(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2002 年12 月19 日 (19.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/101860 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01M 8/02, C08J 5/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05728

(22) 国際出願日: 2002 年6 月10 日 (10.06.2002)

(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2001-175042	2001 年6 月11 日 (11.06.2001)	JP
特願2001-176695	2001 年6 月12 日 (12.06.2001)	JP
特願2001-180639	2001 年6 月14 日 (14.06.2001)	JP
特願2001-233023	2001 年8 月1 日 (01.08.2001)	JP
特願2001-242592	2001 年8 月9 日 (09.08.2001)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都 港区 南青山二丁目１番１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): 七海 昌昭 (NANAUMI,Masaaki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 浅野 洋一 (ASANO,Yoichi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 金岡 長之 (KANAOKA,Nagayuki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 相馬 浩 (SOHMA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 満田 直樹 (MITSUTA,Naoki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 佐藤 辰彦, 外 (SATO,Tatsuhiko et al.); 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木２－１－１ 新宿マインズタワー１６階 Tokyo (JP).

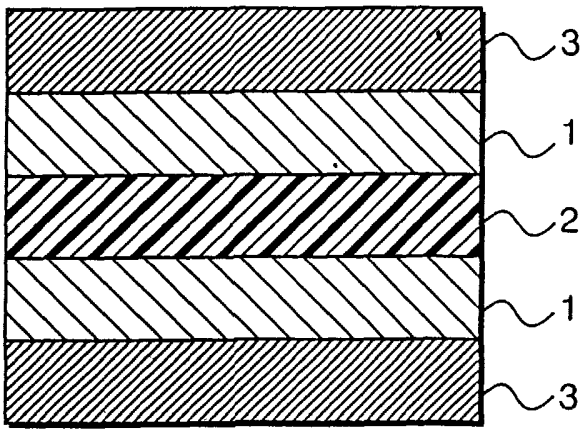
(81) 指定国 (国内): CA, DE, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, ITS PRODUCTION METHOD, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池用電極構造体、その製造方法及び固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: An electrode structure has a pair of electrode catalyst layers and a polymer electrolyte film held between the electrode catalyst layers. The polymer electrolyte film contains 5 weight% of coordinated water of proton of a sulfonic acid group and composed of a fluorine-containing ion-conductive polymer. The content of fluorine in the polymer electrolyte film to the electrode catalyst layer lies in the range from 0.2 to 2.0. The polymer electrolyte film is composed of a sulfonate of a copolymer of repeating units expressed by formulae (1) and (2). The electrode catalyst layer contains platinum at 0.01 to 0.8 mg/cm^2, and the average particle diameter of carbon particles of the carrier lies in the range from 10 to 100 nm. The polymer electrolyte film is made from a solution of the sulfonate and dried. The film contains 3 to 15 weight% of the solvent after dried. The electrode structure is completed by applying to it a current of 0.1 A/cm^2 or more in the humidified environment of a relative humidity of 60% or more for five hours or more. The electrode structure constitutes a fuel cell that generates power when an oxidizing gas is supplied to one side and a reducing gas is supplied to the other side.

[続葉有]

WO 02/101860 A1

(57) 要約:

一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える。高分子電解質膜は、スルホン酸基のプロトンの配位水を５重量％以上含む。高分子電解質膜は含フッ素イオン導伝性高分子からなり、前記電極触媒層に対する該高分子電解質膜のフッ素含有率の比が０．２～２．０の範囲にある。高分子電解質膜は一般式（１）、（２）の共重合体のスルホン化物からなり、電極触媒層は白金を０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}で含有し、担体の炭素粒子の平均径が１０～１００ｎｍの範囲にある。高分子電解質膜は前記スルホン化物の溶液から成膜、乾燥してなり、乾燥後に溶媒を３～１５重量％含む。電極構造体に、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を５時間以上供給することにより製造される。電極構造体は、一方の面に酸化性ガス、他方の面に還元性ガスを供給することにより発電する燃料電池を構成する。

明 細 書

固体高分子型燃料電池用電極構造体、その製造方法及び固体高分子型燃料電池

技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる電極構造体、その製造方法及び該電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池に関する。

背景技術

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発されると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると共に、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸

化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

従来、前記電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備えると共に、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えている。

しかしながら、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、非常に高価であるとの不都合がある。

発明の開示

本発明は、かかる不都合を解消して、廉価で優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供することを目的とする。

また、本発明の目的は、前記固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法を提供することにもある。

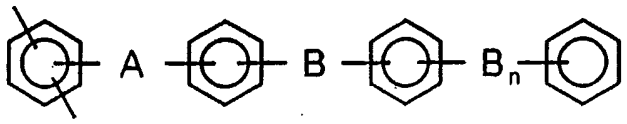
さらに、本発明の目的は、前記固体高分子型燃料電池用電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池を提供することにもある。

かかる目的を達成するために、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体（以下、電極構造体

と略記することがある）において、前記高分子電解質膜は、複数のベンゼン環が２価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物であることを特徴とする。

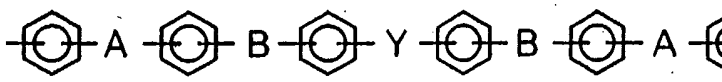
前記炭化水素系重合体として、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンズイミダゾール等の化合物、米国特許第５４０３６７５号明細書記載の剛直ポリフェニレン化合物等を挙げることができる。前記明細書記載の剛直ポリフェニレンのスルホン化物は、フェニレン連鎖を備える芳香族化合物を重合して得られるポリマーを主成分とするものである。

また、前記炭化水素系重合体として、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体を挙げることもできる。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



・・・(2)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

尚、本明細書において、前記電子吸引性基とは、－ＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－（ＣＦ$_2$）ｐ－（ｐは１～１０の整数）、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－等のハメット置換基常数がフェニル基のメタ位では０．０６以上、フェニル基のパラ位では０．０１以上の

値となる２価の基をいう。また、本明細書において、前記電子供与性基とは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－等の２価の基をいう。

前記炭化水素系重合体は、分子構造にフッ素を含まないか、フッ素含有量を低減されているので、前記炭化水素系重合体のスルホン化物を前記高分子電解質膜の材料として用いることにより、廉価で優れた発電性能を備える電極構造体を得ることができる。

ところで、前記炭化水素系重合体からなる高分子電解質膜を備える電極構造体では、０℃以下の低温で始動する場合に、前記酸素極側において生成する水分と、前記高分子電解質膜に含まれている水分とが凍結すると、十分なイオン導伝性能が得られないことがある。

そこで、本発明の電極構造体の第１の態様は、前記高分子電解質膜が、スルホン酸基のプロトンに配位している配位水を、該高分子電解質膜の全重量に対し５重量％以上含むことを特徴とする。

前記スルホン酸基を備える高分子体では、該スルホン酸基のプロトンに配位している配位水の存在が知られており、該配位水は氷点下でも凍結することがない。従って、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、前記配位水を前記高分子電解質膜の全重量に対し少なくとも５重量％以上含んでいることにより、０℃以下の低温で始動する場合にも該配位水によりイオン導伝に必要な水分を確保することができ、優れたイオン導伝性能を得ることができる。

また、米国特許第５４０３６７５号明細書記載の剛直ポリフェニレン化合物は、イオン導伝性、高温環境下での耐クリープ性に優れているが、酸化安定性が不十分である。

そこで、本発明の電極構造体の第２の態様は、前記高分子電解質膜が分子構造中にフッ素を含むイオン導伝性高分子からなり、前記電極触媒

層のフッ素含有率Ｘに対する該高分子電解質膜のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が０．２～２．０の範囲にあることを特徴とする。

ここで、前記電極触媒層のフッ素含有率Ｘとは、該電極触媒層の全量に対して、前記イオン導伝性高分子バインダーの分子構造中に含まれるフッ素の重量比である。また、前記高分子電解質膜のフッ素含有率Ｙとは、該高分子電解質膜を構成するイオン導伝性高分子の全量に対して、該イオン導伝性高分子の分子構造中に含まれるフッ素の重量比である。

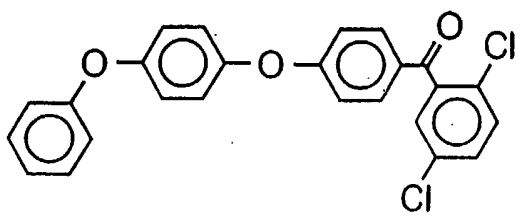
前記第２の態様の電極構造体は、前記Ｙ／Ｘの値が０．２～２．０の範囲にあることにより、良好な酸化安定性が得られると共に、該電極構造体を備える燃料電池を高温で作動させたときに良好な耐クリープ性を得ることができる。前記Ｙ／Ｘの値が０．２未満では前記電極構造体において十分な酸化安定性が得られず、２．０を超えると前記電極構造体を備える燃料電池を高温で作動させたときに該電極構造体において十分な耐クリープ性が得られない。

前記第２の態様の電極構造体において、前記高分子電解質膜は、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物からなり、第１の繰返し単位または第２の繰返し単位がフッ素を含有することを特徴とする。

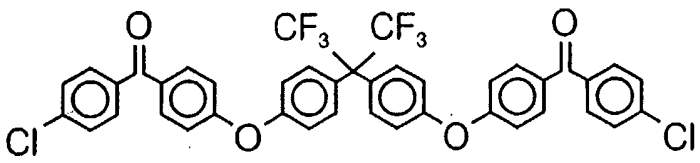
ここで、前記スルホン化は、電子吸引性基が結合していないベンゼン環に対してのみ起きる。従って、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体をスルホン化すると、第１の繰返し単位の主鎖となるベンゼン環と、第２の繰返し単位の各ベンゼン環にはスルホン酸基が導入されず、第１の繰返し単位の側鎖のベンゼン環にスルホン酸基が導入されることになる。そこで、前記共重合体では、第１の繰返し単位と第２の繰返し単位とのモル比を調整することにより、導入されるスルホン酸基の量を制御して、イ

オン導伝性に優れた高分子電解質膜を得ることができる。

前記第２の態様では、前記高分子電解質膜を構成する共重合体を得るために、第１の繰返し単位と、第２の繰返し単位とは、そのいずれか一方、または両方が分子構造中にフッ素を含有することが必要である。このような第１の繰返し単位と、第２の繰返し単位との組合せとして、例えば、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとの組合せ等を挙げることができる。



・・・(3)



・・・(4)

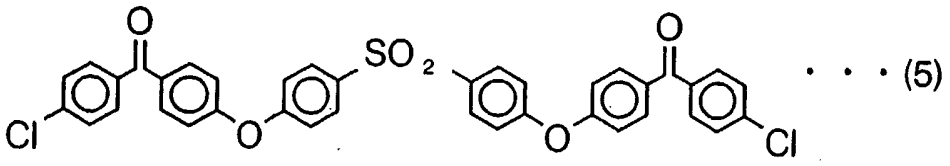
また、米国特許第５４０３６７５号明細書記載の剛直ポリフェニレン化合物は、靭性が低く、該剛直ポリフェニレンのスルホン化物を高分子電解質膜として電極構造体を構成したときに該高分子電解質膜が割れやすくなる。また、前記明細書記載の剛直ポリフェニレン化合物は、十分なイオン導伝性が得られないことがある。

そこで、本発明の電極構造体の第３の態様は、前記高分子電解質膜は一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物からなり、前記電極触媒

層は触媒としての白金を０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲で含有すると共に、前記白金を担持する担体としての炭素粒子の平均径が１０～１００ｎｍの範囲にあることを特徴とする。

前記共重合体では、前述のように、第１の繰返し単位と第２の繰返し単位とのモル比を調整することにより、導入されるスルホン酸基の量を制御することができる。そこで、導入されるスルホン酸基の量を制御することにより、イオン導伝性と靭性とに優れた高分子電解質膜を得ることができる。

前記第３の態様では、前記第１の繰返し単位に用いるモノマーとして、具体的には、前式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノン等を挙げることができる。また、前記第２の繰返し単位に用いるモノマーとして、具体的には、前式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、次式（５）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕スルホン等を挙げることができる。



・・・(5)

前記第３の態様の電極構造体は、前記共重合体のスルホン化物を前記高分子電解質膜とすることにより、容易に製造することができると共に、優れた発電性能を得ることができる。

また、前記第３の態様の電極構造体は、前記高分子電解質膜を挟持する電極触媒層が触媒としての白金を０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲で含有すると共に、該白金を担持する担体としての炭素粒子の平均径

が１０～１００ｎｍの範囲にあることにより、さらに優れた発電性能を得ることができる。

前記白金の含有量が０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}未満では十分な発電性能が得られないことがあり、０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}を超えると前記白金が負触媒として作用し、前記高分子電解質膜を構成する共重合体の劣化が促進されることがある。

また、前記炭素粒子の平均径が１０ｎｍ未満では前記白金の分散性が低減し、１００ｎｍを超えると活性化過電圧が大きくなって、共に十分な発電性能が得られないことがある。

前記第３の態様の電極構造体において、前記高分子電解質膜を構成する共重合体は、導入されるスルホン酸基の量を制御してイオン導伝性と靭性とを好ましい範囲とするために、前記第１の繰返し単位１０～８０モル％と、前記第２の繰返し単位９０～２０モル％とからなることが好ましい。前記第１の繰返し単位が１０モル％未満で、前記第２の繰返し単位が９０モル％を超えると、前記共重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、十分なイオン導伝性が得られないことがある。また、前記第１の繰返し単位が８０モル％を超え、前記第２の繰返し単位が２０モル％未満であると、前記共重合体に導入されるスルホン酸基の量が多くなり、十分な靭性が得られないことがある。

また、前記第３の態様の電極構造体において、前記高分子電解質膜を構成する共重合体のスルホン化物は、イオン導伝性と靭性とを好ましい範囲とするために、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含有することが好ましい。前記共重合体が含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満では十分なイオン導伝性が得られないことがあり、３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られないことがある。

また、本発明の電極構造体の第４の態様は、前記高分子電解質膜が一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物を溶媒に溶解した溶液から成膜、乾燥してなり、乾燥後に前記溶媒を３～１５重量％の範囲で含むことを特徴とする。

前記高分子電解質膜は、前記共重合体のスルホン化物を溶媒に溶解した溶液からキャスト法等により成膜し、乾燥することにより作成される。このとき、前記高分子電解質膜は、乾燥後に前記溶媒を３～１５重量％の範囲で含むことにより特に優れた靭性を得ることができる。

前記高分子電解質膜は、乾燥後の前記溶媒の含有量が３重量％未満であるときには十分な靭性が得られず、１５重量％を超えると十分な発電性能が得られない。前記溶媒は、優れた発電性能を備える電極構造体を得るために、Ｎ－メチルピロリドンが適している。

前記第４の態様の電極構造体において、前記高分子電解質膜を構成する共重合体は、導入されるスルホン酸基の量を制御してイオン導伝性と靭性とを好ましい範囲とするために、前記第１の繰返し単位１０～８０モル％と、前記第２の繰返し単位９０～２０モル％とからなることが好ましい。前記第１の繰返し単位が１０モル％未満で、前記第２の繰返し単位が９０モル％を超えると、前記共重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、十分なイオン導伝性が得られないことがある。また、前記第１の繰返し単位が８０モル％を超え、前記第２の繰返し単位が２０モル％未満であると、前記共重合体に導入されるスルホン酸基の量が多くなり、十分な靭性が得られないことがある。

また、前記第４の態様の電極構造体において、前記高分子電解質膜を構成する共重合体は、イオン導伝性と靭性とを好ましい範囲とするために、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含有す

ることが好ましい。前記共重合体が含有するスルホン酸基の量が、０．５ミリグラム当量／ｇ未満では、十分なイオン導伝性が得られないことがあり、３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られないことがある。

また、前記炭化水素系重合体からなる高分子電解質膜は、前記一対の電極触媒層に挟持させて一体化しようとすると、該高分子電解質膜と、電極触媒層との間で十分な密着性が得られないことがある。前記高分子電解質膜と電極触媒層との間の密着性が低いと、前記電極構造体において、該高分子電解質膜と電極触媒層との間におけるプロトンの授受が阻害されるために十分な発電性能が得られない。

そこで、本発明の電極構造体の製造方法は、一対の電極触媒層により高分子電解質膜を挟持し、両電極触媒層と高分子電解質膜とを一体化して電極構造体を形成する工程と、該電極構造体に、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を５時間以上供給する工程とを備えることを特徴とする。

本発明の製造方法によれば、一対の電極触媒層により高分子電解質膜を挟持して一体化して電極構造体を形成した後、該電極構造体に相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を５時間以上供給する。このようにすると、前記電極構造体の燃料極側では生成したプロトンが前記高分子電解質膜に侵入する。また、前記プロトンの侵入に伴って、酸素極側から前記高分子電解質膜に対して水の移動が起きる。

この結果、前記各電極触媒層と高分子電解質膜との間の界面において、各電極触媒層が該高分子電解質膜側に侵入した構造となり、各電極触媒層と高分子電解質膜との密着性を向上させることができる。

前記各電極触媒層が前記高分子電解質膜側に侵入する現象は、各電極

触媒層と高分子電解質膜との界面の長さをマップメータ等により測定することにより確認することができる。本発明の製造方法により得られる電極構造体では、前記各電極触媒層と高分子電解質膜との密着性を向上させるために、各電極触媒層と高分子電解質膜との界面における任意の２点間の直線距離に対する実際の界面の長さが１５％以上長い（実際の界面の長さ／直線距離≧１．１５）ことが好ましい。

前記界面の長さの測定に当たっては、前記任意の２点間の直線距離を１０μｍ以上に設定すると共に、任意の７個所以上について測定した結果を平均することが望ましい。

本発明の製造方法では、前記燃料極で生成するプロトンの移動を容易にするために、相対湿度６０％以上の加湿環境下で前記電極構造体に電流を供給することが必要である。相対湿度が６０％未満の環境下では、前記電極構造体に電流を供給しても、前記電極触媒層が高分子電解質膜側に侵入する現象が起きにくい。

また、本発明の製造方法では、前記加湿環境下、前記電極構造体に０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上、好ましくは０．１～２Ａ／ｃｍ^{2}の電流を、５時間以上好ましくは８時間以上供給する。

前記電流は、０．１Ａ／ｃｍ^{2}未満では前記電極触媒層と高分子電解質膜との密着性を向上させる効果が得られず、２Ａ／ｃｍ^{2}を超えると電極構造体の劣化が起きる。また、前記電流を供給する時間が５時間未満では、前記電極触媒層と高分子電解質膜との密着性を向上させる効果が得られない。

本発明の製造方法は、前記高分子電解質膜がパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物である場合にも用いることができるが、前記高分子電解質膜が複数のベンゼン環が２価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物である場合に好適

に用いることができる。

前記炭化水素系重合体としては、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンズイミダゾール、米国特許第５４０３６７５号明細書記載の剛直ポリフェニレン化合物等を挙げることができるが、イオン導伝性と機械的強度とに優れた高分子電解質膜を得ることができることから、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位とからなる主鎖を備える共重合体であることが好ましい。

また、一般式（２）で表される第２の繰返し単位は、主鎖が屈曲性構造を備えるので、前記共重合体の靭性等の機械的強度を改善することができる。

前記共重合体において、第１の繰返し単位と第２の繰返し単位とのモル比は、導入されるスルホン酸基の量を制御してイオン導伝性と機械的強度とを好ましい範囲とするために、第１の繰返し単位１０～８０モル％、第２の繰返し単位９０～２０モル％の範囲で調整することが好ましい。第１の繰返し単位が１０モル％未満で、第２の繰返し単位が９０モル％を超えるときには、スルホン酸基の導入量が不十分になり前記高分子電解質膜のイオン導伝性が低くなる。また、第１の繰返し単位が８０モル％を超え、第２の繰返し単位が２０モル％未満であるときには、前記高分子電解質膜において十分な機械的強度を得ることができない。

前記共重合体は、ポリマー分子量がポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万の範囲にあることが好ましい。前記ポリマー分子量が１万未満では高分子電解質膜として好適な機械的強度が得られないことがあり、１００万を超えると成膜のために溶媒に溶解する際に溶解性が低くなったり、溶液の粘度が高くなり、取り扱いが難しくなる。

また、前記共重合体は、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化することが好ましい。前記スルホ

ン化物は、含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満であるときには十分なイオン導伝率を得ることができない。また、含有するスルホン酸基の量が３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られず、電極構造体を構成する際の取り扱いが難しくなる。

本発明の各態様の電極構造体と、本発明の製造方法で得られた電極構造体とは、いずれも一方の面に酸化性ガスを供給すると共に、他方の面に還元性ガスを供給することにより発電する固体高分子型燃料電池を構成することができる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

図２は、高分子電解質膜の全重量に対する配位水の量とイオン導伝率との関係を示すグラフである。

図３は、電極触媒層のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値と、電極構造体の酸化安定性との関係を示すグラフである。

図４は、電極触媒層のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値と、電極構造体の耐クリープ性との関係を示すグラフである。

図５は、電極構造体の発電性能の試験方法を説明するグラフである。

図６は、電極構造体の発電性能を示すグラフである。

図７は、電極構造体に用いる高分子電解質膜の初期イオン導伝率該高分子電解質膜が含有する溶媒の量との関係を示すグラフである。

図８は、電極構造体に用いる高分子電解質膜のイオン導伝率保持率と該高分子電解質膜が含有する溶媒の量との関係を示すグラフである。

図９は、電極構造体に用いる高分子電解質膜の靭性と該高分子電解質膜が含有する溶媒の量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の電極構造体の第１の実施形態について説明する。

本実施形態の電極構造体は、図１示のように、一対の電極触媒層１，１と、両電極触媒層１，１に挟持された高分子電解質膜２と、各電極触媒層１，１の上に積層された拡散層３，３とからなる。

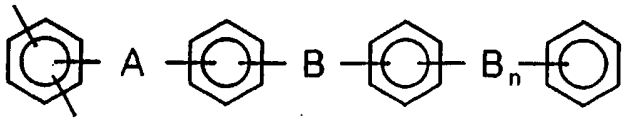
電極触媒層１は、触媒粒子とイオン導伝性高分子バインダーとからなる触媒ペーストを拡散層３上に触媒含有量が所定の量（例えば、０．５ｍｇ／ｃｍ^2）となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより形成されている。前記触媒粒子は、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：白金＝１：１）で担持させることにより作成される。また、前記触媒ペーストは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等のイオン導伝性高分子バインダー溶液に、前記触媒粒子を所定の重量比（例えば、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１）で均一に分散させることにより調製される。

前記拡散層３は、下地層とカーボンペーパーとからなる。前記下地層は、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを所定の重量比（例えば、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６）で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーを前記カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させることにより形成される。

拡散層３上にスクリーン印刷された前記触媒ペーストは、例えば６０℃で１０分間の乾燥を行い、次いで１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行

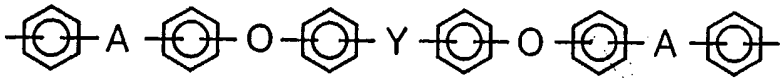
うことにより乾燥される。

本実施形態の高分子電解質膜２は、例えば、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（６）で表される第２の繰返し単位とを所定のモル比で重合させて得られる共重合体、または式（７）で表されるポリエーテルエーテルケトンの重合体等のスルホン化物からなる。



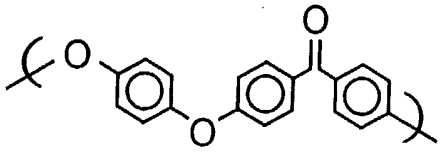
・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



・・・(6)

（式中、Aは電子吸引性基、Yは-C(CF$_3$)$_2$-または-SO$_2$-であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

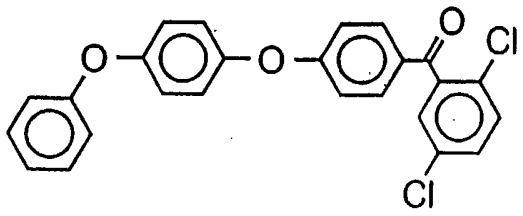


・・・(7)

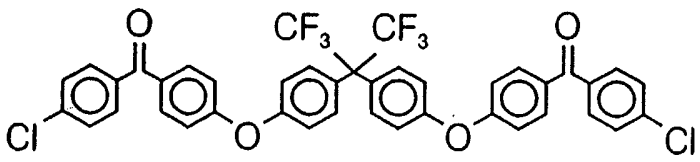
前記一般式（１）で表される第１の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノン等を挙げることができる。

また、前記一般式（６）で表される第２の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンまたは次式（５）で示される２－ビス〔４

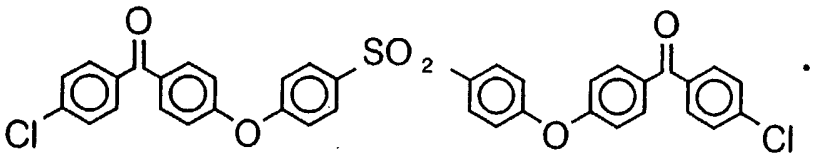
－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕スルホン等を挙げることができる。



・・・(3)



・・・(4)



・・・(5)

前記重合体は、ポリマー分子量がポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万の範囲にあることが好ましい。前記ポリマー分子量が１万未満では高分子電解質膜として好適な機械的強度が得られないことがあり、１００万を超えると後述のように成膜のために溶媒に溶解する際に溶解性が低くなったり、溶液の粘度が高くなり、取り扱いが難しくなる。

前記重合体は、次に濃硫酸を加え、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化する。前記スルホン化物は、含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満であるときには十分なイオン導伝性を得ることができない。また、含有するスルホン酸基の量が３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られず、後述の電極構造体を構成する際に取り扱いが難しくなる。

次に、前記重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、例えば、乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２を作成する。

本実施形態では、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより図１示の電極構造体を得ることができる。前記ホットプレスは、例えば１５０℃、２．５ＭＰａで１分間行う。

本実施形態の電極構造体は、拡散層３，３の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

本実施形態において、高分子電解質膜２を形成する前記スルホン化物は、スルホン酸基のプロトンに配位している配位水を、高分子電解質膜２の全重量に対し少なくとも５重量％以上含んでいる。前記配位水は、次のようにして測定することができる。

本明細書では、前記高分子電解質膜２のようにスルホン酸基を備える高分子電解質膜をスルホン酸型高分子電解質膜と記載する。前記高分子電解質膜２の配位水の量を測定するには、まず、前記スルホン酸型高分子電解質膜５０ｍｇを燃料電池運転時の電解質膜環境に模した８５℃、相対湿度９０％の恒温恒湿環境下に１時間以上放置した後、湿潤状態の膜重量（ａ）を測定する。

次に、膜重量（ａ）を測定したサンプルを１１０℃の真空乾燥炉中で１６時間乾燥した後、乾燥状態の膜重量（ｂ）を測定する。そして、湿潤状態の膜重量（ａ）から乾燥状態の膜重量（ｂ）を引いた量（ａ－ｂ）をスルホン酸型高分子電解質膜の含水量（W_1）とする。前記スルホン酸型高分子電解質膜の含水量（W_1）は、該電解質膜中に含まれる

遊離の水分と配位水との合計量である。

次に、前記スルホン酸型高分子電解質膜１００ｍｇを、１モル／リットルのＮａＣｌ水溶液３００ミリリットル（液温２５℃）に浸漬し、前記スルホン酸基のプロトンをナトリウムで置換する。本明細書では、前記スルホン酸基のプロトンがナトリウムで置換された高分子電解質膜をナトリウム型高分子電解質膜と記載する。次に、前記ナトリウム型高分子電解質膜５０ｍｇについて、前記スルホン酸型高分子電解質膜の場合と同一にして、該ナトリウム型高分子電解質膜の湿潤状態の膜重量（ｃ）と、乾燥状態の膜重量（ｄ）とを測定する。そして、湿潤状態の膜重量（ｃ）から乾燥状態の膜重量（ｄ）を引いた量（ｃ－ｄ）をナトリウム型高分子電解質膜の含水量（W_2）とする。前記ナトリウム型高分子電解質膜ではスルホン酸基のプロトンがナトリウムに置換されて存在しないので配位水も無く、その含水量（W_2）は、該電解質膜中に含まれる正味の遊離の水分の量である。

そこで、次に、スルホン酸型高分子電解質膜の含水量（W_1）からナトリウム型高分子電解質膜の含水量（W_2）を引いた量（$W_1 - W_2$）を求めることにより、高分子電解質膜２の配位水の量（Ｗ）を算出することができる。尚、スルホン酸型高分子電解質膜の含水量（W_1）、ナトリウム型高分子電解質膜の含水量（W_2）は、それぞれ３つのサンプルの平均値である。

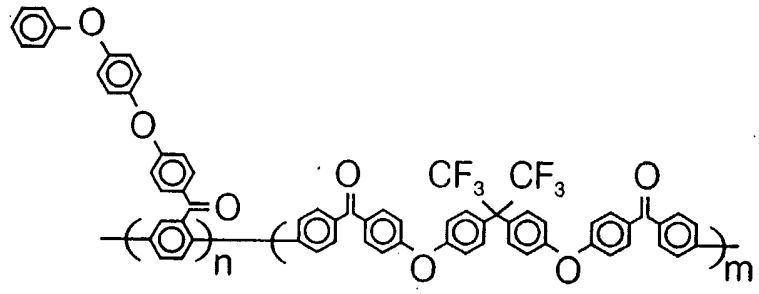
次に、本実施形態の実施例と比較例とを示す。

〔実施例１〕

本実施例では、まず、前式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、前式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、

９０：１０のモル比で重合させて次式（８）で示される共重合体（ｎ：ｍ＝９０：１０）を得た。

尚、式（８）は、式（３）に対応する第１の繰り返し単位と、式（４）に対応する第２の繰り返し単位とをｎ：ｍのモル比で含むランダム重合体を意味する。従って、式（３）に対応する第１の繰り返し単位がｎ個連続して結合している重合体と、式（４）に対応する第２の繰り返し単位がｍ個連続して結合している重合体とが結合しているブロック重合体を意味するものではない。



・・・(8)

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量１．０ｍｅｑ／ｇのスルホン化物を得た。次に、前記共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、乾燥膜厚５０μｍの膜を作成し、高分子電解質膜２とした。

次に、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金＝１：１の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液をイオン導伝性高分子バインダーとして、該バインダーに前記触媒粒子を、バインダー：カーボンブラック＝１：１の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）

粒子とをカーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層３を２つ作成した。

次に、各拡散層３上に、前記触媒ペーストを、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１とし、電極触媒層１と拡散層３とからなる一対の電極を作成した。

次に、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行って図１示の電極構造体を得た。

次に、本実施例の高分子電解質膜２について、前述の方法により、高分子電解質膜２に含まれる配位水の量を測定した。また、本実施例の高分子電解質膜２を白金電極が取着された治具に固定し、－４０℃で乾燥状態の低温槽中で交流２端子法（周波数１０ｋＨｚ）によりイオン導伝率を測定した。結果を表１及び図２に示す。

〔実施例２〕

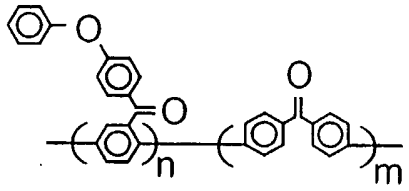
本実施例では、実施例１の前記式（８）で示される共重合体に替えて、前記式（７）で示されるポリエーテルエーテルケトンの重合体を用いた以外は、実施例１と全く同一にして、図１示の電極構造体を得た。

次に、実施例１と全く同一にして、本実施例における高分子電解質膜２の全重量に対する配位水の量と、高分子電解質膜２のイオン導伝率とを求めた。結果を表１及び図２に示す。

〔実施例３〕

本実施例では、実施例１の前記式（８）で示される共重合体に替えて、式（９）で示される共重合体（ｎ：ｍ＝９０：１０）を用いた以外は、実施例１と全く同一にして、図１示の電極構造体を得た。

尚、式（９）は、第１の繰り返し単位と、第２の繰り返し単位とをｎ：ｍのモル比で含むランダム重合体を意味し、第１の繰り返し単位がｎ個連続して結合している重合体と、第２の繰り返し単位がｍ個連続して結合している重合体とが結合しているブロック重合体を意味するものではない。

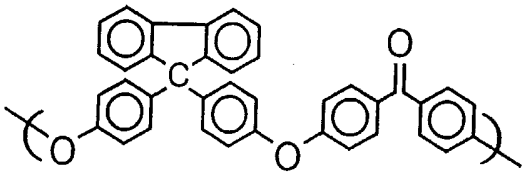


・・・(9)

次に、実施例１と全く同一にして、本実施例における高分子電解質膜２の全重量に対する配位水の量と、高分子電解質膜２のイオン導伝率とを求めた。結果を表１及び図２に示す。

〔比較例１〕

本比較例では、実施例１の前記式（８）で示される共重合体に替えて、式（１０）で示されるポリエーテルエーテルケトン系重合体を用いた以外は、実施例１と全く同一にして、図１示の電極構造体を得た。



・・・(10)

次に、実施例１と全く同一にして、本比較例における高分子電解質膜２の全重量に対する配位水の量と、高分子電解質膜２のイオン導伝率とを求めた。結果を表１及び図２に示す。

〔比較例２〕

本比較例では、実施例１の前記式（８）で示される共重合体のスルホン化物に替えて、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デ

ュポン社製ナフィオン１１２（商品名））を用いた以外は、実施例１と全く同一にして、図１示の電極構造体を得た。

次に、実施例１と全く同一にして、本比較例における高分子電解質膜２の全重量に対する配位水の量と、高分子電解質膜２のイオン導伝率とを求めた。結果を表１及び図２に示す。

〔表１〕

	配位水の量（重量％）	イオン導伝率（Ｓ／ｃｍ）
実施例１	６．４	０．００７１
実施例２	５．５	０．００５４
実施例３	１０．０	０．００８０
比較例１	０．７	０．０００４
比較例２	３．６	０．００２３

表１及び図２から、高分子電解質膜２の全重量に対する配位水の量が５重量％以上である実施例１～３の電極構造体によれば、前記配位水の量が５重量％未満である比較例１，２の電極構造体に比較して、－４０℃という低温条件下でも優れたイオン導伝性能が得られることが明らかである。

次に、本発明の電極構造体の第２の実施形態について説明する。

本実施形態の電極構造体は、図１示のように、一対の電極触媒層１，１と、両電極触媒層１，１に挟持された高分子電解質膜２と、各電極触媒層１，１の上に積層された拡散層３，３とからなる。

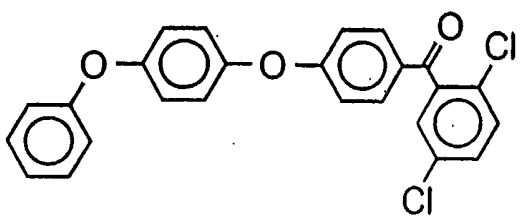
電極触媒層１は、触媒粒子と含フッ素イオン導伝性高分子バインダーとからなる触媒ペーストを拡散層３上に触媒含有量が所定の量（例えば、０．５ｍｇ／ｃｍ^2）となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより形成されている。前記触媒粒子は、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：

白金＝１：１）で担持させることにより作成される。また、前記触媒ペーストは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等の含フッ素イオン導伝性高分子バインダー溶液に、前記触媒粒子を所定の重量比（例えば、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１）で均一に分散させることにより調製される。

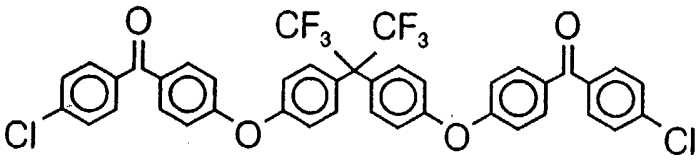
前記拡散層３は、下地層とカーボンペーパーとからなる。前記下地層は、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを所定の重量比（例えば、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６）で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーを前記カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させることにより形成される。

拡散層３上にスクリーン印刷された前記触媒ペーストは、例えば６０℃で１０分間の乾燥を行い、次いで１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行うことにより乾燥される。

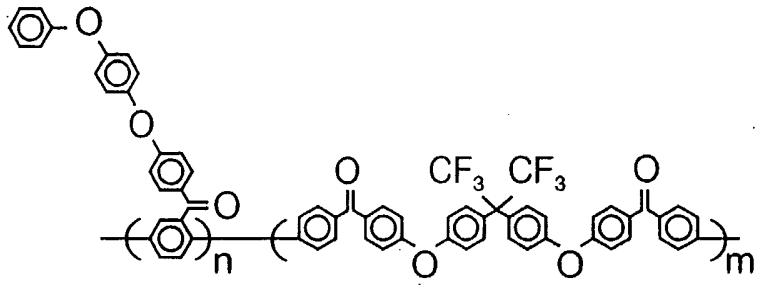
高分子電解質膜２は、例えば、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、所定の重合比で重合させて得られる次式（８）の含フッ素共重合体のスルホン化物からなる。



・・・(3)



・・・(4)



・・・(8)

前記含フッ素共重合体は、ポリマー分子量がポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万の範囲にあることが好ましい。前記ポリマー分子量が１万未満では高分子電解質膜として好適な機械的強度が得られないことがあり、１００万を超えると後述のように成膜のために溶媒に溶解する際に溶解性が低くなったり、溶液の粘度が高くなり、取り扱いが難しくなる。

前記含フッ素共重合体のスルホン化物は、前記共重合体に濃硫酸を加え、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化することにより得られる。前記スルホン化物は、含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満であるときには十分なイオン導伝性を得ることができない。また、含有するスルホン酸基の量が３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られず、後述の電極構造体を構成する際に取り扱いが難しくなる。

高分子電解質膜２は、前記含フッ素共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、例えば、乾燥膜厚５０μｍの膜として得られる。また、高分子電解質膜２は、前記高分子電解質溶液から成膜された膜の両面に、さらにパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィ

オン（商品名））等の含フッ素イオン導伝性高分子溶液をキャストし、例えば乾燥膜厚５μｍの含フッ素イオン導伝性高分子被覆層を形成した複合膜としてもよい。

本実施形態では、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより図１示の電極構造体を得ることができる。前記ホットプレスは、例えば８０℃、５ＭＰａで２分間の一次ホットプレスを行い、次いで１６０℃、４ＭＰａで１分間の二次ホットプレスを行う。

本実施形態の電極構造体は、拡散層３，３の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

次に、本実施形態の実施例と比較例とを示す。

〔実施例４〕

本実施例では、まず、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを８８：１２のモル比で重合させ式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝８８：１２）を得た。

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量１．９ｍｅｑ／ｇのスルホン化物を得た。次に、前記共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、乾燥膜厚５０μｍの膜を作成し、高分子電解質膜２とした。高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは、１０重量％となっている。

次に、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、カー

ボンブラック：白金＝１：１の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液を含フッ素イオン導伝性高分子バインダーとして、該バインダーに前記触媒粒子を、バインダー：カーボンブラック＝１：１の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とをカーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層３を２つ作成した。

次に、各拡散層３上に、前記触媒ペーストを、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１とし、電極触媒層１と拡散層３とからなる一対の電極を作成した。電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは、２４重量％となっている。

次に、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行って図１示の電極構造体を得た。この結果、本実施例の電極構造体では、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が０．４２となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。前記酸化安定性は、H_2O_2濃度３％、Ｆｅ濃度２０ｐｐｍ、液温４０℃の水溶液（フェントン試薬）中に、前記高分子電解質膜２を１０時間浸漬した後の高分子電解質膜２の重量低下率（％）として測定した。前記重量低下率は、前記高分子電解質膜２がフェントン試薬中に溶解した量を示し、数値が小さいほど酸化安定性が高いことを意味する。結果を表２に示す。また、Ｙ／Ｘの値と酸化安定性との関係を図３に示す。

前記耐クリープ性は、温度９０℃、相対湿度９０％の環境下、前記電極構造体に面圧５ｋｇ／ｃｍ^{2}の負荷を１０００時間かけた後の該電極構造体の厚さ減少率（％）として測定した。前記厚さ減少率は、数値が小さいほど耐クリープ性が高いことを意味する。結果を表２に示す。また、Ｙ／Ｘの値と耐クリープ性との関係を図４に示す。

前記発電性能は、前記電極構造体を単セルとし、一方の拡散層３の側を酸素極として空気を供給すると共に、他方の拡散層３の側を燃料極として純水素を供給して発電を行った。発電条件は、温度９０℃、燃料極側の相対湿度５０％、酸素極側の相対湿度８０％とした。このとき、図５に示すように電流密度が大きくなるに伴って、セル電圧は次第に低下する。そこで、電流密度０．５Ａ／ｃｍ^{2}でのセル電圧を測定し、０．４Ｖ以上あれば、良好な発電性能を有するものと評価した。結果を表２に示す。

〔実施例５〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを７４：２６のモル比で重合させ式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝７４：２６）を得た以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは２０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．８３となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化

安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例６〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを７４：２６のモル比で重合させ式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝７４：２６）を得ると共に、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝１：２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは２０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは１５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は１．３３となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例７〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを７４：２６のモル比で重合させ式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝７４：２６）を得ると共に、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イ

オン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝７：４とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは２０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは３５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．５７となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例８〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを９２：８のモル比で重合させ、式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝９２：８）を得た以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では、高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは７重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．２９となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例９〕

本実施例では、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、

イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝１：２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは１０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは３５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．６７となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例１０〕

本実施例では、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝７：４とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは２０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは３５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．２９となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例１１〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕

－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、８８：１２のモル比で重合させて得られた式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝８８：１２）のスルホン化物により形成された膜の両面に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液をキャストし乾燥膜厚５μｍの含フッ素イオン導伝性高分子被覆層を形成した複合膜を高分子電解質膜２とし、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝７：４とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは２２重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは３５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は０．６３となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔実施例１２〕

本実施例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、７４：２６のモル比で重合させて得られた式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝７４：２６）のスルホン化物により形成された膜の両面に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液をキャストし乾燥膜厚５μｍの含フッ素イオン導伝性高分

子被覆層を形成した複合膜を高分子電解質膜２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本実施例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは４０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は１．６７となっている。

次に、本実施例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔比較例３〕

本比較例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなる膜（デュポン社製ナフィオン１１２（商品名））を高分子電解質膜２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本比較例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは７３重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は３．０４となっている。

次に、本比較例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔比較例４〕

本比較例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなる膜（デュポン社製ナフィオン１１２（商品名））を高分子電解質膜２とし、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：

カーボンブラック＝１：２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本比較例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは７３重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは１５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は４．８７となっている。

次に、本比較例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔比較例５〕

本比較例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなる膜（デュポン社製ナフィオン１１２（商品名））を高分子電解質膜２とし、電極触媒層１を形成する前記触媒ペーストにおいて、イオン導伝性高分子バインダーとカーボンブラックとの重量比を、バインダー：カーボンブラック＝７：４とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本比較例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは７３重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは３５重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は２．０９となっている。

次に、本比較例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔比較例６〕

本比較例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２

－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、８８：１２のモル比で重合させて得られた式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝８８：１２）のスルホン化物により形成された膜の両面に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液をキャストし乾燥膜厚１５μｍの含フッ素イオン導伝性高分子被覆層を形成した複合膜を高分子電解質膜２とした以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本比較例の電極構造体では高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは５０重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値は２．０８となっている。

次に、本比較例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔比較例７〕

本比較例では、式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、９７：３のモル比で重合させ、式（８）の含フッ素共重合体（ｎ：ｍ＝９７：３）を得た以外は、実施例４と全く同一にして図１示の電極構造体を作成した。

本比較例の電極構造体では、高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙは３重量％、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘは２４重量％であり、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比

Ｙ／Ｘの値は０．１３となっている。

次に、本比較例の電極構造体について、実施例４と同一にして、酸化安定性、耐クリープ性、発電性能を評価した。結果を表２、図３、図４に示す。

〔表２〕

	Ｙ／Ｘ	耐クリープ性（％）	酸化安定性（％）	発電性能
実施例４	0.42	－　３	－１５	○
実施例５	0.83	－　３	－１２	○
実施例６	1.33	－　３	－１０	○
実施例７	0.57	－　５	－１５	○
実施例８	0.29	－　２	－１９	○
実施例９	0.67	－　２	－１５	○
実施例１０	0.29	－　４	－１８	○
実施例１１	0.63	－　４	－１５	○
実施例１２	1.67	－１０	－　５	○
比較例３	3.04	－４０	０	○
比較例４	4.87	－４２	０	○
比較例５	2.09	－３９	０	○
比較例６	2.08	－２５	－　５	○
比較例７	0.13	－　２	－４５	○

発電性能：○…電流密度０．５Ａ／ｃｍ２でのセル電圧が０．４Ｖ以上

表２、図３、図４の結果から明らかなように、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が０．２９～１．６７の範囲にある実施例４～１２の電極構造体は、いずれも耐クリープ性と酸化安定性との両方に優れており、発電性能も良好である。

これに対して、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が２．０を超える比較例３～６の電極構造体は、酸化安定性には優れているものの、耐クリープ性に劣ることが明らかである。また、電極触媒層１のフッ素含有率Ｘに対する高

分子電解質膜２のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が０．２未満である比較例７の電極構造体は、耐クリープ性には優れているものの、酸化安定性に劣ることが明らかである。

次に、本発明の電極構造体の第３の実施形態について説明する。

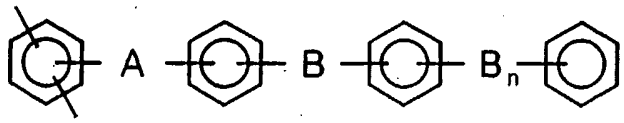
本実施形態の電極構造体は、図１示のように、一対の電極触媒層１，１と、両電極触媒層１，１に挟持された高分子電解質膜２と、各電極触媒層１，１の上に積層された拡散層３，３とからなる。

電極触媒層１は、触媒として白金を含み、触媒粒子とイオン導伝性高分子バインダーとからなる触媒ペーストを拡散層３上に、白金含有量が０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより形成されている。前記触媒粒子は、平均粒子径が１０～１００ｎｍの範囲にあるカーボンブラック（ファーネスブラック）粒子に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：白金＝１：１）で担持させることにより作成される。また、前記触媒ペーストは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等のイオン導伝性高分子バインダー溶液に、前記触媒粒子を所定の重量比（例えば、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１）で均一に分散させることにより調製される。

前記拡散層３は、下地層とカーボンペーパーとからなる。前記下地層は、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを所定の重量比（例えば、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６）で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーを前記カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させることにより形成される。拡散層３上にスクリーン印刷された前記触媒ペーストは、例えば、６０℃で１０分間の乾燥を行い、次いで１２０℃で

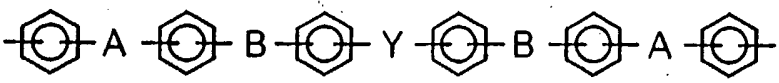
６０分間の減圧乾燥を行うことにより乾燥される。

本実施形態の高分子電解質膜２は、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位とを所定のモル比で重合させて得られる共重合体からなる。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

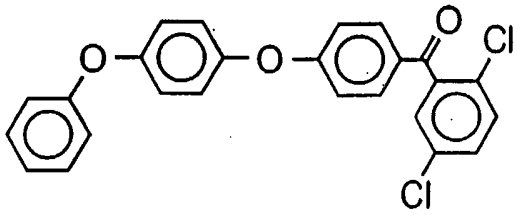


・・・(2)

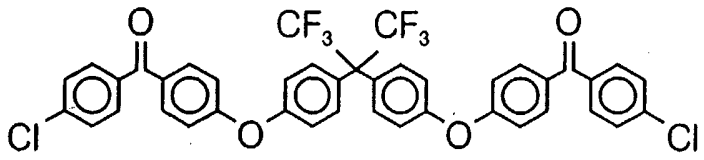
（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

前記一般式（１）で表される第１の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノン等を挙げることができる。

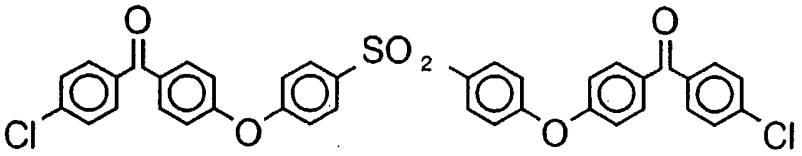
また、前記一般式（２）で表される第２の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンまたは次式（５）で示される２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕スルホン等を挙げることができる。



・・・(3)



・・・(4)



・・・(5)

前記重合体は、ポリマー分子量がポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万の範囲にあることが好ましい。前記ポリマー分子量が１万未満では高分子電解質膜として好適な機械的強度が得られないことがあり、１００万を超えると後述のように成膜のために溶媒に溶解する際に溶解性が低くなったり、溶液の粘度が高くなり、取り扱いが難しくなる。

前記重合体は、次に濃硫酸を加え、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化する。前記スルホン化物は、含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満であるときには十分なイオン導伝性を得ることができない。また、含有するスルホン酸基の量が３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られず、後述の電極構造体を構成する際に取り扱いが難しくなる。

次に、前記重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、例えば、乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２を作成する。

本実施形態では、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより図１示の電極構造体を得ることが

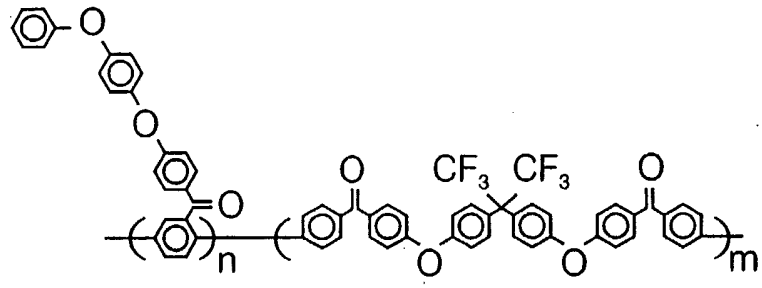
できる。前記ホットプレスは、例えば１５０℃、２．５ＭＰａで１分間行う。

本実施形態の電極構造体は、拡散層３，３の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

次に、本実施形態の実施例と比較例とを示す。

〔実施例１３〕

本実施例では、まず、前式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、前式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、５０：５０の重合比で重合させて、次式（８）で示される共重合体（ｎ：ｍ＝５０：５０）を得た。



・・・(8)

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量が２．１ｍｅｑ／ｇのスルホン化物を得た。次に、前記共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２を作成した。

次に、平均径５０ｎｍのカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金＝１：１の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、イオン導伝性バインダーとしてのパーフルオ

ロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、前記触媒粒子を、イオン導伝性バインダー：触媒粒子＝８：５の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層３を２つ作成した。

次に、各拡散層３上に前記触媒ペーストを、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１とし、電極触媒層１と拡散層３とからなる一対の電極を作成した。前記乾燥は、６０℃で１０分間の乾燥を行ったのち、１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行った。

次に、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行って図１示の電極構造体を得た。前記ホットプレスは８０℃、５ＭＰａで２分間の一次ホットプレスの後、１６０℃、４ＭＰａで１分間の二次ホットプレスを行った。

本実施例で用いた高分子電解質膜２は、優れた靭性を示し、前記一対の電極で挟持し、ホットプレスする作業を容易に行うことができた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとして、発電性能を試験した。発電性能の試験は、一方の拡散層３の側を酸素極として空気を供給すると共に、他方の拡散層３の側を燃料極として純水素を供給して発電を行い、電流密度１Ａ／ｃｍ^{2}で２００時間発電した後、電流密度１Ａ／ｃｍ^{2}でのセル電位を測定することにより行った。発電条件は、温度８５℃、燃料極側の相対湿度４０％、酸素極側の相対湿度７５％とした。

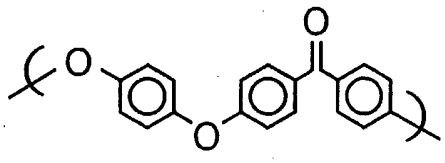
この結果、本実施例の電極構造体の前記セル電位は０．６２Ｖであった。結果を図６に示す。

〔実施例１４〕

本実施例では、前記式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンに代えて、前記式（５）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕スルホンを用いた以外は、実施例１３と全く同一にして、図１示の電極構造体を製造し、該電極構造体を単セルとして、実施例１３と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、本実施例の電極構造体の前記セル電位は０．６３Ｖであった。結果を図６に示す。

〔比較例８〕

本比較例では、次式（７）で示されるポリエーテルエーテルケトンからなる高分子電解質膜２を用いた以外は、実施例１３と全く同一にして、図１示の電極構造体を製造し、該電極構造体を単セルとして、実施例１３と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、本比較例の電極構造体の前記セル電位は０．５２Ｖであった。結果を図６に示す。



・・・(7)

〔比較例９〕

本比較例では、ポリベンゾイミダゾールからなる高分子電解質膜２を用いた以外は、実施例１３と全く同一にして、図１示の電極構造体を製造し、該電極構造体を単セルとして、実施例１３と全く同一にして、発電性能を試験した。この結果、本比較例の電極構造体の前記セル電位は

０．５０Ｖであった。結果を図６に示す。

図６から、実施例１３，１４の電極構造体は、ポリエーテルエーテルケトンからなる高分子電解質膜２を用いた電極構造体（比較例８）またはポリベンゾイミダゾールからなる高分子電解質膜２を用いた電極構造体（比較例９）に比較して、格段に優れた発電性能を備えていることが明らかである。

次に、本発明の電極構造体の第４の実施形態について説明する。

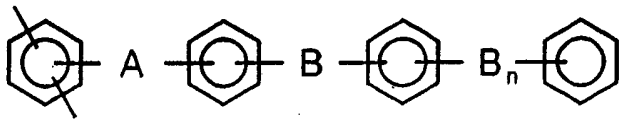
本実施形態の電極構造体は、図１示のように、一対の電極触媒層１，１と、両電極触媒層１，１に挟持された高分子電解質膜２と、各電極触媒層１，１の上に積層された拡散層３，３とからなる。

電極触媒層１は、触媒粒子とイオン導伝性高分子バインダーとからなる触媒ペーストを拡散層３上に触媒含有量が所定の量（例えば、０．５ｍｇ／ｃｍ^2）となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより形成されている。前記触媒粒子は、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：白金＝１：１）で担持させることにより作成される。また、前記触媒ペーストは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等のイオン導伝性高分子バインダー溶液に、前記触媒粒子を所定の重量比（例えば、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１）で均一に分散させることにより調製される。

前記拡散層３は、下地層とカーボンペーパーとからなる。前記下地層は、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを所定の重量比（例えば、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６）で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーを前記カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させる

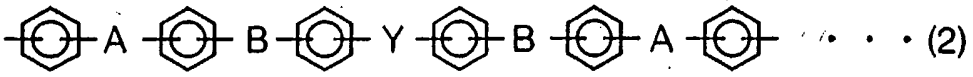
ことにより形成される。拡散層３上にスクリーン印刷された前記触媒ペーストは、例えば、６０℃で１０分間の乾燥を行い、次いで１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行うことにより乾燥される。

本実施形態の高分子電解質膜２は、一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位とを所定のモル比で重合させて得られる共重合体からなる。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

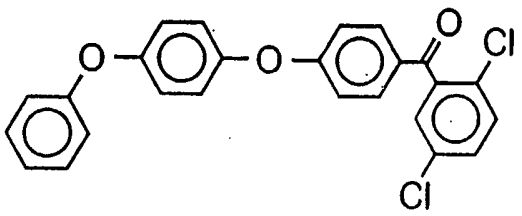


・・・(2)

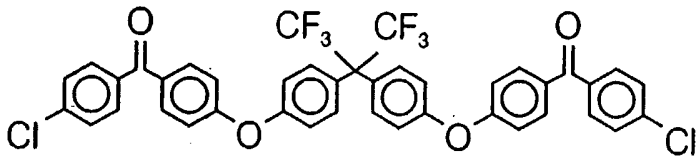
（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

前記一般式（１）で表される第１の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノン等を挙げることができる。

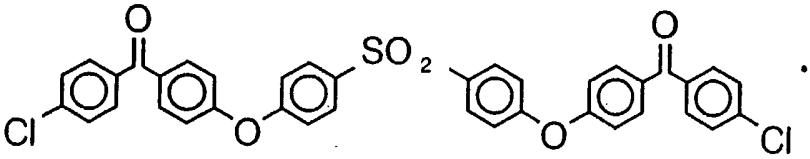
また、前記一般式（２）で表される第２の繰り返し単位として用いるモノマーとしては、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンまたは次式（５）で示される２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕スルホン等を挙げることができる。



・・・(3)



・・・(4)



・・・(5)

前記重合体は、ポリマー分子量がポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万の範囲にあることが好ましい。前記ポリマー分子量が１万未満では高分子電解質膜として好適な機械的強度が得られないことがあり、１００万を超えると後述のように成膜のために溶媒に溶解する際に溶解性が低くなったり、溶液の粘度が高くなり、取り扱いが難しくなる。

前記重合体は、次に濃硫酸を加え、スルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化する。前記スルホン化物は、含有するスルホン酸基の量が０．５ミリグラム当量／ｇ未満であるときには十分なイオン導伝性を得ることができない。また、含有するスルホン酸基の量が３．０ミリグラム当量／ｇを超えると十分な靭性が得られず、後述の電極構造体を構成する際に取り扱いが難しくなる。

次に、前記重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンを溶媒として該溶媒に溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液から

キャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、例えば、乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２を作成する。このとき、本実施形態では、乾燥後の高分子電解質膜２が、前記溶媒のＮ－メチルピロリドンを３～１５重量％の範囲で含むようにする。

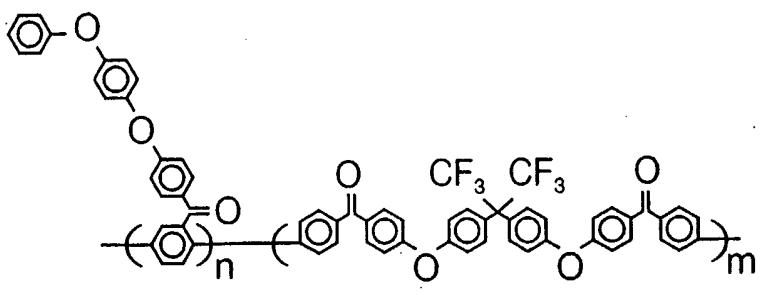
本実施形態では、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより図１示の電極構造体を得ることができる。前記ホットプレスは、例えば１５０℃、２．５ＭＰａで１分間行う。

本実施形態の電極構造体は、拡散層３，３の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

次に、本実施形態の実施例と比較例とを示す。

〔実施例１５〕

本実施例では、まず、前式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、前式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、５０：５０の重合比で重合させて次式（８）で示される共重合体（ｎ：ｍ＝５０：５０）を得た。



・・・(8)

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量が２．３ｍｅｑ／ｇのスルホン化物を得た。次に、前記共重合体のスル

ホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２を作成した。本実施例では、前記高分子電解質膜２の乾燥後の溶媒の含有量を０～３０重量％の範囲で変量して、９種の高分子電解質膜２を作成した。

次に、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：白金＝１：１）で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、イオン導伝性バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、前記触媒粒子を、イオン導伝性バインダー：触媒粒子＝８：５の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層３を２つ作成した。

次に、各拡散層３上に前記触媒ペーストを、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１とし、電極触媒層１と拡散層３とからなる一対の電極を作成した。前記乾燥は、６０℃で１０分間の乾燥を行ったのち、１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行った。

次に、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行って図１示の電極構造体を得た。前記ホットプレスは８０℃、５ＭＰａで２分間の一次ホットプレスの後、１６０℃、４ＭＰａで１分間の二次ホットプレスを行った。

次に、本実施例で得られた各高分子電解質膜２の初期イオン導伝率、

イオン導伝率の保持率、靭性を測定した。

前記初期イオン導伝率は、前記高分子電解質膜２を２枚の白金電極で挟持し、温度８５℃、相対湿度９０％の条件下、交流２端子法（周波数１０ｋＨｚ）で測定した。結果を図７に示す。

また、前記イオン導伝率保持率は、前記初期イオン導伝率測定後６０日間放置した前記高分子電解質膜２について、前記初期イオン導伝率と同一の方法によりイオン導伝率を測定し、該イオン導伝率の前記初期イオン導伝率に対する百分率として算出した。結果を図８に示す。

また、前記靭性は、前記高分子電解質膜２をＪＩＳ７号ダンベルに加工し、チャック間距離２０ｍｍ、クロスヘッドスピード５０ミリ／分、温度２５℃、相対湿度５０％の条件下、引張り破断伸びとして測定した。結果を図９に示す。

図２及び図３から、前記高分子電解質膜２は、乾燥後の溶媒の含有量が１５重量％を超えると、初期イオン導伝率、イオン導伝率保持率が急激に低下することが明らかであり、乾燥後の溶媒の含有量が３％未満では十分な引張り破断伸びが得られず、靭性が低いことが明らかである。

従って、本実施例の電極構造体は、前記高分子電解質膜２の乾燥後の溶媒の含有量を３～１５重量％の範囲とすることにより、前記イオン導伝率を備える高分子電解質膜２のために優れた発電性能が得られることが明らかである。また、本実施例の電極構造体は、前記高分子電解質膜２の乾燥後の溶媒の含有量を３～１５重量％の範囲とすることにより、前記引張り破断伸び（靭性）を備える高分子電解質膜２のために容易に製造できることが明らかである。

〔比較例１０〕

本比較例では、前記共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに代えてジメチルアセトアミドに溶解して高分子電解質溶液とし、該

高分子電解質溶液からキャスト法により成膜した以外は、実施例１５と全く同一にして、乾燥膜厚５０μｍ、乾燥後の溶媒の含有量が５重量％である高分子電解質膜を作成した。

次に、本比較例の高分子電解質膜について、実施例１５と全く同一の方法により、初期イオン導伝率、イオン導伝率保持率、靭性を測定した。結果を、実施例１５における乾燥後の溶媒の含有量が５重量％である高分子電解質膜２と共に、表３に示す。

〔表３〕

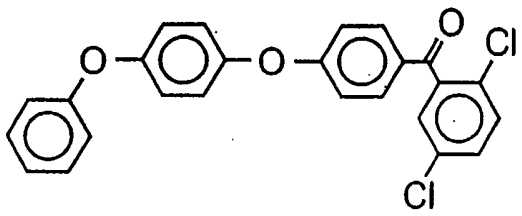
	初期イオン導電率（Ｓ／ｃｍ）	イオン導電率保持率（％）	引張り破断伸び（％）
実施例１５	０．１９	９４．７	２１
比較例１０	０．２０	３５．０	１９

表１から明らかなように、前記共重合体のスルホン化物をＮ－メチルピロリドンに溶解した高分子電解質溶液から成膜した前記高分子電解質膜（実施例１５）は、前記共重合体のスルホン化物をジメチルアセトアミドに溶解した高分子電解質溶液から成膜した前記高分子電解質膜（比較例１０）に対して、初期イオン導伝率と、引張り破断伸び（靭性）とはほぼ同等であるが、イオン導伝率保持率が格段に優れている。従って、実施例１５の高分子電解質膜を用いることにより、優れた発電性能を備える電極構造体を得ることができることが明らかである。

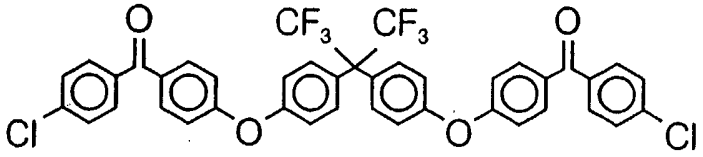
次に、本発明の電極構造体の製造方法の実施形態について説明する。

本実施形態の製造方法で得られる電極構造体は、図１示のように、一対の電極触媒層１，１と、両電極触媒層１，１に挟持された高分子電解質膜２と、各電極触媒層１，１の上に積層された拡散層３，３とからなる。

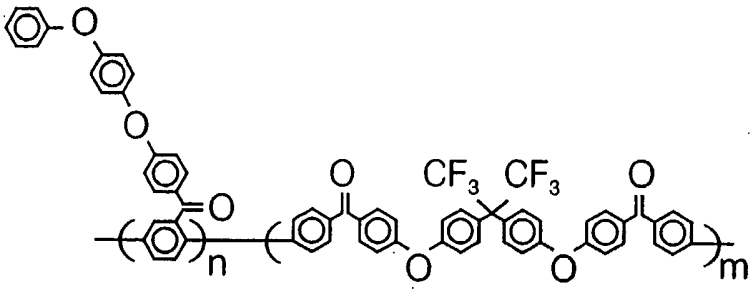
本実施形態の製造方法では、まず、高分子電解質膜２を製造する。高分子電解質膜２を製造する際には、例えば、次式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、次式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、５０：５０の重合比で重合させて次式（８）で示される炭化水素系共重合体（ｎ：ｍ＝５０：５０）を形成する。



・・・(3)



・・・(4)



・・・(8)

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン酸基を０．５～３．０ミリグラム当量／ｇの範囲で含むようにスルホン化した後、Ｎ－メチルピロリドン等の溶媒に溶解して高分子電解質溶液とし、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、例えば、乾燥膜厚５０μｍの高分子電解質膜２とする。

本実施形態の製造方法では、次に電極触媒層１を形成する触媒粒子と、

該触媒粒子を含む触媒ペーストを調製する。前記触媒粒子は、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を所定の重量比（例えば、カーボンブラック：白金＝１：１）で担持させることにより作成する。また、前記触媒ペーストは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））等のイオン導伝性高分子バインダー溶液に、前記触媒粒子を所定の重量比（例えば、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１）で均一に分散させることにより調製する。

本実施形態の製造方法では、次に拡散層３を製造する。前記拡散層３は、カーボンペーパーと下地層とからなり、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを所定の重量比（例えば、カーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６）で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーを該カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて該下地層とすることにより形成する。

そして、次に前記触媒ペーストを拡散層３上に触媒含有量が所定の量（例えば、０．５ｍｇ／ｃｍ^2）となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１を形成する。拡散層３上にスクリーン印刷された前記触媒ペーストは、例えば６０℃で１０分間の乾燥を行い、次いで１２０℃で６０分間の減圧乾燥を行うことにより乾燥する。

次に、高分子電解質膜２を一対の電極触媒層１，１で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化し、図１示の電極構造体を得る。前記ホットプレスは、例えば１５０℃、２．５ＭＰａで１分間行う。

本実施形態の製造方法では、次に、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、前記電極構造体に０．１～２Ａ／ｃｍ^{2}の電流を５時間以上、好ましくは８時間以上供給する。この結果、電極触媒層１，１が高分子電解質膜２に侵入して界面の長さが延長され、電極触媒層１，１と高分子電

解質膜２との密着性に優れた電極構造体を得ることができる。

本実施形態の製造方法で得られた電極構造体は、前記電流を供給する処理により、前述のように電極触媒層１，１が高分子電解質膜２に侵入して界面の長さが延長された構成となっている。従って、電極触媒層１では、燃料極側では還元性ガスからプロトン及び電子を生成し、酸素極側では前記プロトンと酸化性ガス及び電子との反応により水を生成するという電極触媒層本来の機能の他に、高分子電解質膜２中をクロスリークしてきた酸素ガスと水素ガスとの反応により水を生成するとの機能を得ることができる。この結果、前記電極構造体では、前記プロトンと酸化性ガス及び電子との反応により生成した水と、前記クロスリークにより生成した水とが効果的に高分子電解質膜２中に拡散することになり、低加湿運転が可能になるという効果を奏することができる。

本実施形態の製造方法により得られる電極構造体は、拡散層３，３の上にさらにガス通路を兼ねるセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

次に、本実施形態の実施例と比較例とを示す。

〔実施例１６〕

本実施例では、まず、前記式（３）で示される２，５－ジクロロ－４’－（４－フェノキシフェノキシ）ベンゾフェノンと、前記式（４）で示される２，２－ビス〔４－｛４－（４－クロロベンゾイル）フェノキシ｝フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンとを、５０：５０のモル比で重合させて前記式（８）で示される共重合体（ｎ：ｍ＝５０：５０）を得た。

次に、前記共重合体に濃硫酸を加えてスルホン化し、イオン交換容量２．１ｍｅｑ／ｇのスルホン化物を得た。次に、前記共重合体のスルホン化物を、Ｎ－メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液とし、該

高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オーブンにて乾燥することにより、乾燥膜厚５０μｍの膜を作成し、高分子電解質膜２とした。

次に、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金＝１：１の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液をイオン導伝性高分子バインダーとして、該バインダーに前記触媒粒子を、バインダー：カーボンブラック＝１：１の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とをカーボンブラック：ＰＴＦＥ粒子＝４：６の重量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなる拡散層３を２つ作成した。

次に、各拡散層３上に前記触媒ペーストを、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスクリーン印刷し、乾燥させることにより電極触媒層１とし、電極触媒層１と拡散層３とからなる一対の電極を作成した。次に、高分子電解質膜２を前記電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行って一体化し、図１示の電極構造体を得た。

そして、前記電極構造体に、相対湿度１００％の加湿環境下で１Ａ／ｃｍ^{2}の電流を１８時間供給し、電極構造体を完成させた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとし、酸素極側に空気を供給すると共に、燃料極側に純水素を供給して発電を行い、発電電位として電流密度１Ａ／ｃｍ^{2}でのセル電位を測定した。発電条件は、温度８０℃、酸素極側の相対湿度８０％、燃料極側の相対湿度５０％とした。結果を表４に示す。

〔実施例１７〕

本実施例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、相対湿度８０％の加湿環境下で０．８Ａ／ｃｍ^{2}の電流を２４時間供給した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔実施例１８〕

本実施例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、相対湿度８５％の加湿環境下で０．３Ａ／ｃｍ^{2}の電流を１６時間供給した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔実施例１９〕

本実施例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、相対湿度６０％の加湿環境下で０．９Ａ／ｃｍ^{2}の電流を２４時間供給した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔実施例２０〕

本実施例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、相対湿度１００％の加湿環境下で０．１５Ａ／ｃｍ^{2}の電流を２４時間供給した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本実施例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全

く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔比較例１１〕

本比較例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、加湿環境下に電流を供給する処理を全く行わなかった以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本比較例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔比較例１２〕

本比較例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、相対湿度５０％の加湿環境下で０．５Ａ／ｃｍ^{2}の電流を１２時間供給した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本比較例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔比較例１３〕

本比較例では、高分子電解質膜２を電極の電極触媒層１側で挟持し、ホットプレスを行うことにより一体化された電極構造体に対し、全く電流を供給せず、該電極構造体を相対湿度９０％の加湿環境下に１２時間保持した以外は、実施例１６と全く同一にして、電極構造体を完成させた。

次に、本比較例で得られた電極構造体を単セルとし、実施例１６と全く同一にして発電電位を測定した。結果を表４に示す。

〔表４〕

	相対湿度（％）	電　流（Ａ／ｃｍ^2）	発電電位（Ｖ）	評　価
実施例１６	１００	１．００	０．６２	○
実施例１７	８０	０．８０	０．５８	○
実施例１８	８５	０．３０	０．５６	○
実施例１９	６０	０．９０	０．６１	○
実施例２０	１００	０．１５	０．５６	○
比較例１１	加湿せず	電流供給せず	０．４７	×
比較例１２	５０	０．５０	０．５０	△
比較例１３	９０	電流供給せず	０．４８	×

評価：○…良好（０．５５Ｖ以上）

△…不十分（０．５０Ｖ以上）

×…不良（０．５０Ｖ未満）

表４から、電極触媒層１，１と高分子電解質膜２とが一体化された後、相対湿度６０％以上の加湿環境下で０．１５～１Ａ／ｃｍ^{2}の電流を１６～２４時間供給する処理を行った実施例１６～２０の電極構造体では、前記処理を全く行わなかった比較例１１の電極構造体に比較して、優れた発電性能を得ることができ、電極触媒層１，１と高分子電解質膜２との密着性に優れていることが明らかである。

また、前記実施例１６～２０の電極構造体は、０．５Ａ／ｃｍ^{2}の電流を１２時間供給するものの加湿条件が相対湿度６０％未満である比較例１２、相対湿度９０％の加湿環境下に１２時間保持するものの全く電流を供給しない比較例１３に比較しても、優れた発電性能を得ることができ、電極触媒層１，１と高分子電解質膜２との密着性に優れていることが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明は、自動車等に搭載される固体高分子型燃料電池に利用することができる。

請　求　の　範　囲

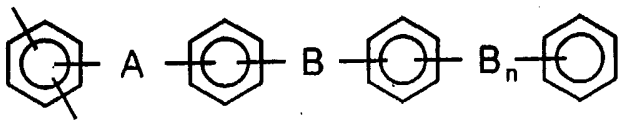
1．一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記高分子電解質膜は、複数のベンゼン環が2価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

2．前記高分子電解質膜は、スルホン酸基のプロトンに配位している配位水を、該高分子電解質膜の全重量に対し5重量％以上含むことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

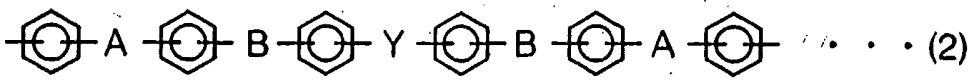
3．前記高分子電解質膜は分子構造中にフッ素を含むイオン導伝性高分子からなり、前記電極触媒層のフッ素含有率Xに対する該高分子電解質膜のフッ素含有率Yの比Y／Xの値が0．2～2．0の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

4．前記高分子電解質膜は、一般式（1）で表される第1の繰返し単位と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位との共重合体のスルホン化物からなり、第1の繰返し単位または第2の繰返し単位がフッ素を含有することを特徴とする請求項3記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



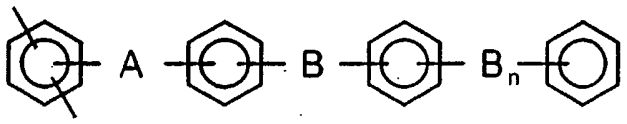
・・・(2)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

5．前記電極触媒層が

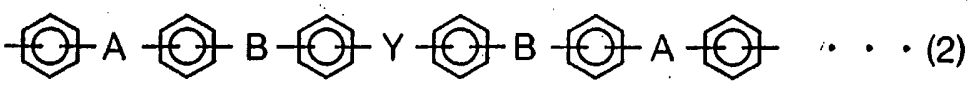
前記高分子電解質膜は一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物からなり、

前記電極触媒層は触媒としての白金を０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲で含有すると共に、該白金を担持する担体としての炭素粒子の平均径が１０～１００ｎｍの範囲にあることを特徴とする請求項１記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



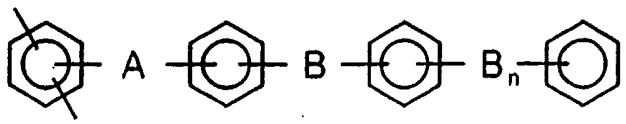
・・・(2)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

6．前記共重合体は、前記第１の繰返し単位１０～８０モル％と、前記第２の繰返し単位９０～２０モル％とからなることを特徴とする請求項５記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

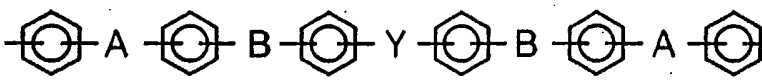
7．前記共重合体のスルホン化物は、スルホン酸基を0．5～3．0ミリグラム当量／gの範囲で含有することを特徴とする請求項5または請求項6記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

8．前記高分子電解質膜は一般式（1）で表される第1の繰返し単位と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位との共重合体のスルホン化物を溶媒に溶解した溶液から成膜、乾燥してなり、乾燥後に前記溶媒を3～15重量%の範囲で含むことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



・・・(2)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

9．前記溶媒は、N－メチルピロリドンであることを特徴とする請求項8記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

10．前記共重合体は、前記第1の繰返し単位10～80モル%と、前記第2の繰返し単位90～20モル%とからなることを特徴とする請求項8または請求項9記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

11．前記共重合体は、スルホン酸基を0．5～3．0ミリグラム当量／gの範囲で含有することを特徴とする請求項8乃至請求項10のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

１２．一対の電極触媒層により高分子電解質膜を挟持し、両電極触媒層と高分子電解質膜とを一体化して電極構造体を形成する工程と、

該電極構造体に、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を５時間以上供給する工程とを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法。

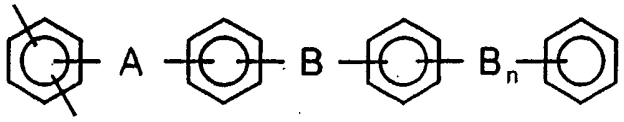
１３．前記高分子電解質膜は、複数のベンゼン環が２価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項１２記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法。

１４．一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、前記高分子電解質膜は、複数のベンゼン環が２価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物からなる電極構造体を備え、該電極構造体の一方の面に酸化性ガスを供給すると共に、他方の面に還元性ガスを供給することにより、発電することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

１５．前記電極触媒層は触媒粒子を担持させた炭素粒子が分子構造中にフッ素を含むイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されていて、前記高分子電解質膜は分子構造中にフッ素を含むイオン導伝性高分子からなり、前記電極触媒層のフッ素含有率Ｘに対する該高分子電解質膜のフッ素含有率Ｙの比Ｙ／Ｘの値が０．２～２．０の範囲にあることを特徴とする請求項１４記載の固体高分子型燃料電池。

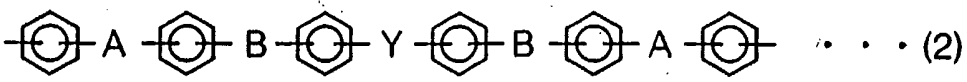
１６．前記高分子電解質膜は一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物からなり、前記電極触媒層は触媒としての白金を０．０１～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲で含有すると共に、該白金を担持する担体としての炭素粒子の平均径が１０～１００ｎｍの範囲にあることを特徴とする

請求項１４記載の固体高分子型燃料電池。



・・・(1)

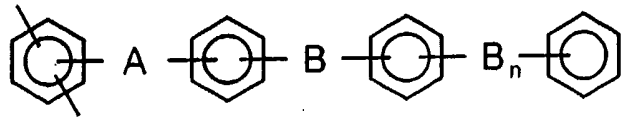
（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



・・・(2)

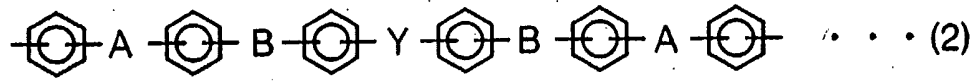
（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

１７．前記高分子電解質膜は一般式（１）で表される第１の繰返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰返し単位との共重合体のスルホン化物を溶媒に溶解した溶液から成膜、乾燥してなり、乾燥後に前記溶媒を３～１５重量％の範囲で含むことを特徴とする請求項１４記載の固体高分子型燃料電池。



・・・(1)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、nは0または1であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



・・・(2)

（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは$-C(CF_3)_2-$または$-SO_2-$であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

１８．前記電極構造体は、一対の電極触媒層により高分子電解質膜を挟持して、両電極触媒層と高分子電解質膜とを一体化した後、一体化された両電極触媒層と高分子電解質膜とに、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を５時間以上供給することにより形成されることを特徴とする請求項１４記載の固体高分子型燃料電池。

FIG.1

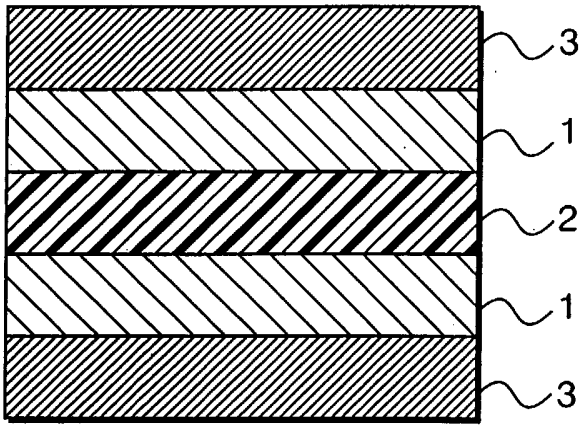

3
1
2
1
3

FIG.2

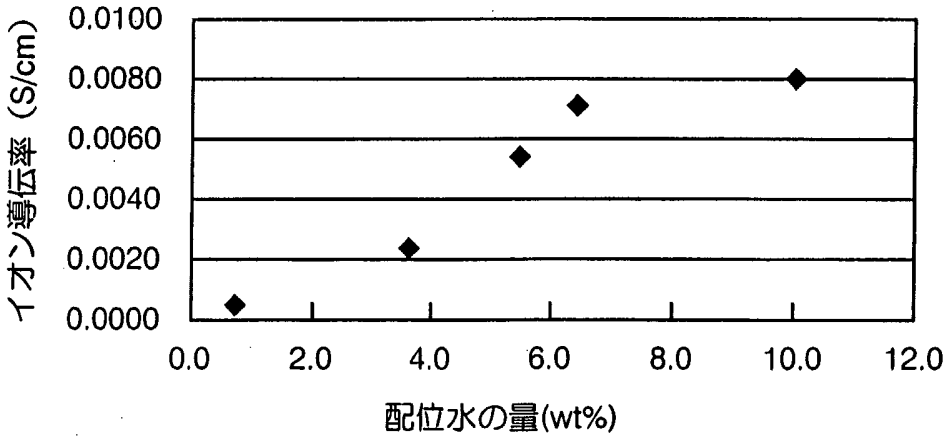

0.0100
0.0080
0.0060
0.0040
0.0020
0.0000
イオン導伝率（S/cm）
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
配位水の量(wt%)

FIG.3

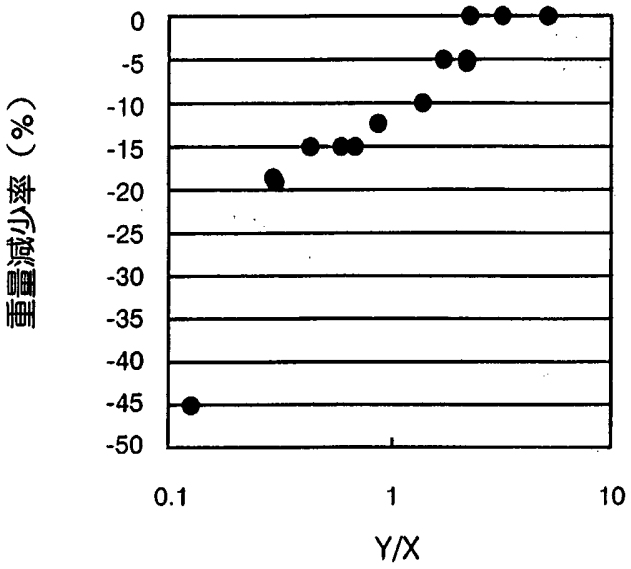

重量減少率（%）
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
-50
0.1
1
10
Y/X

FIG.4

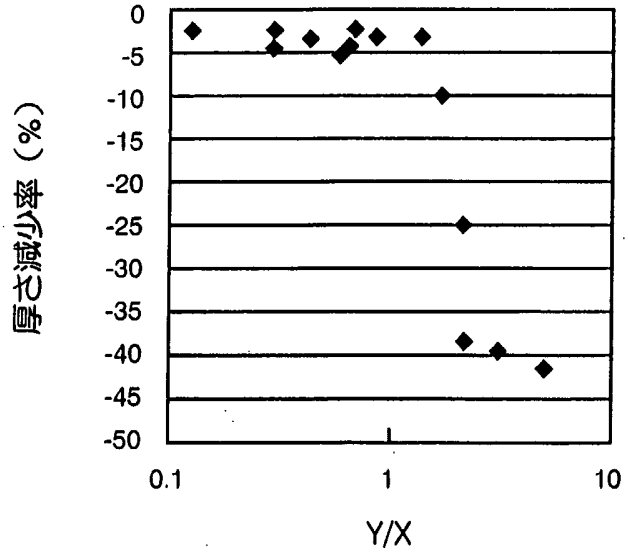

厚さ減少率（%）
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-45
-50
0.1
1
10
Y/X

FIG.5

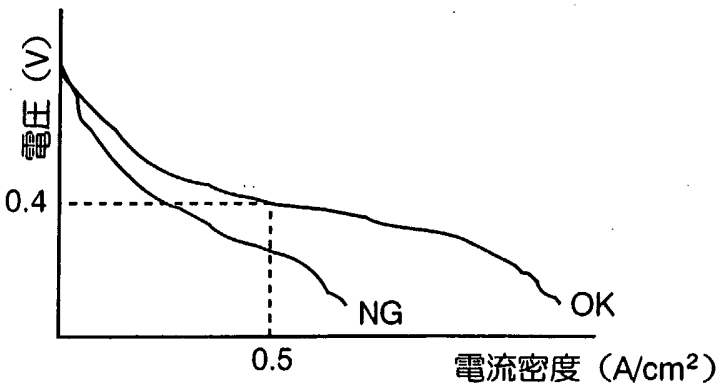

電圧（V）
0.4
NG
OK
0.5
電流密度（A/cm²）

FIG.6

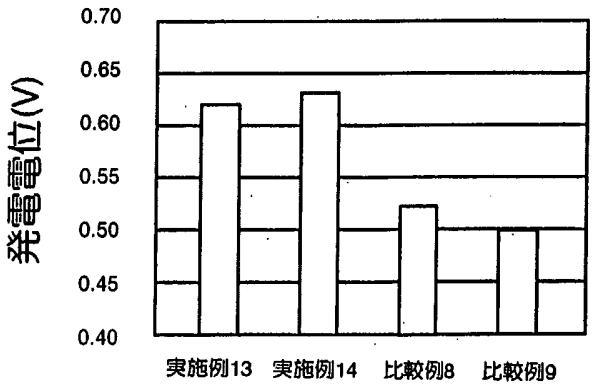

発電電位(V)
0.70
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
実施例13
実施例14
比較例8
比較例9

FIG.7

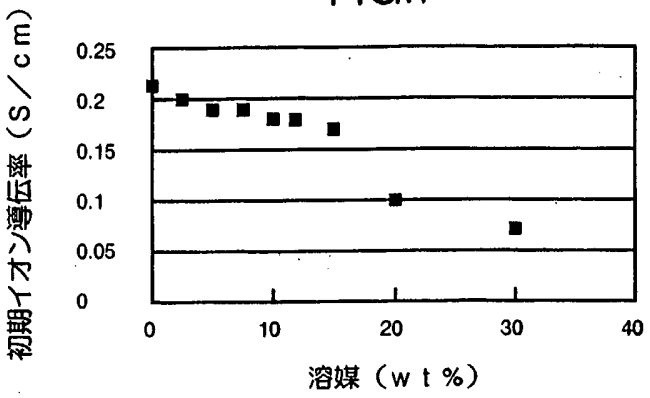


FIG.8

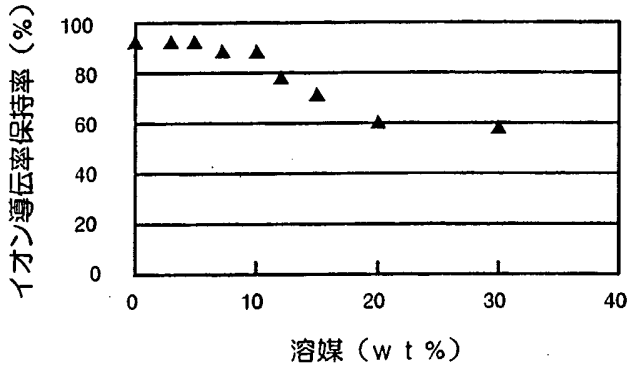
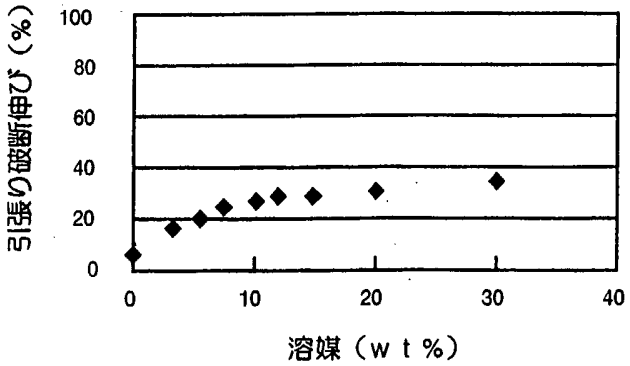


FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/05728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01M8/02, C08J5/22

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)
Int.Cl[7] H01M8/02, C08J5/22, H01B1/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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 A	JP 11-116679 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Full text (Family: none)	1-2,14 3-13,15-18
X A	JP 10-21943 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1998 (23.01.98), Full text & EP 932213 A1 & US 5985477 A	1-2,14 3-13,15-18
X A	JP 6-93114 A (Hoechst AG.), 05 April, 1994 (05.04.94), Claims & EP 574791 A1 & US 5438082 A	1-2,14 3-13,15-18

☒ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
10 September, 2002 (10.09.02)	01 October, 2002 (01.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/05728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 99/29763 A (Aventis Research & Technologies GmbH), 17 June, 1999 (17.06.99), Claims & JP 2001-525471 A & EP 1040155 A	1-2,14 3-13,15-18
A	JP 9-167622 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims; page 3, right column, line 16 to page 5, right column, line 7 (Family: none)	5,16
A	JP 58-164164 A (The Kansai Electric Power Co., Inc. et al.), 29 September, 1983 (29.09.83), Claims (Family: none)	12-13,18
P,X	JP 2002-216799 A (Honda Motor Co., Ltd. et al.), 02 August, 2002 (02.08.02), Full text (Family: none)	1-2,8-11, 14,17
P,X	JP 2002-216798 A (Honda Motor Co., Ltd. et al.), 02 August, 2002 (02.08.02), Full text (Family: none)	1-2,8-11, 14,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/05728

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 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 II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

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

The inventions of claims 1-11, 13-18 involve a technical feature that a polymer electrolyte film of a solid polymer fuel cell is composed of a sulfonate of a hydrogen carbide polymer having a main chain in which benzene rings are connected through a bivalent organic group or directly. Therefore, in this point these inventions are so linked as to form a single general inventive concept. The invention of claim 12 involves a technical feature which is a method for manufacturing an electrode structure for a solid polymer fuel cell comprising a step of fabricating an electrode structure by unifying electrode catalyst layers and a polymer electrolyte film 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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

a step of applying a current of 0.1 A/cm^2 in a humidified environment of a relative humidity of 60% or more to the electrode structure. The technical feature of the inventions of claims 1-11, 13-18 is different from that of the invention of claim 12.

Therefore, there are two groups of inventions: a group of inventions of claims 1-11, 13-18 and an invention of claim 12.

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP02／05728

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ H01M8／02, C08J5／22

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ H01M8／02, C08J5／22, H01B1／06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　1926－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－2002年
日本国登録実用新案公報　1994－2002年
日本国実用新案登録公報　1996－2002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 A	JP　11－116679　A（住友化学工業株式会社） 1999．04．27，全文（ファミリーなし）	1-2, 14 3-13, 15-18
X A	JP　10－21943　A（住友化学工業株式会社） 1998．01．23，全文&EP　932213　A1&US　5985477　A	1-2, 14 3-13, 15-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　10．09．02

国際調査報告の発送日　01.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
郵便番号100－8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）　4X　9062
原　賢一

電話番号　03－3581－1101　内線　3477

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
Ｘ Ａ	ＪＰ　６－９３１１４　Ａ（ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト）１９９４．０４．０５，特許請求の範囲＆ＥＰ　５７４７９１　Ａ１＆ＵＳ　５４３８０８２　Ａ	1-2, 14 3-13, 15-18
Ｘ Ａ	ＷＯ　９９／２９７６３　Ａ（AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH）１９９９．０６．１７，特許請求の範囲＆ＪＰ　２００１－５２５４７１　Ａ＆ＥＰ　１０４０１５５　Ａ	1-2, 14 3-13, 15-18
Ａ	ＪＰ　９－１６７６２２　Ａ（松下電器産業株式会社）１９９７．０６．２４，特許請求の範囲，第３頁右欄１６行－第５頁右欄７行（ファミリーなし）	5, 16
Ａ	ＪＰ　５８－１６４１６４　Ａ（関西電力株式会社　外１名）１９８３．０９．２９，特許請求の範囲（ファミリーなし）	12-13, 18
Ｐ，Ｘ	ＪＰ　２００２－２１６７９９　Ａ（本田技研工業株式会社　外１名）２００２．０８．０２，全文（ファミリーなし）	1-2, 8-11, 14, 17
Ｐ，Ｘ	ＪＰ　２００２－２１６７９８　Ａ（本田技研工業株式会社　外１名）２００２．０８．０２，全文（ファミリーなし）	1-2, 8-11, 14, 17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０５７２８

第Ⅰ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（ＰＣＴ１７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ＰＣＴ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Ⅱ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この国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－１１，１３－１８は、固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜を、複数のベンゼン環が２価の有機基を介してまたは直接結合した主鎖を備える炭化水素系重合体のスルホン化物から構成するという技術的特徴で単一の一般的発明概念を形成するように連関しているのに対し、請求の範囲１２は、電極触媒層と高分子電解質膜とを一体化して電極構造体を形成する工程と、該電極構造体に、相対湿度６０％以上の加湿環境下で、０．１A/cm^{2}以上の電流を５時間以上供給する工程とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体の製造方法という技術的特徴を有するものであるが、請求の範囲１－１１，１３－１８と請求の範囲１２の技術的特徴が異なることは明らかである。

従って、この国際出願の請求の範囲には、１－１１，１３－１８と１２に区分される２個の発明が記載されている。

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なかった。