

[0474] 进行与例 1 的工序（β2）相同的水解处理，得到盐型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0475] 工序（α3）：

[0476] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 85℃，搅拌 1 小时后，降温排水。该操作共计重复 10 次。确认第 10 次的排水的 pH 为 8。

[0477] 工序（α4）：

[0478] 进行与例 1 的工序（β6）相同的过氧化氢处理，得到经过氧化氢处理了的盐型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0479] 工序（α5）：

[0480] 进行与例 1 的工序（β 7）相同的水洗。

[0481] 工序（α 6）：

[0482] 进行与例 1 的工序（β 4）相同的酸型化处理，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0483] 工序（α 7）：

[0484] 向反应容器内投入 2.0kg 的超纯水，升温至 85℃，搅拌 1 小时后排水。该操作共计重复 10 次。确认第 10 次的排水的 pH 为 6。一边将氮气导入反应器内一边进行干燥，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒 440g。

[0485] 工序（α 8）：

[0486] 除了使用例 2 的工序（α 7）的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒来代替例 1 的工序（β 9）的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒之外，其余与例 1 的工序（β 10）相同，得到固形成分浓度 28 质量％的含氟离子交换树脂液 (L-2)。

[0487] （固体高分子电解质膜的形成）

[0488] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-2) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到固体高分子电解质膜 (M-2)。固体高分子电解质膜 (M-2) 上未见褶皱。

[0489] （催化剂层形成用糊料的制造）

[0490] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-2) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到催化剂层形成用糊料 (P-2)。

[0491] （催化剂层的形成）

[0492] 除了使用催化剂层形成用糊料 (P-2) 来代替催化剂层形成用糊料 (P-1) 之外，其余与例 1 相同，得到阳极和阴极用的带催化剂层的膜 (C-2)。催化剂层上未见褶皱。

[0493] （膜电极接合体的制造）

[0494] 除了使用固体高分子电解质膜 (M-2) 来代替固体高分子电解质膜 (M-1)，使用带催化剂层的膜 (C-2) 来代替带催化剂层的膜 (C-1) 之外，其余与例 1 相同，得到膜电极接合体。

[0495] 进行运转初期的单元电压的测定和耐久性的评价。结果示于表 1 和表 2。

[0496] [例 3]

[0497] （含氟离子交换树脂液的制造）

[0498] 工序（α 1）：

[0499] 准备例 1 工序（β 1）所得到的截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0500] 将聚合物 (F1-1) 颗粒投入粉碎机（洞井株式会社（ホーライ社）制），粉碎至 0.5 ～ 2mm 左右，得到聚合物 (F1-1) 粉体。

[0501] 工序（α 2）～（α 8）：

[0502] 除了使用聚合物 (F1-1) 粉体来代替聚合物 (F1-1) 颗粒之外，其余与例 2 的工序（α 2）～（α 8）相同，得到固形成分浓度 28 质量％的含氟离子交换树脂液 (L-3)。

[0503] （固体高分子电解质膜的形成）

[0504] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-3) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到固体高分子电解质膜 (M-3)。固体高分子电解质膜 (M-3) 上未见褶皱。

[0505] （催化剂层形成用糊料的制造）

[0506] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-3) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到催化剂层形成用糊料 (P-3)。

[0507] （催化剂层的形成）

[0508] 除了使用催化剂层形成用糊料 (P-3) 来代替催化剂层形成用糊料 (P-1) 之外，其余与例 1 相同，得到阳极和阴极用的带催化剂层的膜 (C-3)。催化剂层上未见褶皱。

[0509] （膜电极接合体的制造）

[0510] 除了使用固体高分子电解质膜 (M-3) 来代替固体高分子电解质膜 (M-1)，使用带催化剂层的膜 (C-3) 来代替带催化剂层的膜 (C-1) 之外，其余与例 1 相同，得到膜电极接合体。

[0511] 进行运转初期的单元电压的测定。结果示于表 1。

[0512] [例 4]

[0513] （含氟离子交换树脂液的制造）

[0514] 工序（γ 1）：

[0515] 准备例 1 工序（β 1）所得到的截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0516] 将聚合物 (F1-1) 颗粒投入镍制反应器中，导入 10 体积％的氟气和 90 体积％的氮气，升温至 190℃，对来源于自由基引发剂的 -C(O)OH 末端进行氟化。

[0517] 将经氟化处理了的聚合物 (F1-1) 颗粒投入到挤出机中，从加热到 200℃的有 Φ 4mm 孔的模具挤出，以比挤出速度稍快的速度拉扯，冷却后，用造粒机切断，得到截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的经氟化处理了的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0518] 工序（γ 2）：

[0519] 进行与例 1 的工序（β 2）相同的水解处理，得到盐型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0520] 工序（γ 3）：

[0521] 进行与例 1 的工序（β 3）相同的水洗。确认第 5 次的排水的 pH 为 9。

[0522] 工序（γ 4）：

[0523] 进行与例 1 的工序（β 4）相同的酸型化处理，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒。

[0524] 工序（γ 5）：

[0525] 进行与例 1 的工序（β 5）相同的水洗。确认排水的 pH 为 4 以上。一边将氮气导入反应器内一边进行干燥，得到酸型聚合物 (H1-1) 颗粒 440g。

[0526] 工序（γ 6）：

[0527] 除了使用例 4 的工序（γ 5）的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒来代替例 1 的工序（β 9）的酸型聚合物 (H1-1) 颗粒之外，其余与例 1 的工序（β 10）相同，得到固形成分浓度 28 质量％的含氟离子交换树脂液 (L-4)。

[0528] （固体高分子电解质膜的形成）

[0529] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-4) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到固体高分子电解质膜 (M-4)。固体高分子电解质膜 (M-4) 上未见褶皱。

[0530] （催化剂层形成用糊料的制造）

[0531] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-4) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到催化剂层形成用糊料 (P-4)。

[0532] （催化剂层的形成）

[0533] 除了使用催化剂层形成用糊料 (P-4) 来代替催化剂层形成用糊料 (P-1) 之外，其余与例 1 相同，得到阳极和阴极用的带催化剂层的膜 (C-4)。催化剂层上未见褶皱。

[0534] （膜电极接合体的制造）

[0535] 除了使用固体高分子电解质膜 (M-4) 来代替固体高分子电解质膜 (M-1)，使用带催化剂层的膜 (C-4) 来代替带催化剂层的膜 (C-1) 之外，其余与例 1 相同，得到膜电极接合体。

[0536] 进行运转初期的单元电压的测定和耐久性的评价。结果示于表 1 和表 2。

[0537] [例 5]

[0538] （含氟离子交换树脂液的制造）

[0539] 工序（γ 1）：

[0540] 准备例 1 工序（β 1）所得到的截面直径为 1 ～ 3mm、长度为 5 ～ 20mm 的聚合物 (F1-1) 颗粒。

[0541] 工序（γ 2）～（γ 6）：

[0542] 除了使用未经氟化处理的例 1 的聚合物 (F1-1) 颗粒来代替经氟化处理的聚合物 (F1-1) 颗粒之外，其余与例 4 的工序（γ 2）～（γ 6）相同，得到固形成分浓度 28 质量％的含氟离子交换树脂液 (L-5)。

[0543] （固体高分子电解质膜的形成）

[0544] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-5) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到固体高分子电解质膜 (M-5)。固体高分子电解质膜 (M-5) 上未见褶皱。

[0545] （催化剂层形成用糊料的制造）

[0546] 除了使用含氟离子交换树脂液 (L-5) 来代替含氟离子交换树脂液 (L-1) 之外，其余与例 1 相同，得到催化剂层形成用糊料 (P-5)。

[0547] （催化剂层的形成）

[0548] 除了使用催化剂层形成用糊料 (P-5) 来代替催化剂层形成用糊料 (P-1) 之外，其余与例 1 相同，得到阳极和阴极用的带催化剂层的膜 (C-5)。催化剂层上未见褶皱。

[0549] （膜电极接合体的制造）

[0550] 除了使用固体高分子电解质膜 (M-5) 来代替固体高分子电解质膜 (M-1)，使用带催化剂层的膜 (C-5) 来代替带催化剂层的膜 (C-1) 之外，其余与例 1 相同，得到膜电极接合体。

[0551] 进行耐久性的评价。结果示于表 2。

[0552] [例 6]

[0553] 将市售的固体高分子电解质膜（杜邦公司 (DuPont 社）制，Nafion NR211）从基材剥离，浸渍于浓度 8 质量％的过氧化氢水溶液中，将该过氧化氢水溶液连同整个容器放入 80℃的加热炉内，加温 16 小时。之后，取出固体高分子电解质膜，水洗、风干。风干后的膜布满褶皱，虽然与例 1 一样制造了膜电极接合体，但泄漏多，无法评价。

[0554] [表 1]

[0555]

	运转初期的单元电压[V]		
	0.2A/cm²	1.0A/cm²	1.5A/cm²
例 1	0.798	0.658	0.589
例 2	0.801	0.658	0.591
例 3	0.800	0.657	0.590
例 4	0.797	0.642	0.574
例 6	—	—	—

[0556] [表 2]

[0557]

耐久性	例 1	例 2	例 4	例 5
氟化物离子的排出速度 [μg/天·cm²]	0.4	0.4	0.5	54

[0558] 工业上利用的可能性

[0559] 由本发明的制造方法所得到的膜电极接合体作为要求长时间稳定运转的固体高分子形燃料电池用的膜电极接合体是有用的。

[0560] 另外，在这里引用 2012 年 1 月 31 日提出申请的日本专利申请 2012-019005 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

[0561] 符号的说明

[0562] 10 膜电极接合体

[0563] 11 催化剂层

[0564] 12 气体扩散层

[0565] 13 阳极

[0566] 14 阴极

[0567] 15 固体高分子电解质膜

[0568] 16 碳层

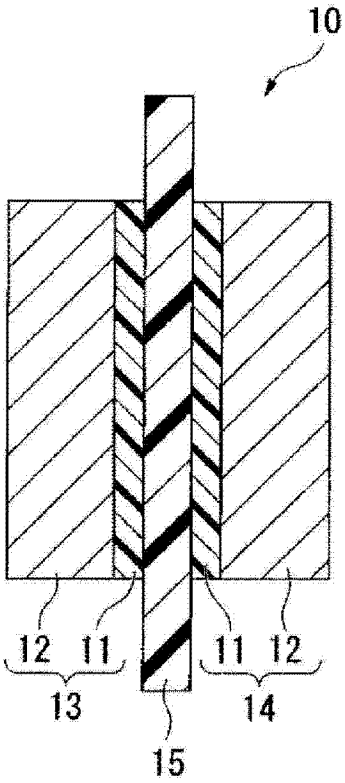


图 1

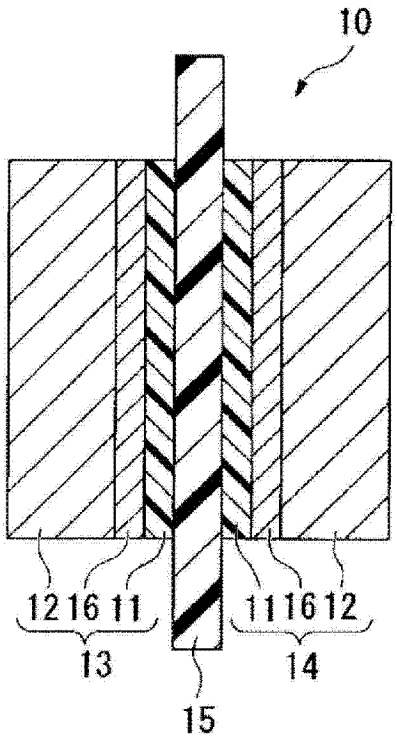


图 2