

(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
2018年4月5日(05.04.2018)



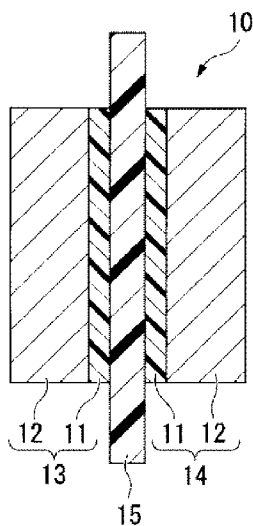
(10) 国際公開番号

WO 2018/061838 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08F 216/16 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033560
- (22) 国際出願日: 2017年9月15日(15.09.2017)
- (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 2016-188161 2016年9月27日(27.09.2016) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 貢(SAITO Susumu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡部 浩行(WATABE Hiroyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 奥山 匠(OKUYAMA Takumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO Kenji et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 PMO 神田司町3階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: POLYMER, SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: ポリマー、固体高分子電解質膜および膜電極接合体



(57) Abstract: Provided are: a polymer with which it is possible to form a solid polymer electrolyte membrane that is resistant to breakage even when being repeatedly subjected to humidification and drying or a catalyst layer that is resistant to the formation of cracks; a solid polymer electrolyte membrane employing said polymer; and a membrane electrode assembly for a solid-polymer fuel cell. Provided is a polymer that includes a unit (u1) that has two ion-exchange groups and a unit (u2) such as a perfluoro(alkyl vinyl ether) or the like and in which the molar ratio (u2)/((u1)+(u2)) is greater than 0.30 and equal to or less than 0.70. A membrane electrode assembly 10 is equipped with: an anode 13 having a catalyst layer 11 and a gas diffusion layer 12; a cathode 14 having the catalyst layer 11 and the gas diffusion layer 12; and a solid polymer electrolyte membrane 15 that is disposed between the anode 13 and the cathode 14 in contact with the catalyst layer 11, wherein one of or both of the catalyst layer 11 and the solid polymer electrolyte membrane 15 contain the aforementioned polymer.

WO 2018/061838 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 加湿と乾燥とが繰り返されても破断しにくい固体高分子電解質膜、またはクラックが入りにくい触媒層を形成できるポリマー、及び該ポリマーを用いた固体高分子電解質膜、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体を提供する。イオン交換基を2つ有する単位 (u 1) と、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 等の単位 (u 2) とを有し、モル比 $(u 2) / ((u 1) + (u 2))$ が 0.30 超 0.70 以下である、ポリマー。触媒層 11 およびガス拡散層 12 を有するアノード 13 と、触媒層 11 およびガス拡散層 12 を有するカソード 14 と、アノード 13 とカソード 14 との間に、触媒層 11 に接した状態で配置される固体高分子電解質膜 15 とを具備し、触媒層 11 および固体高分子電解質膜 15 のいずれか一方または両方が前記ポリマーを含む膜電極接合体 10。

明 細 書

発明の名称：ポリマー、固体高分子電解質膜および膜電極接合体
技術分野

[0001] 本発明は、ポリマー、固体高分子電解質膜、および固体高分子形燃料電池用膜電極接合体に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池は、たとえば、2つのセパレータの間に固体高分子形燃料電池用膜電極接合体を挟んでセルを形成し、複数のセルをスタックした構造を有する。固体高分子形燃料電池用膜電極接合体は、触媒層を有するアノードおよびカソードと、アノードとカソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備える。

[0003] 固体高分子形燃料電池においては、運転条件によって加湿と乾燥とが繰り返される。固体高分子電解質膜は、イオン交換樹脂を含むため、加湿によって膨潤し、乾燥によって収縮する。そのため、固体高分子電解質膜が加湿による膨潤と乾燥による収縮とを繰り返すことによって、固体高分子電解質膜にシワが発生しやすくなり、シワをきっかけに破断が生じやすい。固体高分子電解質膜の抵抗を減らして固体高分子形燃料電池の発電性能を向上させる点から、固体高分子電解質膜の薄肉化が求められているが、固体高分子電解質膜を薄くすると、シワの発生に起因する破断が顕著になる。そのため、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも、より高い機械的耐性を持つ固体高分子電解質膜が望まれている。

また、触媒層は、触媒とイオン交換樹脂とを含む。触媒層は、触媒を多く含むため、クラックが入りやすい。

[0004] 固体高分子電解質膜や触媒層に含まれるイオン交換樹脂としては、たとえば、下記の(1)が提案されている。

(1) イオン交換基を2つ有する単位(U1)と、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)およびペルフルオロ(エーテル性酸素原子含有アルキル

ビニルエーテル) からなる群から選ばれる少なくとも1種に由来する単位 (U2) とを有し、単位 (U1) と単位 (U2) の合計に対する単位 (U2) のモル比 $(U2) / ((U1) + (U2))$ が0.05~0.3のポリマー (特許文献1)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開2008-202039号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記(1)のポリマーを用いた固体高分子電解質膜は、特に膜厚25 μ m未満まで薄膜化した場合に、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによって破断しやすい。

[0007] 本発明は、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも破断しにくい固体高分子電解質膜、またはクラックが入りにくい触媒層を形成できるポリマー；加湿と乾燥とが繰り返される環境でも破断しにくい固体高分子電解質膜；加湿と乾燥とが繰り返される環境での固体高分子電解質膜の破断、または触媒層のクラックが抑制された固体高分子形燃料電池用膜電極接合体を提供する。

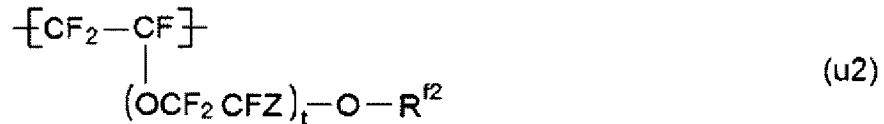
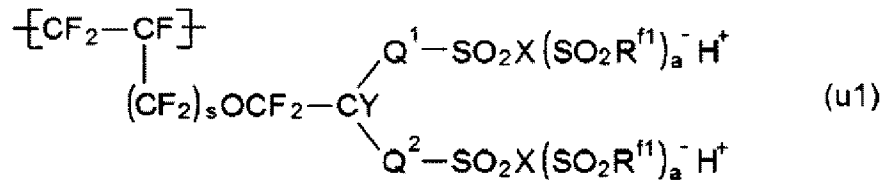
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成を有する。

[1] 下式 (u1) で表される単位と、下式 (u2) で表される単位とを有し、式 (u1) で表される単位と式 (u2) で表される単位の合計に対する式 (u2) で表される単位のモル比 $(u2) / ((u1) + (u2))$ が0.30超0.70以下である、ポリマー。

[0009]

[化1]



[0010] ただし、 Q^1 は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、 Q^2 は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、 R^{f1} は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキル基であり、 X は、酸素原子、窒素原子または炭素原子であり、 a は、 X が酸素原子の場合0であり、 X が窒素原子の場合1であり、 X が炭素原子の場合2であり、 Y は、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、 s は、0または1であり、 R^{f2} は、イオン交換基を含まない1価のペルフルオロ有機基であり、 Z は、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、 t は、0～3の整数である。

[2] さらに、テトラフルオロエチレンに由来する単位を有する、[1]に記載のポリマー。

[3] 前記テトラフルオロエチレンに由来する単位の割合が、ポリマーの全単位の合計に対して50～90モル%である、[2]に記載のポリマー。

[4] 前記式(u1)における Q^1 および Q^2 の両方が、エーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキレン基である、[1]～[3]のいずれかに記載のポリマー。

[5] 前記 R^{f2} が、炭素数1～8の1価のペルフルオロ有機基である、[1]～[4]のいずれかに記載のポリマー。

[6] 当量重量が、400～900g乾燥樹脂/当量である、[1]～[5]のいずれかに記載のポリマー。

[7] 80℃、湿度3%RHにおける弾性率と、80℃、湿度90%RHに

おける弾性率との差が、2～20MPaである、[1]～[6]のいずれかに記載のポリマー。

[8] 温度80℃、湿度50%RHの条件下での伝導度が、0.01S/cm以上である、[1]～[7]のいずれかに記載のポリマー。

[9] 含水率が、10～500質量%以上である、[1]～[8]のいずれかに記載のポリマー。

[10] 温度80℃における貯蔵弾性率が、5～90MPaである、[1]～[9]のいずれかに記載のポリマー。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載のポリマーを含む、固体高分子電解質膜。

[12] 膜厚が25μm未満である、[11]に記載の固体高分子電解質膜。

[13] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、前記固体高分子電解質膜が、[1]～[10]のいずれかに記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[14] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方の前記触媒層が、[1]～[10]のいずれかに記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[15] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、前記固体高分子電解質膜と、前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方の前記触媒層とが、[1]～[10]のいずれかに記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

発明の効果

[0011] 本発明のポリマーを用いることで、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも

破断しにくい固体高分子電解質膜、またはクラックが入りにくい触媒層を形成できる。

本発明の固体高分子電解質膜は、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも破断しにくい。

本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体は、加湿と乾燥とが繰り返される環境での固体高分子電解質膜の破断、または触媒層のクラックが抑制されている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の一例を示す模式断面図である。

[図2]本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の他の例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下の用語の定義および記載の仕方は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

式 (u 1) で表される単位を、「単位 (u 1)」と記し、式 (m 1) で表される化合物を、「化合物 (m 1)」と記す。他の式で表される単位や化合物も同様に記す。

「単位」とは、モノマーが重合することによって形成された該モノマーに由来する原子団（すなわち、「モノマー単位」）、および、ポリマーを処理することによって該原子団の一部が別の構造に変換された原子団を意味する。

「ペルフルオロ有機基」とは、炭素原子を 1 個以上含み、かつ炭素原子に共有結合する水素原子がすべてフッ素原子に置換された基を意味する。

[0014] 「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の炭素原子に共有結合する水素原子がすべてフッ素原子に置換された基を意味する。

「ペルフルオロアルキレン基」とは、アルキレン基の炭素原子に共有結合する水素原子がすべてフッ素原子に置換された基を意味する。

「イオン交換基」とは、該基に含まれる陽イオンの一部が、他の陽イオンに交換しうる基を意味し、例えば、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンメチド基が挙げられる。

「当量重量」とは、イオン交換基 1 当量あたりの下記ポリマー (1) のグラム (g) 数を意味する。当量重量は、以下、EWとも記す。

「～」で表される数値範囲は、「～」の前後の数値を下限値および上限値とする数値範囲を示す。

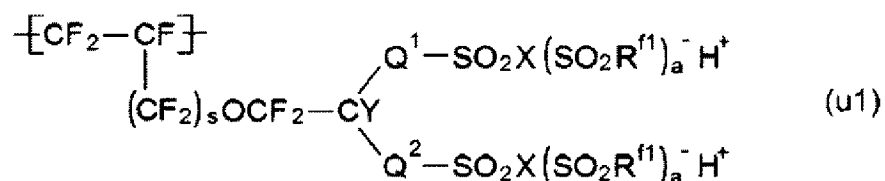
[0015] [ポリマー]

本発明のポリマー (以下、ポリマー (1) とも記す。) は、単位 (u 1) と、単位 (u 2) とを有する。ポリマー (1) は、機械的強度および化学的耐久性に優れる点から、テトラフルオロエチレン (以下、TFEとも記す。) に由来する単位をさらに有することが好ましい。

以下、TFEに由来する単位をTFE単位とも記す。TFE以外のモノマーに由来する単位についても同様に記すことがある。

[0016] 単位 (u 1) は、下式 (u 1) で表される単位である。

[化2]



[0017] ただし、式 (u 1) 中、Q¹、Q²、R^{f1}、X、aおよびsの定義は、上記したとおりである。なお、単結合は、CYの炭素原子とSO₂の硫黄原子とが直接結合していることを意味する。

[0018] なお、Q¹、Q²のペルフルオロアルキレン基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキレン基の炭素原子間に存在してもよく、ペルフルオロアルキレン基のCY側末端に存在してもよいが、硫黄原子と直接結合する末端には存在しない。

ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状でも、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。炭素数が6以下であれば、原料のモノマーの沸点が低くなり、蒸留精製が容易となる。また、炭素数が6以下であれば、ポリマー(1)のイオン交換容量の低下が抑えられ、プロトン伝導性の低下が抑えられる。

[0019] Q^2 は、エーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。 Q^2 がエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であれば、 Q^2 が単結合である場合に比べ、長期にわたって固体高分子形燃料電池を運転した際に、発電性能の安定性に優れる。

Q^1 および Q^2 の両方が、エーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキレン基であることが、発電性能の安定性および得られる膜の機械的強度の観点から好ましい。

Q^1 、 Q^2 の少なくとも一方は、エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましく、発電性能の安定性の観点から、 Q^1 、 Q^2 の両方が、エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることがより好ましい。エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基を有するモノマーは、フッ素ガスによるフッ素化反応を経ずに合成できるため、収率が良好で、製造が容易である。

[0020] R^{f1} がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキル基の炭素原子間に存在していてもよいが、硫黄原子と直接結合する末端には存在しない。

R^{f1} のペルフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

ペルフルオロアルキル基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好

ましい。ペルフルオロアルキル基としては、ペルフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基等が好ましい。

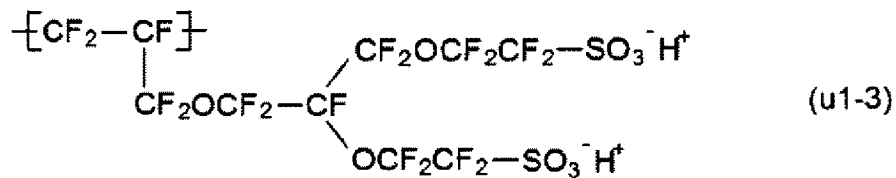
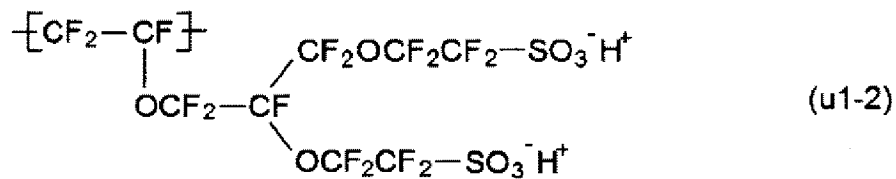
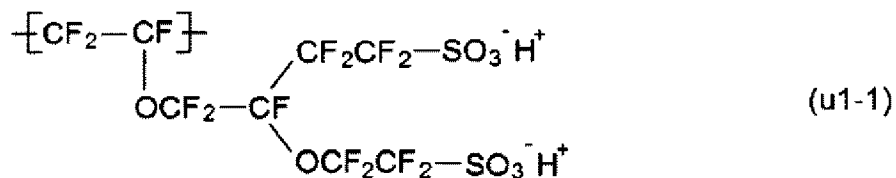
単位 (u 1) の2つ以上のR^{f1}は、それぞれ、同じ基でも、異なる基であってもよい。

[0021] -SO₂X (SO₂R^{f1})_a-H⁺としては、-SO₃⁻H⁺、-SO₂N (SO₂R^{f1})-H⁺、または-SO₂C (SO₂R^{f1})₂-H⁺である。

Yとしては、フッ素原子、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1~6の直鎖のペルフルオロアルキル基が好ましい。

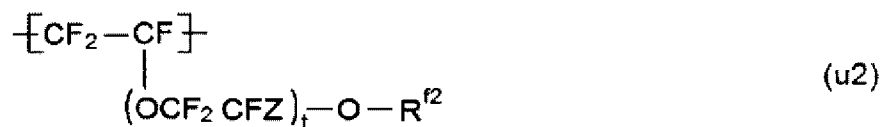
[0022] 単位 (u 1) としては、ポリマー (1) の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、下記の単位 (u 1-1) ~ (u 1-3) が好ましく、機械的強度の観点から、単位 (u 1-2) または単位 (u 1-3) がより好ましい。

[0023] [化3]



[0024] 単位 (u 2) は、下式 (u 2) で表される単位である。

[化4]



[0025] ただし、 R^{f2} および t の定義は、上記したとおりである。

なお、 R^{f2} は、イオン交換基を含まない、1価のペルフルオロ有機基であり、 R^{f2} のペルフルオロ有機基は、直鎖状でも、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

ペルフルオロ有機基の炭素数は、1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～4が特に好ましい。

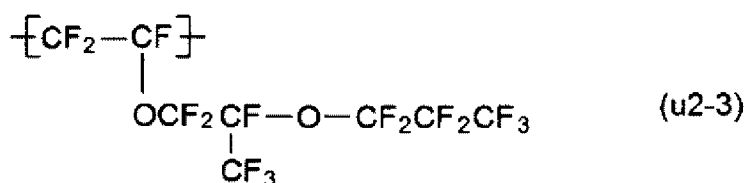
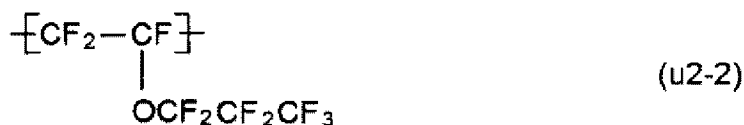
R^{f2} のペルフルオロ有機基としては、エーテル性の酸素原子を含んでもよいペルフルオロアルキル基が好ましい。ペルフルオロアルキル基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキル基の炭素原子間に存在していてもよいが、酸素原子と直接結合する末端には存在しない。

[0026] Z としては、フッ素原子または1価のペルフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がより好ましい。

t は、0または1が好ましい。

[0027] 単位(u2)としては、ポリマー(1)の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、下記の単位(u2-1)～(u2-3)が好ましい。機械的強度の観点から、から、下記の単位(u2-1)～(u2-3)が好ましく、単位(u2-1)または単位(u2-2)がより好ましく、単位(u2-1)がさらに好ましい。

[0028] [化5]

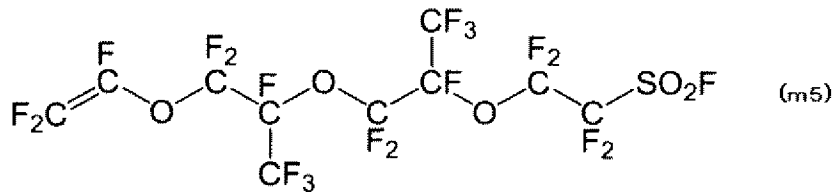
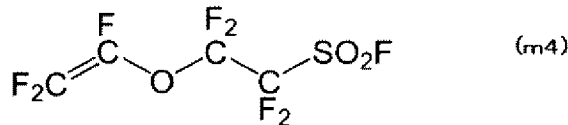
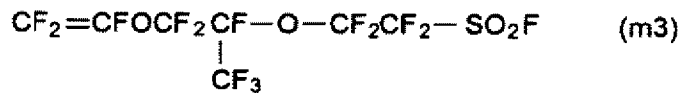


[0029] ポリマー (1) は、単位 (u 1)、単位 (u 2) および T F E 単位以外の単位 (以下、「他の単位」とも記す。) をさらに有していてもよい。なお、イオン交換基を 1 つのみ有する単位は、「他の単位」の 1 種である。

他の単位は、単位 (u 1) となるモノマー (後記の化合物 m 1)、単位 (u 2) となるモノマー (後記の化合物 m 2) および T F E 以外の、モノマー (以下、「他のモノマー」という。) に基づく単位である。

[0030] 他のモノマーとしては、たとえば、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、ペルフルオロ α -オレフィン (ヘキサフルオロプロピレン等)、(ペルフルオロアルキル) エチレン (ペルフルオロブチル) エチレン等)、(ペルフルオロアルキル) プロペン (3-ペルフルオロオクチル-1-プロペン等)、化合物 m 3、化合物 m 4、化合物 m 5 等が挙げられる。

[化6]



[0031] ポリマー (1) における単位 (u 1) および単位 (u 2) の合計の割合は、ポリマー (1) の全単位の合計に対して、10~50モル%が好ましく、15~40モル%がより好ましい。単位 (u 1) および単位 (u 2) の合計の割合が前記範囲内であれば、ポリマー (1) のイオン交換容量を好ましい範囲に調整しやすく、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも破断しにくい固体高分子電解質膜が得られやすい。

[0032] ポリマー (1) 中の単位 (u1) および単位 (u2) の合計に対する単位 (u2) のモル比 $(u2) / ((u1) + (u2))$ は、0.30超0.70以下が好ましく、0.30超0.60以下がより好ましい。該モル比が0.70を超えると、イオン交換容量が小さくなり、必要な伝導度が得られにくくなる。該モル比が0.30以下であると、加湿時 (湿度90%RH) と無加湿時 (湿度3%RH) の弾性率の差が大きくなり、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによる膜の破断が起きやすくなる。

[0033] ポリマー (1) におけるTFE単位の (含有) 割合は、ポリマー (1) の全単位の合計に対して、50~90モル%が好ましく、60~85モル%がより好ましい。該割合が前記範囲の下限値以上であれば、ポリマー (1) の機械的強度および化学的耐久性がさらに優れる。該割合が前記範囲の上限値以下であれば、単位 (u1) および単位 (u2) による効果を損ないにくい。

ポリマー (1) における (u1) 単位 / (u2) 単位 / TFE単位の割合は、ポリマー (1) の全単位の合計に対して、5~25 / 5~25 / 50~90モル%が好ましく、8~20 / 7~20 / 60~85モル%がより好ましい。各単位の割合が前記範囲内であれば、ポリマー (1) の機械的強度および化学的耐久性が優れる。

[0034] ポリマー (1) における他の単位の (含有) 割合は、ポリマー (1) の全単位の合計に対して、0~10モル%が好ましく、0~8モル%がより好ましい。他の単位の割合が前記範囲内であれば、単位 (u1)、単位 (u2)、TFE単位による効果を損ないにくい。

ポリマー (1) は、単位 (u1)、単位 (u2) および他の単位を、それぞれ1種ずつ有していてもよく、それぞれ2種以上有していてもよい。

[0035] ポリマー (1) の当量重量 (EW) は、400~900g乾燥樹脂 / 当量 (以下、g / 当量とも記す。) 好ましく、500~800g / 当量がより好ましく、550~780g / 当量がさらに好ましく、580~750g / 当量が特に好ましい。EWが前記範囲の上限値以下であれば、固体高分子電解

質膜のプロトン伝導率が高くなる（電気抵抗が低くなる）ため、固体高分子形燃料電池の固体高分子電解質膜として用いた場合、十分な電池出力を得ることができる。EWが前記範囲の下限值以上であれば、分子量の高いポリマーの合成が容易であり、またポリマー（1）が過度に水で膨潤しないため、固体高分子電解質膜の機械的強度を保持できる。

[0036] ポリマー（1）のイオン交換容量は、1.1～2.5ミリ当量/g乾燥樹脂（以下、ミリ当量/gとも記す。）が好ましく、1.25～2.0ミリ当量/gがより好ましく、1.28～1.82ミリ当量/gがさらに好ましく、1.33～1.72ミリ当量/gが特に好ましい。該イオン交換容量が前記範囲の下限值以上であれば、伝導度が高くなるため、発電性能がさらに優れる固体高分子形燃料電池用膜電極接合体が得られる。該イオン交換容量が前記範囲の上限値以下であれば、分子量の高いポリマーの合成が容易である。また、ポリマー（1）が過度に水で膨潤しないため、機械的強度を保持しやすい。

[0037] ポリマー（1）の伝導度は、80℃、湿度50%RHの条件下で、0.01S/cm以上が好ましく、0.02S/cm以上がより好ましく、0.03S/cm以上がさらに好ましい。該伝導度が前記範囲の下限值以上であれば、発電性能がさらに優れる固体高分子形燃料電池用膜電極接合体が得られる。該伝導度の上限値は、特に限定されないが、現実的には10S/cmである。

[0038] ポリマー（1）の含水率は、10～500質量%が好ましく、15～300質量%がより好ましい。該含水率が前記範囲の下限值以上であれば、伝導度が高くなるため、発電性能がさらに優れる固体高分子形燃料電池用膜電極接合体が得られる。該含水率が前記範囲の上限値以下であれば、ポリマー（1）が過度に水で膨潤しないため、機械的強度を保持できる。

[0039] 後述の方法で測定したポリマー（1）の弾性率は、80℃、湿度3%RH（無加湿）の環境下では、42MPa以下が好ましく、40MPa以下がより好ましく、また、5MPa以上が好ましく、10MPa以上がより好まし

い。該弾性率は、5～42 MPaが好ましく、10～40 MPaがより好ましい。該弾性率が上限値以下であると、ポリマー（1）を用いて25 μm未満の膜厚の固体高分子電解質膜とした場合に、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによる膜の破断が起きにくくなる。ポリマー（1）の弾性率が下限値以上であると、固体高分子電解質膜としたときの強度が良好となりやすい。

また、後述の方法で測定したポリマー（1）の弾性率は、80℃、湿度90%RHの環境下では、20 MPa以下が好ましく、18 MPa以下がより好ましく、また、3 MPa以上が好ましく、5 MPa以上がより好ましい。該弾性率は、3～20 MPaが好ましく、5～18 MPaがより好ましい。該弾性率が上限値以下であると、ポリマー（1）を用いて25 μm未満の膜厚の固体高分子電解質膜とした場合に、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによる膜の破断が起きにくくなる。該弾性率が下限値以上であると、固体高分子電解質膜としたときの強度が良好となりやすい。

[0040] ポリマー（1）の80℃、湿度3%RH（無加湿）における弾性率と80℃、湿度90%RHにおける弾性率との差は、小さい方が好ましい。20 MPa以下が好ましく、18 MPa以下がより好ましく、12 MPa以下がさらに好ましい。該弾性率の差は、2～20 MPaが好ましく、5～18 MPaがより好ましく、2～12 MPaがさらに好ましい。該弾性率の差が上記範囲内であると、ポリマー（1）を用いて25 μm未満の膜厚の固体高分子電解質膜とした場合に、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによる膜の破断が起きにくくなる。

[0041] ポリマー（1）の80℃における貯蔵弾性率（測定装置：動的粘弾性測定装置、測定周波数：1 Hz、昇温速度：2℃/分）は、5～90 MPaが好ましく、7～85 MPaがより好ましく、10～80 MPaがさらに好ましい。該貯蔵弾性率が、上記範囲内であると、ポリマー（1）を用いて25 μm未満の膜厚の固体高分子電解質膜とした場合に、加湿による膨潤と乾燥による収縮の繰り返しによる膜の破断が起きにくくなる。

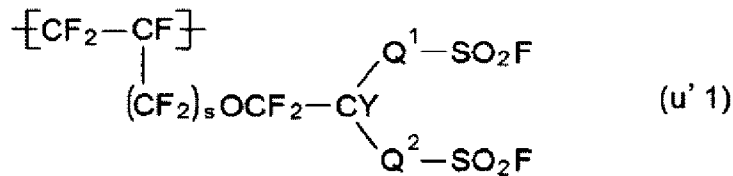
[0042] (ポリマー (1) の製造方法)

ポリマー (1) は、たとえば、 $-SO_2F$ 基を有するポリマー (F) の $-SO_2F$ 基をイオン交換基に変換することで製造できる。

ポリマー (F) は、ポリマー (1) の前駆体であり、単位 ($u' 1$) および単位 ($u 2$) を有するポリマーである。ポリマー (F) は、機械的強度および化学的耐久性に優れたポリマー (1) が得られやすい点から、TFE 単位をさらに有することが好ましい。

[0043] 単位 ($u' 1$) は、下式 ($u' 1$) で表される単位である。

[0044] [化7]

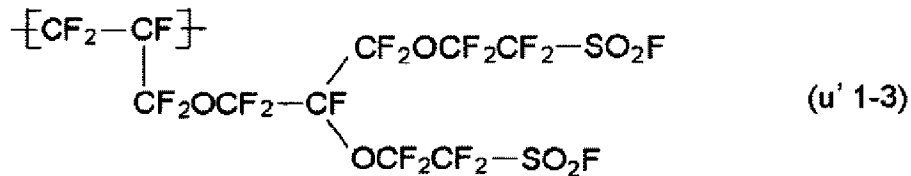
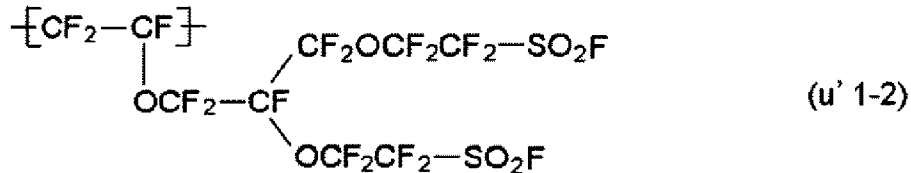
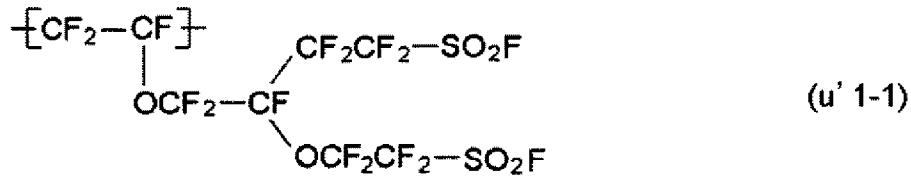


[0045] ただし、式 ($u' 1$) 中の Q^1 、 Q^2 、 Y 、 s は、単位 ($u 1$) における Q^1 、 Q^2 、 Y 、 s と同様であり、好ましい形態も同様である。

単位 ($u' 1$) としては、ポリマー (F) の製造が容易であり、工業的実施が容易である点から、下記の単位 ($u' 1-1$) ~ ($u' 1-3$) が好ましく、機械的強度の観点から、下記の単位 ($u' 1-2$) または単位 ($u' 1-3$) がより好ましい。

[0046]

[化8]



[0047] ポリマー（F）は、ポリマー（I）で挙げた他のモノマーに由来する他の単位をさらに有していてもよい。

ポリマー（F）の各単位の（含有）割合は、ポリマー（I）の各単位の割合が上述した好ましい範囲となるように適宜調整すればよい。

ポリマー（F）は、単位（u' 1）、単位（u 2）および他の単位を、それぞれ1種ずつ有していてもよく、それぞれ2種以上有していてもよい。

[0048] ポリマー（F）のTQ値は、180℃以上が好ましく、190～300℃がより好ましく、200～280℃がさらに好ましい。TQ値が前記範囲の下限値以上であれば、固体高分子電解質膜の破断伸度が向上する。TQ値が前記範囲の上限値以下であれば、ポリマー（F）の成形性がさらに優れる。

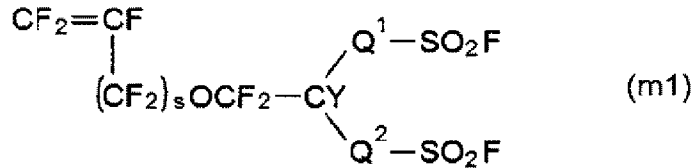
なお、TQ値は、ポリマー（F）について、2.94 MPaの押出し圧力で、長さ1 mm、内径1 mmのノズルからの押出し量が100 mm³/秒となるとき温度である。TQ値が高いほどポリマーの分子量が大きいことを示す。

[0049] ポリマー（F）の製造方法としては、公知の方法を採用でき、たとえば、化合物（m 1）および化合物（m 2）のいずれか一方または両方と、必要に応じてTFEおよび他のモノマーのいずれか一方または両方とを含むモノマ

一成分を重合する方法が挙げられる。

[0050] 化合物 (m1) は、下式 (m1) で表される化合物である。

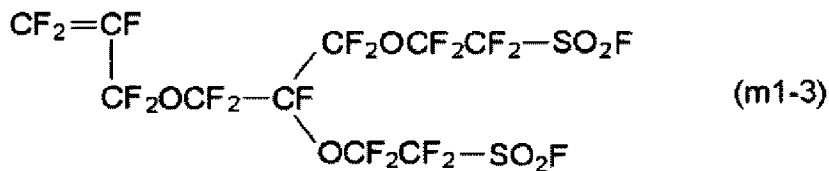
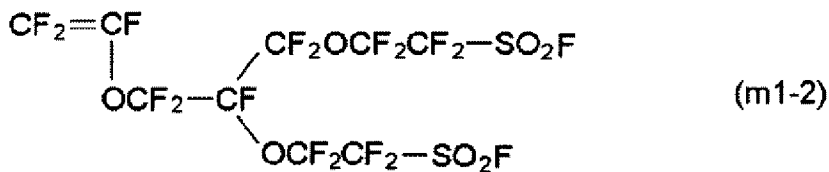
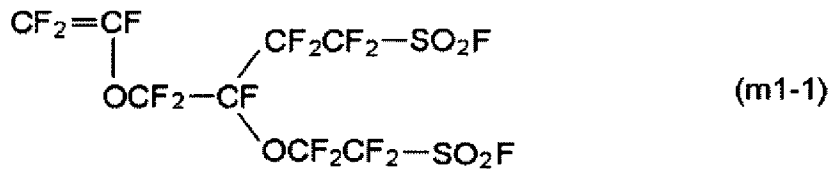
[化9]



[0051] ただし、式 (m1) 中の Q^1 、 Q^2 、 Y 、 s は、単位 (u1) における Q^1 、 Q^2 、 Y 、 s と同様であり、好ましい形態も同様である。

[0052] 化合物 (m1) としては、化合物 (m1-1) ~ (m1-3) が好ましく、機械的強度の観点から、化合物 (m1-2) または化合物 (m1-3) がより好ましい。

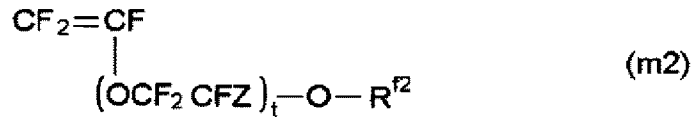
[化10]



[0053] 化合物 (m1) は、たとえば、国際公開第2007/013533号の [0053] ~ [0054] に記載の方法等、公知の合成方法によって製造できる。

[0054] 化合物 (m2) は、下式 (m2) で表される化合物である。

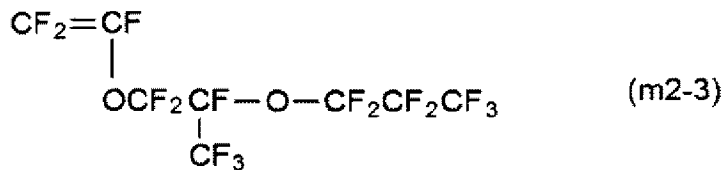
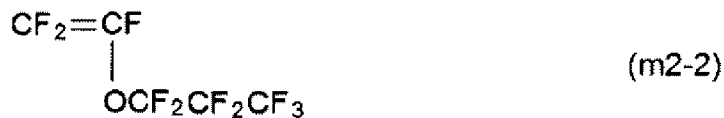
[化11]



[0055] ただし、式 (m2) 中の $\text{R}^{\text{f}2}$ 、Z、t は、単位 (u2) における $\text{R}^{\text{f}2}$ 、Z、t と同様であり、好ましい形態も同様である。

[0056] 化合物 (m2) としては、化合物 (m2-1) ~ (m2-3) が好ましい。機械的強度の観点から、から、下記の化合物 (m2-1) ~ (m2-3) が好ましく、化合物 (m2-1) または化合物 (m2-2) がより好ましく、化合物 (m2-1) がさらに好ましい。

[化12]



[0057] 化合物 (m2) は、たとえば、米国特許第 3 2 9 1 8 4 3 号明細書の実施例に記載の方法等、公知の合成方法によって製造できる。

重合方法としては、たとえば、国際公開第 2 0 0 7 / 0 1 3 5 3 3 号の [0046] ~ [0051] に記載の方法、国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 0 9 9 0 号の [0050] ~ [0056] に記載の方法等が挙げられる。

[0058] ポリマー (F) の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をイオン交換基に変換する方法としては、たとえば、国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 0 9 9 0 号の [0057] ~ [0059] に記載の方法等、公知の方法を採用できる。

なお、イオン交換基がスルホンイミド基であるポリマー (I) は、化合物

(m 1) の $-SO_2F$ 基をスルホンイミド基に変換した化合物を、化合物 (m 2)、および必要に応じて用いる T F E、他のモノマーと重合させることによっても製造できる。

[0059] 以上説明した本発明のポリマーにおいては、単位 (u 1) と単位 (u 2) を有し、モル比 $(u 2) / ((u 1) + (u 2))$ が 0.30 超 0.70 以下である。これにより、ポリマー (1) の加湿時 (湿度 90% R H) の弾性率と無加湿時 (湿度 3% R H) の弾性率との差が小さくなるため、固体高分子電解質膜を形成したときには加湿による膨潤と乾燥による収縮が繰り返されても破断が生じにくく、触媒層を形成したときにはクラックが生じにくくなる。

[0060] [固体高分子電解質膜]

本発明の固体高分子電解質膜は、ポリマー (1) を含む膜である。

本発明の固体高分子電解質膜の膜厚は、25 μ m 未満が好ましく、1~20 μ m がより好ましく、1~15 μ m がさらに好ましく、1~10 μ m が特に好ましい。該膜厚が 25 μ m 未満であれば、発電性能に優れる固体高分子形燃料電池用膜電極接合体が得られやすい。該膜厚が前記範囲の下限值以上であれば、固体高分子電解質膜にシワが発生しにくくなり、より破断しにくい。

[0061] 固体高分子電解質膜は、補強材で補強されていてもよい。補強材としては、多孔体、繊維、織布、不織布等が挙げられる。補強材の材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、T F E-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、T F E-ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) コポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

[0062] 固体高分子電解質膜は、耐久性をさらに向上させるために、セリウムおよびマンガンからなる群から選ばれる 1 種以上の原子を含んでいてもよい。セリウム、マンガンは、固体高分子電解質膜の劣化を引き起こす原因物質である過酸化水素を分解する。セリウム、マンガンは、イオンとして固体高分子電解質膜中に存在することが好ましく、イオンとして存在すれば固体高分子

電解質膜中でどのような状態で存在してもかまわない。

[0063] 固体高分子電解質膜の製造方法としては、たとえば、ポリマー（１）と液状媒体とを含み、液状媒体中にポリマー（１）が分散した液状組成物を基材フィルムまたは触媒層上に塗工し、乾燥させる方法（キャスト法）が挙げられる。

[0064] 液状媒体としては、ポリマー（１）の分散性が良好である点から、炭化水素アルコールを含むものが好ましく、炭化水素アルコールと水の混合溶媒がより好ましい。炭化水素アルコールとしては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール等が挙げられる。炭化水素アルコールは、１種を単独でも、２種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 前記液状媒体中の炭化水素アルコールの割合は、５～９５質量％が好ましく、１５～８５質量％がより好ましい。

前記液状媒体中のポリマー（１）の割合は、１～５０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。

液状組成物の調製方法としては、たとえば、大気圧下、またはオートクレーブ等で密閉した状態下において、液状媒体中のポリマー（１）に攪拌等のせん断を加える方法が挙げられる。必要に応じて、超音波等のせん断を付与してもよい。液状組成物の調製の際の温度は、５０～１８０℃が好ましく、８０～１３０℃がより好ましい。時間は、１～４８時間が好ましく、２～２４時間がより好ましい。

[0066] 乾燥後は、固体高分子電解質膜を安定化させるために、アニール処理を行うことが好ましい。アニール処理の温度は、１２０～２００℃が好ましい。アニール処理の温度が１２０℃以上であれば、ポリマー（１）が過度に含水しなくなる。アニール処理の温度が２００℃以下であれば、イオン交換基の熱分解が抑えられる。

[0067] 以上説明した本発明の固体高分子電解質膜は、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも破断しにくい。また、本発明の固体高分子電解質膜は、膜厚２５μm未満の薄膜化も可能であり、固体高分子形燃料電池の発電性能を向上で

きる。また、本発明の固体高分子電解質膜は、ポリマー（１）が有するイオン交換基が少なくても、薄膜化により十分な伝導度を確保できる。

[0068] [固体高分子形燃料電池用膜電極接合体]

本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体（以下、膜電極接合体とも記す。）は、触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備える膜電極接合体である。膜電極接合体においては、触媒層および固体高分子電解質膜のいずれか一方または両方がポリマー（１）を含む。膜電極接合体においては、触媒層および固体高分子電解質膜の両方がポリマー（１）を含むことが好ましい。

[0069] 図１は、本発明の膜電極接合体の一例を示す概略断面図である。膜電極接合体１０は、触媒層１１およびガス拡散層１２を有するアノード１３と、触媒層１１およびガス拡散層１２を有するカソード１４と、アノード１３とカソード１４との間に、触媒層１１に接した状態で配置される固体高分子電解質膜１５とを具備する。

[0070] 触媒層は、触媒と、イオン交換樹脂とを含む層である。

触媒としては、カーボン担体に白金または白金合金を担持した担持触媒が挙げられる。

カーボン担体としては、カーボンブラック粉末、グラファイト化カーボン、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

イオン交換樹脂としては、触媒層に用いられる公知のイオン交換樹脂が挙げられ、クラックが入りにくい触媒層を形成できる点から、ポリマー（１）が好ましい。

[0071] ガス拡散層は、触媒層に均一にガスを拡散させる機能および集電体としての機能を有する。ガス拡散層としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等が挙げられる。ガス拡散層は、ポリテトラフルオロエチレン等によって撥水処理されていることが好ましい。

[0072] 図２に示すように、膜電極接合体１０は、触媒層１１とガス拡散層１２と

の間にカーボン層 16 を有してもよい。

カーボン層を配置することにより、触媒層の表面のガス拡散性が向上し、固体高分子形燃料電池の発電性能が大きく向上する。

カーボン層は、カーボンと非イオン性含フッ素ポリマーとを含む層である。

カーボンとしては、カーボン粒子、カーボンファイバー等が挙げられ、繊維径 1 ~ 1000 nm、繊維長 1000 μm 以下のカーボンナノファイバーが好ましい。

非イオン性含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

[0073] 固体高分子電解質膜は、イオン交換樹脂を含む膜である。

イオン交換樹脂としては、固体高分子電解質膜に用いられる公知のイオン交換樹脂が挙げられ、シワが発生しにくく、破断しにくく、薄肉な固体高分子電解質膜を形成できる点から、ポリマー (1) が好ましい。

[0074] 固体高分子電解質膜は、補強材で補強されていてもよい。

固体高分子電解質膜は、耐久性をさらに向上させるために、セリウムおよびマンガンからなる群から選ばれる 1 種以上の原子を含んでいてもよい。

[0075] 膜電極接合体がカーボン層を有しない場合、膜電極接合体は、たとえば、下記の方法にて製造される。

- ・固体高分子電解質膜上に触媒層を形成して膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層で挟み込む方法。

- ・ガス拡散層上に触媒層を形成して電極（アノード、カソード）とし、固体高分子電解質膜を該電極で挟み込む方法。

[0076] 膜電極接合体がカーボン層を有する場合、膜電極接合体は、たとえば、下記の方法にて製造される。

- ・基材フィルム上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗工し、乾燥させてカーボン層を形成し、カーボン層上に触媒層を形成し、触媒層と固体高分子電解質膜とを貼り合わせ、基材フィルムを剥離

して、カーボン層を有する膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層で挟み込む方法。

・ガス拡散層上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗工し、乾燥させてカーボン層を形成し、固体高分子電解質膜上に触媒層を形成した膜触媒層接合体を、カーボン層を有するガス拡散層で挟み込む方法。

[0077] 触媒層の形成方法としては、下記の方法が挙げられる。

・触媒層形成用塗工液を、固体高分子電解質膜、ガス拡散層、またはカーボン層上に塗工し、乾燥させる方法。

・触媒層形成用塗工液を基材フィルム上に塗工し、乾燥させて触媒層を形成し、該触媒層を固体高分子電解質膜上に転写する方法。

[0078] 触媒層形成用塗工液は、イオン交換樹脂および触媒を液状媒体に分散させた液である。触媒層形成用塗工液は、たとえば、本発明の液状組成物と、触媒の分散液とを混合することにより調製できる。

[0079] 以上説明した本発明の膜電極接合体においては、固体高分子電解質膜にポリマー（1）を含有させることで、加湿と乾燥とが繰り返される環境でも固体高分子電解質膜に破断が生じることを抑制できる。また、触媒層にポリマー（1）を含有させることで、触媒層にクラックが生じることを抑制できる。

[0080] [固体高分子形燃料電池]

固体高分子形燃料電池は、本発明の膜電極接合体を備えるものである。膜電極接合体の両面に、ガスの流路となる溝が形成されたセパレータを配置することにより、固体高分子形燃料電池が得られる。

セパレータとしては、金属製セパレータ、カーボン製セパレータ、黒鉛と樹脂を混合した材料からなるセパレータ等、各種導電性材料からなるセパレータが挙げられる。

[0081] 固体高分子形燃料電池においては、カソードに酸素を含むガス、アノードに水素を含むガスを供給することにより、発電が行われる。また、アノード

にメタノールを供給して発電を行うメタノール燃料電池にも、本発明の膜電極接合体を適用できる。

実施例

[0082] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。なお、例1～6、および12～14は実施例であり、例7～11、15および16は比較例である。

[0083] (TQ値)

長さ1mm、内径1mmのノズルを備えたフローテスタCFT-500A(島津製作所社製)を用い、2.94MPaの押し出し圧力の条件で温度を変えてポリマー(F)の押し出し量が100mm³/秒となる温度(TQ値)を求めた。TQ値が高いほどポリマーの分子量が大きいことを示す。

(各単位の割合)

ポリマー(F)における各単位の割合は、¹⁹F-NMRの測定結果から求めた。

[0084] (イオン交換容量(AR))

各例で得たポリマー(F)を用いて、¹⁹F-NMRで各単位の割合を求め、組成比からイオン交換容量を算出した。

[0085] (当量重量)

下式(1)からポリマー(I)の当量重量(EW)を求めた。ARは、上記ポリマー(F)を用いて得られた値を用いた。

$$EW = 1000 / AR \quad (1)$$

[0086] (弾性率)

各例で得たポリマー(I)の膜をJISK6251にて規定の7号ダンベルの形状に打ち抜き試験片とした。該試験片について、温度80℃、湿度3%RH(無加湿)の環境下で、60mm/分の条件で引張試験を行い、弾性率を測定した。試験機には、RTE-1210(製品名:万能試験機(テンシロン)、オリエンテック社製)を用いた。

また、温度80℃、湿度90%RHの環境下においても同様に弾性率を測

定した。湿度 3%RH の環境下における弾性率と湿度 90%RH の環境下における弾性率の差を表 1 に示した。

(伝導度)

各例で得られたポリマー (I) の測定試料 (幅 5 mm、長さ 25 mm) に、5 mm 間隔で 4 端子電極が配置された基板を密着させ、公知の 4 端子法によって、温度 80℃、湿度 50%RH および 20%RH の恒温恒湿条件下にて交流：10 kHz、電圧：1 V で固体高分子電解質膜の抵抗を測定し、伝導度を算出した。

[0087] (含水率)

各例で得られたポリマー (F) が流動する温度までポリマー (F) を加熱した後、加圧プレス成形によって厚さ 100~200 μm のフィルムに加工した。該フィルムを、メタノールの 15 質量% および水酸化カリウムの 10 質量% を含む水溶液に 80℃ で、16 時間浸漬させることにより、該フィルム中のポリマー (F) の $-SO_2F$ 基を加水分解し、 $-SO_3K$ 基に変換した。該フィルムを、3 モル/L の塩酸水溶液に 2 時間浸漬した。塩酸水溶液を交換し、同様の処理をさらに 4 回繰り返す、該フィルム中のポリマーの $-SO_3K$ 基をスルホン酸基に変換して該フィルムを超純水で十分に水洗した。

水洗したフィルムを 80℃ の温水中に 16 時間浸漬した後、温水ごとフィルムを室温まで冷却した。水中よりフィルムを取り出し、表面に付着した水滴をふき取り、直ちにフィルムの含水時の質量 W_1 を測定した。該フィルムをグローブボックス中に入れ、乾燥窒素を流した雰囲気中に 24 時間以上放置し、フィルムを乾燥させた。グローブボックス中でフィルムの乾燥質量 W_2 を測定した。下式 (2) から含水率を求めた。

$$\text{含水率 (\%)} = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100 \quad \dots (2)$$

(貯蔵弾性率)

各例で得られたポリマー (I) の測定試料 (幅 5.0 mm、長さ 30 mm) を、測定周波数を 1 Hz、昇温速度を 2℃/分、測定モードを引張モードとして、動的粘弾性測定装置にて動的粘弾性の温度による変化を測定した。

得られた貯蔵弾性率の温度依存性から、80℃における貯蔵弾性率の値を読み取ることにより、80℃における貯蔵弾性率を求めた。

[0088] (発電性能)

各例で得た膜電極接合体を発電用セルに組み込み、膜電極接合体の温度を95℃に維持し、アノードに水素(利用率70%)、カソードに酸素(利用率50%)をそれぞれ151kPa(絶対圧力)に加圧して供給した。ガスの加湿度は水素、酸素ともに湿度20%RHとし、発電性能としてセル電圧が0.6Vのときの電流密度を記録した。電流密度が高いほど、燃料電池における出力密度を上げることができるため好ましい。

(湿潤-乾燥サイクル試験)

湿潤-乾湿サイクル試験は、Yeh-Hung Lai, Cortney K. Mittelsteadt, Craig S. Gittleman, David A. Dillard, "VISCOELASTIC STRESS MODEL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF PERFLUOROSULFONIC ACID (PFSA) POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES", Proceedings of FUELCELL2005, Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, FUELCELL2005, (2005), 74120. に記載の方法に準じて、下記方法により行った。

各例で得られた膜を用いた膜電極接合体を発電用セル(電極面積25cm²)に組み込み、セル温度80℃、アノードおよびカソードのそれぞれに窒素ガスを1L/minで供給した。湿度150%RHの窒素ガスを2分間供給した後、湿度0%RHの窒素ガスを2分間供給する工程を1サイクルとして繰り返した。1000サイクルごとに窒素ガスの供給を止めて、アノードに水素を供給して加圧し、アノードカソード間に圧力差を生じさせ、水素ガスのアノードからカソードへの膜電極接合体を介したリーク量を測定した。水

素ガスのリークが生じ、かつ水素ガスの単位面積単位時間あたりのリーク量で表されるクロスオーバー速度が初期値の5倍になった時点までのサイクル数を測定した。該時点でのサイクル数が20,000サイクル以上のものを「○」、20,000サイクル未満のものを「×」とした。

なお、クロスオーバー速度は、ピンホール等の欠陥・電解質膜の薄膜化の程度を示す指標である。

[0089] (略号)

TFE : テトラフルオロエチレン ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、

P2SVE : 化合物 (m1-2)、 PMVE : 化合物 (m2-1)、

PPVE : 化合物 (m2-2)、 PHVE : 化合物 (m2-3)、

PDVE-5E : 化合物 (m2-4)、 PSVE : 化合物 (m3)、

AC2000 : $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ (旭硝子社登録商標、アサヒクリンAC-2000)、

AE3000 : $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (旭硝子社登録商標、アサヒクリンAE-3000)、

AK225G : $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ (旭硝子社登録商標、アサヒクリンAK-225G)、

AK-141b : $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、

IPP : ジイソプロピルペルオキシジカーボネート (日油社商品名、パーロイルIPP)、

AIBN : 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、

V601 : 2, 2'-アゾビス (イソ酪酸ジメチル) (和光純薬工業社製、V-601)

単位 (u' 1-2) : 化合物 (m1-2) に由来する単位、

単位 (u' 2-1) : 化合物 (m2-1) に由来する単位、

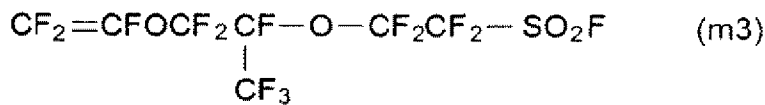
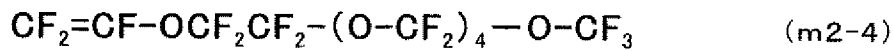
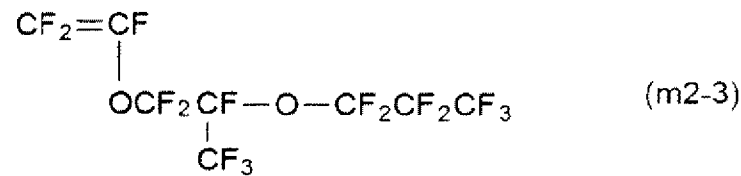
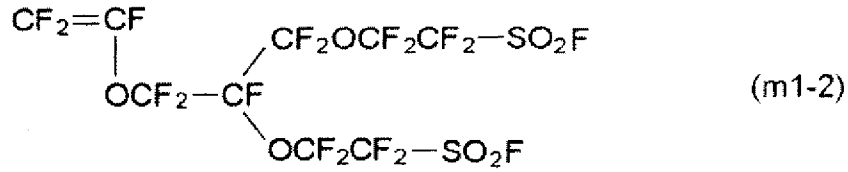
単位 (u' 2-2) : 化合物 (m2-2) に由来する単位、

単位 (u' 2-3) : 化合物 (m2-3) に由来する単位、

単位 (u' 2-4) : 化合物 (m2-4) に由来する単位、

単位 (u' 3) : 化合物 (m 3) に由来する単位。

[0090] [化13]



[0091] (例1)

ポリマー (F-1) の製造 :

内容積 1006 mL のステンレス製オートクレーブに、P2SVE の 50.42 g を仕込み、室温にて減圧脱気した。減圧のまま、液体窒素で冷却しながら、PMVE の 97.1 g、および AC2000 の 199 g を仕込んだ。40°C に昇温した後、TFE を 1.095 MPa G になるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、IPP の 322.6 mg を溶解した AC2000 溶液の 2.0 g を窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000 の 8.0 g を加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFE を連続的

に供給して重合させた。重合開始から6時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-1）の溶液を得た。

[0092] ポリマー（F-1）の溶液にAC2000の810gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を室温のAE3000の5200gに加え、ポリマー（F-1）を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー（F-1）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-1）の粒子に、AE3000の500gを加え、攪拌した後、ろ過することによって洗浄した。洗浄操作を2回繰り返した。得られたポリマー（F-1）の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー（F-1）の118.6gを得た。

[0093] ポリマー（F-1）の組成およびTQ値を表1に示す。

以下の例についても同様に、ポリマー（F）の組成およびTQ値を表1に示す。

プレス機（テスター産業社製、SA-301）を用い、得られたポリマー（F-1）をTQ値と同じ温度でプレスし、サイズ：30mm×50mm、膜厚：100～200μmのポリマー（F-1）の膜を作製した。該膜をメタノールの15質量%および水酸化カリウムの10質量%を含む水溶液に16時間浸漬させて、膜中の-SO₂F基を加水分解し、-SO₃K基に変換した。次いで、3mol/Lの塩酸水溶液に2時間浸漬した。塩酸水溶液を交換し、同様の処理をさらに4回繰り返し、最後に超純水で十分に水洗し、膜中の-SO₃⁻K⁺基がスルホン酸基（-SO₃-H⁺基）に変換されたポリマー（F-1）の膜を得た。

[0094] (例2)

ポリマー（F-2）の製造：

内容積1006mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの590.48gを仕込み、室温で減圧脱気した。減圧下でAC2000の16.24gを仕込んだ後、オートクレーブを液体窒素で冷却しながらPMVEの

206.94 g 仕込んだ。40℃に昇温した後、TFEを0.80 MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、IPPの246.9 mgを溶解したAC2000溶液の2.25 gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000の8.0 gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から9.5時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー(F-1)の溶液を得た。

ポリマー(F-2)の溶液にAC2000の370 gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を-20℃のAE3000の1730 gに加え、ポリマー(F-2)を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー(F-2)の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー(F-2)の粒子を例1と同様に洗浄して、乾燥させて、ポリマー(F-2)の51.8 gを得た。

ポリマー(F-1)の代わりにポリマー(F-2)を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー(F-2)の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー(I-2)の膜を得た。

[0095] (例3)

ポリマー(F-3)の製造：

内容積1006 mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの471.4 gを仕込み、室温にて減圧脱気した。減圧のまま、液体窒素で冷却しながら、PMVEの203.77 gを仕込んだ。40℃に昇温した後、TFEを0.80 MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、IPPの135.6 mgを溶解したAC2000溶液の2.0 gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000の4.0 gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から25時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガス

をパージしてポリマー（F-3）の溶液を得た。

ポリマー（F-3）の溶液にAC2000の367gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を-16℃のAE3000の1145gに加え、ポリマー（F-3）を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー（F-3）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-3）の粒子を例1と同様に洗浄して、乾燥させて、ポリマー（F-3）の55.8gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-3）を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー（F-3）の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-3）の膜を得た。

[0096]（例4）

内容積1006mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの573.11gを仕込み、室温で脱気した。氷水で冷やしながら、PPVEの205.58gを減圧下で仕込んだ。40℃に昇温した後、TFEを0.42MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインより、IPPの317.7mgを溶解したAC2000溶液の3gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000の12.0gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から12時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-4）の溶液を得た。

ポリマー（F-4）の溶液にAC2000の300gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を室温のAE3000の1516gに加え、ポリマー（F-4）を凝集させ沈降させた後、デカンテーションで液相を除いてAE3000の1065gを加えて粒子を形成させた。ポリマー（F-4）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-4）の粒子を例1と同様に洗浄して、乾燥させて、ポリマー（F-4）の79.9gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-4）を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー（F-4）の膜中の $-SO_2F$ 基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-4）の膜を得た。

[0097]（例5）

内容積1006 mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの563.16 gを仕込み、室温で脱気した。氷水で冷やしながら、PPVEの153.1 gを減圧下で仕込んだ。57°Cに昇温した後、TFEを0.815 MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインより、V601の294.6 mgを溶解したAC2000溶液の5 gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000の15.0 gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から9時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-5）の溶液を得た。

ポリマー（F-5）の溶液にAC2000の487 gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25°Cであった。このポリマー溶液を室温のAE3000の2007 gに加え、ポリマー（F-5）を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー（F-5）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-5）の粒子を例1と同様に洗浄して、乾燥させて、ポリマー（F-5）の92.2 gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-5）を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー（F-5）の膜中の $-SO_2F$ 基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-5）の膜を得た。

[0098]（例6）

内容積230 mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの129.46 g、PHVEの54.79 g、およびIPPの37.2 mgを溶解したAK225G溶液の1.04 gを仕込み、液体窒素で凍結脱気をした。40°Cに昇温した後、TFEを0.45 MPaGになるまで導入し、その後、

温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から8.5時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー(F-6)の溶液を得た。

ポリマー(F-6)の溶液にAC2000の30gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を室温のAK-141bの350gに加え、ポリマー(F-6)を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー(F-6)の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー(F-6)の粒子に、AK-141bの200gを加え、攪拌した後、ろ過した。得られたポリマー(F-6)の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー(F-6)の15.0gを得た。

ポリマー(F-1)の代わりにポリマー(F-6)を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー(F-6)の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー(I-6)の膜を得た。

[0099] (例7)

ポリマー(F-7)の製造：

内容積230mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの95.14g、IPPの52.8mgを溶解させたAC2000の1.5gを仕込み、液体窒素で凍結脱気した。次に、液体窒素で冷却しながら、74.1gのPMVEを仕込んだ。40℃に昇温した後、TFEを0.94MPaGになるまで導入した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から10時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー(F-7)の溶液を得た。

ポリマー(F-7)の溶液にAC2000の120gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を-20℃のAE3000の300gに加え、ポリマー(F-7)を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー(F-7)の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー(F-7)の粒子に、AE3000の200gを加え、攪拌した後、ろ過する

ことによって洗浄した。洗浄操作を2回繰り返した。得られたポリマー（F-7）の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー（F-7）の8.3gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-7）を用いる以外は、例2と同様にして、ポリマー（F-7）の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-7）の膜を得た。

[0100]（例8）

内容積230mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの150.02g、およびAK225Gの6.5gを仕込み、液体窒素で凍結脱気した。オートクレーブを液体窒素で冷却しながら減圧下でPMVEの12.01gを仕込んだ。65℃に昇温した後、TFEを1.53MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、AIBNの52.1mgを溶解したAK225G溶液の2.05gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AK225Gの4.0gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から4.0時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-8）の溶液を得た。

ポリマー（F-8）の溶液にAC2000の203gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を室温のAE3000の1078gに加え、ポリマー（F-8）を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー（F-8）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-8）の粒子に、AE3000の275gを加え、攪拌した後、ろ過した。得られたポリマー（F-8）の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー（F-8）の15.43gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-8）を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー（F-8）の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-8）の膜を得た。

[0101] (例9)

内容積1006 mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの421.8 gを仕込み室温で脱気した。氷水で冷やしながら、PHVEの72.6 g、およびAK225Gの178.0 gを減圧下で仕込み、蒸気圧まで減圧脱気した。40℃に昇温した後、TFEを0.42 MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインより、IPPの341.6 mgを溶解したAK225G溶液の1.34 gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AK225Gの10.0 gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から8.5時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー(F-9)の溶液を得た。

ポリマー(F-9)の溶液にAC2000の394 gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を室温のAE3000の1616 gに加え、ポリマー(F-9)を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー(F-9)の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー(F-9)の粒子に、AE3000の700 gを加え、攪拌した後、ろ過することによって洗浄した。洗浄操作を2回繰り返した。得られたポリマー(F-9)の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー(F-9)の110 gを得た。

ポリマー(F-1)の代わりにポリマー(F-9)を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー(F-9)の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー(I-9)の膜を得た。

[0102] (例10)

ポリマー(F-10)の製造：

内容積1006 mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの612.3 g、およびPDVE-5Eの105.01 gを仕込み、室温にて減圧脱気した。40℃に昇温した後、TFEを0.92 MPaGになるまで導入

した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、V601の147.8mgを溶解したAC2000溶液の5.0gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AC2000の16.9gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連続的に供給して重合させた。重合開始から6時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー(F-10)の溶液を得た。

ポリマー(F-10)の溶液にAC2000の700gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液を-20℃のAE3000の2300gに加え、ポリマー(F-10)を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー(F-10)の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー(F-10)の粒子に、AE3000の500gを加え、攪拌した後、ろ過することによって洗浄した。洗浄操作を2回繰り返した。得られたポリマー(F-10)の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー(F-10)の125.6gを得た。

ポリマー(F-1)の代わりにポリマー(F-10)を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー(F-10)の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー(I-10)の膜を得た。

[0103] (例11)

ポリマー(F-11)の製造：

内容積1006mLのステンレス製オートクレーブに、P2SVEの351.61gを仕込み、室温で減圧脱気した。氷水で冷やしながら、P2SVEの204.71g、AK225Gの50.0gを仕込み、蒸気圧まで減圧脱気した。66℃に昇温した後、TFEを1.13MPaGになるまで導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、V601の62.2mgを溶解したAK225G溶液の5.0gを窒素ガスで加圧添加して、次いで、AK225Gの10.0gを加えて添加ラインを洗浄した。温度と圧力を一定に保持しながら、TFEを連

続的に供給して重合させた。重合開始から5時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-11）の溶液を得た。

ポリマー（F-11）の溶液にAK225Gの300gを加えて混合した。ポリマー溶液の温度は25℃であった。このポリマー溶液をAK141bの900gに加え、ポリマー（F-11）を凝集させ、粒子を形成させた。ポリマー（F-11）の粒子を含む液をろ過した。得られたポリマー（F-11）の粒子に、AK225Gの150gとAK141bの350gの混合液を加え、攪拌した後、ろ過することによって洗浄した。洗浄操作を2回繰り返した。得られたポリマー（F-11）の粒子を140℃で16時間減圧乾燥して、ポリマー（F-11）の67.3gを得た。

ポリマー（F-1）の代わりにポリマー（F-11）を用いる以外は、例1と同様にして、ポリマー（F-11）の膜中の-SO₂F基がスルホン酸基に変換されたポリマー（I-11）の膜を得た。

[0104] [表1]

| | | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 | 例9 | 例10 | 例11 | |
|-------------|---------------------|-----------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|
| ポリマー (F) | 組成 (モル比) | TFE単位 | 77.65 | 69.2 | 67.5 | 70.2 | 75.8 | 74.0 | 68.09 | 85.3 | 82.5 | 78.2 | 82.9 |
| | | 単位(u'1-2) | 13.35 | 13.4 | 12.3 | 14.8 | 13.6 | 15.0 | 8.35 | 11.6 | 13.1 | 17.7 | 9.4 |
| | | 単位(u'2-1) | 9 | 17.4 | 20.2 | | | | 23.56 | 3.1 | | | |
| | | 単位(u'2-2) | | | | 15.0 | 10.6 | | | | | | |
| | | 単位(u'2-3) | | | | | | 11.0 | | | 4.4 | | |
| | | 単位(u'2-4) | | | | | | | | | | | 4.1 |
| | | 単位(u'-3) | | | | | | | | | | | |
| TQ値 [°C] | | 209 | 255 | 260 | 201 | 224 | 240 | 250 | 319 | 253 | 194 | 247 | |
| ポリマー (I) | モル比(u2)/((u1)+(u2)) | 0.40 | 0.56 | 0.62 | 0.50 | 0.44 | 0.42 | 0.74 | 0.21 | 0.25 | 0.19 | - | |
| | AR [ミリ当量/g乾燥樹脂] | 1.52 | 1.47 | 1.38 | 1.46 | 1.44 | 1.39 | 1.05 | 1.42 | 1.43 | 1.68 | 1.51 | |
| | EW [g乾燥樹脂/当量] | 660 | 679 | 724 | 685 | 695 | 718 | 955 | 703 | 700 | 596 | 664 | |
| 弾性率 [MPa] | 3%RH | 24.1 | 18.8 | 18.9 | 17.3 | 24.4 | 19.8 | 10 | 95.3 | 44.6 | 33 | 84 | |
| | 90%RH | 17 | 10.0 | 14.7 | 12.8 | 15.3 | 6.3 | 12 | 37.5 | 20.1 | 12 | 27.9 | |
| | 弾性率差 | 7.1 | 8.8 | 4.2 | 4.5 | 9.1 | 13.5 | 2 | 57.8 | 24.5 | 21 | 56.1 | |
| 伝導度[S/cm] | | 0.104 | 0.110 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 含水率[質量%] | | 104 | 98.0 | 98.0 | 124.0 | 139.6 | — | — | — | — | — | — | |
| 貯蔵弾性率[MPa] | | 56 | 33 | 16 | 16 | 28 | 7 | — | 100 | — | — | 95 | |

[0105] 表1に示すように、モル比 (u2) / ((u1) + (u2)) が0.30超0.70以下である例1~6のポリマー膜は、前記モル比が0.30未満である例8~10のポリマー膜に比べて、湿度90%RHの場合と湿度3%

RHの場合の弾性率差が小さかった。

[0106] (例12)

200 mLのガラス製オートクレーブに、細かく切断した、例2で得られたポリマー(1-2)の膜の14.8 g、エタノール/水の混合溶媒(70/30(質量比))の75.77 gを加え、攪拌しながらオートクレーブを加熱した。100°Cで6.5時間攪拌した後、水の12.8 gを加えた。16時間攪拌した後、放冷し、加圧ろ過機(ろ紙:アドバンテック東洋社製、PF040)を用いてろ過することによって、ポリマー(1-2)が混合溶媒に14質量%で分散した液状組成物の103 gを得た。

液状組成物を、ダイコーターを用いて基材フィルム上に塗工し、120°Cの乾燥炉中で30分乾燥させた。その後、180°Cの乾燥炉中で30分熱処理を行い、ポリマー(1-2)からなる膜厚が25 μmの固体高分子電解質膜を得た。

[0107] 例1に記載の、メタノールの15質量%、水酸化カリウムの10質量%を含む水溶液の代わりに、ジメチルスルホキシドの30質量%と水酸化カリウムの15質量%を含む水溶液を用いた以外は、例1と同様の方法で、PSVE/TFEコポリマー(AR:1.1ミリ当量/g乾燥樹脂)中の-SO₂F基をスルホン酸基に変換したポリマーを得た。得られたポリマーを、固形分濃度が25.8質量%となるように、エタノール/水=60/40(質量比)の混合分散媒に分散させ、液状組成物(L-12)を得た。

カーボン粉末に白金を46質量%担持した担持触媒(田中貴金属工業社製、商品名:TEC10E50E)の44 gに、水の221.76 g、エタノールの174.24 gを加え、超音波ホモジナイザーを用いて混合粉砕し、触媒分散液を得た。

液状組成物(L-12)の80.16 g、エタノールの44.4 gおよびゼオローラーH(日本ゼオン社製)の25.32 gを混合・混練して混合液を得た。該混合液の102.06 gを前記触媒分散液に加え、固形分濃度が10質量%となるように、水の26.77 g、エタノールの12 gを加えて

超音波ホモジナイザーを用いて混合して、触媒層形成用塗工液を得た。該触媒層形成用塗工液をE T F Eシート上にダイコーターで塗工した後、80℃で乾燥し、さらに150℃で15分の熱処理を施して、白金量が0.4 mg/cm²である触媒層付きE T F Eシートを作製した。

- [0108] 気相成長炭素繊維（昭和電工社製、商品名：V G C F - H、繊維径約150 nm、繊維長10~20 μm）の50 gにエタノールの81.6 gおよび蒸留水の154.4 gを添加し、よく攪拌した。これに、T F E単位と単位（u 1）とを有するポリマー（イオン交換基：酸型のスルホン酸基、イオン交換容量：1.1ミリ当量/g乾燥樹脂）を固形分濃度が28.1質量%となるように、エタノール/水=60/40（質量比）の混合溶媒に分散させて得られた液状組成物の89 gを添加してよく攪拌した。次いで、超音波ホモジナイザーを用いて混合、粉碎させて中間層形成用塗工液を調製した。

ガス拡散層（N O K社製、商品名：X O O 8 6 T 1 0 X 1 3）の表面に前記中間層形成用塗工液を、固形分量が3 mg/cm²となるようにダイコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥し、前記ガス拡散層表面に中間層が形成された中間層付きガス拡散層を作製した。

- [0109] 前記固体高分子電解質膜を2枚の触媒層付きE T F Eシートでそれぞれ両側から挟み、プレス温度160℃、プレス時間2分、圧力3 MP aの条件にて加熱プレスし、固体高分子電解質膜の両面に触媒層を接合した。固体高分子電解質膜に接合された触媒層からE T F Eフィルムを剥離して、電極面積25 cm²の膜触媒層接合体を得た。

発電特性の評価に供する膜電極接合体は、前記膜触媒層接合体のアノード側の触媒層に、カーボン層付きガス拡散基材（N O K社製、商品名：X O O 8 6 I X 9 2 C X 3 2 0）のカーボン層が接するように配置し、カソード側の触媒層に、中間層付きガス拡散層の中間層が接するように配置した後、160℃、3 MP aの条件下で2分間プレスして得られた。

湿潤-乾燥サイクル試験に供する膜電極接合体は、前記膜触媒層接合体にガス拡散基材（東レ社登録商標、T G P - H - 6 0）をアノード側の触媒層

とカソード側の触媒層にそれぞれ接するように配設し、さらに、それぞれのガス拡散基材と接するようにガス拡散層を配設して、挟み込んで得られた。

例12の膜電極接合体を組み込んだ発電用セルの発電性能および湿潤-乾燥サイクル試験の評価結果を表2に示す。以下の例も同様に評価結果を表2に示す。

[0110] (例13)

膜厚が25 μm の固体高分子電解質膜を用いる代わりに、膜厚が5 μm の固体高分子電解質膜を用いる以外は、例12と同様にして、膜電極接合体を得た。

[0111] (例14)

1000 mLのガラス製オートクレーブに、細かく切断した、例1で得られたポリマー(1-1)の膜の103.8 g、エタノール/水の混合溶媒(70/30(質量比))の545.3 gを加え、攪拌しながらオートクレーブを加熱した。110°Cで7時間攪拌した後、水の92.0 gを加えた。16時間攪拌した後、放冷し、加圧ろ過機(ろ紙:アドバンテック東洋社製、PF040)を用いてろ過することによって、ポリマー(1-1)が混合溶媒に14質量%で分散した液状組成物の741 gを得た。

液状組成物を、ダイコーターを用いて基材フィルム上に塗工し、120°Cの乾燥炉中で30分乾燥させた。その後、180°Cの乾燥炉中で30分熱処理を行い、ポリマー(1-1)からなる膜厚が5 μm の固体高分子電解質膜を得た。

例12と同様にして、湿潤-乾燥サイクル試験に供する膜電極接合体を得た。

[0112] (例15)

1000 mLのガラス製オートクレーブに、細かく切断した、例10で得られたポリマー(1-10)の膜の53.85 g、エタノール/水の混合溶媒(60/40(質量比))の262.9 gを加え、攪拌しながらオートクレーブを加熱した。105°Cで6時間攪拌した後、水の68.0 gを加えた

。16時間攪拌した後、放冷し、加圧ろ過機（ろ紙：アドバンテック東洋社製、PFO40）を用いてろ過することによって、ポリマー（I-10）が混合溶媒に14質量%で分散した液状組成物の385gを得た。

液状組成物を、ダイコーターを用いて基材フィルム上に塗工し、120℃の乾燥炉中で30分乾燥させた。その後、180℃の乾燥炉中で30分熱処理を行い、ポリマー（I-10）からなる膜厚が5μmの固体高分子電解質膜を得た。

例12と同様にして、湿潤-乾燥サイクル試験に供する膜電極接合体を得た。

[0113]（例16）

200mLのガラス製オートクレーブに、細かく切断した、例11で得られたポリマー（I-11）の膜の14.2g、エタノール/水の混合溶媒（60/40（質量比））の81.1gを加え、攪拌しながらオートクレーブを加熱した。120℃で16時間攪拌した後、水の12.4gを加えた。1時間攪拌した後、放冷し、加圧ろ過機（ろ紙：アドバンテック東洋社製、PFO40）を用いてろ過することによって、ポリマー（I-11）が混合溶媒に13.2質量%で分散した液状組成物の108gを得た。

液状組成物を、ダイコーターを用いて基材フィルム上に塗工し、120℃の乾燥炉中で30分乾燥させた。その後、180℃の乾燥炉中で30分熱処理を行い、ポリマー（I-11）からなる膜厚が5μmの固体高分子電解質膜を得た。

例12と同様にして、湿潤-乾燥サイクル試験に供する膜電極接合体を得た。

[0114] [表2]

| | | 例12 | 例13 | 例14 | 例15 | 例16 |
|-------------|--------------------------|-----|-----|-----|------|------|
| ポリマー種類 | | I-2 | I-2 | I-1 | I-10 | I-11 |
| 発電特性 | 膜厚[μm] | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 電流密度[A/cm ²] | 1.2 | 1.4 | - | - | - |
| 湿潤-乾燥サイクル試験 | | - | ○ | ○ | × | × |

[0115] 表2に示すように、固体高分子電解質膜にポリマー（I-2）を用いた例

12および13の膜電極接合体を備える発電用セルは、電流密度が高く、十分な発電性能が得られた。例13または例14では、ポリマー(1-2)または(1-1)の膜厚5 μ mの固体高分子電解質膜を備えた膜電極接合体において、湿潤-乾燥サイクル試験の結果が良好であった。

[0116] なお、2016年9月27日に出願された日本特許出願2016-188161号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

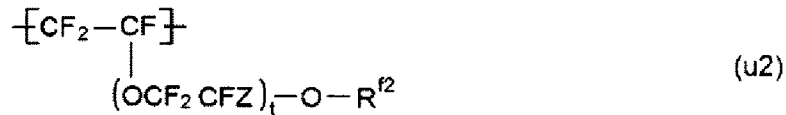
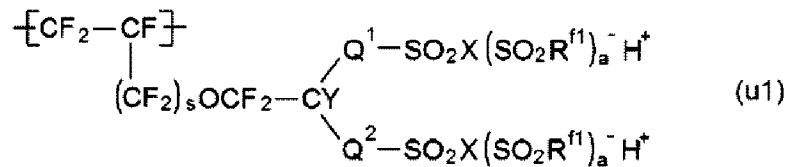
[0117] 10：膜電極接合体、11：触媒層、12：ガス拡散層、13：アノード、14：カソード、15：固体高分子電解質膜、16：カーボン層。

請求の範囲

[請求項1] 下式 (u1) で表される単位と、下式 (u2) で表される単位とを有し、

式 (u1) で表される単位と式 (u2) で表される単位の合計に対する式 (u2) で表される単位のマール比 (u2) / ((u1) + (u2)) が 0.30 超 0.70 以下である、ポリマー。

[化1]



ただし、Q¹は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、Q²は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、R^{f1}は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、Xは、酸素原子、窒素原子または炭素原子であり、aは、Xが酸素原子の場合0であり、Xが窒素原子の場合1であり、Xが炭素原子の場合2であり、Yは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、sは、0または1であり、R^{f2}は、イオン交換基を含まない、1価のペルフルオロ有機基であり、Zは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、tは、0～3の整数である。

[請求項2] 更に、テトラフルオロエチレンに由来する単位を有する、請求項1に記載のポリマー。

[請求項3] 前記テトラフルオロエチレンに由来する単位の割合が、ポリマーの全単位の合計に対して50～90モル%である、請求項2に記載のポリマー。

- [請求項4] 前記式 (u 1) における Q^1 および Q^2 の両方が、エーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキレン基である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項5] 前記 R^{f2} が、炭素数 1～8 の 1 価のペルフルオロ有機基である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項6] 当量重量が、400～900 g 乾燥樹脂/当量である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項7] 80℃、湿度 3%RH における弾性率と、80℃、湿度 90%RH における弾性率との差が、2～20MPa である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項8] 温度 80℃、湿度 50%RH の条件下での伝導度が、0.01S/cm 以上である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項9] 含水率が、10～500質量%以上である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項10] 温度 80℃における貯蔵弾性率が、5～90MPa である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のポリマー。
- [請求項11] 請求項 1～10 のいずれか一項に記載のポリマーを含む、固体高分子電解質膜。
- [請求項12] 膜厚が 25 μ m 未満である、請求項 11 に記載の固体高分子電解質膜。
- [請求項13] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、
前記固体高分子電解質膜が、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項14] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、

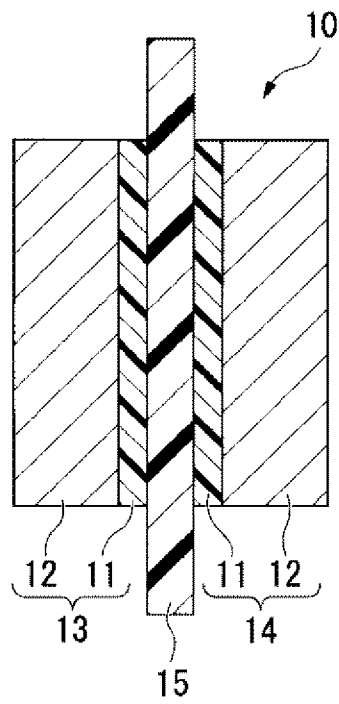
前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方の前記触媒層が、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[請求項15]

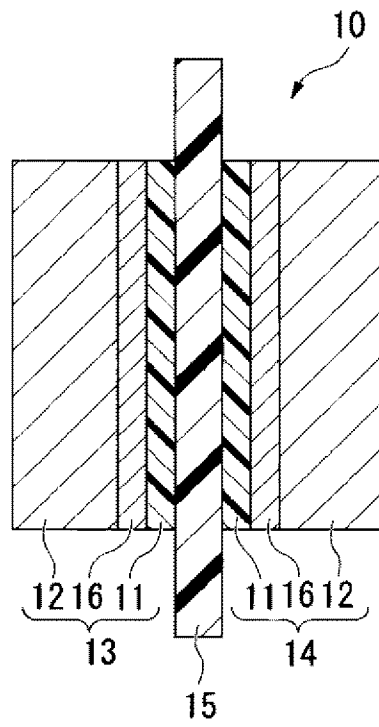
触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備え、

前記固体高分子電解質膜と、前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方の前記触媒層とが、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のポリマーを含む、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/12(2006.01) i, C08F216/16(2006.01) i, C08J5/22(2006.01) i,
H01B1/06(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)

C08F8/12, C08F216/16, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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 | WO 2015/002008 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 January 2015, claims, paragraphs [0073]-[0075], [0079]-[0114] & US 2016/0075804 A1, claims, paragraphs [0184]-[0187], [0194]-[0245] & EP 3018157 A1 & CN 105358592 A | 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 |
|---|--|

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033560

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 2013/157395 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 24 October 2013, claims, paragraphs [0150]-[0199] & US 2015/0030962 A1, claims, paragraphs [0234]-[0255] & EP 2840098 A1 & CN 104220467 A | 1-15 |
| A | JP 2008-202039 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 04 September 2008, entire text & US 2008/0193821 A1, entire text & EP 1927601 A1 & AT 455133 T | 1-15 |
| A | WO 2008/090990 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 31 July 2008, entire text & US 2009/0004527 A1, entire text & EP 2107073 A1 & CA 2670407 A & KR 10-2009-0112632 A & AT 532802 T | 1-15 |
| A | WO 2016/104380 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 June 2016, entire text & US 2017/0288249 A1, entire text & EP 3239189 A1 & CN 107108781 A & KR 10-2017-0100482 A | 1-15 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C08F216/16(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i</p> | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|--|--------------------------|------------------|-----------------------------|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F8/12, C08F216/16, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table> | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 | | | | | | | | | | | | | |
| <p>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）</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/002008 A1（旭硝子株式会社）2015.01.08, 特許請求の範囲、[0073]～[0075]、 [0079]～[0114] & US 2016/0075804 A1, claims, [0184] - [0187], [0194] - [0245] & EP 3018157 A1 & CN 105358592 A</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> | | | 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 | X | WO 2015/002008 A1（旭硝子株式会社）2015.01.08, 特許請求の範囲、[0073]～[0075]、 [0079]～[0114] & US 2016/0075804 A1, claims, [0184] - [0187], [0194] - [0245] & EP 3018157 A1 & CN 105358592 A | 1-15 | | | | | | |
| 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 | | | | | | | | | | | | |
| X | WO 2015/002008 A1（旭硝子株式会社）2015.01.08, 特許請求の範囲、[0073]～[0075]、 [0079]～[0114] & US 2016/0075804 A1, claims, [0184] - [0187], [0194] - [0245] & EP 3018157 A1 & CN 105358592 A | 1-15 | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table> | | | * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 | 「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 | 「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 | 「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 | 「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 | 「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） | 「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 | 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 | 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 | | | | | | | | | | | | | |
| 「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 | 「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 | | | | | | | | | | | | | |
| 「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 | 「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 | | | | | | | | | | | | | |
| 「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） | 「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 | | | | | | | | | | | | | |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | | | |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>30.11.2017</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.12.2017</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>水野 明梨</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> | <p>4 J</p> <p>5085</p> | | | | | | | | | | | | |

| 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 |
| X | WO 2013/157395 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 10. 24, 特許請求の範囲、[0150] ~ [0199] & US 2015/0030962 A1, claims, [0234] - [0255] & EP 2840098 A1 & CN 104220467 A | 1-15 |
| A | JP 2008-202039 A (旭硝子株式会社) 2008. 09. 04, 全文 & US 2008/0193821 A1, Full text & EP 1927601 A1 & AT 455133 T | 1-15 |
| A | WO 2008/090990 A1 (旭硝子株式会社) 2008. 07. 31, 全文 & US 2009/0004527 A1, Full text & EP 2107073 A1 & CA 2670407 A & KR 10-2009-0112632 A & AT 532802 T | 1-15 |
| A | WO 2016/104380 A1 (旭硝子株式会社) 2016. 06. 30, 全文 & US 2017/0288249 A1, Full text & EP 3239189 A1 & CN 107108781 A & KR 10-2017-0100482 A | 1-15 |