(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
2016 年 5 月 19 日(19.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/076129 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
C08G 61/08 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080509

(22) 国際出願日: 2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-230810 2014 年 11 月 13 日(13.11.2014) JP
特願 2015-209546 2015 年 10 月 26 日(26.10.2015) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 鈴木 克俊(SUZUKI, Katsutoshi); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 田中 徹(TANAKA, Toru); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 高橋 新(TAKAHASHI, Arata); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 板橋 沙央梨(ITABASHI, Saori); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 小森谷 治彦(KOMORIYA, Haruhiko); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

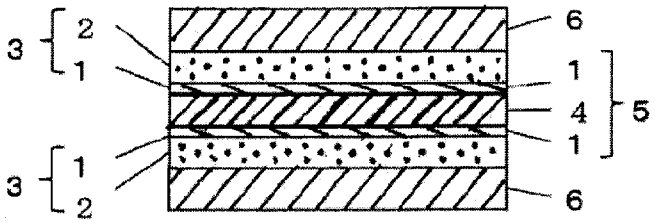
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: ELECTRODE CATALYST BINDER FOR SOLID POLYMER FUEL CELLS

(54) 発明の名称 : 固体高分子形燃料電池の電極触媒バインダー



(57) **Abstract**: This electrode catalyst binder for solid polymer fuel cells contains a polymer compound that has a repeating unit represented by formula (1). This electrode catalyst binder enables a solid polymer fuel cell to have high power generation efficiency, especially in cases where this electrode catalyst binder is used for a cathode-side electrode of the solid polymer fuel cell. A-Y-$CH(SO_2Rf)_2$ (1) (In the formula, A is a group that represents the main chain structure of the polymer compound; Y is a group that represents a divalent organic group; and each Rf independently represents a perfluoroalkyl group having 1-4 carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーは、式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む。A-Y-$CH(SO_2Rf)_2$ (1)（Ａは高分子化合物の主鎖構造を表す基であり、Ｙは二価の有機基を表す基である。Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。）該電極触媒バインダーは、固体高分子形燃料電池において高い発電効率を与え、特に固体高分子形燃料電池のカソード側電極に用いた場合、高い発電効率を与える。

WO 2016/076129 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 固体高分子形燃料電池の電極触媒バインダー

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池の電極触媒バインダーに関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は発電効率が高く、副生する熱エネルギーも有効利用できる。燃料電池は化学反応によって発電するため、燃料を燃焼させて蒸気を発生させタービンを回すなど、二次的に電気を取り出す他の発電に比べ発電効率が高い。燃料電池の生成物は水であり、燃料を燃焼させないため、二酸化炭素の排出量が小さい。また大気汚染の原因となる窒素酸化物または硫黄酸化物などを排出しないことから、次世代クリーンエネルギーとして注目されている。

[0003] 特に電解質として高分子固体電解質を用いる固体高分子形燃料電池（ＰＥＦＣ）は、取り出される電気エネルギーの出力密度が高く、低温駆動、即ち、低温で発電できることより、自動車用電源、あるいは燃料電池を電源または熱源として利用する家庭用コジョネレーションシステムの用途向けなどに利用される。

[0004] 燃料電池は、水の電気分解の逆反応で発電する。即ち、電気分解が水を分解し酸素分子と水素分子を得、電気エネルギーを化学エネルギーに変える反応であるのに対し、燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに変える反応である。燃料電池において、水素燃料極に導入した燃料（水素、メタノール、天然ガスなど）が、触媒により電子を放出し、水素イオン（プロトン）となる。プロトンは電解質内を移動し、対極の空気極で供給された酸素と外部回路から戻ってきた電子と反応し、水が生成される。電解質は電子を通さないため、電子は電極を通じ外部回路に進み、燃料電池は起電力を得る。このように、電解質は燃料電池の発電性能を左右する重要な部材である。

[0005] 固体高分子形燃料電池に備えられる電解質としては、Ｎａｆｉｏｎ＜登録

商標＞（米国ＤｕＰｏｎｔ社製）（以下、Ｎａｆｉｏｎと呼ぶことがある）に代表されるスルホン酸基を含むフッ素系高分子電解質がある。これらは、電解質膜の他に、電極を構成する電極触媒のバインダーとして利用されている。尚、電極触媒バインダーは、電極の材料としての触媒粒子を結着させて電極を形成するバインダーである。電極触媒バインダーには、通常、強酸性基であるスルホン酸基を有する高分子化合物が使用される。

[0006] また、フッ素系高分子電解質は製造工程が長く、コスト的に高くなる傾向にある。そこで、コスト低減のため、芳香族炭化水素系ポリマーにスルホン酸基を導入した炭化水素系高分子電解質が研究されている。

[0007] しかしながら、スルホン酸基は水に対して高い親和性を有しているため、電極触媒バインダーにスルホン酸基を含む高分子電解質を用いた場合、フラッディングを引き起こす。フラッディングとは、前記反応により、燃料電池のカソード（空気極）側で水が生成され電極表面に水滴が付着して、電極へのガスの供給を妨げる状態となることを言う。フラッディングが起きると、燃料及び空気の供給が不十分となって発電性能の低下を招く。プロトンと酸素が反応するカソード側では、発電によって断続的に水が生成することから、高い電流密度で運転するために電極触媒を撥水性とし、排水性を向上させる必要がある。また、フラッディングは酸素不足による電圧の上昇を引き起こし、触媒層の劣化を引き起こす。

[0008] また、フッ素系高分子電解質が含むパーフルオロカーボンスルホン酸の酸性度が高いので、燃料電池の構成部材（ＳＵＳ部材またはカーボン材料など）が腐食し、燃料電池が劣化することがある。

[0009] 高分子電解質が含む酸性官能基としては、－CF_2SO_3H、－CH_2SO_3H、－$CH(SO_2R_f)_2$（ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基）、－$SO_2NHSO_2R_f$（（パーフルオロアルカンスルホニル）スルホニルイミド基）、ホスホン酸基、カルボン酸基などが挙げられる。以下、－CF_2SO_3Hを「パーフルオロカーボンスルホン酸基」、－CH_2SO_3H基を「ハイドロカーボンスルホン酸基」、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチ

ル基を「メチド酸基」、パーフルオロアルカンスルホニル）スルホニルイミド基（－SO_2NHSO_2Rf）を「スルホニルイミド酸基」と呼ぶことがある。これらの酸性官能基は発電するのに十分なプロトン伝導度を有する。一方で、パーフルオロカーボンスルホン酸以外の酸性官能基は、パーフルオロカーボンスルホン酸より酸性度が低く、使用することで燃料電池の部材（ＳＵＳ部材やカーボン材料）の腐食を軽減することが期待される。

[0010] 固体高分子形燃料電池の電極内の触媒層におけるフラッディングを抑制する手段が特許文献１～３に開示されている。

[0011] 特許文献１では、分子量の異なるパーフルオロカーボンスルホン酸高分子電解質をブレンドし、ガス流路の入口近傍領域と出口近傍領域の触媒層で、異なる種類のパーフルオロカーボンスルホン酸高分子電解質を含有させることで、出口近傍領域の排水性を向上させている。

[0012] 特許文献２では、ガス拡散層を構成する多孔質のガス拡散層基材の部材の表面を親水化処理するとともに、撥水材の粒子を該拡散層基材の細孔に分散させることにより、生成水の排出経路とガスの拡散経路を分離して、電極からの排水性とガス拡散性を向上させている。

[0013] 特許文献３では、スルホニルイミド酸基を備える高分子電解質を電極触媒バインダーに使用することが報告されている。

[0014] 特許文献４～７には、疎水性のパーフルオロメチド酸基を有する高分子化合物がメタノール透過阻止性の高いメタノール形燃料電池用の電解質膜として利用可能であることが開示されている。

[0015] パーフルオロメチド酸基を有する高分子化合物を固体高分子電解質膜にする際、特許文献４～７に記載の様にパーフルオロメチド酸基を有する高分子化合物は柔軟であり、単体の膜では脆いため、他の膜との積層にした方がよいとされている。

[0016] 特許文献１に記載の電極は、高分子電解質を触媒バインダーに用い触媒層を形成する操作が煩雑となるため、実用的とは言い難い。特許文献２に記載の電極は、バインダーにスルホン酸基を含む高分子電解質を用いており、触

媒層内におけるフラッディングを抑制できるとは言い難い。特許文献３に記載の電極は、水との親和性の高いスルホン酸基を多量に含んでいるために、十分にフラッディングを抑制できるとは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特開２００２－１００３７１号公報

特許文献2：特開２００８－２５７９２８号公報

特許文献3：特開２０１３－５２５５１９号公報

特許文献4：特開２０１４－１１１５６９号公報

特許文献5：特開２０１２－２３０８９０号公報

特許文献6：特開２０１１－１９２６４０号公報

特許文献7：特開２０１１－６３７９７号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、固体高分子形燃料電池に用いた場合、発電効率を保持する電極触媒バインダーを得ること、特にカソード側電極に用いた場合、発電効率を保持する電極触媒バインダーを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 電極触媒バインダーに含まれる高分子電解質が含むスルホン酸基の含有量を少なくするとフラッディングを抑制できる。しかしながら、発電効率は低下する。そこで、本発明者らが鋭意検討したところ、メチド酸基を有する高分子化合物を電極触媒バインダーに使用すると、固体高分子型燃料電池の動作環境が相対湿度１００％であってもフラッディングを起こさず発電効率を高く保持できることを見出した。

[0020] メチド酸基を有する高分子化合物は柔軟であるので、高分子電解質膜とした場合、必ずしも強度の高い膜は得られなかった（特許文献５）。しかしながら、本発明者らは、メチド酸基を有する高分子化合物を電極触媒バインダ

ーとして用いたところ、意外なことに成形性よく触媒粒子を結着させるのに適することを見出した。

[0021] 酸性官能基であるメチド酸基は構造中に水酸基を含んでおらず、そのため、疎水性を示す特異的な酸性官能基であり、メチド酸基を含む高分子電解質を電極触媒バインダーに使用した場合、疎水性であることによって排水性が確保され、フラッディングを抑制する効果が得られ、多量に酸性官能基を含む場合でも十分な膨潤抑制効果を得ることができ、さらに、疎水性によって生成水を効率よく排出させることができたと推測される。フラッディングを防止することによって、固体高分子形燃料電池の初期の発電効率はフラッディングにより損なわれることなく保持される。

[0022] 尚、本発明において、電極形成のために、電極触媒バインダーとしての高分子化合物に、触媒金属が担体に担時された触媒粒子および溶剤とを加えた液を固体高分子形燃料電池用触媒インクと呼ぶ。

[0023] 即ち、本発明は、以下の発明１～１４に係るビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を含む繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池の電極触媒バインダーを提供する。

[0024] ［発明１］

式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化1]

$$A\text{-}Y\text{-}CH(SO_2Rf)_2 \qquad (1)$$

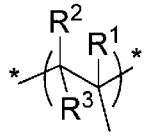
（Ａは高分子化合物の主鎖構造を表す基であり、Ｙは連結構造を表す二価の有機基である。Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。）

[0025] ［発明２］

式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが式（２）で表される基であり、且つ基Ｙが式（３）で表される基である、発明１の固体高分子形燃料電池

用電極触媒バインダー。

[化2]

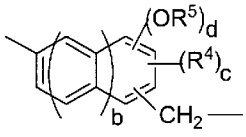


(2)

（＊は主鎖の結合手を表す。以下、同じ）

（式中、R^1～R^3は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３～６の分岐鎖状もしくは炭素数５～１２の環状のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、当該アルキル基または当該アリール基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、R^1～R^3はカルボニル基を含んでもいてもよい。）

[化3]



(3)

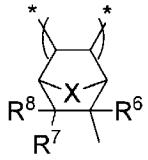
（式中、R^4は、R^1と同義である。R^5は水素原子、炭素数１～１２の直鎖状、炭素数３～１２の分岐鎖状もしくは炭素数３～１２の環状のアルキル基を表す。ｂは０～２の任意の整数、ｃは０～４の任意の整数、ｄは０～４の任意の整数を表し、かつｃ＋ｄ≦４である。）

[0026] ［発明３］

式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが以下の式（５）、式（６）または式（７）で表されるいずれかの基であり、基Ｙが、単結合、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３、４の分岐鎖状または炭素数３～２０の環状のアルキレン基であり、該アルキレン基は、その一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭

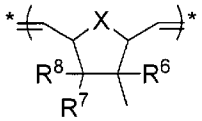
素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい２価の有機基である、発明１の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化4]



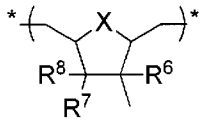
(5)

[化5]



(6)

[化6]



(7)

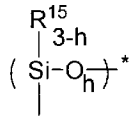
（式中、ＸはＣＨ$_2$、Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$または酸素原子である。Ｒ^6～Ｒ^{8}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３～６の分岐鎖状もしくは炭素数５～１２の環状のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、当該アルキル基または当該アリール基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、Ｒ^6～Ｒ^{8}はカルボニル基を含んでもいてもよい。）

[0027] ［発明４］

式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが式（８）で表される基であり、且つ基Ｙが単結合、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または式（９）で表される基である、発明１の固体高分子形燃料電池用

電極触媒バインダー。

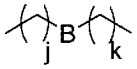
[化7]



(8)

（式中、R^{15}は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、水酸基、アルキル基、ビニル基またはアリール基である。hは、１～３の整数である。）

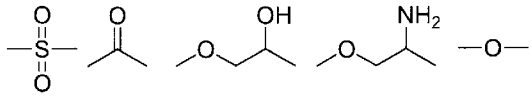
[化8]



(9)

（式中、ｊは２～５、ｋは０～５の整数を表し、Ｂは式（１０）で表される何れかの基である。）

[化9]



(10)

[0028] ［発明５］

高分子化合物全量に対する、式（１）で表される繰り返し単位の含有量が、２０モル％以上、１００モル％以下である、発明１～４の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[0029] ［発明６］

高分子化合物が、数平均分子量が２００００以上、２０００００以下の高分子化合物である、発明１～５の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[0030] ［発明７］

高分子化合物のイオン交換容量が０．６ミリ当量／ｇ以上、２．６ミリ当量／ｇ以下である、発明１～６の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[0031] ［発明８］

発明１～７の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーと、活性金属が担体に担持されてなる触媒粒子と、溶剤を含有する固体高分子形燃料電池用触媒インク。

[0032] ［発明９］

活性金属が、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、およびこれら金属の合金からなる群から選択される少なくとも１種の活性金属である、発明８の固体高分子形燃料電池用触媒インク。

[0033] ［発明１０］

カソード側電極またはアノード側電極の少なくとも一方は、発明８～９の固体高分子形燃料電池用触媒インクを用い形成してなる電極である固体高分子形燃料電池。

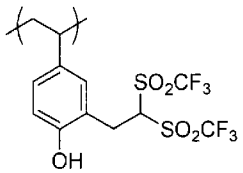
[0034] ［発明１１］

カソード側電極が、発明８または発明９に記載の固体高分子形燃料電池用触媒インクを用い形成してなる電極である固体高分子形燃料電池。

[0035] ［発明１２］

式（３７）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化10]

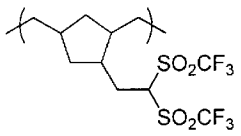


(37)

[0036] ［発明１３］

式（４２）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化11]

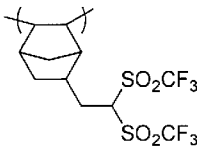


(42)

[0037] ［発明１４］

式（４３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化12]

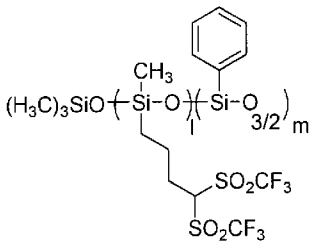


(43)

[0038] ［発明１５］

式（５０）で表される高分子化合物を含む、発明１または発明７の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化13]



(50)

（ｌ、ｍは重合度である。）

[0039] 本発明のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を有する繰り

返し単位を有する高分子化合物を、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーに用いた場合、固体高分子形燃料電池の発電効率は保持される。特に高湿度（１００％ＲＨ）下で、固体高分子形燃料電池を作動させた場合に顕著である。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]固体高分子形燃料電池の断面の概略図である。

[図2]固体高分子形燃料電池のセルのＩ－Ｖ特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0041] 本発明は、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーに、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を有する繰り返し単位を有する特定の高分子化合物を用いるものである。

[0042] 本電極触媒バインダーに、活性金属が担体に担持されてなる触媒粒子と溶剤を加え固体高分子形燃料電池用触媒インクとし、当該触媒インクにより形成した電極を固体高分子形燃料電池のカソード側電極に用いた場合、固体高分子形燃料電池の発電効率を高めることができる。ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を有する高分子化合物を固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーとしてカソード電極に用いたところ、固体高分子形燃料電池に思いもよらない高い発電効率が得られることが確認される。

[0043] 本発明の具体的実施形態について以下に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜実施することができる。

[0044] １．メチド酸基を有する繰り返し単位を有する高分子化合物

本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物について説明する。

[0045] 電極触媒バインダーに用いられる高分子化合物が含む強酸性基としては、本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物が有するメチド酸基（－ＣＨ（SO_2Rf）$_2$の他に、従来使用されているパーフルオロカーボンスルホン酸基（－CF_2SO_3H）、スルホニルイミド酸基（－SO_2NHSO_2Rf）、

ハイドロカーボンスルホン酸基（－CH_2SO_3H）、ホスホン酸基、またはカルボン酸基などを例示することができる。

[0046] メチド酸基（－CH（SO_2Rf）$_2$）は構造中に水酸基を含んでおらず、そのため、疎水性を示す特異的な強酸性基である。そのために、メチド酸基を有する高分子化合物を電極触媒バインダーに使用した場合においては、疎水性であるメチド酸基を有する高分子化合物によって電極の排水が確保され、フラッディングを抑制する効果が得られたと推測される。この効果は、固体高分子形燃料電池のカソード側電極にメチド酸基を有する高分子化合物を用いた場合に顕著であると推察される。

[0047] また、強酸性基であるメチド酸基は十二分なプロトン伝導度を示す。一方で、パーフルオロカーボンスルホン酸よりも酸性度が低いために、固体高分子形燃料電池に用いた場合、燃料電池の構成部材（ステンレス鋼またはカーボン材料など）の劣化の要因となっている腐食の抑制に効果的に働くものと推察される。

[0048] メチド酸基を有する高分子化合物は、多量に強酸性基を含む場合でも十分な膨潤抑制効果を得ることができ、電極に用いた場合、疎水性であるので電極より生成水を効率良く排出させることができる。

[0049] このように、メチド酸基を有する高分子化合物は、固体高分子形燃料電池の電極触媒バインダーとして使用するのに有用である。

[0050] １－１．固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物

本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物は、式（１）で表される繰り返し単位を有する。

[化14]

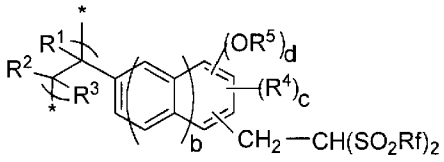
$$A\text{-}Y\text{-}CH(SO_2Rf)_2 \qquad (1)$$

（Ａは高分子化合物の主鎖構造を表す２価の有機基であり、Ｙは連結構造を表す二価の有機基である。Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。）

[0051] １－２．固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物の好ましい形態

固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物は、式（１）で表される繰り返し単位が式（４）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化15]



(4)

式中、R^1～R^4を具体的に示すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチルメチル基、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、１－フェナントリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などを例示することができる。

R^5を具体的に示すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基などを例示することができる。

また、該アルキル基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい。

Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。

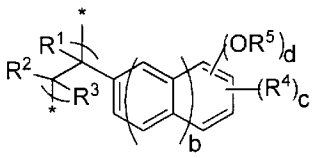
ｂは０～２の任意の整数であり、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基または１－アントリル基構造を例示することができる。

ｃは０～４の任意の整数、ｄは０～４の任意の整数を表し、かつｃ＋ｄ≦４を満たす。

[0052] 本高分子化合物が式（４）で表される繰り返し単位を有する単独重合体である場合は、重合度は５～５，０００であることが好ましい。

[0053] 式（４）で表される高分子化合物は、以下の式（１１）で表される化合物と式（１２）で表される１，１，３，３－テトラキス（パーフルオロフルオロメタンスルホニル）プロパンを反応させることにより製造できる。

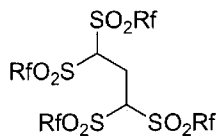
[化16]



(11)

（式中、R^1、R^2、R^3及びR^4は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１２の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、芳香族炭化水素基、またはハロゲン原子を表し、該アルキル基又は該芳香族炭化水素基の水素原子の一部にハロゲン（フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素）、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。R^5は水素原子、炭素数１～１２の直鎖、炭素数３～１２の分岐鎖または環状のアルキル基を表す。ｂは０～２の任意の整数、ｃは０～４の任意の整数、ｄは０～４の任意の整数を表し、かつｃ＋ｄ≦４を満たす。）

[化17]



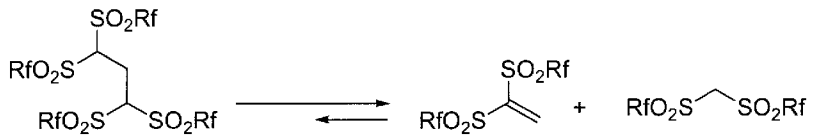
(12)

（式中、Ｒｆは、それぞれ独立に、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基

を表す）

[0054] 尚、本反応において、以下の反応式に示すように、１，１，３，３－テトラキス（パーフルオロメタンスルホニル）プロパンが反応系内で、式（１９）で表される１，１－ビス（パーフルオロメタンスルホニル）エチレンと、式（２０）で表されるビス（パーフルオロメタンスルホニル）メタンへと可逆的に分解し、求電子的な反応受容体である１，１－ビス（パーフルオロメタンスルホニル）エチレンがフェノール系の求核種と反応することにより得られる。

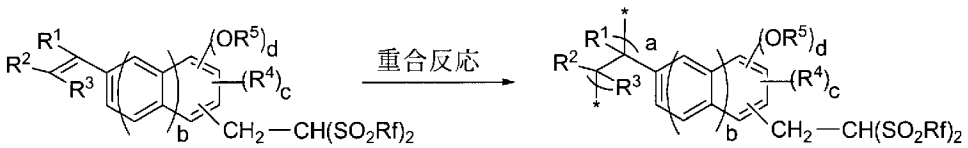
[化18]



(12) (19) (20)

[0055] また、以下の反応式に示すように、式（４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、式（１３）で表される単量体化合物を重合することで製造できる。

[化19]



(13) (4)

R^1～R^4を具体的に示すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチルメチル基、フェニル基、１－ナフチル基、２

－ナフチル基、１－アントリル基、１－フェナントリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を例示することができる。好ましくは、水素原子である。R^5を具体的に示すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基などを例示することができる。好ましくは水素原子である。

また、該アルキル基又は該芳香族炭化水素基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい。

Ｒｆは、それぞれ独立に、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。入手しやすく反応性が良好なことより、トリフルオロメチル基が特に好適に用いられる。

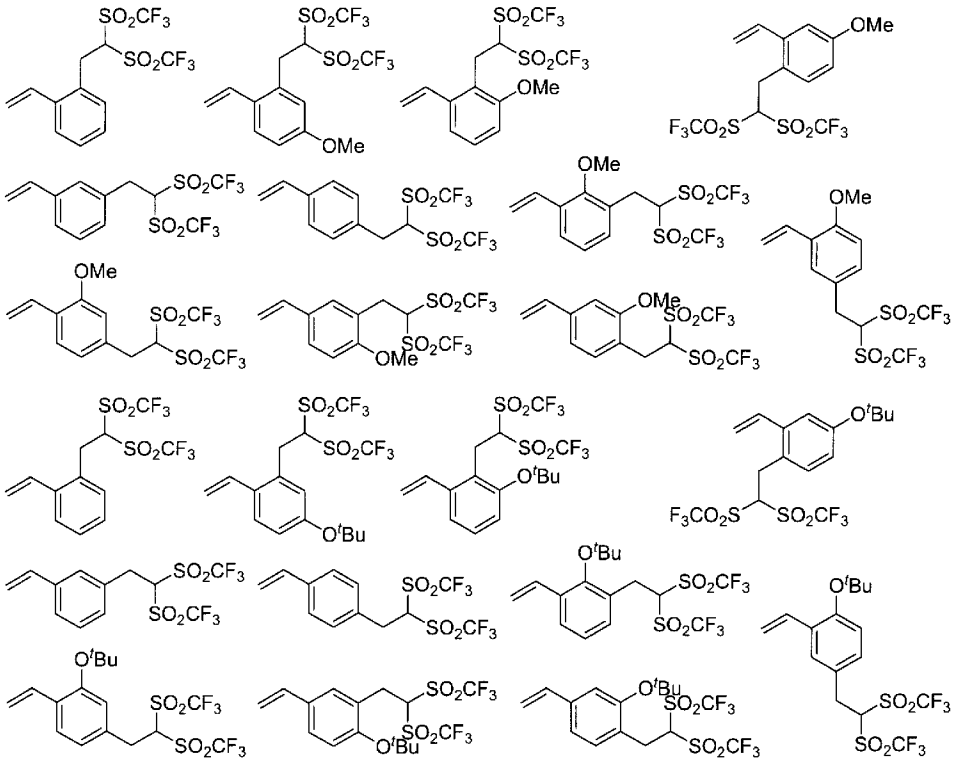
ｂは０～２の任意の整数であり、具体的には、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基構造を例示することができる。

ｃは０～４の任意の整数、ｄは０～４の任意の整数を表し、かつｃ＋ｄ≦４を満たす。

[0056] ＜単量体化合物＞

式（１３）で表される単量体化合物は、具体的には下記の単量体化合物を例示することができる。ここで、Ｍｅは－CH_3を、^{t}Ｂｕは－ＣＨ（CH_3）$_3$を表す。

[化20]

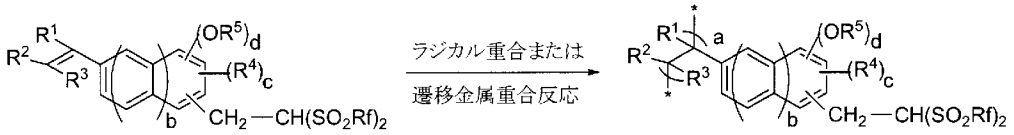


[0057] [式（４）で表される高分子化合物の製造]

式（１３）で表される単量体化合物より、式（４）で表される高分子化合物を得るための重合方法としては、一般的な方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、または遷移金属重合反応、例えば、ビニレン重合および開環メタセシス重合が好ましく、イオン重合、配位アニオン重合、リビングアニオン重合またはカチオン重合を採用することができる。

[0058] 式（１３）で表される単量体化合物より、式（４）で表される高分子化合物を得るための重合方法は、以下の反応式により得ることが好ましい。

[化21]



(13) (4)

[0059] ＜ラジカル重合＞

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤またはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合から選ばれる公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式から選ばれる操作で行なうことが好ましい。

[0060] ラジカル重合開始剤は特に限定されないが、アゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物を例示することができる。Ａが式（２）で表され、且つ、Ｙが式（３）で表される、式（４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を合成するためのラジカル重合開始剤には、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｉ－ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素または過硫酸アンモニウムを例示することができる。

[0061] 式（１３）で表される単量体化合物を用い、式（１４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合反応において、重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。重合反応において、重合溶媒を用いてもよい。本発明の電極触媒バインダーの有効成分である高分子化合物を得るための重合反応における、重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、具体的には、エステル系溶媒である酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ケトン系溶媒であるアセトン、メチルイソブチルケトン、炭化水素系溶媒であるトルエン、シクロヘキサン、アルコール系溶剤溶媒であるメタノール、イソプロピルアルコールまたはエチレングリコールモノメチルエーテルを例示することができる。また、重合溶媒に、水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、または芳香族系を使用することもできる。これらの重合溶媒は、単独あるいは２種類以上を混合して使用してもよい。また、メルカプタンのような分子量調整剤を使用してもよい。本発明の電極触媒バインダー

が含む高分子化合物を得るための重合反応において、共重合反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜選択され、２０℃以上、２００℃以下が好ましく、より好ましくは、３０℃以上、１４０℃以下である。

[0062] ＜遷移金属による重合＞

ビニレン重合は、共触媒存在下、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウムまたは白金などのＶＩＩＩ属の遷移金属触媒、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、またはタングステンなどのＩＶＢ乃至ＶＩＢ属の金属触媒を用いることができ、重合溶媒の存在下、公知の方法を用いることができる。

[0063] 重合触媒は特に限定されないが、本発明の電極触媒バインダーが含む式（４）で表される高分子化合物を得るための重合反応においては、特に、ＶＩＩＩ属の遷移金属類である、鉄（ＩＩ）クロライド、鉄（ＩＩＩ）クロライド、鉄（ＩＩ）ブロマイド、鉄（ＩＩＩ）ブロマイド、鉄（ＩＩ）アセテート、鉄（ＩＩＩ）アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル（ＩＩ）アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス（アリル）ニッケル、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル、ニッケル（ＩＩ）ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル（ＩＩ）トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル（ＩＩ）アセチルアセトナートテトラハイドレート、塩化ロジウム（ＩＩＩ）、ロジウムトリス（トリフェニルホスフィン）トリクロライド、パラジウム（ＩＩ）ビス（トリフルオロアセテート）、パラジウム（ＩＩ）ビス（アセチルアセトナート）、パラジウム（ＩＩ）２－エチルヘキサノエート、パラジウム（ＩＩ）ブロマイド、パラジウム（ＩＩ）クロライド、パラジウム（ＩＩ）アイオダイド、パラジウム（ＩＩ）オキサイド、モノアセトニトリルトリス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）テトラフルオロボレート、テトラキス（アセトニトリ

ル）パラジウム（ＩＩ）テトラフルオロボレート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（ＩＩ）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（ＩＩ）、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス（アセトニトリル）ジクロライド、パラジウムビス（ジメチルスルホキサイド）ジクロライド、またはプラチニウムビス（トリエチルホスフィン）ハイドロブロマイドＩＶＢ乃至ＶＩＢ属の遷移金属類である、塩化バナジウム（ＩＶ）、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、トリメトキシ（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウム（ＩＶ）、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、またはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いることが好ましい。

[0064] 触媒の使用量は、単量体化合物全量に対して０．００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下、好ましくは、０．０１ｍｏｌ％以上、１ｍｏｌ％以下である。

[0065] 共触媒としては、アルキルアルミノキサンまたはアルキルアルミニウムを例示することができる。本発明の電極触媒バインダーが含む式（４）で表される高分子化合物を得るための重合反応において、特に、トリアルキルアルアルミニウム類である、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－２－メチルブチルアルミニウム、トリ－３－メチルブチルアルミニウム、トリ－２－メチルペンチルアルミニウム、トリ－３－メチルペンチルアルミニウム、トリ－４－メチルペンチルアルミニウム、トリ－２－メチルヘキシルアルミニウム、トリ－３－メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド類である、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、またはジイソブチルアルミニウムクロライド、モノアルキルアルミニウムハライド類である、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウ

ムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、またはイソブチルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド類である、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドを例示することができる。

[0066] 共触媒の使用量は、遷移金属触媒全量に対してモル比で表して、メチルアルミノキサンの場合、ＡＩ換算で５０当量以上、５００当量以下、その他アルキルアルミニウムの場合、１００当量以下、好ましくは３０当量以下である。

[0067] 重合溶媒は重合反応を阻害しなければよく、芳香族炭化水素系溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、またはジクロロベンゼン、炭化水素系溶媒であるヘキサン、ヘプタン、またはシクロヘキサン、ハロゲン化炭化水素系溶媒である四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、または１，２－ジクロロエタン、その他の溶剤として、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンまたはＮ－シクロヘキシルピロリドンを例示することができる。これらの重合溶剤は単独あるいは２種類以上を混合してもよい。

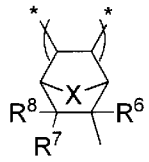
[0068] 反応温度は、通常は－７０℃以上、２００℃以下が好ましく、特に好ましくは、－４０℃以上、８０℃以下である。

[0069] １－３．固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物の他の好ましい形態

固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーにおいて、式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが以下の式（５）～（７）で表されるいずれか基であり、基Ｙが、単結合、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３、４の分岐鎖状または炭素数３～２０の環状のアルキレン基であり、該アルキレン基は、その一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素

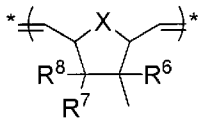
原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい２価の有機基であることも好ましい形態である。

[化22]



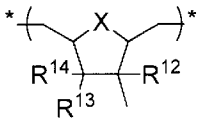
(5)

[化23]



(6)

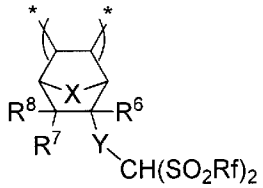
[化24]



(7)

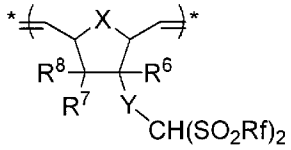
[0070] 具体的には、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物が有する繰り返し単位は式（２１）～（２３）で表される繰り返し単位である。

[化25]



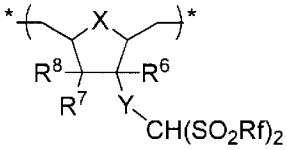
(21)

[化26]



(22)

[化27]



(23)

R^6～R^8を具体的に表すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチルメチル基、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、１－フェナントリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などを例示することができる。

また、該アルキル基又は該芳香族炭化水素基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい。

ＸはCH_2、$C(CH_3)_2$または酸素原子である。

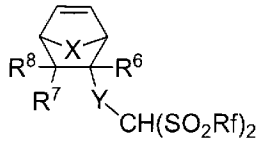
Ｙを具体的に示せば、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、ｉ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、ｎ－ペンチレン基、ｉ－ペンチレン基、ｎ－ヘキシレン基、ｉ－ヘキシレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｉ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基、ｎ－デシレン基、ｎ－ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基

、シクロペンチレン基、またはシクロヘキシレン基を例示することができる。これらの基は、その一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい。

[0071] 本高分子化合物が式（２１）～（２３）で表される繰り返し単位のみを有する単独重合体である場合は、重合度は５～５，０００であることが好ましい。

[0072] 式（２１）～（２３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、式（１５）で表される単量体化合物を重合することで得ることができる。

[化28]



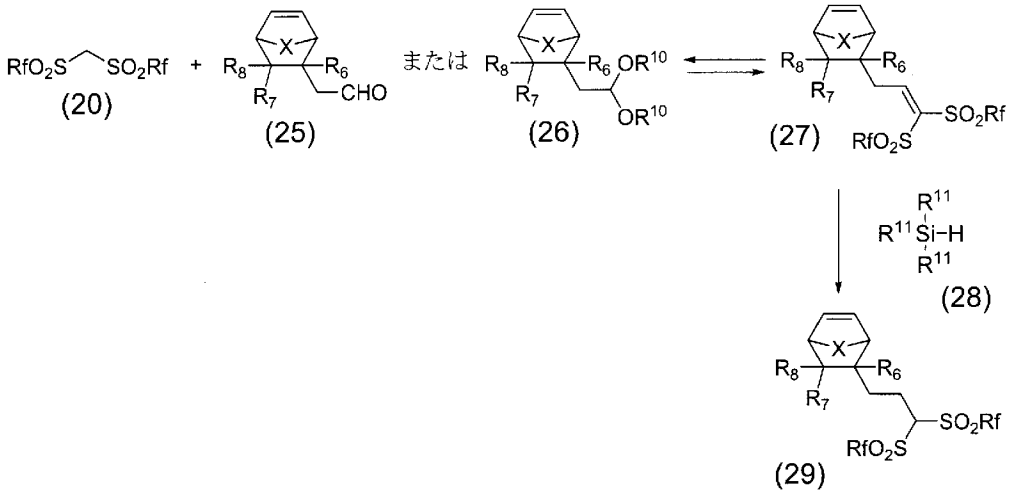
(15)

[0073] 以下、式（１５）で表わされる単量体化合物の製造方法における、反応経路について説明する。なお、以下の反応経路図では、式（１５）に含まれるＹがエチレン基で表される式（２９）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を製造するための反応経路である。

[0074] ＜反応経路＞

以下の反応式で示すように、式（２０）で表わされるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メタンと、式（２５）で表わされるアルデヒド化合物または式（２６）で表わされるアセタール化合物を脱水縮合反応させることで、式（２７）で表される化合物を得た後、式（２８）で表わされるヒドロシラン化合物を用いて還元反応を行うことで、式（２９）で表わされる単量体化合物を製造することができる。

[化29]



上記反応式中のR[6]～R[8]を具体的に表すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチルメチル基、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、１－フェナントリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などを例示することができる。中でも、入手しやすく反応性が良好なことより、メチル基が特に好適に用いられる。

また、R[6]～R[8]において、R[6]～R[8]がアルキル基または芳香族炭化水素基である場合、その一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい。ＸはCH_2（メチレン基）、$C(CH_3)_2$（エチレン基）または酸素原子であるが、入手しやすく反応性が良好なことより、メチレン基が特に好適に用いられる。

R[10]を具体的に示せば、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチ

ル基、ｉ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基またはｉ－オクチル基を例示することができる。中でも入手しやすく反応性が良好なことより、メチル基を特に好適に用いることができる。

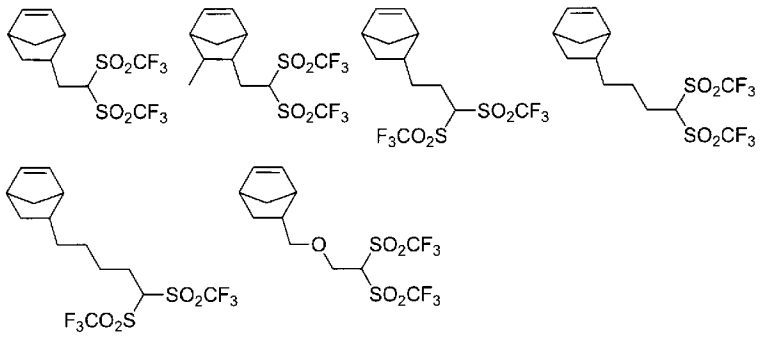
R^{11}を具体的に示すと、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基またはフェニル基を例示することができる。中でも、入手しやすく反応性が良好なことより、水素原子とフェニル基を特に好適に用いることができる。

Ｒｆを具体的に示すと、それぞれ独立に、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基を例示することができる。中でも、入手しやすく反応性が良好なことより、トリフルオロメチル基が特に好適に用いられる。

[0075] 式（１５）で表される単量体化合物は、より具体的には下記の単量体化合物を例示する

ことができる。

[化30]

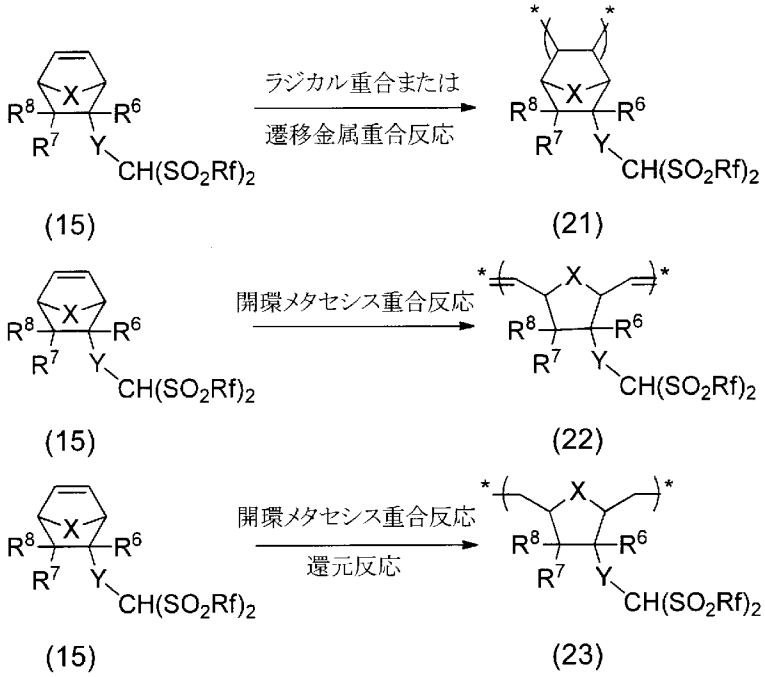


[0076] ［式（２１）～（２３）で表される高分子化合物の製造］

式（１５）で表される単量体化合物より、式（２１）～（２３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合方法としては、一般的な方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、または遷移金属重合反応、例えば、ビニレン重合および開環メタセシス重合が好ましく、イオン重合、配位アニオン重合、リビングアニオン重合またはカチオン重合を採用することが可能である。

[0077] 式（１５）で表される単量体化合物より、式（２１）～（２３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合方法は、以下の反応式により得ることが好ましい。

[化31]



[0078] ＜ラジカル重合＞

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤またはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合から選ばれる公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式から選ばれる操作で行なうことが好ましい。

[0079] ラジカル重合開始剤は特に限定されないが、アゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物を例示することができる。式（２１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を合成するためのラジカル重合開始材には、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｉ－ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素または過硫酸アンモニ

ウムを例示することができる。

[0080] 式（１５）で表される単量体化合物を用い、式（２１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合反応において、重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。重合反応において、重合溶媒を用いてもよい。本発明の電極触媒バインダーの有効成分である高分子化合物を得るための重合反応における、重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、具体的には、エステル系溶媒である酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ケトン系溶媒であるアセトン、メチルイソブチルケトン、炭化水素系溶媒であるトルエン、シクロヘキサン、アルコール系溶剤溶媒であるメタノール、イソプロピルアルコールまたはエチレングリコールモノメチルエーテルを例示することができる。また、水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、または芳香族系を使用することも可能である。これらの重合溶媒は、単独あるいは２種類以上を混合して使用してもよい。また、メルカプタンのような分子量調整剤を使用してもよい。本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物を得るための重合反応において、共重合反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜選択され、２０℃以上、２００℃以下が好ましく、より好ましくは、３０℃以上、１４０℃以下である。

[0081] ＜遷移金属による重合＞

ビニレン重合は、共触媒存在下、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウムまたは白金などのＶＩＩＩ属の遷移金属触媒、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、またはタングステンから選ばれるＩＶＢ乃至ＶＩＢ属の金属触媒を用いることができ、重合溶媒の存在下、公知の方法を用いることができる。

[0082] 重合触媒は特に限定されないが、本発明の電極触媒バインダーが含む式（２１）で表される高分子化合物を得るための重合反応において、特に、ＶＩＩＩ属の遷移金属類である、鉄（ＩＩ）クロライド、鉄（ＩＩＩ）クロライド、鉄（ＩＩ）ブロマイド、鉄（ＩＩＩ）ブロマイド、鉄（ＩＩ）アセテー

ト、鉄（ＩＩＩ）アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル（ＩＩ）アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス（アリル）ニッケル、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル、ニッケル（ＩＩ）ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル（ＩＩ）トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル（ＩＩ）アセチルアセトナートテトラハイドレート、塩化ロジウム（ＩＩＩ）、ロジウムトリス（トリフェニルホスフィン）トリクロライド、パラジウム（ＩＩ）ビス（トリフルオロアセテート）、パラジウム（ＩＩ）ビス（アセチルアセトナート）、パラジウム（ＩＩ）２－エチルヘキサノエート、パラジウム（ＩＩ）ブロマイド、パラジウム（ＩＩ）クロライド、パラジウム（ＩＩ）アイオダイド、パラジウム（ＩＩ）オキサイド、モノアセトニトリルトリス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）テトラフルオロボレート、テトラキス（アセトニトリル）パラジウム（ＩＩ）テトラフルオロボレート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（ＩＩ）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（ＩＩ）、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス（アセトニトリル）ジクロライド、パラジウムビス（ジメチルスルホキサイド）ジクロライド、またはプラチニウムビス（トリエチルホスフィン）ハイドロブロマイドＩＶＢ乃至ＶＩＢ属の遷移金属類である、塩化バナジウム（ＩＶ）、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、トリメトキシ（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウム（ＩＶ）、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、またはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いることが好ましい。

[0083] 触媒の使用量は、単量体化合物全量に対して０．００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下、好ましくは、０．０１ｍｏｌ％以上、１ｍｏｌ％以下である。

[0084] 共触媒としては、アルキルアルミノキサン、またはアルキルアルミニウムが挙げられ、本発明の電極触媒バインダーが含む、式（２１）で表される高分子化合物を得るための重合反応において、特に、トリアルキルアルアルミニウム類である、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－２－メチルブチルアルミニウム、トリ－３－メチルブチルアルミニウム、トリ－２－メチルペンチルアルミニウム、トリ－３－メチルペンチルアルミニウム、トリ－４－メチルペンチルアルミニウム、トリ－２－メチルヘキシルアルミニウム、トリ－３－メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド類である、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、またはジイソブチルアルミニウムクロライド、メモノアルキルアルミニウムハライド類である、ジメチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、またはイソブチルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド類である、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドを例示することができる。

[0085] 共触媒の使用量は、遷移金属触媒全量に対してモル比で表して、メチルアルミノキサンの場合、Ａｌ換算で５０当量以上、５００当量以下、その他アルキルアルミニウムの場合、１００当量以下、特に好ましくは、３０当量以下である。

[0086] 重合溶媒は重合反応を阻害しなければよく、芳香族炭化水素系溶媒である、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、またはジクロロベンゼン、炭化水素系溶媒である、ヘキサン、ヘプタン、またはシクロヘキサン、

ハロゲン化炭化水素系炭化水素溶媒である、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンまたは１，２－ジクロロエタン、その他の溶剤として、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンまたはＮ－シクロヘキシルピロリドンを例示することができる。これらの重合溶剤は単独あるいは２種類以上を混合してもよい。

[0087] 反応温度は、通常は－７０℃以上、２００℃以下が好ましく、より好ましくは、－４０℃以上、８０℃以下である。

[0088] ＜開環メタセシス重合＞

開環メタセシス重合は、共触媒の存在下、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、またはＶＩＩ属の遷移金属触媒を用いればよく、重合溶媒の存在下、公知の方法を用いることができる。

[0089] 遷移金属触媒は特に限定されないが、Ｔｉ系、Ｖ系、Ｍｏ系、またはW系の触媒を使用することができる。特に、本発明の電極触媒バインダーが含む、式（２２）および（２３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合反応においては、塩化チタン（ＩＶ）、塩化バナジウム（ＩＶ）、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、塩化モリブデン（ＶＩ）、または塩化タングステン（ＶＩ）を用いることが好ましい。触媒の使用量は、モノマー全量に対して、０．００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下、より好ましくは、０．０１ｍｏｌ％以上、１ｍｏｌ％以下である。

[0090] 共触媒としては、アルキルアルミニウム、またはアルキルすずを使用することができる。具体的には、トリアルキルアルアルミニウム類である、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－２－メチルブチルアルミニウム、トリ－３－メチルブチルアルミニウム、トリ－２－メチルペンチルアルミニウム、トリ－３－メチルペンチルアルミニウム、トリ－４－メチルペンチルアルミニウム、トリ－２－メチルヘキシルアルミニウム、トリ－３－メチルヘキシルアルミニウム、またはトリオクチル

アルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド類である、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、またはジイソブチルアルミニウムクロライド、モノアルキルアルミニウムハライド類である、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、またはイソブチルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド類である、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、またはイソブチルアルミニウムセスキクロライド、その他、テトラ－ｎ－ブチルすず、テトラフェニルすず、またはトリフェニルクロロすずを例示することができる。

[0091] 共触媒の使用量は、遷移金属触媒全量に対して、モル比で表して、１００当量以下、好ましくは３０当量以下である。

[0092] 重合溶媒は重合反応を阻害しなければよく、芳香族炭化水素であるベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはジクロロベンゼン、炭化水素系溶媒であるヘキサン、ヘプタン、またはシクロヘキサン、ハロゲン化炭化水素である四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンまたは１，２－ジクロロエタンを例示することができる。本発明の電極触媒バインダーが含む、式（２２）および（２３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合反応において、これらの重合溶剤は単独で使用しても、２種類以上を混合して使用してもよい。

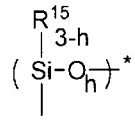
[0093] 反応温度は、通常は－７０℃以上、２００℃以下が好ましく、より好ましくは－３０℃以上、６０℃以下である。

[0094] １－４．固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物の他の好ましい形態

固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーにおいて、式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが式（８）で表される基あり、且つ基Ｙが単結合、

炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または式（９）で表される基であることもまた好ましい形態の一つである。

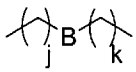
[化32]



(8)

（式中、R^{15}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、水酸基、アルキル基、ビニル基またはアリール基であって、架橋基を有してよい。ｈは、１～３の整数である。

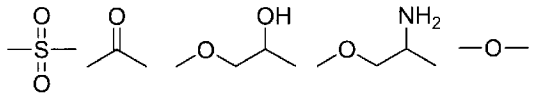
[化33]



(9)

（式中、ｊは２～５、ｋは０～５の整数を表し、Ｂは式（１０）で表される何れかの基である。

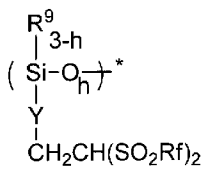
[化34]



(10)

[0095] 具体的には、発明３の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーが含む高分子化合物が有する繰り返し単位は式（２４）で表される繰り返し単位である。

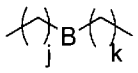
[化35]



(24)

（式中、R^9は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素）、水酸基、アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、架橋基を有してよい。ｈは、１、２または３の内の任意の整数を表す。Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。Ｙは具体的には、単結合、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または式（９）で表される二価の有機基などである。）

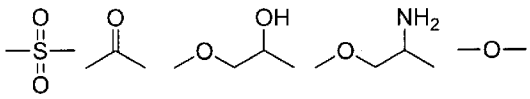
[化36]



(9)

（式中、ｊは２～５、ｋは０～５の整数を表し、Ｂは、下記式（１０）で表される何れかの基を表す。）

[化37]

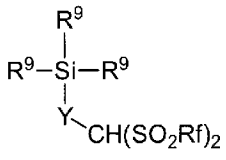


(10)

[0096] 本高分子化合物が式（２４）で表される繰り返し単位のみを有する単独重合体である場合は、重合度は５～５，０００であることが好ましい。

[0097] 式（２４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、式（１７）で表される単量体化合物を重合することで得ることができる。

[化38]



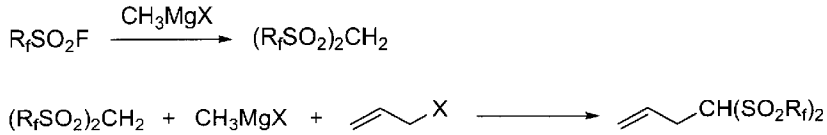
(17)

（式中、R^9は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、架橋基を有してよい。ＲｆおよびＹは、式（２４）と同じ）

[0098] ＜反応経路＞

式（１７）で表わされる単量体化合物の製造方法について説明する。原料となるビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メタンおよびアルケニルビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メタンは、公知の方法（例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ．，Ｖｏｌ．３８．Ｎｏ．１９，１９７３，３３５８）により合成することができ、具体的には、以下の反応式に示すように、グリニャール反応で製造することができる。

[化39]

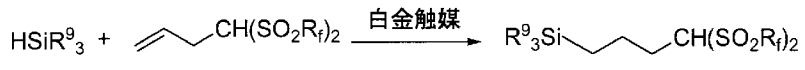


上記反応式中、Ｘはハロゲン原子を示し、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が好ましく、より好ましくは臭素原子である。式（２４）におけるR_fは、それぞれ独立に、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。入手しやすく反応性が良好なことより、トリフルオロメチル基が特に好適に用いられる。

[0099] 次いで、アルケニルビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メタンにヒドロシランを作用させることで、式（１７）で表される単量体化合物を合成することができる。

[0100] アルケニル基などの炭素－炭素不飽和結合を有する基（アリル基など）のヒドロシリル化反応は、公知の手法で進行し、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を有する化合物を合成することができる。例えば、以下の反応式に示す反応で合成される。

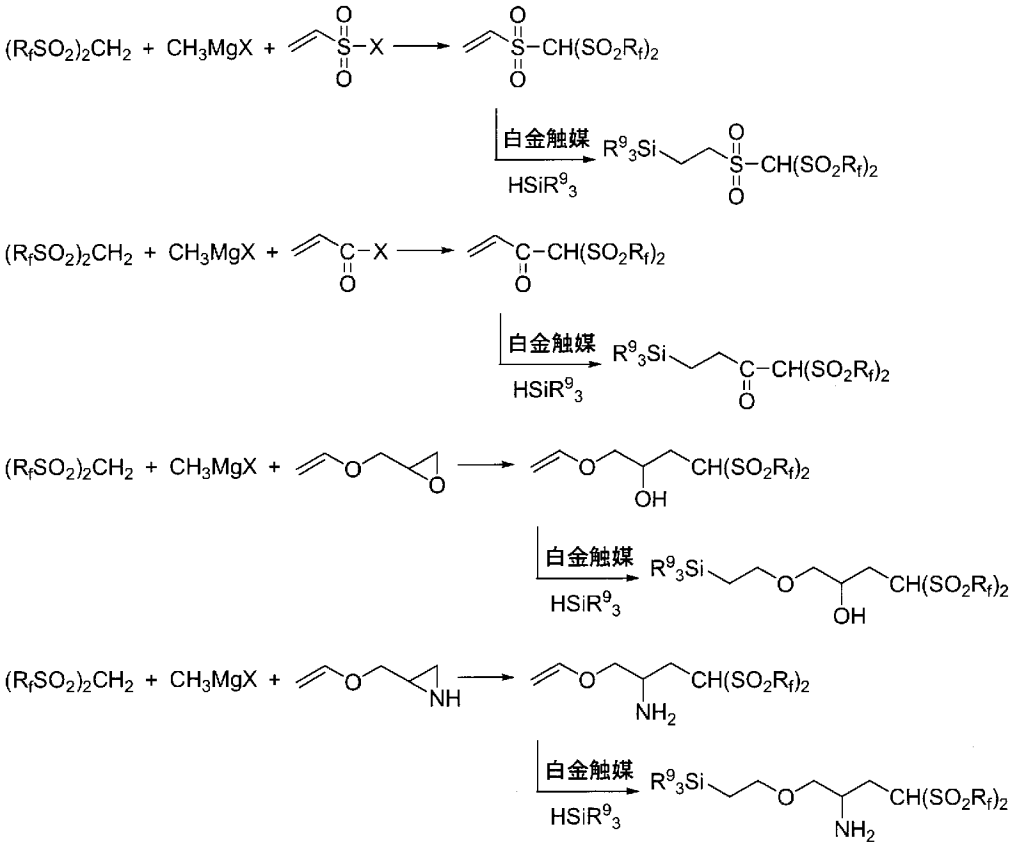
[化40]



(17)

[0101] また、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メタンは、公知の方法により、例えば、スルホニルハライド、カルボン酸ハライドやエポキシドと以下の反応式に示す反応が進行し、式（１７）で表される単量体化合物を製造することができる。

[化41]



Ｘはハロゲン原子を示す。

[0102] 上記反応の反応触媒は、アルケニル基とＳｉＨ基とのヒドロシリル化付加反応を促進するものが使用される。例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどまたは塩化白金酸、アルコール変形塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサンまたはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、白金ジビニルシロキサン、白金環状ビニルメチルシロキサン、トリス（ジベンジリデンアセトン）二白金、ビス（エチレン）テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビ

ス（シクロオクタジエン）白金、ビス（ジメチルフェニルホスフィン）ジクロロ白金、白金カーボン、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムなどの白金族金属またはこれらの化合物を例示することができる。本反応における反応触媒は、好ましくは白金化合物であり、特にジクロロ（１，５－シクロオクタジエン）白金（ＩＩ）が好ましい。

[0103] また反応触媒の配合量は、アルケニル基含有化合物全量に対する触媒中の金属元素の質量比で表して、０．５ｐｐｍ以上、１０００ｐｐｍ以下である。０．５ｐｐｍ未満では、反応触媒の作用効果が少なく、１０００ｐｐｍより多く投入しても、触媒効果は変わらず多く入れる必要はない。反応触媒の有効な範囲を考慮すれば、特に１ｐｐｍ以上、５００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、１０ｐｐｍ以上、１００ｐｐｍ以下である。

[0104] ヒドロシラン化合物の配合量は、アルケニル基含有化合物全量に対して、１当量以上、５当量以下である。１当量より少ないと、アルケニル基含有化合物が余剰となり反応は完結せず収率が減るので好ましくなく、５当量より多く加えてもアルケニル基含有化合物の転化率の向上はないので好ましくない。より好ましくは１当量以上、３当量以下である。

[0105] 前述の反応で得られる、式（１７）で表される単量体化合物の具体例について説明する。

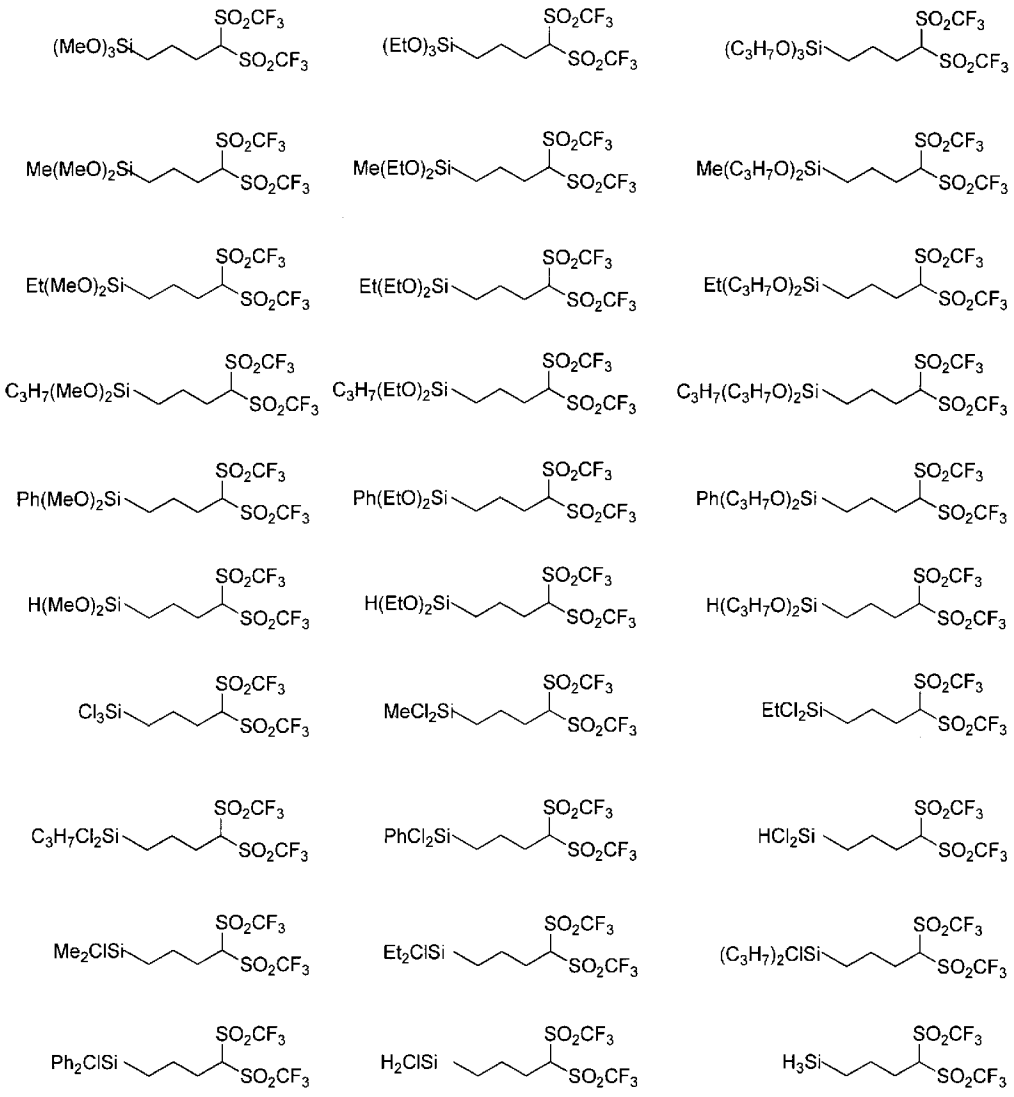
[0106] 式（１７）で表される単量体化合物において、Ｙは、単結合、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または二価の有機基を表し、スルホニル基、カルボニル基、エーテル基、水酸基またはアミノ基を有していてもよい。

[0107] Ｙは、例えば、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH（CH_3）－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－、－CH_2－SO_2－、－CH_2－CH_2－SO_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－SO_2－、－CH_2－CH（CH_3）－SO_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－SO_2－、－CH_2－CO－、－CH_2－CH_2－CO－、－CH_2－CH_2－CH_2－CO－、－CH－CH（CH_3）－CO－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－CO－、－CH_2－O－C

H_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－ＣＨ（CH_3）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、－CH_2－ＣＨ（CH_3）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－、－CH_2－ＣＨ（CH_3）－Ｏ－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－で表され、好ましくは、－CH_2－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－CH_2－CH_2－、－CH_2－CH_2－SO_2－、－CH_2－CH_2－ＣＯ－、－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－ＣＨ（NH_2）－CH_2－、または－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－である。より好ましくは－CH_2－CH_2－である。

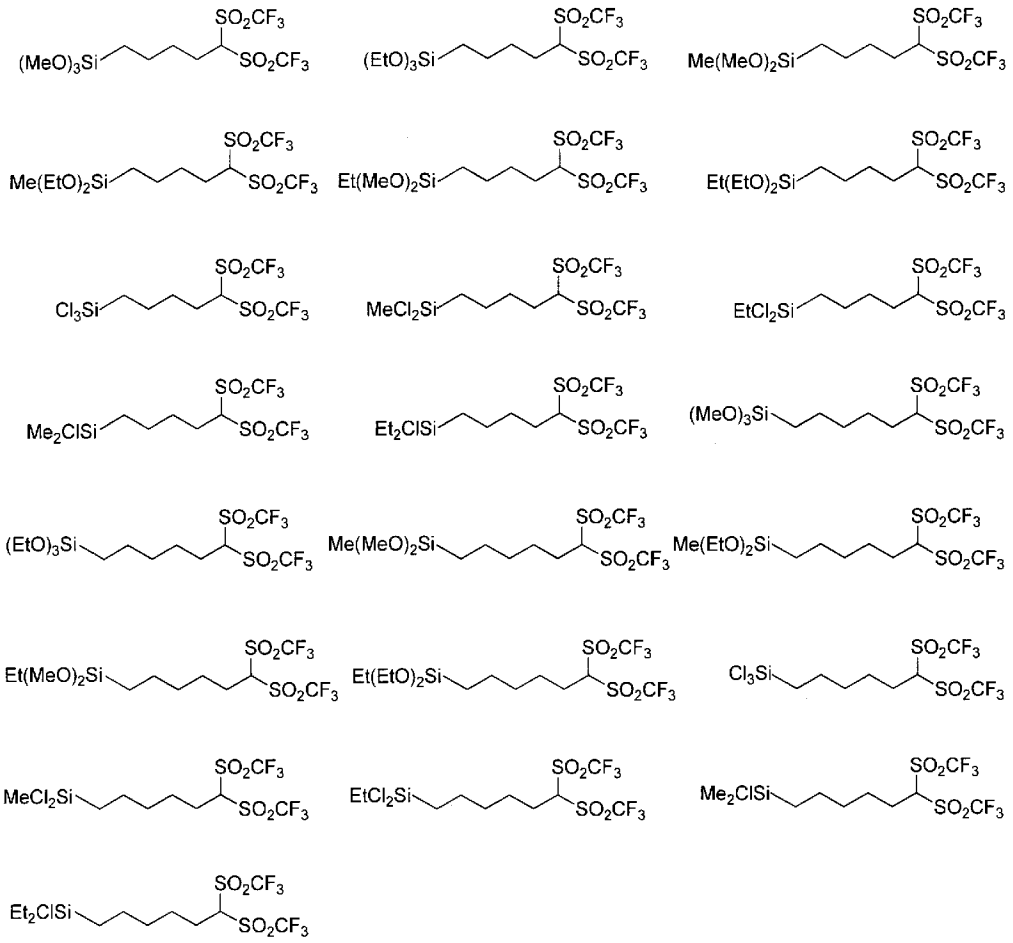
[0108] Ｙが炭素数３の直鎖状のアルキレン基からなる、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化42]



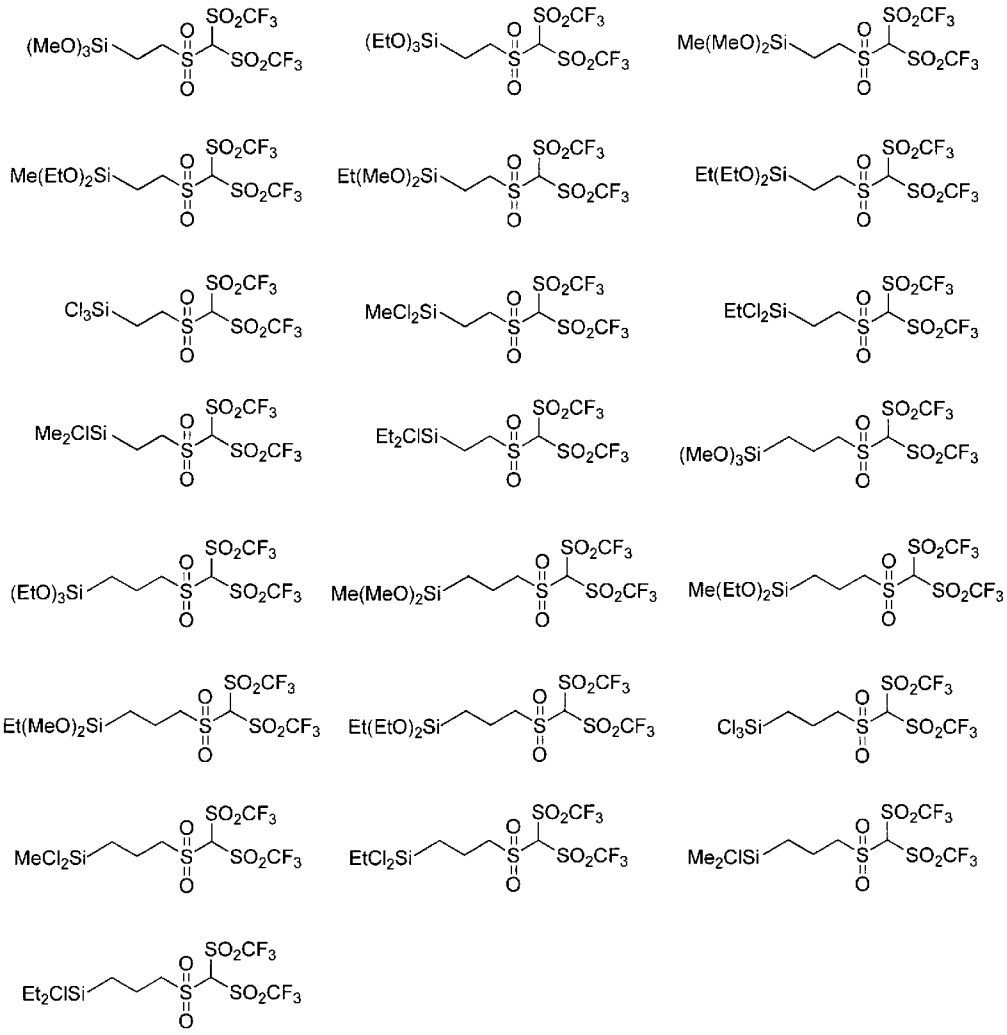
[0109] 次いで、Ｙが炭素数４の直鎖状のアルキレン基からなる、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化43]



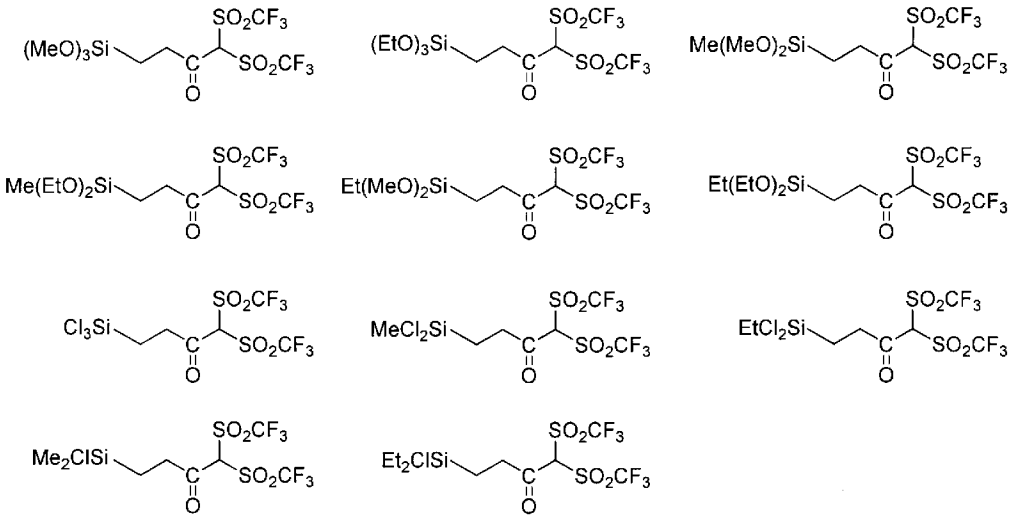
[0110] 次いで、Ｙが炭素数２の直鎖状のアルキレン基からなる、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化44]



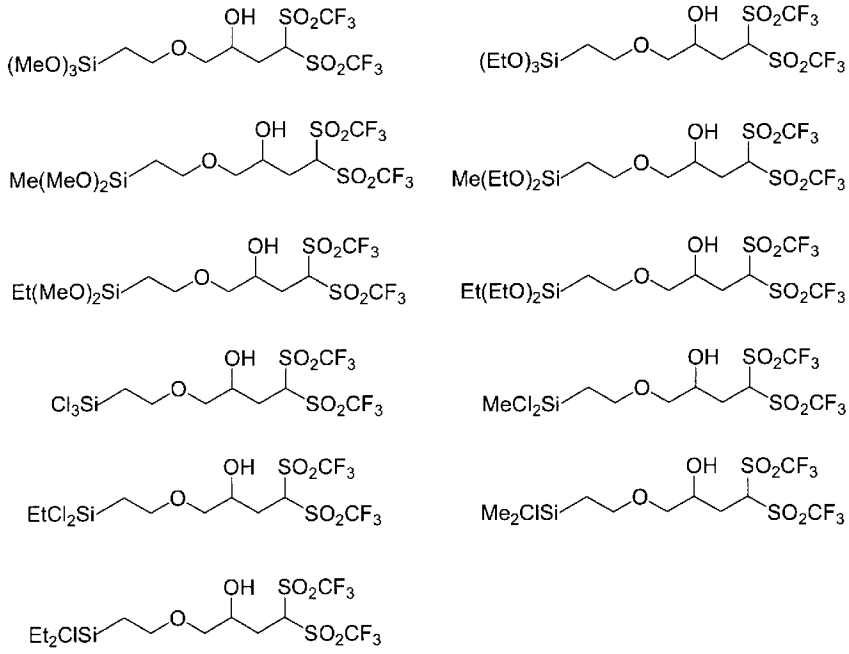
[0111] 次いで、Ｙが炭素数２の直鎖状のアルキレン基とカルボニル基からなる、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化45]



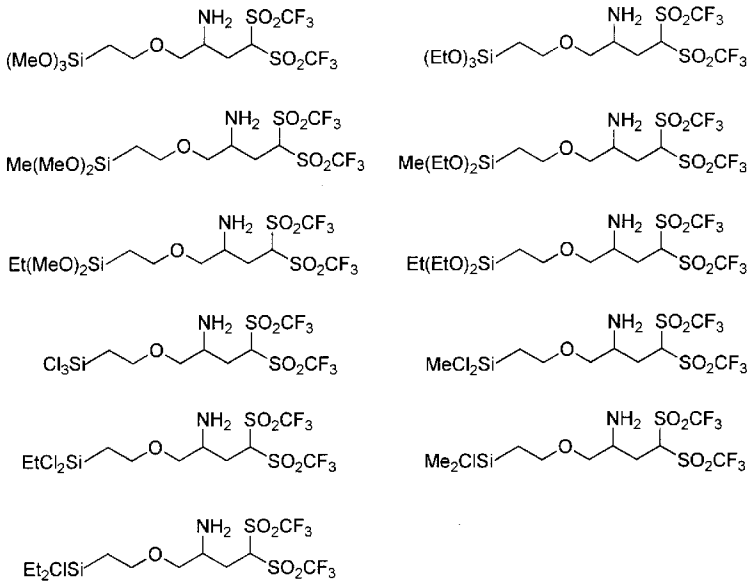
[0112] 次いで、Ｙがエーテル基とヒドロキシ基を有する、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化46]



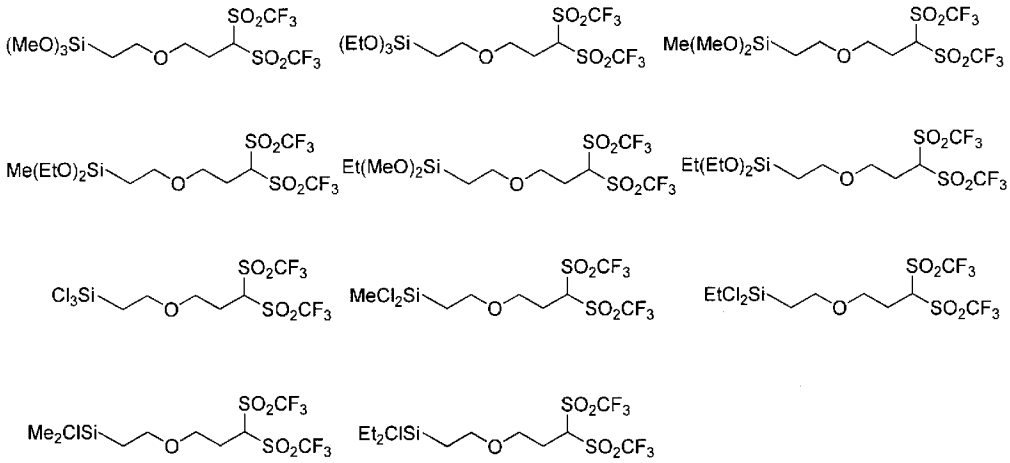
[0113] 次いで、Ｙにエーテル基とアミノ基を有する、式（１７）で表される単量体化合物について、具体的に例示する。

[化47]



[0114] 次いで、Ｙにエーテル基を有する、式（１７）で表される単量体化合物について具体的に例示する。

[化48]



[0115] 上記単量体化合物中、Ｍｅはメチル基を示し、Ｅｔはエチル基を示す。また、CF_3がC_2F_5またはC_3F_7であってもよい。

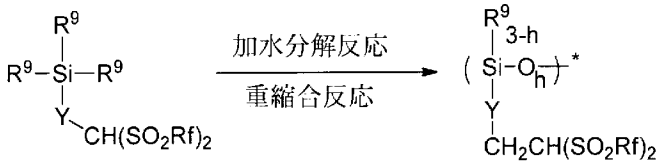
[0116] ［式（２４）で表される高分子化合物の製造］

式（１７）で表される単量体化合物より、式（２４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るための重合方法としては、一般的に使用さ

れる方法であれば特に制限されないが、加水分解反応、縮合反応、ラジカル付加反応、または白金付加反応を採用することが可能である。特に、加水分解反応と縮合反応が好ましい。

[0117] 式（１７）で表される単量体化合物より、式（２４）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を得る反応式は、以下の反応式により示すことができる。

[化49]



(17) (24)

[0118] 式（１７）で表される単量体化合物の加水分解反応と重縮合反応は、水と酸触媒加えて加熱することで進行する。

[0119] また、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を含まない単量体化合物と共重合させることも可能である。

[0120] ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基を含まない単量体化合物として、具体的には、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、（クロロメチル）ジメチルイソプロポキシシラン、（ビシクロ（２．２．１）ヘプト－５－エン－２－イル）トリエトキシシラン、トリメチル（３－（トリエトキシシリル）プロピル）アンモニウムクロリド、トリメトキシ（３－（フェニルアミノ）プロピル）シラン、トリメトキシシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリメトキシ（プロピル）シラン、トリメトキシ（ｐ－トリル）シラン、トリメトキシ（メチル）シラン、トリエトキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－（Ｎ－ビニルベンジルアミノ）エチル）－３－アミノプ

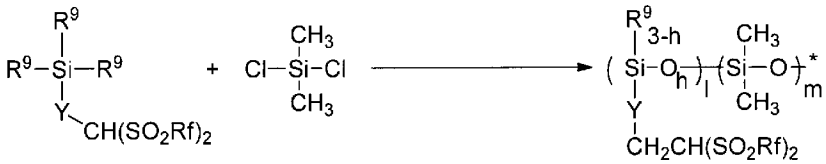
ロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ｎ－ドデシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ビス（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミン、ベンジルトリエトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルクロリド、３－－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、イソシアン酸３－（トリエトキシシリル）プロピル、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、２－シアノエチルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、１－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）尿素、１，２－ビス（トリメトキシシリル）エタン、（クロロメチル）トリエトキシシラン、（３－メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン、（３－ブロモプロピル）トリメトキシシラン、オルトけい酸テトラプロピル、オルトけい酸テトラメチル、オルトけい酸テトラキス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）、オルトけい酸テトライソプロピル、オルトけい酸テトラエチル、オルトけい酸テトラブチル、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジ－ｐ－トリルシラン、ジメトキシ（メチル）シラン、ジエトキシメチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシ（メチル）フェニルシラン、ジエトキシ（３－グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、シクロヘキシル（ジメトキシ）メチルシラン、３－メルカプトプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－クロロプロピルジメトキシメチルシラン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルジメトキシメチル

シラン、１，５－ジクロロ－１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルトリシロキサン、１，３－ジメトキシ－１，１，３，３－テトラフェニルジシロキサン、１，３－ジクロロ－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジクロロ－１，１，３，３－テトライソプロピルジシロキサン、１，１，３，３，５，５，５－ヘプタメチル－３－（３－グリシジルオキシプロピル）トリシロキサン、３－クロロプロピルジクロロメチルシラン、クロロメチル（ジクロロ）メチルシラン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジクロロ（メチル）オクタデシルシラン、ジクロロ（メチル）フェニルシラン、ジクロロシクロヘキシルメチルシラン、ジクロロデシルメチルシラン、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジヘキシルシラン、ジクロロジイソプロピルシラン、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジペンチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロドデシルメチルシラン、ジクロロエチルシラン、ジクロロヘキシルメチルシラン、ジクロロメチルシラン、ｎ－オクチルメチルジクロロシラン、テトラクロロシラン、１，２－ビス（トリクロロシリル）エタン、３－クロロプロピルトリクロロシラン、ビス（トリクロロシリル）アセチレン、ブチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、１，１，２，２－テトラクロロ－１，２－ジメチルジシラン、イソブチルトリクロロシラン、ｎ－オクチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、テキシルトリクロロシラン、トリクロロ（メチル）シラン、トリクロロ（プロピル）シラン、トリクロロ－２－シアノエチルシラン、トリクロロヘキシルシラン、トリクロロオクタデシルシラン、トリクロロシラン、トリクロロテトラデシルシラン、（３－シアノプロピル）ジメチルクロロシラン、（ブロモメチル）クロロジメチルシラン、（クロロメチル）ジメチルクロロシラン、１，２－ジクロロテトラメチルジシラン、１，３－ジクロロ－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，５－ジクロロ－１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルトリシロキサン、α－（クロロジメチルシリル）クメン、ベ

ンジルクロロジメチルシラン、ブチルクロロジメチルシラン、クロロ（デシル）ジメチルシラン、クロロ（ドデシル）ジメチルシラン、クロロジイソプロピルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、クロロジメチルプロピルシラン、クロロジメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロトリメチルシラン、ジエチルイソプロピルシリル　クロリド、ジメチル－ｎ－オクチルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルクロロシラン、ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルクロロシラン、トリイソプロピルシリルクロリド、またはトリフェニルクロロシランを例示することができる。本発明において、これら単量体化合物の中で、入手しやすく反応性が良好なことより、ジクロロジメチルシランが特に好適に用いられる。

[0121] 以下、式（１７）で表される単量体化合物とジクロロジメチルシランを反応させて、式（２５）で表される繰り返し基を有する高分子化合物を得る際の反応式を示す。

[化50]



(17) (25)

[0122] 式（２５）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法は、本発明において、特に限定されないが、式（１７）で表される単量体化合物を加水分解した後に、縮合する反応が挙げられる。例えば、水の共存下、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作で行えばよい。ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基が強酸性であるため、水の共存下で、各縮合単位を与える化合物は速やかに加水分解され、容易に縮合反応が進行する。縮合反応の際には、反応促進剤として、硫酸などの酸またはアンモ

ニアなどの塩基、あるいはスズ触媒またはチタン触媒などの縮合反応触媒を加えてもよい。反応に用いる反応容器は特に限定されない。

[0123] 反応温度は単量体化合物により適宜選択され、５０℃以上、１５０℃以下が好ましく、より好ましくは、７０℃以上、１２０℃以下である。加熱時間は加熱温度に依存するが、１時間以上、４８時間以下であり、６時間以上、２４時間以下がより好ましい。

[0124] また、本反応には、通常用いられる種々の溶媒を用いることができる。使用する有機溶媒としては、反応を阻害せず、単量体化合物が可溶であれば特に制限されないが、具体的には、アルコール溶媒である、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、またはｎ－ブタノールを例示することができる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0125] 式（２５）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、ラジカル反応によって架橋構造を形成することができる。

[0126] 過酸化物またはアゾ化合物を架橋剤として用いることで、ラジカル反応によって架橋することが可能であり、耐久性が増すことから架橋させることが好ましい。

[0127] 過酸化物は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などとのラジカル反応により架橋構造を形成する。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（パーオキサイドベンゾエート）ヘキシン－３，１，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルペルアセテート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，２，５－トリメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルペルベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルペルフェニルアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルペルイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルペル－ｓｅｃ－オクトエ

ート、ｔｅｒｔ－ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、またはｔｅｒｔ－ブチルペルジエチルアセテートを例示することができる。反応性がよく、得られたシリコン樹脂から形成した膜が膜強度に優れることから、ベンゾイルパーオキサイドまたは２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３が、本反応に用いるに特に好ましい過酸化物である。

[0128] また、式（２５）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物とアゾ化合物は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などとのラジカル反応により架橋構造を形成する。この様なアゾ化合物としては、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、またはジメチルアゾイソブチレートを例示することができる。安価であり、取り扱いが容易なことより、アゾビスイソブチロニトリルが、本反応に用いるに、特に好ましいアゾ化合物である。

[0129] これらの架橋剤は、単独あるいは複数を選択して使用することも可能である。

[0130] 本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物である、シリコン樹脂を硬化させるためには、１００℃以上、２００℃以下に加熱する。好ましくは１５０℃以上、１８０℃以下に加熱する。加熱時間は加熱温度に依存するが、１時間以上、４８時間以下であり、３時間以上、２４時間以下が好ましく、６時間以上。１８時間以下がより好ましい。

[0131] １－５．高分子化合物の仕様

本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物において、高分子化合物全量に対する、式（１）で表される繰り返し単位の含有が、２０モル％以上、１００モル％以下であることが好ましい。

[0132] 具体的には、高分子化合物全量に対する、式（１）で表される繰り返し単位の含有量は、２０モル％以上、１００モル％以下が好ましく、３０モル％以上、１００モル％以下がより好ましい。メチド酸基を含む繰り返し単位（１）が多くなるほど、イオン交換容量が大きくなり、プロトン伝導性は向上

するが、２０％モル未満であるとイオン交換容量が低下することが原因で、プロトン伝導性が低下する虞がある。

[0133] 次いで、本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物が有してもよい繰り返し単位について説明する。

[0134] 本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物において、式（１）で表される繰り返し単位に加え、電極触媒バインダーの有効成分である式（１）に記載のビス（パーフルオロアルカンスルホニル）メチル基の含有率を調整する、または高分子化合物の溶剤溶解性、塗布性、機械的特性を調整するために、以下の単量体化合物と共重合反応させてもよい。

[0135] 式（１）で表される繰り返し単位を含む単量体化合物と共重合反応が可能であれば特に制限なく使用でき、スチレン系化合物、ノルボルネン化合物、シラン化合物、ビニルエーテル、アリルエーテル、オレフィン類から選ばれた少なくとも一種類以上の化合物が採用される。

[0136] スチレン化合物として公知の化合物を例示するならば、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物は、スチレン、フッ素化スチレン、またはヒドロキシスチレンの他、ヘキサフルオロカルビノール基またはその水酸基を保護した官能基が一つまたは複数個結合した化合物が挙げられる。即ち、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、α位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン、パーフルオロビニル基含有のスチレンが挙げられる。

[0137] また、ノルボルネン化合物は、ノルボルネン、１－メチルノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５，６－ジメチルノルボルネン、７－メチルノルボルネン、５，５，６－トリメチルノルボルネン、トリシクロ［４．３．０．１２．５］－３－デセン、トリシクロ［４．４．０．１２．５］－３－ウンデセン、テトラシクロ［４．４．０．１２．５．１７．１０］－３－ドデセン、８－メチルテトラシクロ［４．４．０．１２．５．１７．１０］－３－ドデセン、または８－エチルテトラシクロ［４．４．０．１２．５．１７．１０］－３－ドデセンが挙げられる。

[0138] また、ビニルエーテル、アリルエーテル、は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基から選ばれたヒドロキシル基を含有するアルキルビニルエーテルあるいはアルキルアリルエーテルが上げられる。また、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、芳香環またはその環状構造内に水素またはカルボニル結合を有した環状型ビニル、アリルエーテル、上記官能基の水素の一部または全部がフッ素原子で置換された含フッ素ビニルエーテル、または含フッ素アリルエーテルが挙げられる。

[0139] オレフィンは、エチレン、プロピレン、イソブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、フッ化炭化水素系のオレフィンは、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、またはヘキサフルオロイソブテンが挙げられる。

[0140] 特に、スチレン、４－ｔｅｒｔブトキシスチレン、２－ノルボルネンなどが好適に用いられる。尚、以上の単量体化合物は単独でも２種以上の併用で使用してもよい。

[0141] また、本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物において、ＥＷ（Ｅｑｕｉｖａｌｅｎｔ Ｗｅｉｇｈｔ：メチド酸基１モル当たりの乾燥膜重量を表し、小さい程メチド酸基の比率が大）は、３８５ｇ／当量以上、１６７０ｇ／当量以下が好ましく、３８５ｇ／当量以上、１１００ｇ／当量以下がより好ましい。

[0142] また、本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物において、数平均分子量は２００００以上、２０００００以下であることが好ましい。

[0143] 具体的には、数平均分子量は、２００００以上、２０００００以下が好ましく、５００００以上、１０００００以下がより好ましい。数平均分子量が２００００より小さいと、電極触媒バインダーとして用いた場合に、機械的強度が低下する虞があり、２０００００より大きいと、溶媒に溶解させた際に粘性が高くなり、電極触媒バインダーとして用いることが困難にな

る虞がある。

[0144] また、本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物において、イオン交換容量が０．６ミリ当量／ｇ以上、２．６ミリ当量／ｇ以下であることが好ましい。

[0145] 具体的には、高分子化合物を電極触媒バインダーとして電極に用いた際に、プロトン伝導性を維持するためには、高分子化合物のイオン交換容量は０．６ミリ当量／ｇ以上、２．６ミリ当量／ｇ以下が好ましく、高い発電特性を得るためには、０．９ミリ当量／ｇ以上、２．６ミリ当量／ｇ以下がより好ましい。

[0146] ２．固体高分子形燃料電池用触媒インク

電極触媒バインダーに、活性金属が担体に担持されてなる触媒粒子と溶剤を加え固体高分子形燃料電池用触媒インクとする。

[0147] 触媒粒子の割合は、固体高分子形燃料電池とした際の触媒層の導電性を保つために、電極としての触媒層中の高分子化合物全質量の５０質量％以上であることが好ましく、９０％以上であることがより好ましい。なお、ここでいう触媒の質量は、カーボンなどの担体に担持された担持触媒の場合は該担体の質量も含む。

[0148] ［溶媒］

本発明の電極触媒バインダーが含む高分子化合物は、有機溶媒に溶解または分散させることができる。この様な有機溶剤として、具体的には、極性溶剤である、１，４－ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、γ－ブチロラクトン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）または乳酸エチルジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、アルコール系溶剤であるメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｔｅｒｔ－ブタノールまたはｎ－ブタノールを例示することができる。これら有機溶媒は１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよく、特に

、水との混合溶媒として用いることがより好ましい。

[0149] 水を混合溶媒として用いるには、溶媒全量に対し、水の割合は９０質量％以下が好ましく、７０質量％以下がより好ましく、特に、５０質量％以下が好ましい。水を混合する割合が９０質量％より高くなると、高分子の溶媒への溶解性または分散性が低下しやすくなる虞がある。

[0150] ［触媒粒子］

本発明の電極触媒バインダーが結着させる触媒粒子は、カーボン担体、または、金属酸化物および金属窒化物担体に触媒金属を担持した金属担持触媒であることが好ましい。

[0151] ＜担体＞

カーボン担体としては、具体的には、カーボンブラック粉末が好ましく、耐久性から、熱処理などでグラファイト化したカーボンブラック粉末を例示することができる。金属酸化物担体としては、具体的には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、タンタルまたはタングステンの酸化物を例示することができる。金属窒化物担体としては、具体的には、鉄、バナジウム、チタン、クロム、ジルコニウムまたはタンタルの窒化物を例示することができる。

[0152] 製造の簡便さから、グラファイト化したカーボンブラック粉末が好ましく、比表面積は、５０m^2／ｇ以上、２０００m^2／ｇ以下が好ましく、１００m^2／ｇ以上、１５００m^2／ｇ以下がより好ましい。カーボン担体の比表面積が本範囲内であれば、カーボンブラック粉末が分散性よくカーボン担体に担持され、触媒の耐久性が向上する。

[0153] ＜活性金属＞

触媒活性を示す活性金属としては、白金または白金合金が好ましい。白金は、固体高分子形燃料電池のアノード電極側における水素酸化反応およびカソード電極側における酸素還元反応に対して高活性であり、白金合金とすることで、触媒としての安定性または活性をさらに付与できる場合もある。

[0154] また、触媒としては、非白金系の活性炭素触媒を用いることも可能であるが、触媒の耐久性から、白金触媒が好ましい。

[0155] ［触媒インクの調製］

本発明の高分子化合物の溶液あるいは分散液に、上記触媒粒子を分散させることで、触媒インクを調製する。

[0156] 触媒層を形成する高分子化合物は、本発明の電極触媒バインダーが含むメチド酸基を有する高分子化合物を単独で用いてもよいが、従来公知のパーフルオロカーボンスルホン酸高分子化合物を加えてもよい。電極とした際にフラッディングを抑制する効果を得るためには、高分子全量に対し、メチド酸基を有する高分子化合物が５０質量％以上、１００質量％以下であることが好ましい。より好ましくは、７０質量％以上、１００質量％以下である。

[0157] ３．電極

触媒インクをポリテトラフルオロエチレンなどの離型フィルム上にスプレー、または、スリットコーターなどで塗布して、分散溶液である触媒インク中の溶媒を乾燥除去し、離型フィルム上に所定の厚さの触媒層を形成させる。この離型フィルム上に形成した触媒層を電解質膜の両側に配置し、所定の加熱加圧条件下で圧着し、触媒層で電解質膜を挟み込むように接合し、離型フィルムをはがすことによって、電解質膜の両面に触媒層、即ち電極が形成された膜電極接合体（以下、ＭＥＡと略すことがある）が作製できる。

[0158] 触媒インクは、ガス拡散層基材上にスプレー、または、スリットコーターなどで塗布して、分散溶液中の溶媒を乾燥・除去し、触媒層が形成された電極触媒層付きガス拡散層を作製することができる。ガス拡散層基材は、燃料である水素または空気の電極触媒への供給、電極での化学反応により生じた電子の集電、電解質膜の保湿および生成水の排出の役割を担う部材であり、カーボンペーパー、カーボンクロスなどの多孔質の電子導電性材料を用いられる。取り扱いの簡便さから、カーボンペーパーが好ましい。当該電極触媒層付きカーボンペーパーを電解質膜の両側にその電極触媒を担持した側を配置し、所定の加熱・加圧条件下でホットプレスすることによって、電解質膜

の両面に触媒層とカーボンペーパーとが形成されたＭＥＡを製造できる。

[0159] カーボンペーパーは、燃料または酸化剤の拡散性、あるいは反応副生物および未反応物質の排出性を促進するため、テトラフルオロエチレンなどで被覆して撥水性を付与したものを用いるのが好ましい。

[0160] なお、電解質膜と触媒層との間に必要に応じて高分子電解質、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子化合物からなる接着層を設けてもよい。

[0161] 電解質膜としては、従来から用いられているパーフルオロカーボンスルホン酸としての高分子化合物を含む膜が使用できるが、その限りではない。その代表的な例としてＮａｆｉｏｎ、Ａｃｉｐｌｅｘ＜登録商標＞（旭化成株式会社製）（以下、Ａｃｉｐｌｅｘと呼ぶことがある）などが使用できる。

[0162] 電解質膜と触媒層を加熱・加圧条件下で圧着する条件は、使用する電解質膜または触媒層が含む高分子化合物の種類に応じて適宜設定する必要がある。上記条件としては、一般的に電解質膜または触媒層が含む高分子化合物の熱劣化および熱分解温度以下であって、電解質膜あるいは触媒層が含む高分子化合物のガラス転移点および軟化点以上の温度条件下であることが好ましい。

[0163] 加圧条件としては、概ね０．１ＭＰａ以上２０ＭＰａ以下であることが、電解質膜と触媒層が十二分に接触するとともに、用いる材料の著しい変形にともなう特性低下がなく好ましい。

[0164] なお、電解質膜と触媒層付きカーボンペーパーを接合することでＭＥＡが形成される場合は、圧着することなく接触させるのみで使用しても構わない。

[0165] 上記ＭＥＡは、燃料ガス又は液体として、水素を主たる成分とするガスや、メタノールを主たる成分とするガス又は液体を、また、酸化剤として、酸素を含むガス（酸素あるいは空気）の通路となる溝が形成され導電性カーボン板などからなるセパレータの間に挟まれ、セルに組み込まれることにより本発明の固体高分子形燃料電池が得られる。本発明の高分子化合物が使用で

きる固体高分子形燃料電池は、水素／酸素形燃料電池に限定されない。直接メタノール形燃料電池（ＤＭＦＣ）などへの適用も可能である。

[0166] 本発明の触媒インクから作製された触媒層は、カソード側およびアノード側のどちらか一方か、または、これらの両方の電極に用いてもよい。電極内に水が生成するカソード側電極として有効であり、固体高分子形燃料電池に高い発電効率を与える。

[0167] 本発明の触媒インクから作製された触媒層を含む電極を使用してなる固体高分子形燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成して用いたり、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

[0168] 従来の電極では、カソード側の相対湿度が高い状態においては、生成した水がガス拡散層の細孔内部で凝縮し、反応に必要な酸素の供給を阻害するフラッディングが引き起こされ、発電量が低下する懸念がある。

[0169] 評価のために、通常、カソード側の相対湿度が高い状態で、セルの発電量を測定することが行われる。尚、固体高分子形燃料電池はセルと言われる単位を積層させたものである。本発明のメチド酸基を有する高分子化合物をカソード側の電極触媒バインダーに用いたセルは、実施例に示すように、相対湿度１００％ＲＨの環境下で高い発電量を示した。相対湿度の高い環境下で運転した場合にも、フラッディングの発生が抑制され発電量が高いことが望まれる。固体高分子電解質は、水をプロトンキャリアとしているため、相対湿度が１００％RHの雰囲気下において、高いプロトン伝導性を示し、高い発電量が得られる。しかしながら、相対湿度が１００％ＲＨの雰囲気下において発電により生成した水は、その排出が滞り易く、液水が溜まり、発電に必要な酸素の供給経路が閉塞することで発電量の低下を引き起こしてしまう。

[0170] 表１に示されるように、発電に伴い水が生成するカソード側に本発明のメチド酸基を有する高分子化合物を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、相対湿度が１００％ＲＨの雰囲気下においても、特に相対湿度１００％ＲＨの環境下で高い発電量を示した。

[0171] カソード側にＮａｆｉｏｎを用いた固体高分子電解質型燃料電池は、相対

湿度が１００％ＲＨの雰囲気下において、フラッディングが引き起こされ、発電量が低下したものと推察される。特に相対湿度１００％ＲＨの環境下で高い発電量を示した。

実施例

[0172] 樹脂の合成例１～４で得られた本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーとしての高分子化合物と、活性金属が担持されてなる触媒粒子および溶剤を含有する触媒インクを用いてカソード電極を作製し得られた固体高分子形燃料電池について、実施例１～５の発電試験を行なった。

[0173] 次いで、比較例１～４に、パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子化合物と、活性金属が担持されてなる触媒粒子および溶剤を含有する触媒インクを用いてカソード電極を作製し得られた固体高分子形燃料電池について発電試験を行ない、本発明の実施例１～５との性能を比較した。

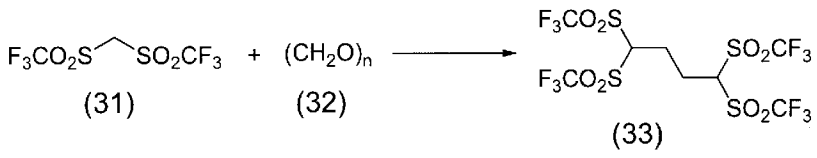
[0174] 以下に、本発明の固体高分子形燃料電池用触媒インクに用いた樹脂の合成方法について説明する。

[0175] ［樹脂の合成例１］

＜ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチル化剤の合成＞

ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチル化剤である１，１，３，３－テトラキス（トリフルオロメタンスルホニル）プロパン（式（３３）で表される化合物）を公知文献（米国特許第４０５３５１９号）記載の方法により、以下の反応式に従い合成した。

[化51]

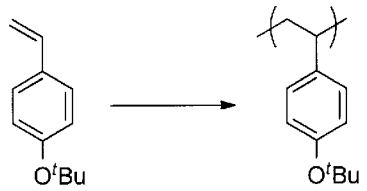


(31) (32) (33)

[0176] ＜式（３５）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の合成＞

次いで、以下の反応式に従い、式（３５）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を合成した。

[化52]



(34) (35)

以下、詳細に示す。

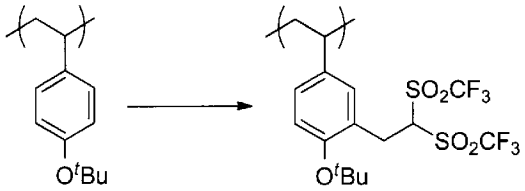
還流冷却器を備えた容量１００ｍｌの三口フラスコ内に、メチルエチルケトン１７．６２質量部、式（３４）に示す単量体化合物であるパラ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン（和光純薬工業株式会社製）１７．６２質量部および重合開始剤としての過ピバル酸－ｔｅｒｔ－ブチル（日本油脂株式会社製、製品名：パーブチルＰＶ）０．０５質量部を量り入れ、十分に攪拌しつつ脱気し、窒素ガスを導入して、６時間加熱還流した。

溶媒を留去した後、得られた残渣を多量のｎ－ヘプタン中に注ぎ込み、高分子化合物を再沈殿させた。沈殿物をろ過により溶液より分離して、重合物を回収した。得られた高分子化合物を、減圧下６０℃で４時間乾燥することにより残留溶媒を除去し、式（３５）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を１２．５４質量部、収率７１％で得た。また、得られた式（３５）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質とし分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、６１０００および１５１９００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．４９であった。

[0177] ＜ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチル基を化学構造中に有する式（３６）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物の合成＞

本合成の反応式を以下に示す。

[化53]



(35) (36)

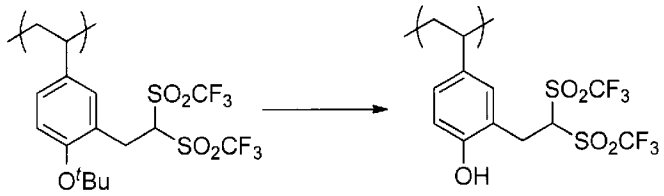
還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内で、式（３３）で表される化合物である１，１，３，３－テトラキス（パーフルオロアルキルスルホニル）プロパン５．７２質量部をアセトニトリル８質量部に溶かした溶液に、高分子化合物１．６８質量部を加え、室温で１２時間撹拌した。溶媒を留去した後、得られた残渣を多量のｎ－ヘプタン中に注ぎ込み、重合物を再沈殿させた。沈殿物をろ過により溶液より分離して、高分子化合物を回収した。得られた高分子化合物を、減圧下６０℃で４時間乾燥することにより残留溶媒を除去し、式（３６）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を４．５４質量部、収率９７％で得た。

得られた式（３６）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質とし分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、１５６，２００および４３４，２００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．７８であった。

[0178] ＜ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチル基を化学構造中に有し、ｔｅｒｔ－ブチル基が脱離した式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物の合成＞

本反応の反応式を以下に示す。

[化54]



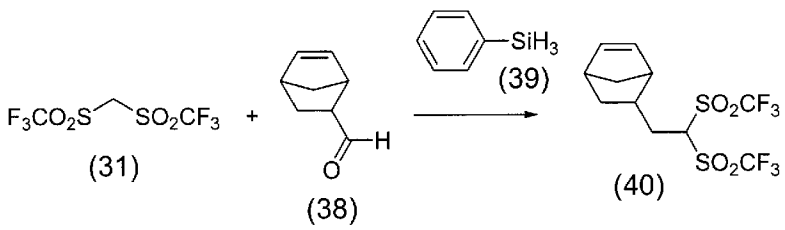
還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内で、式（３６）で表される高分子化合物２．５質量部をテトラヒドロフラン１０．０質量部に溶かした溶液に、３５質量％濃度の塩酸水溶液１０．０質量部を加え、５０℃で２４時間加熱撹拌した。溶媒を留去した後、得られた残渣を多量のｎ－ヘプタン中に注ぎ込み、高分子化合物を再沈殿させた。沈殿物をろ過により溶液より分離して、高分子化合物を回収した。得られた高分子化合物を、減圧下６０℃で４時間乾燥することにより残留溶媒を除去し、式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を２．２５質量部、収率９９％で得た。

得られた式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質とし分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、１４０，４００および３７３，９００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．６６であった。

[0179] ［樹脂の合成例２］

本合成の反応式を以下に示す。

[化55]

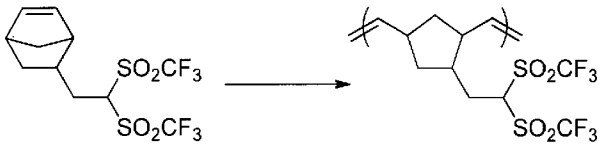


還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、式（３１）に示すビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタン１．５質量部をトルエン５．

０質量部に溶かした溶液に、式（３８）に示す２－ノルボルネンカルボキシアルデヒドを０．９５質量部、式（３９）に示すフェニルシラン０．４３質量部を室温で加えた後、１８時間攪拌させた。反応溶液を減圧下で濃縮後、蒸留精製を経て、式（４０）に示す単量体化合物である２－（２’，２’－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）エチル）ノルボルネン１．３質量部をＮＭＲ収率６６％で得た。

次いで、以下の式（４１）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を合成した。

[化56]



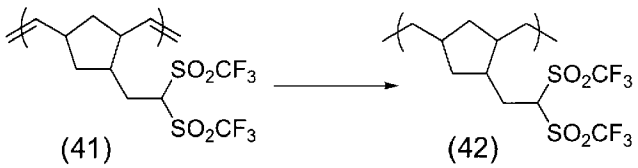
(40) (41)

還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、式（４０）に示す単量体化合物である２－（２’，２’－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）エチル）ノルボルネン０．５０質量部をトルエン１２質量部に溶かした溶液と（１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－２－イミダゾリジニリデン）ジクロロ（フェニルメチレン）（トリクロロヘキシルホスフィン）ルテニウム０．０００７質量部を加え、１時間加熱還流した。溶媒を留去した後、得られた残渣を多量のｎ－ヘプタン中に注ぎ込み、高分子化合物を再沈殿させた。沈殿物をろ過により溶液より分離して、高分子化合物を回収した。得られた高分子化合物を、減圧下６０℃で４時間乾燥することにより残留溶媒を除去し、目的の式（４１）に示す高分子化合物を０．４４質量部、収率８８％で得た。また、得られた式（４１）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質とした分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、２７４０００および９５７０００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は３．４９であっ

た。

次いで、以下の反応により、式（４２）に示す高分子化合物を合成した。

[化57]



(41) (42)

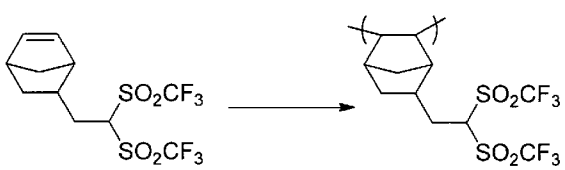
得られた式（４１）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物１．２１質量部をテトラヒドロフラン２０質量部で溶かした溶液にビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジンルテニウム（ＩＶ）ジクロリド０．１１質量部およびエチルビニルエーテル０．４３質量部をテトラヒドロフラン３．７質量部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧３．０　ＭＰａ、１００℃で４時間水素化反応を行った。水素化反応液を多量のｎ－ペンタンに注いで高分子化合物を完全に析出させ、濾別洗浄後、８０℃で５時間減圧乾燥し、目的の式（４２）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を１．１１質量部、収率９１％で得た。

得られた式（４２）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質とし分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、８７９，０００および２，５４０，０００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．８８であった。

[0180] ［樹脂の合成例３］

以下の反応により、式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を合成した。

[化58]



(40) (43)

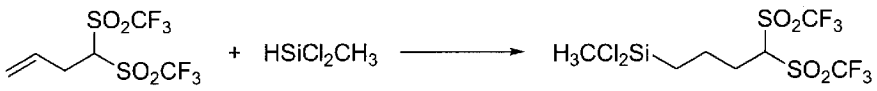
還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、式（４０）に示す単量体化合物である２－（２’，２’－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）エチル）ノルボルネン０．４９質量部を１，２－ジクロロエタン１．１質量部に溶かした溶液とトリフェニルホスフィン０．００２１質量部をトルエン０．２質量部に溶かした溶液、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体８．３質量部をトルエン０．２質量部に溶かした溶液、ジベンジリデンアセトンパラジウム０．００３質量部をトルエン０．１質量部に溶かした溶液を加え、３０℃で２時間加温した。得られた反応溶液をｎ－ヘプタン中に注ぎ込み、高分子化合物を再沈殿させた。沈殿物をろ過により溶液より分離して、高分子化合物を回収した。得られた高分子化合物を、減圧下６０℃で４時間乾燥することにより残留溶媒を除去し、目的の式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を０．１５質量部、収率３０％で得た。

得られた式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）を行い、ポリスチレンを標準物質として分子量を測定した。数平均分子量は（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ、６００００および１１３０００であり、これらから求められる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．８８であった。

[0181] ［樹脂の合成例４］

次いで、以下の反応により、式（４６）に示す単量体化合物を合成した。

[化59]



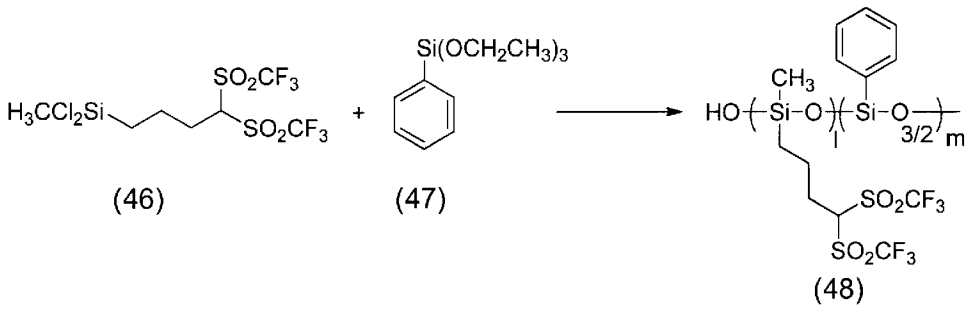
(44) (45) (46)

還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、トルエン６８．７質量部、式（４４）に示す化合物１２６．７質量部（０．３９３モル）、反応触媒であるジクロロ（１，５－シクロオクタジエン）白金（ＩＩ）（東京化成工業株式会社製）０．０１５２質量部（式（４４）で表される化合物に

対して０．０００２質量部）、式（４５）で表される化合物であるジクロロメチルシラン（東京化成工業株式会社製）５０．０質量部（式（４４）で表される化合物に対して０．４質量部）を窒素雰囲気下で各々仕込んだ。引き続き、窒素雰囲気下で、３分攪拌混合させた後、このフラスコを５０℃に調整したオイルバスに浸けて加熱しつつ、３０分間付加反応させた。付加反応終了後、トルエンを減圧下に留去回収した。次いで、減圧蒸留を行い、５３３Ｐａ（４ｍｍＨｇ）に減圧下、１０５～１１５℃に加熱し留出させて、式（４６）に示す単量体化合物である４，４－ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ブチルジクロロメチルシラン（以下、ＢＴＳＢ－ＤＣＭＳと呼ぶことがある）１６３．０質量部を得た。

次いで、式（４６）に示す単量体化合物であるＢＴＳＢ－ＤＣＭＳを用いて、以下の反応式に従い、式（４８）に示す高分子化合物を合成した。

[化60]



(46) (47) (48)

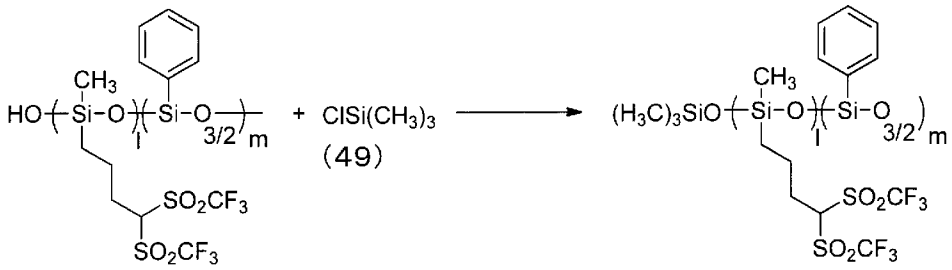
（尚、ｌおよびｍは、それぞれ独立に、正の整数で重合度を表す。）

還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、イソプロピルアルコール１００．０質量部とイオン交換水１５質量部を加えた後、式（４６）で表される単量体化合物であるＢＴＳＢ－ＤＣＭＳ２８．１質量部と式（４７）に示すフェニルジクロロシラン５．９質量部を計り入れ、３５質量％濃度の塩酸溶液０．１質量部を加え、８０℃で加熱撹拌した。２４時間後、溶媒を留去し、その後、イソプロピルエーテルで希釈し、有機層を水で３回洗浄し、エバポレーターにて溶媒留去した。得られた粘稠液体を、１５０℃加熱しつつ真空乾燥し、式（４８）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物

である水酸基末端ポリシロキサン化合物２３．３質量部を得た。

次に、高分子化合物の末端部のトリメチルシロキサンによる封鎖を以下の反応式に従い実施した。

[化61]



（尚、ｉ及びｊは、それぞれ独立に正の整数で重合度を表す。）

還流冷却器を備えた容量１００ｍｌ三口フラスコ内に、テトラヒドロフラン３００．０質量部を加えた後、上記で得られた式（４８）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物である水酸基末端ポリシロキサン１０．０質量部と式（４９）のトリメチルクロロシランを加え入れ、３５質量％濃度の塩酸溶液０．０１質量部を加え、８０℃で加熱撹拌した。２４時間後、溶媒を留去し、その後、イソプロピルエーテルで希釈し、有機層を水で３回洗浄し、エバポレーターにて溶媒留去した。得られた粘稠液体を、１５０℃加熱しつつ真空乾燥し、式（５０）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物であるトリメチルシロキサン末端ポリシロキサン化合物１０．２質量部を得た。

[0182] ［固体高分子形燃料電池の発電効率の測定（実施例１～５、比較例１～４）］

＜電極触媒層付きカーボンペーパーの作製＞

樹脂の合成例１で得た式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーに使用し電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。

[0183] 具体的には、式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物１．１質量部をエタノール２０．０質量部に溶かした溶液にイオン交換水３０．０

質量部を加え、５１．０質量％の白金を担持したカーボン粒子（エヌ・イー・ケムキャット株式会社製、品番：ＳＡ５０ＢＫ）３．０質量部を加えて、攪拌することで触媒インクを得た。アセトン浸漬後、自然乾燥したカーボンペーパー（東レ株式会社製、厚み：０．１９ｍｍ、品番：ＴＧＰ－Ｈ－０６０）を５０ｍｍ×５０ｍｍに切断したものの片面に対して、当該触媒インクを白金量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスプレーにより塗布し、オーブンで７０℃に加熱し、乾燥させて電極触媒層付きカーボンペーパーを得た。

[0184] 次いで、同様の手順で、樹脂の合成例１で得た式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物に替えて、物脂の合成例２で得た式（４２）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物、樹脂の合成例３で得た式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物、樹脂の合成例４式（５０）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を夫々電極触媒バインダーに用い、各々電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。

[0185] また、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子を含有する分散液（米国デュポン社製、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）５重量％溶液）２２．０質量部に、イオン交換水３０．０質量部を加え、白金微粒子を担持したカーボン粒子（エヌ・イー ケムキャット株式会社製、品番：ＳＡ５０ＢＫ）３．０質量部を加えて、攪拌することで触媒インクを得た。アセトン浸漬後、自然乾燥したカーボンペーパー（東レ株式会社製、品番：ＴＧＰ－Ｈ－０６０）を４０ｍｍ×４０ｍｍに切断したものの片面に対して、当該ペーストを白金量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにスプレーにより塗布し、オーブンで７０℃に加熱し、乾燥させて電極触媒層付きカーボンペーパーを得た。

[0186] ＜燃料電池セルの作製＞

次いで、以下の方法によって燃料電池を作製し、発電効率を測定した。

[0187] 図１に固体高分子形燃料電池の断面の概略図を示す。

触媒層１とカーボンペーパー２とからなる電極触媒層付きカーボンペーパー３の触媒層面に挟み込む様に、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子膜４（米国デュポン社製、商品名：ナフィオン１１２膜）を積層させ、膜電極

接合体（ＭＥＡ）５を作製した。次いで、ガス供給溝付きセパレータ６の溝部分をカーボンペーパーに挟み込むように積層させ、固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製した。

[0188] ＜発電量の測定方法＞

ＪＡＲＩ標準セル準じて作製した燃料電池セルを用い、以下の操作を行い、ガス供給溝付きセパレータ６間の電流および電圧により、最大発電量を測定した。尚、ＪＡＲＩ標準セルとは、（財）日本自動車研究所が開発した燃料電池評価用の標準セルである。

発電量の測定は、作製した燃料電池セルに８０℃の温度雰囲気下で、アノード側には湿度コントロールされた水素を２００ｍｌ／ｍｉｎの流量で供給し、カソード側には湿度コントロールされた空気を８００ｍｌ／ｍｉｎの流量で供給し最大発電量を測定した。具体的には８０℃の温度雰囲気下で、アノード側に水素を２００ｍｌ／ｍｉｎの流量で供給し、環境湿度が相対湿度で６６％ＲＨ、８１％ＲＨ、１００％ＲＨとなるように、カソード側には湿度調整した空気を８００ｍｌ／ｍｉｎの流量で供給し測定した。また、３０秒毎に電流密度を２０ｍＡ／ｃｍ^{2}ずつ上げながら発電を行い、電圧の経時変化を測定した。

[0189] 実施例１

アノード側およびカソード側ともに樹脂の合成例１で得た式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0190] 実施例２

アノード側にＮａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側に樹脂の合成例１で得た式（３７）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして使用した電極触媒層付きカーボンペーパーを用い固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0191] 実施例３

アノード側に、Ｎａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側に樹脂の合成例２で得た式（４２）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用した固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0192] 実施例４

アノード側に、Ｎａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側に樹脂の合成例３で得た式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用した固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0193] 実施例５

アノード側に、Ｎａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側に樹脂の合成例４で得た式（５０）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用した固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0194] 比較例１

アノード側に樹脂の合成例２で得た式（４２）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側にＮａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用した固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0195] 比較例２

アノード側に樹脂の合成例３で得た式（４３）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側にＮａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして

用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0196] 比較例３

アノード側に樹脂の合成例４で得た式（５０）に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し、カソード側にＮａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用した固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0197] 比較例４

アノード側およびカソード側ともにＮａｆｉｏｎを電極触媒バインダーとして用いた電極触媒層付きカーボンペーパーを使用し固体高分子形燃料電池しての電極セパレータを作製し、発電量の測定を実施した。

[0198] ［発電量の測定］

表１に各々の発電における最大発電量を示す。なお、最大発電量とは、電流（Ａ）と電圧（Ｖ）の積を電極面積で割った値であり、単位面積当たりの仕事量（Ｗ）を表す。

[表1]

	電極触層バインダー		最大発電量 (mW/cm^2)		
	アノード	カソード	66%RH	81%RH	100%RH
実施例１	樹脂の合成例１	樹脂の合成例１	176.7	292.6	330.1
実施例２	Nafion	樹脂の合成例１	199.9	286.7	319.0
実施例３	Nafion	樹脂の合成例２	141.3	240.6	300.0
実施例４	Nafion	樹脂の合成例３	156.8	261.6	306.0
実施例５	Nafion	樹脂の合成例４	138.2	212.8	295.8
比較例１	樹脂の合成例２	Nafion	62.5	114.9	165.7
比較例２	樹脂の合成例３	Nafion	64.2	121.4	189.8
比較例３	樹脂の合成例４	Nafion	53.6	148.9	238.9
比較例４	Nafion	Nafion	172.8	290.4	266.8

[0199] 実施例１～５に示すように、本発明のメチド酸基を有する高分子化合物をカソード側の電極触層バインダーとして用いた固体高分子形燃料電池しての

電極セパレータは、比較例１～４のＮａｆｉｏｎをカソード側の電極触層バインダーとして用いた固体高分子形燃料電池しての電極セパレータと比較して、相対湿度の上昇と相関して、最大発電量が大きくなり発電効率が高くなっており、特に相対湿度１００％ＲＨにおいて、最大発電量が最も大きくなることが確認された。

[0200] このことは、フラッディングはカソード側において発生しやすく、カソード側に樹脂の合成例１～４で得られた高分子化合物を用いた実施例１～５においては、とりわけ、フラッディングを抑制する効果が得られたものと推測される。このように、樹脂の合成例１～４で得られた高分子は、カソード側の電極触媒バインダーとして用いることが特に有効であり、発電効率が向上することがわかった。

[0201] 特に、アノード側とカソード側の電極触媒バインダーの両方に樹脂の合成例１で得られた高分子化合物を用いた実施例１に示すセル（固体高分子形燃料電池の部材、通常はセルを積層させて燃料電池とする）では、相対湿度６６％ＲＨ、８１％ＲＨ、１００％ＲＨ全てにおいて、最大発電量が、アノード側とカソード側の電極触媒バインダーの両方にＮａｆｉｏｎを用いた比較例４のセルよりも大きくなった。

[0202] 実施例１に示すセルは相対湿度の増加とともに発電量が大きくなり、１００％ＲＨで最大になるのに対し、Ｎａｆｉｏｎを用いた比較例４のセルは８１％ＲＨの最大発電量が１００％ＲＨの最大発電量より高い。このように、実施例１のセルと比較例４のセルは発電特性が異なることがわかった。

[0203] この結果から、樹脂の合成例１で得られた高分子化合物は、アノード側およびカソード側のいずれの電極触媒バインダーとしても有効な材料であることがわかった。

[0204] Ｉ－Ｖ特性とは、燃料電池から得られた電圧と電流を、各々縦軸と横軸にしてグラフに示す事で電流と電圧の関係を表すものである。通常、電流値（電流密度）が増加するに従って、内部抵抗が増加し、電圧値は低下することが知られている。

[0205] 実施例１および比較例４のセルをと相対湿度が１００％ＲＨにおける条件で運転し、セルのＩ－Ｖ特性（Ｉ－Ｖ ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｓｔｉｃ、印加した電圧（Ｖ）とそれに伴って流れる電流（Ｉ）の関係）を測定し発電性能を比較した。Ｉ－Ｖ特性の評価結果を図２に示す。

[0206] 実施例１では、セル電圧が緩やかに低下しており、フラッディング抑制により発電効率が向上していると思われた。比較例４では、カソード側の相対湿度が１００％ＲＨの状態において、生成した水がガス拡散層の細孔内部で凝縮し，反応に必要な酸素の供給を阻害するフラッディングが起こり、著しいセル電圧の低下を引き起こしたものと推察される。

[0207] 従って、本発明の固体高分子形燃料電池は、従来よりもフラッディングを抑制することができると推測され、固体高分子形燃料電池の初期の発電効率を保持ができることがわかった。

符号の説明

[0208] １：触媒層

２：カーボンペーパー

３：電極触媒層付きカーボンペーパー

４：電解質膜

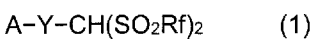
５：膜電極接合体（ＭＥＡ）

６：ガス供給溝付きセパレータ

請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化62]

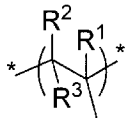


(1)

（Ａは高分子化合物の主鎖構造を表す基であり、Ｙは二価の有機基である。Ｒｆはそれぞれ独立に炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。）

[請求項2] 式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが式（２）で表される基であり、且つ基Ｙが式（３）で表される基である、請求項１に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化63]

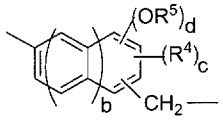


(2)

（＊は主鎖の結合手を表す。）

（式中、R^1～R^3は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３～６の分岐鎖状もしくは炭素数５～１２の環状のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、当該アルキル基または当該アリール基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、R^1～R^3はカルボニル基を含んでもいてもよい。）

[化64]



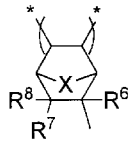
(3)

（式中、R^4は、R^1と同義である。R^5は水素原子、炭素数１～１２の直鎖状、炭素数３～１２の分岐鎖状もしくは炭素数３～１２の環状のアルキル基を表す。ｂは０～２の任意の整数、ｃは０～４の任意の整数、ｄは０～４の任意の整数を表し、かつｃ＋ｄ≦４である。）

[請求項3] 式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが以下の式（５）、式（６）または式（７）で表されるいずれかの基であり、基Ｙが、単結合、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３、４の分岐鎖状または炭素数３～２０の環状のアルキレン基であり、該アルキレン基は、その一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、またはカルボニル基を含んでいてもよい２価の有機基である、

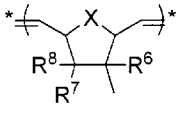
請求項１に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[化65]



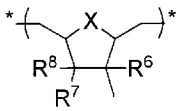
(5)

[化66]



(6)

[化67]

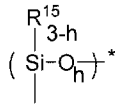


(7)

（式中、ＸはＣＨ$_2$、Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$または酸素原子である。Ｒ^6～Ｒ^{8}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４の直鎖状、炭素数３～６の分岐鎖状もしくは炭素数５～１２の環状のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、当該アルキル基または当該アリール基の一部または全部の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子と置換されていてもよく、炭素原子の一部が酸素原子と置換されていてもよく、Ｒ^6～Ｒ^{8}はカルボニル基を含んでもいてもよい。＊は主鎖の結合手を表す。）

[請求項4] 式（１）で表される繰り返し単位中の基Ａが式（８）で表される基であり、且つ基Ｙが単結合、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または式（９）で表される基である、請求項１に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

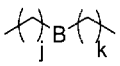
[化68]



(8)

（式中、Ｒ^{15}は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、水酸基、アルキル基、ビニル基またはアリール基である。ｈは、１～３の整数である。）

[化69]

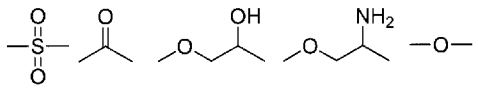


(9)

（式中、ｊは２～５、ｋは０～５の整数を表し、Ｂは式（１０）で表

される何れかの基である。

[化70]



(10)

[請求項5] 高分子化合物に対する、式（１）で表される繰り返し単位の含有量が、２０モル％以上、１００モル％以下である、請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[請求項6] 高分子化合物が、数平均分子量が２００００以上、２０００００以下の高分子化合物である、請求項１乃至請求項５のいずれか１項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[請求項7] 高分子化合物のイオン交換容量が０．６ミリ当量／ｇ以上、２．６ミリ当量／ｇ以下である、請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

[請求項8] 請求項１乃至請求項７のいずれか１項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダーと、活性金属が担体に担持されてなる触媒粒子と、溶剤を含有する固体高分子形燃料電池用触媒インク。

[請求項9] 活性金属が、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、およびこれら金属の合金からなる群から選択される少なくとも１種の活性金属である、請求項８に記載の固体高分子形燃料電池用触媒インク。

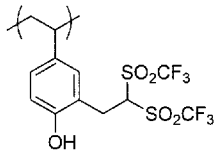
[請求項10] カソード側電極またはアノード側電極の少なくとも一方は、請求項８または請求項９に記載の固体高分子形燃料電池用触媒インクを用い形成してなる電極である固体高分子形燃料電池。

[請求項11] カソード側電極が、請求項８または請求項９に記載の固体高分子形燃料電池用触媒インクを用い形成してなる電極である固体高分子形燃料

電池。

[請求項12] 式（３７）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

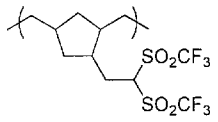
[化71]



(37)

[請求項13] 式（４２）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

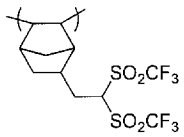
[化72]



(42)

[請求項14] 式（４３）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む、固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

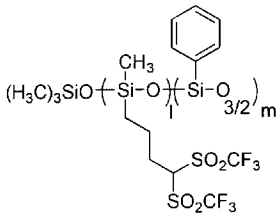
[化73]



(43)

[請求項15] 式（５０）で表される高分子化合物を含む、請求項１または請求項７に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒バインダー。

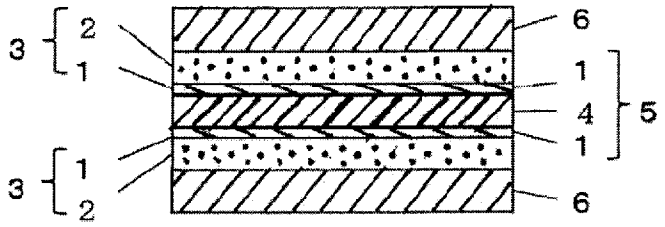
[化74]



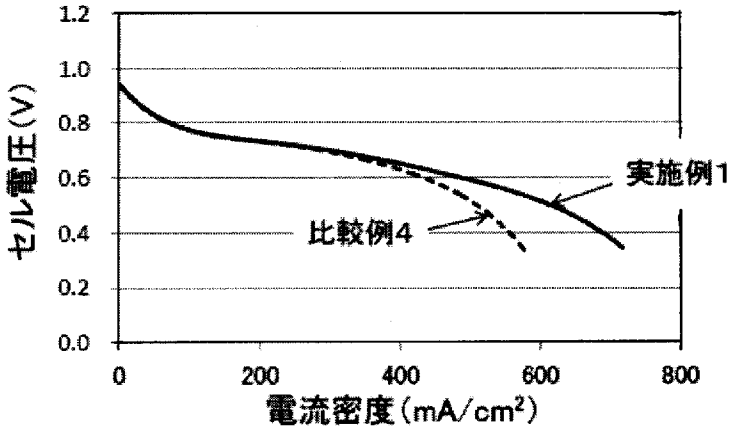
(50)

（ｌ、ｍは重合度である。）

[図1]


3
2
1
3
1
2
6
1
4
1
5
6

[図2]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
セル電圧(V)
0
200
400
600
800
電流密度(mA/cm²)
実施例1
比較例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/080509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/86(2006.01)i, *C08F8/34*(2006.01)i, *C08G61/08*(2006.01)i, *H01M4/88*(2006.01)i, *H01M4/90*(2006.01)i, *H01M4/92*(2006.01)i, *H01M8/02*(2016.01)i, *H01M8/10*(2016.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/86, C08F8/34, C08G61/08, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2005-248104 A (Asahi Kasei Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims 1, 13, 17; paragraphs [0006], [0015], [0030] & US 2005/0209421 A1 claims 6, 26, 33; paragraphs [0024], [0082], [0178]	1-15
A	JP 2003-346815 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 December 2003 (05.12.2003), claims 1, 4, 5; paragraphs [0015], [0037], [0046] (Family: none)	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January 2016 (21.01.16)	02 February 2016 (02.02.16)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/080509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-192640 A (Central Glass Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claim 1; paragraphs [0013], [0066] & EP 2511975 A1 claim 1; paragraphs [0023], [0055]	1-15
A	JP 2003-272665 A (Toyota Motor Corp.), 26 September 2003 (26.09.2003), claim 1; paragraphs [0008], [0014], [0027], [0028] (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８０５０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/86(2006.01)i, C08F8/34(2006.01)i, C08G61/08(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/86, C08F8/34, C08G61/08, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-248104 A (旭化成株式会社) 2005.09.15, 請求項 1, 13, 17, [0006], [0015], [0030] & US 2005/0209421 A1, Claims 6, 26, 33, [0024], [0082], [0178]	1-15
A	JP 2003-346815 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.12.05, 請求項 1, 4, 5, [0015], [0037], [0046] (ファミリーなし)	1-15

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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	国際調査報告の発送日
２１．０１．２０１６	０２．０２．２０１６

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　９３４７
守安　太郎
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	関連する請求項の番号
A	JP 2011-192640 A（セントラル硝子株式会社）2011.09.29, 請求項1, [0013], [0066] & EP 2511975 A1, Claim 1, [0023], [0055]	1-15
A	JP 2003-272665 A（トヨタ自動車株式会社）2003.09.26, 請求項1, [0008], [0014], [0027], [0028]（ファミリーなし）	1-15