



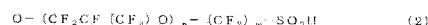
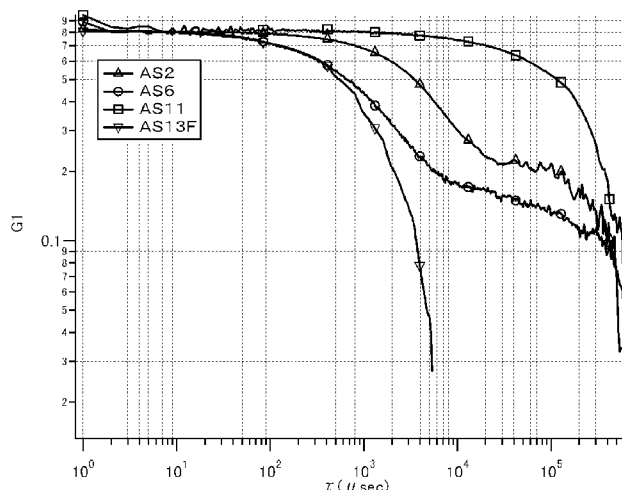
- (51) 国際特許分類:
C08J 3/05 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056650
- (22) 国際出願日: 2009年3月31日(31.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-101764 2008年4月9日(09.04.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成イマテリアルズ株式会社 (Asahi Kasei E-materials Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村井 隆彦 (MURAI, Takahiko) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 北 孝平 (KITA, Kohei) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 坂本 直紀 (SAKAMOTO, Naoki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING ION EXCHANGE RESIN DISPERSED COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物

[図1]



素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基であり、m は 0 ~ 12 の整数であり、n は 0 ~ 2 の整数である。) 前記含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が 10 μm 以上の樹脂の存在割合が 0.1 ~ 80 体積%である、分散組成物。

(57) Abstract: Provided is a fluorine-containing ion exchange resin dispersed composition having very low viscosity even when the fluorine-containing ion exchange resin concentration in the liquid composition wherein the fluorine-containing ion exchange resin has been dispersed is high due to concentration. Said composition includes water-containing solvent and fluorine-containing ion exchange resin having an equivalent mass of 400 to 1000 g/eq and comprising repeating units of formula (1) or formula (2). From 0.1 to 80 vol% of said fluorine-containing ion exchange resin has a particle size of 10 μm or above. (In the formula, Z is H, Cl, F or a perfluoroalkyl group having from 1 to 3 carbon atoms, m is an integer from 0 to 12, and n is an integer from 0 to 2.)

(57) 要約: 【課題】 含フッ素イオン交換樹脂を分散した液体組成物において、濃縮により含フッ素イオン交換樹脂濃度を高めた場合でも、極めて低い溶液粘度を有する含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を提供すること。【解決手段】 下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が 400 ~ 1000 g/eq である含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物であって、(式中、Z は、H、Cl、F 又は炭



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物及びその製造方法、並びに固体高分子型燃料電池用電解質膜、固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、固体高分子型燃料電池の電解質膜及び電極は需要が大きくなっており、スルホン酸型官能基を有する含フッ素イオン交換樹脂(以下、単に「含フッ素イオン交換樹脂」と記載する場合がある。)の分散組成物は、固体高分子型燃料電池用の電解質膜の製造や修理、触媒粒子を含む電極の製造等に使用されている。

イオン交換樹脂の分散組成物は、電解質膜及び電極の材料として取り扱いが容易となるように、より高濃度な状態で粘度が低いことが要求されている。

[0003] スルホン酸型官能基を有する含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物としては、代表的なものとしてNafion<登録商標>Dispersion Solution(米国DuPont社製)、Aciplex<登録商標>-SS(旭化成ケミカルズ株式会社製)等が挙げられる。スルホン酸型官能基を有する含フッ素イオン交換樹脂の溶媒への分散性は極めて低いため、これまで、含フッ素イオン交換樹脂を様々な技術により溶媒に分散させた分散組成物が提案されてきた。

[0004] 例えば、特許文献1には、アルコール中のスルホン酸含有フルオロカーボン重合体の溶液が開示されている。

また、特許文献2には、1025～1500の範囲内の当量重量を有するパーフルオロ化イオン交換重合体の液体組成物が開示されている。

さらに、特許文献3には、水又は水とベンゼンからなる分散媒体を用いて分散処理を行った高フッ素化イオン交換ポリマー粒子含有組成物が開示されている。

[0005] 特許文献4には、分散機を用いて均質化する方法により製造されるスルホン酸型パーフルオロ共重合体分散液が開示され、特許文献5には、加熱加圧下、水中にて洗

浄工程を実施したのちに分散処理を行う方法により製造されるスルホン酸型パーフルオロ共重合体分散液が開示されている。

[0006] 特許文献1:特公昭48-13333号公報

特許文献2:特開昭57-192464号公報

特許文献3:特表2001-504872号公報

特許文献4:特開2005-82749号公報

特許文献5:特開2005-82748号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1, 2, 4及び5のいずれの文献においても、具体的に開示しているのは、低濃度の含フッ素イオン交換樹脂を含有する分散組成物である。また、特許文献3において具体的に開示しているのは、230℃を超える高温の分散処理によって得られる分散組成物である。

[0008] 含フッ素イオン交換樹脂は、分子骨格が全フッ素化されているために極めて高い化学的耐久性を示し、過酷な条件で使用する事が可能である。その中でも当量質量の低い含フッ素イオン交換樹脂を電解質膜及び電極の材料として用いると、プロトンの伝導性が高くなり、燃料電池として高い出力を得ることが可能となるため、低当量質量の含フッ素イオン交換樹脂を原料とした高濃度かつ低粘度の分散組成物が切望されている。

[0009] 上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、含フッ素イオン交換樹脂を分散した液体組成物において、濃縮により含フッ素イオン交換樹脂濃度を高めた場合でも、極めて低い溶液粘度を有する含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が特定範囲にある含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物であって、含フッ素イオン交換樹脂における粒径が10 μ m以上の樹脂の存在割合が特定範囲に調整された分散組

成物が、上記課題を解決し得ることを見出した。

また、該分散組成物を用いることにより、電池運転を行った際の電流電圧特性にも優れる燃料電池用のガス拡散電極を製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明は、以下の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物及びその製造方法、並びに含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を用いて作製される固体高分子型燃料電池用電解質膜及び固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極を提供する。

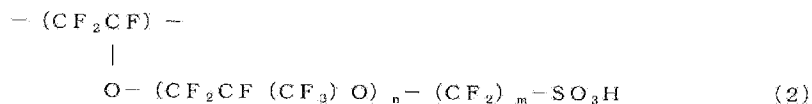
[1]

下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が $400 \sim 1000 \text{g/e}$ である含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物であって、

[0012] [化1]



[0013] [化2]



[0014] (式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

前記含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以上の樹脂の存在割合が0.1～80体積%である、分散組成物。

[2]

前記分散組成物の粘度 $\eta_d (\text{mPa}\cdot\text{s})$ が、式(I): $\eta_d \leq \exp(0.26 \times \text{Cd})$ の範囲内にある、上記[1]に記載の分散組成物(ここで、Cdは前記含フッ素イオン交換樹脂の濃度(質量%)を示す)。

[3]

前記含フッ素イオン交換樹脂を15～45質量%含む、上記[1]又は[2]に記載の分散組成物。

[4]

前記含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレートが0.01～100g/10分である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の分散組成物。

[5]

前記含フッ素イオン交換樹脂が前記式(2)においてn=0かつm=2の共重合体を含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載の分散組成物。

[6]

上記[1]～[5]のいずれかに記載の分散組成物を用いて作製される固体高分子型燃料電池用電解質膜。

[7]

上記[1]～[5]のいずれかに記載の分散組成物を用いて作製される固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極。

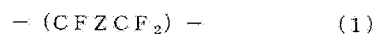
[8]

上記[6]に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜及び／又は上記[7]に記載の固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極を備える燃料電池。

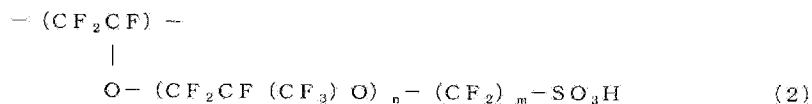
[9]

下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなる共重合体を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の製造方法であって、

[0015] [化3]



[0016] [化4]



[0017] (式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

水を50.1～99.9質量%、アルコール類を0.1～49.9質量%含有する混合溶媒に、当量質量が400～1000g/eqである前記含フッ素イオン交換樹脂を1質量%以上15質量%未満混合する工程、

前記含フッ素イオン交換樹脂を含有する水性組成物を分散処理する工程、

分散処理された前記水性組成物を含フッ素イオン交換樹脂濃度Cd(質量%)が15質量%以上45質量%以下となるように濃縮する工程、を含む、分散組成物の製造方法。

[10]

前記アルコール類がメタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールからなる群から選ばれる1種類以上のアルコールである、上記[9]に記載の分散組成物の製造方法。

[11]

220℃以下で分散処理する、上記[9]又は[10]に記載の分散組成物の製造方法。

[12]

前記含フッ素イオン交換樹脂が前記式(2)において $n=0$ かつ $m=2$ の共重合体を含む、上記[9]～[11]のいずれかに記載の分散組成物の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明により、含フッ素イオン交換樹脂を高い濃度で含有し、かつ低粘度である分散組成物を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例における分散組成物AS2、AS6、AS11、及びAS13Fを動的光散乱光度計を用いて解析した結果をプロットしたグラフである。

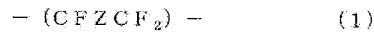
発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、本実施の形態)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

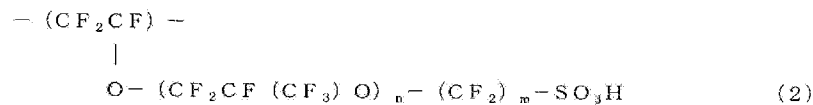
[0021] 本実施の形態の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物(以下、単に「分散組成物」と記載する場合がある。)は、

下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が $400 \sim 1000 \text{g/e}$ である含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物であって、

[0022] [化5]



[0023] [化6]



[0024] (式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

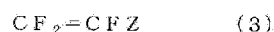
前記含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が10 μm以上の樹脂の存在割合が0.1～80体積%である。

[0025] 本実施の形態の分散組成物は、上記構成を有することにより、濃縮により樹脂濃度を高めた場合であっても、粘度が低く均質な状態を保つことができる。また、樹脂濃度が高いことにより、該分散組成物を用いて溶液キャスト法による膜形成を行う際には、より短時間で溶媒を除去することが可能となり電解質膜の生産性を向上させることができる。さらに、低粘度であることにより、電極作製時の触媒粒子の分散性に優れるため、燃料電池の発電特性を高めることができる。

[0026] (含フッ素イオン交換樹脂)

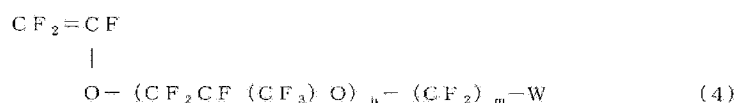
本実施の形態において用いる含フッ素イオン交換樹脂は、下記式(3)で表されるフッ化オレフィンのモノマーと下記式(4)で表されるフッ化ビニル化合物との共重合体を含む含フッ素イオン交換樹脂前駆体を加水分解して得られるものである。

[0027] [化7]



(式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。)

[0028] [化8]



[0029] (式中、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数であり、Wは加水分解により SO_3H に転換しうる官能基である。)

ここで、加水分解により SO_3H に転換しうる官能基Wとしては、特に限定されないが、例えば、 SO_2F 、 SO_2Cl 、 SO_2Br 等が挙げられる。

[0030] 上記式(3)及び式(4)において、 $\text{W}=\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{Z}=\text{F}$ である共重合体を含む含フッ素イオン交換樹脂前駆体を用いることが好ましい。

[0031] 上記含フッ素イオン交換樹脂前駆体は、公知の手段により合成できる。例えば、含フッ素炭化水素等の重合溶剤を使用し、上記式(3)で表されるフッ化オレフィン(以下、単に「フッ化オレフィン」と記載する場合がある。)と上記式(4)で表されるフッ化ビニル化合物(以下、単に「フッ化ビニル化合物」と記載する場合がある。))を充填溶解して反応させ重合する方法(溶液重合)、含フッ素炭化水素等の溶媒を使用せず上記フッ化ビニル化合物そのものを重合溶剤として重合する方法(塊状重合)、界面活性剤の水溶液を媒体として、上記フッ化オレフィンと上記フッ化ビニル化合物とを充填して反応させ重合する方法(乳化重合)、界面活性剤及びアルコール等の助乳化剤の水溶液に、上記フッ化オレフィンと上記フッ化ビニル化合物とを充填乳化して反応させ重合する方法(ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合)、懸濁安定剤の水溶液に上記フッ化オレフィンと上記フッ化ビニル化合物とを充填懸濁して反応させ重合する方法(懸濁重合)等が挙げられる。本実施の形態においては、含フッ素イオン交換樹脂前駆体として、いずれの重合方法で作成されたものでも使用することができる。

[0032] 上記溶液重合の重合溶剤に使用する含フッ素炭化水素としては、例えば、トリクロロトリフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン等の「フロン」と総称される化合物群を好適に使用することができる。

[0033] 本実施の形態においては、含フッ素イオン交換樹脂の重合度の指標として、含フッ素イオン交換樹脂前駆体において温度 270°C 、オリフィス内径 2.09mm 、オリフィス長さ 8mm 、荷重 2.16kg で測定したメルトフローレートを使用することが好ましい。本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレートは $0.01\text{g}/10\text{分以上}$ が好ましく、 $0.1\text{g}/10\text{分以上}$ がより好ましく、 $0.3\text{g}/10\text{分以上}$ がさらに好ましい。また、本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレートは $100\text{g}/10\text{分以下}$ が好ましく、 $50\text{g}/10\text{分以下}$ がより好ましく、 $10\text{g}/1$

0分以下がさらに好ましい。含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレートが0.01g/10分以上であることにより、本実施の形態の分散組成物を容易に得ることができる。また、得られた分散組成物の粘度が低くなるため電解質膜作製時又は電極作製時の取扱いが容易になる傾向にある。一方、メルトフローレートが100g/10分以下であることにより、該分散組成物を用いて製造する電解質膜の強度が高くなる傾向にある。また、樹脂の吸水性が抑制できるため、ガス拡散電極用バインダー原料として利用した際に燃料電池運転時のフラッディングを抑制し広範な発電条件にて良好な出力を得られる傾向にある。

[0034] 含フッ素イオン交換樹脂前駆体は、押し出し機を用いてノズル、ダイ等で押し出し成型することができる。この成型方法、成型体の形状は、特に限定されないが、後述の加水分解処理及び酸処理において処理を早めるには、成型体が0.5cm³以下のペレット状であることが好ましいが、重合後に得られたパウダー又はフレーク状の樹脂であってもよい。

[0035] 本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂は、例えば上記含フッ素イオン交換樹脂前駆体を塩基性反応液中に浸漬する等の方法により、加水分解処理を行うことによって製造することができる。

[0036] 加水分解処理に使用する塩基性反応液は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液が好ましい。水溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の含有量は、特に限定されないが、10～30質量%以下であることが好ましい。

[0037] 上記塩基性反応液は、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド(以下、「DMSO」と記載する。)、N、N-ジメチルアセトアミド(以下、「DMAC」と記載する。)、N、N-ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」と記載する。)等の双極性溶媒等の膨潤性有機溶媒を含有することが好ましい。上記有機溶媒の含有率は、塩基性反応溶液の混合溶媒中の1～30質量%以下であることが好ましい。

[0038] 加水分解処理における加水分解温度は、加水分解処理に用いられる溶媒種、溶媒組成等によって異なるが、加水分解温度を高くするほど、処理時間を短くすること

ができ、含フッ素イオン交換樹脂前駆体の取り扱い易さの点で、20～160℃であることが好ましい。

[0039] 加水分解処理における反応時間としては、上記含フッ素イオン交換樹脂前駆体中の、官能基Wが、加水分解により全て SO_3K 又は SO_3Na に転換するのに十分な時間反応させることができれば特に限定されないが、反応時間が0.5～48hrであることが好ましい。

[0040] 本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂は、含フッ素イオン交換樹脂前駆体を塩基性反応液中で加水分解処理した後、必要に応じて水等で洗浄を行った後に、酸処理を行うことにより製造することができる。

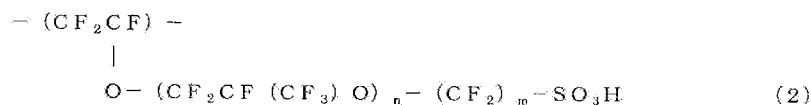
[0041] 酸処理に使用する酸は、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸類やシュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸類であれば特に限定されない。また、酸処理に用いる酸の濃度も特に限定されない。この酸処理によって含フッ素イオン交換樹脂前駆体はプロトン化され、 SO_3H 体となる。その後、必要に応じて水等で洗浄を行う。

[0042] 本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂は、下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が400～1000g/eqである樹脂であれば特に限定されないが、

[0043] [化9]



[0044] [化10]



[0045] (式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)、

前記式(2)における SO_3H 基を含む側鎖の構造が短い場合、得られる含フッ素イオン交換樹脂の結晶性が向上し、本実施の形態の分散組成物から作製した電解質膜等の耐熱性や機械的強度に優れる傾向にあるため、前記式(2)においてn=0かつm=2である共重合体を含むことが好ましい。

[0046] また、含フッ素イオン交換樹脂は下記式(5)で表される共重合体を含むことが好ま

しい。

[0047] [化11]



[0048] (式中、 x 、 y は $0 \leq x < 1$ かつ $0 \leq y < 1$ であり、 $x+y=1$ を満たす正数、 m は $0 \sim 12$ の整数であり、 n は $0 \sim 2$ の整数である。)

[0049] 本実施の形態においては、上記化学式(5)の n が0である含フッ素イオン交換樹脂を用いることが電解質膜の強度の観点から好ましい。

[0050] 本実施の形態における含フッ素イオン交換樹脂の当量質量は、 $400\text{g}/\text{eq}$ 以上であり、 $450\text{g}/\text{eq}$ 以上であることが好ましく、 $500\text{g}/\text{eq}$ であることがより好ましい。また、上限としては、 $1000\text{g}/\text{eq}$ であり、 $950\text{g}/\text{eq}$ 以下であることが好ましく、 $900\text{g}/\text{eq}$ であることがより好ましい。当量質量が、 $1000\text{g}/\text{eq}$ 以下であることにより発電性能に優れる電解質膜等を得ることができ、 $400\text{g}/\text{eq}$ 以上であることにより吸水性が低く機械的強度に優れる電解質膜等を得ることができる。ここで、含フッ素イオン交換樹脂の当量質量は、後述する実施例において記載された方法に従って測定することができる。

[0051] (含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物)

本実施の形態の分散組成物は、上述した含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含むものである。ここで、分散組成物中の含フッ素イオン交換樹脂の含有量は、好ましくは $15 \sim 45$ 質量%であり、より好ましくは $17 \sim 43$ 質量%であり、さらに好ましくは $20 \sim 40$ 質量%である。含フッ素イオン交換樹脂の含有量が 15 質量%以上であると、分散組成物を用いて電解質膜及び電極を作製する際に除去すべき溶媒量が少なくなる傾向にあるため好ましい。一方、 45 質量%以下であると、得られる分散組成物の粘度が経時的に安定であり、運搬、保管時に生じる異常な粘度増大や部分的なゲル化を防ぐことができる傾向にあるため好ましい。

[0052] また、分散組成物中の水を含む溶媒の含有量は、好ましくは $55 \sim 85$ 質量%であり、より好ましくは $57 \sim 83$ 質量%であり、さらに好ましくは $60 \sim 80$ 質量%である。

[0053] (含フッ素イオン交換樹脂の分散性)

本実施の形態の分散組成物中の含フッ素イオン交換樹脂の分散性は、動的光散乱光度計を用いて測定される粒子径分布によって判断することができる。

分散組成物中の含フッ素イオン交換樹脂が球状構造を取っており、分散組成物中の粒子に粒径分布が存在し、粒子間に相関がないと仮定すると、動的光散乱から求められる散乱光の時間相関関数 $G1(t)$ は式 (II) によって表される。ただし、式 (II) 及び式 (III) 中、 C は定数、 P_i は粒径の分布関数、 D_i は並進拡散係数、 n は溶媒の屈折率、 θ は散乱角、 λ は入射光の波長、 t は時間である。

[数1]

$$\begin{aligned} & \text{式 (II)} \\ & G1(t) = C \sum_i P_i \exp(-D_i q^2 t) \end{aligned}$$

[数2]

$$\begin{aligned} & \text{式 (III)} \\ & q = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda \end{aligned}$$

さらに、式 (II) 中の D_i は式 (IV) により粒径 d_i と関係している。ただし、式 (IV) 中、 k はボルツマン定数、 T は測定温度、 η は溶媒の粘度である。

[数3]

$$\begin{aligned} & \text{式 (IV)} \\ & D_i = kT / (3\pi\eta d_i) \end{aligned}$$

したがって、動的光散乱測定により得られた $G1(t)$ を式 (II) でフィッティングすることにより、分散組成物中の粒子の粒径分布を求めることができる。

[0054] しかし、実際には分散組成物中には様々な粒径の粒子が多数存在しており、粒径分布を一意的に求めるのは困難である。そこで、分散組成物中には粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子 (以下、小粒子と呼ぶ)、 $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の粒子 (以下、中粒子と呼ぶ)、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子 (以下、大粒子と呼ぶ) の3種類の粒子のみが存在していると考えて解析を行う。すなわち、 $G1(t)$ を式 (V) によりフィッティングすることにより小粒子の粒径 $d1$ 、存在割合 $P1 / (P1 + P2 + P3)$ 、中粒子の粒径 $d2$ 、存在割合 $P2 / (P1 + P2 + P3)$ 、大粒子の粒径 $d3$ 、存在割合 $P3 / (P1 + P2 + P3)$ を求めることができる。ただし、フィッティングの際、 $D1$ 、 $D2$ 、 $D3$ の値は式 (IV) により求めた粒径 $d1$ 、 $d2$ 、 $d3$ がそれぞれ小粒子、中粒子、大粒子の粒径範囲に入るよう拘束をかける。

[数4]

式 (V)

$$G1(t) = C\{P_1 \exp(-D_1 q^2 t) + P_2 \exp(-D_2 q^2 t) + P_3 \exp(-D_3 q^2 t)\}$$

上記解析には正確なG1(t)が必要である。測定の際にはG1(t)を精度よく測定できる条件を選択する必要がある。

以上の方法により10 μm以上の分散粒子径をもつ含フッ素イオン交換樹脂の割合、すなわち、(P3)/(P1+P2+P3)を求めることが可能であるが、この値は粘度と同様、分散液中の固形分に依存しており、固形分の異なる分散液同士で比較しても意味がない。そこで、固形分が10質量%以上の場合には精製水で希釈し、また、10質量%未満の場合には公知の方法で濃縮を実施して10質量%にした後に上記測定を行うこととする。

[0055] 本実施の形態の分散組成物においては、上述のようにして測定された大粒子の存在割合、すなわち含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が10 μm以上の樹脂の存在割合が0.1～80体積%であり、好ましく5～75体積%であり、より好ましくは10～60体積%である。一方、小粒子及び中粒子の存在割合、すなわち含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が10 μm未満の樹脂の存在割合が20～99.9体積%であり、好ましくは25～95体積%であり、より好ましくは40～90体積%である。

[0056] このように特定の粒子径を有する樹脂の最適な存在割合の範囲がある理由としては、以下に述べる点が挙げられる。まず、粒子径が10 μm以上の含フッ素イオン交換樹脂粒子の存在割合が80体積%以下であると、即ち、分散液中に小粒子及び中粒子の存在割合が多いと、濃縮等の工程により含フッ素イオン交換樹脂の濃度を向上させた際においても、該イオン交換樹脂のスルホン酸基同士が静電反発することによって粒子同士が再会合しないため、分散液の粘度を低く保つことができる。一方、大粒子の存在しない分散液から造膜した際には、膜に亀裂が入り連続的な膜とならないが、粒子径が10 μm以上の含フッ素イオン交換樹脂粒子の存在割合が0.1体積%以上であると、本実施の形態の分散組成物から造膜した際に、亀裂の無い連続的な膜が得られる。これは小粒子及び中粒子を、大粒子が糊の如く相互につなげることで応力を吸収しているからであると考えられる。

[0057] (含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の粘度)

本実施の形態の分散組成物の粘度 η_d (mPa・s) は、含フッ素イオン交換樹脂濃度 Cd (質量%) を用いて表される式 (I) : $\eta_d \leq \exp(0.26 \times Cd)$ を満たすことが好ましい。濃度に対する粘度が相対的に低ければ、製膜時の樹脂濃度を向上させることができるため、粘度範囲は、好ましくは $\eta_d \leq \exp(0.25 \times Cd)$ を満たし、より好ましくは $\eta_d \leq \exp(0.24 \times Cd)$ を満たす。また、分散組成物の粘度の下限としては特に限定されないが、水の 25℃ における粘度の値が 0.89 mPa・s であることから、実質的に 0.89 mPa・s 以上である。

[0058] 本実施の形態の分散組成物は、含フッ素イオン交換樹脂の含有率が低い場合には、水と同等の粘度であることから触媒の分散性は極めて良好となり、また、該イオン交換樹脂の含有率を高くする場合には、取り扱いが可能な粘度範囲において均質な溶液状態を保ったままで高濃度、すなわち含有される溶媒量を少なくできるほど、電解質膜を造膜する際に、溶媒を除去する乾燥工程を低温化、もしくは短時間化することが可能となるため好ましい。

[0059] 本実施の形態の分散組成物は、ガス拡散電極を作製した際には触媒の表面を均一で極めて薄い含フッ素イオン交換樹脂で覆うことが可能なため、発電時の抵抗が小さくなり結果として高い電流密度においても高い電圧を得ることができる。

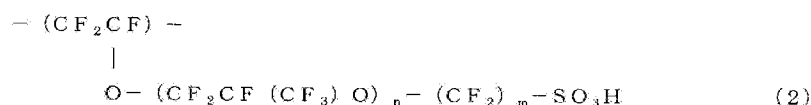
[0060] (含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の製造方法)

本実施の形態の下記式 (1) 及び式 (2) の繰り返し単位からなる共重合体を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の製造方法は、

[0061] [化12]



[0062] [化13]



[0063] (式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

水を50.1～99.9質量%、アルコール類を0.1～49.9質量%含有する混合溶媒

に、当量質量が400～1000eq/gである前記含フッ素イオン交換樹脂を1質量%以上15質量%未満混合する工程、

前記含フッ素イオン交換樹脂を含有する水性組成物を分散処理する工程、

分散処理された前記水性組成物を含フッ素イオン交換樹脂濃度Cd(質量%)が15質量%以上45質量%以下となるように濃縮する工程、

を含む方法である。

[0064] 前記分散処理工程及び前記濃縮工程を含む分散組成物の製造方法により、分散組成物の粘度 ηd (mPa・s)が、式(I): $\eta d \leq \exp(0.26 \times Cd)$ の範囲内にある含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を製造することができる。

[0065] 本実施の形態における上記混合工程は、含フッ素イオン交換樹脂と上記の混合溶媒を適切な攪拌機を付した圧力容器中に加え混合する。

[0066] 圧力容器内の空気は窒素等の不活性気体で予め置換しておくことが好ましい。この際、含フッ素イオン交換樹脂濃度を1～15質量%未満となるように混合することで、分散処理工程における含フッ素イオン交換樹脂を含む水性組成物の粘度を適切に制御することができる。含フッ素イオン交換樹脂濃度は1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、15質量%以下であることが好ましく、14質量%以下であることがより好ましく、13質量%以下であることがさらに好ましい。

[0067] 分散処理工程においては、液の温度を好ましくは220℃以下とし、1～24hr加熱、攪拌することによって分散することができる。分散処理時の温度は、100℃以上であることが好ましく110℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、220℃以下であることが好ましく、210℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。分散処理温度は100℃以上であれば含フッ素イオン交換樹脂の分散性が高まるため好ましく、分散処理時の圧力の観点から220℃以下であることが好ましい。

[0068] 本実施の形態において、含フッ素イオン交換樹脂の混合及び分散処理を行う圧力容器の材質としてはSUS304、SUS316、SUS329、SUS430、SUS444、ハステロイ<登録商標>、インコネル<登録商標>、ステライト<登録商標>等が好適に

用いられる。また、必要に応じて加圧容器の中にガラス製やポリテトラフルオロエチレン(以下、「PTFE」と記載する。)製の内筒を有するものや、圧力容器内壁がPTFE又はガラスライニング処理を施してある装置を用いてもよい。具体的には、耐圧硝子工業株式会社製のTEM-D型装置等が挙げられる。ガラス製やPTFE製の内筒、又はガラスライニングを施した圧力容器を用いて含フッ素イオン交換樹脂の分散処理を行うと、圧力容器本体に含有されるFe、Ni等の成分から生じる金属イオンの溶出を防ぐことができるため好ましい。該金属イオンが含有される分散組成物を用いて作製した電解質膜又は電極は、燃料電池運転中に発生する過酸化水素を起因とする化学的劣化への耐久性が大幅に低下するおそれがある。これを防ぐためには、造膜又は電極作製後に塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸や酢酸、シュウ酸等の有機酸による金属イオンの除去処理を行う必要があり、製造工程が煩雑になるおそれがある。

[0069] 本実施の形態においては、分散処理後に共沸蒸留や薄膜蒸留、限外ろ過等の公知の濃縮工程を行って含フッ素イオン交換樹脂を15質量%以上45質量%以下含む分散組成物を作製する。また、濃縮工程において、分散組成物に対して過大なせん断力を作用させると、分散組成物の粘度が上昇するおそれがあり、その場合は均質な濃縮液を得ることが難しい。よって、方法は特に限定されないが、静置、又はせん断速度が 100sec^{-1} 未満となるゆるやかな攪拌下における濃縮やロータリーエバポレーター等を用いる濃縮工程を行うことが好ましい。この工程において実質的に溶媒が水のみからなる分散組成物に変換されてもよいし、また何らかの溶媒を添加して希釈した後に濃縮してもよい。このようにして得られた含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物に対して、同様の加熱加圧下における分散処理工程を複数回実施し、さらに濃縮工程を組み合わせることで、より高濃度で粘度の低い分散組成物とすることが可能である。2回目以降の分散処理工程を行う際の含フッ素イオン交換樹脂の濃度は1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。また、上限としては、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。

[0070] 本実施の形態において、分散組成物の含フッ素イオン交換樹脂の濃度Cdは、15質量%以上が好ましく、17質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好まし

い。また、上限としては、45質量%以下が好ましく、43質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

[0071] 本実施の形態において、分散処理後又は分散処理に次ぐ濃縮工程後の分散組成物のろ過を行うことで工程中に混入した塵等を取り除くことができる。ろ材は特に限定されないがポリプロピレン、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、セルロース等から選択して用いることができる。孔径も特に限定されないが、0.5~100 μ mの範囲から選択して用いることができる。

[0072] 本実施の形態において、含フッ素イオン交換樹脂を混合、分散させる際には溶媒として水及びアルコール類を含む混合溶媒を用いる。

[0073] 本実施の形態におけるアルコール類としては、アルコール類の沸点が低沸点であることから炭素数1~3のアルコールであることが好ましい。これらのアルコールは1種類で用いられてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。具体的にはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が挙げられ、メタノール、エタノールが好ましい。アルコール類を含有する溶媒を用いることで該イオン交換樹脂が膨潤しその結果として分散させやすくなると考えられる。本実施の形態において、上記アルコール類を用いることにより、より低温で分散処理を行うことができる。

[0074] 本実施の形態において、アルコール類の濃度は、水とアルコール類を含む混合溶媒において49.9質量%以下である。アルコール類の濃度が49.9質量%以下であることにより分散組成物の粘度を低くすることができるため、含フッ素イオン交換樹脂濃度を15質量%以上45質量%以下の高い濃度で含有することができる。

[0075] 本実施の形態におけるアルコール類の濃度としては、好ましくは45質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である。アルコール類の濃度の下限は特に限定されないが、含フッ素イオン交換樹脂の均一分散性を考えると、アルコール類の濃度は0.1質量%以上であり、1.0質量%以上であることがより好ましく、10.0質量%以上であることがさらに好ましい。

[0076] 本実施の形態において、水の濃度は、水とアルコール類を含む混合溶媒において50.1~99.9質量%であるが、下限としては60質量%以上であることが好ましく、上限としては99.0質量%以下であることが好ましく、90.0質量%以下であることがより

好ましい。

[0077] 本実施の形態の趣旨に反しない範囲で、上記混合溶媒にエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール等のジオール系溶剤、DMSO、DMAC、DMF等の双極性有機溶剤、含フッ素アルコール類、含フッ素エーテル類を混合してもよく、その濃度は混合溶媒全体において5質量%以下であることが好ましい。

[0078] 本実施の形態において、水とアルコール類を含む上記混合溶媒を用いて分散処理工程と濃縮工程を組み合わせ、含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を製造することにより、45質量%の高濃度の分散組成物においてもなお液状で均質な状態を維持することが可能となる。

[0079] 本実施の形態において、液状とは25℃におけるE型粘度系による測定を実施した際に溶液の粘度が3000mPa・s以下であることを意味し、均質とは25℃においてゲル状物を含まないことを意味する。3000mPa・sを超える液体においても、液体の温度を上昇させることで粘度を低下させることが可能だが、この場合はゲル状物を多く含む液体となり実用には供さない。よって25℃における分散液の粘度の実質上の上限は3000mPa・sである。これは溶媒組成が含フッ素イオン交換樹脂の分散性に大きな影響を及ぼしていることの現れであり、上述した動的光散乱光度計を用いて測定される粒子径分布を測定することによって、従来の分散組成物と本実施の形態における分散組成物に含まれる樹脂の粒子径の違いを明らかにすることができる。

[0080] (固体高分子型電池用電解質膜)

本実施の形態の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を用いて作製されるイオン交換膜は、固体高分子型燃料電池用電解質膜(以下、単に「電解質膜」と記載する場合がある。)として使用することができる。本実施の形態において膜電極接合体(MEA)における電解質膜の厚さは特に限定されないが、電解質膜の厚さは50 μ m以下であることが好ましい。電解質膜の厚さが50 μ m以下であることにより、アノードとカソードに挟まれた電解質膜中では水蒸気量の濃度勾配を大きくすることができ、電池としての特性を高くすることができる。また、電解質膜の厚さが3 μ m以上であることにより、短絡を起こすおそれを少なくすることができる。電解質膜の厚さは3~40 μ m

であることがより好ましく、5～30 μm であることがさらに好ましい。

[0081] 本実施の形態は、上記分散組成物を用いて製造する固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法にも関する。固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法としては、シャーレ等の容器に高分子電解質含有溶液を展開し、必要に応じてオープン等の中で加熱することにより溶媒を少なくとも部分的に留去した後に容器から剥がす等して膜状体を得る方法がある。また、ガラス板又はフィルム等に高分子電解質含有溶液を厚みが均一になるように、ブレード、エアナイフ又はリバースロールといった機構を有するブレードコーター、グラビアコーター又はコンマコーター等の装置によって膜厚を制御しながらキャスト成膜して枚葉の塗工膜とすることもできる。また、連続的にキャストして連続成膜し、長尺のフィルム状の膜にすることもできる。

[0082] 上記フィルムとしては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンブタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)及び液晶ポリエステル類を含むポリエステル、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリアリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート(PC)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアミド、ポリアセタール(POM)、ポリフェニレンテレフタレート(PPE)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルアミド(PEI)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリイミド(PI)、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリテトラフルオロエチレン、(PTFE)、フッ素化エチレン-プロピレン(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン(ETFE)コポリマー、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、リベンザゾール(PBZ)、ポリベンズオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、ポリベンズイミダゾール(PBI)及びポリパラフェニレンテレフタルイミド(PPTA)等から選択して用いることができる。

[0083] また、高分子電解質含有溶液をダイから押し出して成膜する押出し成膜方法も可能で、押出し成膜法によっても枚葉又は長尺の膜とすることが可能である。さらには、スプレー等で剥離性のある支持体中に析出させ、乾燥して成膜し、さらに必要に応じ

、加熱プレス等により圧密化して成膜してもよい。

[0084] さらに、一度、キャスト又は押出し成膜した膜を、後述する乾燥処理をする前にブレード又はエアナイフによって膜厚を再度制御することも可能である。

[0085] また、成膜された膜中に存在する溶媒を除去する方法として、適正な溶液又は溶媒中に成膜後の膜を投入して脱溶媒する溶媒浸漬法等の方法を採ることもできる。

[0086] 上記した成膜方法は溶液の粘度やその他の性状に合わせて選択することができ、限定されるものではない。また異なった成分比の高分子電解質含有溶液を自由な方法で多数回成膜した後積層し、多層状としてもよい。

[0087] また、本実施の形態の分散組成物を用いることにより、分散組成物に製膜助剤等の添加剤を添加することなく、電解質膜、触媒層等に製膜することができる。

[0088] (固体高分子型電池用膜電極接合体)

本実施の形態において、膜電極接合体におけるガス拡散電極としての触媒層の厚さは特に限定されないが、触媒層の厚さは、触媒層中のガス拡散を容易にし、電池特性を向上させる観点から、 $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましく、さらに均一であることが好ましい。

[0089] 本実施の形態の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を用いることにより、厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の触媒層でも均一な厚さで形成することができる。触媒層の厚さを薄くすると単位面積あたりに存在する触媒量が少なくなり反応活性が低くなるおそれがあるが、この場合は触媒として白金又は白金合金が高担持率で担持された担持触媒を用いれば、薄くても触媒量が不足することなく電極の反応活性を高く保てる。上記観点から、触媒層の厚さは $1\sim 15\text{ }\mu\text{ m}$ であることがより好ましい。

[0090] 本実施の形態は、上記分散組成物を用いて製造する固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法にも関する。固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極は、例えば、市販のガス拡散電極の表面に含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を塗布した後、大気雰囲気中、 140°C で乾燥・固定化することにより製造することができる。

[0091] 本実施の形態の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物と、触媒金属粒子がカーボン担体に担持された触媒粉末と、を含む塗工液を調製し、該塗工液を基材上に塗工することによりアノード及びカソードの少なくとも一方の触媒層を形成することができる。

。この方法で得られる触媒層は、割れ等の欠陥が少なく平滑性に優れる。触媒層は塗工液を塗工後、溶媒(分散媒)を除去することにより形成されるため、電解質としてのみではなく触媒のバインダーとしても機能するイオン交換体ポリマーの強度が向上することによって、触媒層の割れを防止することができる。

[0092] 塗工液には、さらに溶媒を加えてもよい。加える溶媒としてアルコール類や含フッ素溶媒又は水が好ましい。好ましくは、アルコール類が挙げられ、主鎖の炭素数が1～4のものが好ましく、例えば、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-ブタノール等が挙げられる。また、アルコールに水を混合すると含フッ素イオン交換樹脂の溶解性を上げることもできる。含フッ素溶媒としては、例えば、2H-パーフルオロプロパン、1H, 4H-パーフルオロブタン、2H, 3H-パーフルオロペンタン、3H, 4H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)、2H, 5H-パーフルオロヘキサン、3H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)等のヒドロフルオロカーボン類、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロブタン)、パーフルオロクタン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロヘキサン等のフルオロカーボン類、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタン、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等のヒドロクロロフルオロカーボン類、1H, 4H, 4H-パーフルオロ(3-オキサペンタン)、3-メトキシ-1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の含フッ素エーテル類、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の含フッ素アルコール類等が挙げられる。

[0093] 本実施の形態において、塗工液の固形分濃度は、目的とする触媒層の厚さに合わせて適宜選択でき、特に限定されないが、均一な塗工層を形成するために、全質量に対する質量比で1～50質量%とすることが好ましく、5～35質量%とすることがより好ましい。上記塗工液を塗工する基材は、イオン交換膜であってもよいし、触媒層の外側に配置され集電体としても機能するガス拡散層であってもよい。また、膜電極接合体の構成材料ではない別途用意した基材であってもよく、この場合は触媒層を膜と接合させた後に基材をはく離すればよい。別途用意する基材としては特に限定さ

れないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン等から選択された材質のフィルムを用いることができる。

[0094] 本実施の形態において、膜電極接合体の製造方法としては、例えば、(1) 上記塗工液を固体高分子電解質膜上に直接塗工した後、当該塗工液中に含まれる分散媒を乾燥除去して触媒層を形成し、両面からガス拡散層で挟み込む方法、(2) カーボンペーパー、カーボクロス又はカーボンフェルト等のガス拡散層となる基材上に上記塗工液を塗工し乾燥させて触媒層を形成した後、これを固体高分子電解質膜にホットプレス等の方法により接合する方法、(3) 上記塗工液中に含まれる溶剤に対して十分な安定性を示すフィルム(基材)上に上記塗工液を塗工し、これを乾燥し、固体高分子電解質膜にホットプレスした後、基材フィルムを剥離し、ガス拡散層で挟み込む方法等が挙げられる。

[0095] 塗工方法は特に限定されないが、例えば、バッチ式の方法としてはバーコータ法、スピンコータ法、スクリーン印刷法等があり、連続式の方法としては後計量法と前計量法が挙げられる。後計量法は、過剰の塗工液を塗工し、後から所定の膜厚となるように塗工液を除去する方法である。前計量法は、所定の膜厚を得るのに必要な量の塗工液を塗工する方法である。後計量法としては、エアドクタコータ法、ブレードコーター法、ロッドコータ法、ナイフコータ法、スクイズコータ法、含浸コータ法、コンマコーター法等が挙げられ、前計量法としては、ダイコータ法、リバースロールコータ法、トランスファロールコータ法、グラビアコーター法、キスロールコータ法、キャストコータ法、スプレイコータ法、カーテンコータ法、カレンダーコータ法、押出コータ法等が挙げられる。均一な触媒層を形成するためには、スクリーン印刷法及びダイコータ法が好ましく、生産効率を考慮すると連続式のダイコータ法がより好ましい。

[0096] 本実施の形態において触媒層に含まれる触媒は、アノード側とカソード側とで同じでも異なってもよいが、白金又は白金合金からなる金属触媒がカーボンに担持されたものが好ましい。担体となるカーボンは金属触媒が分散性よくカーボン担体に担持され、長期にわたって安定した電極反応の活性に優れるため、比表面積が $50 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。金属触媒としては、固体高分子型燃料電池に

におけるアノードでの水素酸化反応及びカソードでの酸素還元反応に対して高活性であるため白金からなる金属触媒であることが好ましい。電極触媒としての安定性や活性をさらに付与できる場合もあることから白金触媒からなる金属触媒であることも好ましい。上記白金合金としては、白金以外の白金族の金属(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム)、金、銀、クロム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属と白金との合金であることが好ましく、該白金合金には白金と合金化される金属と白金との金属間化合物が含有されていてもよい。

- [0097] アノードで一酸化炭素を含むガスが供給される場合は、白金とルテニウムとを含む合金を使用すると、触媒の活性が安定するため好ましい。
- [0098] 本実施の形態において、燃料電池用膜電極接合体には、カソードには酸素を含むガス、アノードには水素を含むガスが供給される。具体的には、例えばガスの流路となる溝が形成されたセパレータを膜電極接合体の電極の外側に配置し、ガスの流路にガスを流すことにより膜電極接合体に燃料となるガスを供給し発電させる。また、燃料ガスとしてメタノールを供給する直接メタノール型燃料電池用の膜電極接合体としても使用できる。
- [0099] 本実施の形態の燃料電池は、電極接合体を備える燃料電池であり、上記電解質膜及び／又はガス拡散電極としての上記触媒層のいずれかを備える燃料電池である。また、上記電解質膜と上記触媒層により製造される電極接合体を備える燃料電池であることが好ましい。
- [0100] 本実施の形態の燃料電池は、上記分散組成物を用いて製造される電解質膜及び／又はガス拡散電極を備えることにより、高い起電力を有する燃料電池とすることができる。
- [0101] 本実施の形態において、燃料電池の単セル特性試験(電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$)において、0.35Vの起電力を有する燃料電池とすることができ、0.40Vの起電力を有することが好ましく、0.45Vの起電力を有することがより好ましい。

実施例

- [0102] 以下、本実施の形態を実施例及び比較例によってさらに具体的に詳細に説明する

が、本実施の形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、本実施の形態に用いられる評価方法及び測定方法は以下のとおりである。

[0103] (1) 含フッ素イオン交換樹脂の当量質量

酸型の含フッ素イオン交換樹脂およそ0.02～0.10gを50mLの25℃飽和NaCl水溶液(0.26g/mL)に浸漬し、攪拌しながら10分間放置した後、和光純薬工業社製試薬特級フェノールフタレインを指示薬として和光純薬工業社製試薬特級0.01N水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。中和後得られたNa型イオン交換膜を純水ですすいだ後、真空乾燥して秤量した。中和に要した水酸化ナトリウムの当量をM(mmol)、Na型イオン交換膜の質量をW(mg)とし、下記式より当量質量(g/eq)を求めた。

$$\text{当量質量} = (W/M) - 22$$

[0104] (2) 含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレート(MFR)

JIS K-7210に基づき、オリフィスの内径2.09mm、長さ8mmの装置を用いて温度270℃、荷重2.16kgで、含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレート(MFR、g/10分)を測定した。

[0105] (3) 分散組成物中の含フッ素イオン交換樹脂濃度

乾燥した室温の秤量瓶の質量を精秤し、これをW0とした。測定した秤量瓶に測定物を10g入れ、精秤しW1とした。測定物を入れた秤量瓶をエスベック株式会社製LV-120型真空乾燥機を用いて温度110℃、絶対圧0.01MPa以下で3hr以上乾燥した後、シリカゲル入りのデシケーター中で冷却し、室温になった後に精秤しW2とした。

$(W2 - W0) / (W1 - W0)$ を百分率で表し、5回測定し、その平均値を含フッ素イオンイオン交換樹脂濃度とした。

[0106] (4) 分散組成物の粘度

東機産業株式会社製TV-33形粘度計・コーンプレートタイプ(E型粘度計)及び1°34'×R24の標準コーンロータ(ロータコード01)を用い、温度25℃、せん断速度76.6sec⁻¹にて測定時間2分経過後の値を粘度とした。

[0107] (5) 分散組成物中のアルコール類濃度

株式会社島津製作所製ガスクロマトグラフ装置G4000、及びジーエルサイエンス株式会社製キャピラリカラムInertCap WAX(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m)を用いた。内部標準物質に和光純薬工業社製試薬特級1-ブタノールを用い、予めアルコール類との検量線を作成し、分散組成物1gと1質量%1-ブタノール水溶液1g及び精製水18gを混合し測定サンプルとした。注入口を200°C、水素炎イオン化検出器を210°C、オーブンを60°Cに設定した後にマイクロシリンジを用いて測定サンプルを1 μ L注入した。その後直ちに10°C/分の速度でオーブンの温度を上昇させた際に測定されるスペクトルからピーク面積を求め、アルコール類の濃度を測定した。

[0108] (6) 分散組成物の粒子径分布

動的光散乱光度計である大塚電子株式会社製ゼータ電位・粒径測定システムELS-S-Z2plus型装置を用い、温度25°Cにてディスポーザブルセルを用い、ピンホール50 μ m、LOG相関計使用、自動光量調整機能あり、ダストカットなし、積算回数500回の条件にて測定した散乱光の時間相関関数をG1(t)として、分散組成物中の粒子径分布を求めた。

[0109] (7) 燃料電池評価

含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を原料として作製した電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池の燃料電池運転評価は、2枚のガス拡散電極の間に電解質膜を挟み込み、160°C、圧力50kg/cm²でホットプレスすることによりMEAを作成して行った。

ガス拡散電極としては、米国DE NORA NORTH AMERICA社製のガス拡散電極ELAT(登録商標)(Pt担持量0.4mg/cm²)を用いた。なお、電極触媒層は、ガス拡散電極の表面に含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を塗布した後、大気雰囲気中、140°Cで乾燥・固定化したものを使用して形成した(ポリマー担持量0.8mg/cm²)。

このMEAを表面にガス流路を有するグラファイト製のフランジの間に挟み込み、金属製の燃料電池フレームで挟み込んだ評価セルに組み込んで評価装置にセットした。具体的には、上記MEAを燃料として水素ガス、酸化剤として空気ガスを用い、常

圧、セル温度95℃にて単セル特性試験(電圧0.65V 電流密度0.5A/cm²)を行った。ガス加湿には水バブリング方式を用い、水素ガス、空気ガスともに50℃で加湿してセルへ供給した。

[0110] [実施例1]

前記式(3)においてZ=Fであるフッ化オレフィン(CF₂=CF₂)と前記式(4)においてm=2、n=0、W=SO₂Fであるフッ化ビニル化合物(CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂F)との共重合体(MFR=3.0)からなる含フッ素イオン交換樹脂前駆体を押し出し機を用いて、丸口金から270℃で押し出した後に切断し、直径2~3mm、長さ4~5mmの円柱状のペレットとした。この含フッ素イオン交換樹脂前駆体ペレット510gを、KOH濃度15質量%及びDMSO濃度30質量%となるようにKOHとDMSOを添加して事前に調整したKOH水溶液2460gに6時間浸漬し、含フッ素イオン交換樹脂前駆体におけるSO₂F基をSO₃K基とした。

上記の処理ペレットを60℃の1N-HCl 2500mLに6時間浸漬した後、60℃のイオン交換水(伝導度0.06S/cm以下)で水洗、乾燥して、前記SO₃K基がSO₃H基となったプロトン交換基を有する含フッ素イオン交換樹脂(当量質量=720g/eq)を得た。

次にガラスの内筒を有するSUS304製の容量5Lのオートクレーブに、前記含フッ素イオン交換樹脂(含水率28.7質量%)120g、エタノール485g、イオン交換水949gをガラス内筒内に仕込み、内筒とオートクレーブ内壁の間にエタノール70g、イオン交換水140gを仕込んだ。ガラス内筒内の液を攪拌しながら、162℃で4hrの分散処理を実施した。加温とともにオートクレーブ内圧が上昇し最大圧力は1.2MPaであった。冷却後にオートクレーブから取り出したところ、均一で透明な含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物AS0を得た。AS0の組成は含フッ素イオン交換樹脂5.0質量%、エタノール30.0質量%、水65.0質量%であった。

続いて、上記分散組成物を500mLのナスフラスコに350g仕込み、BUCHI社製ロータリーエバポレーターR-200を用いて80℃にて40rpmで回転させながら0.04MPaの減圧度において共沸蒸留によって含フッ素イオン交換樹脂濃度が15質量%となるまで濃縮を行い、分散組成物AS1を得た。AS1の組成は含フッ素イオン交換

樹脂15.0質量%、エタノール0.4質量%、水84.6質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

[0111] [実施例2]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が20質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例1と同様にして分散組成物AS2を得た。AS2の組成は含フッ素イオン交換樹脂20.0質量%、エタノール0.0質量%、水80.0質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

[0112] [実施例3]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が25質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例1と同様にして分散組成物AS3を得た。AS3の組成は含フッ素イオン交換樹脂25.0質量%、エタノール0.0質量%、水75.0質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

[0113] [実施例4]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が30質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例1と同様にして分散組成物AS4を得た。AS4の組成は含フッ素イオン交換樹脂30.0質量%、エタノール0.0質量%、水70.0質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

得られた分散組成物をシリコーン系離型剤で表面処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にダイコータを用いて乾燥後に $30\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工して、 80°C において乾燥を行い、電解質膜を形成した。この際、電解質膜の形成に必要な乾燥時間は8分であった。

次に、得られた電解質膜と実施例1で得られた分散組成物AS1を電極触媒層形成の材料として用いて上記(7)燃料電池評価に記載の方法でMEAを形成し、燃料電池特性試験を行った。その結果、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ にて0.46Vの非常に高い起電力が得られた。

[0114] [実施例5]

AS1を原料としてガラス内筒内に1600g仕込み、内筒とオートクレーブ内壁の間にイオン交換水を225g仕込んだ。これをガラス内筒内の液を攪拌しながら、 152°C で4

hr処理し、均一な含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物を得た。

続いて、上記組成物を500mLのナスフラスコに350g仕込み、BUCHI社製ロータリーエバポレーターR-200を用いて80℃にて40rpmで回転させながら0.08MPaの減圧度において蒸留によって含フッ素イオン交換樹脂濃度が30質量%となるまで濃縮を行い分散組成物AS5を得た。AS5の組成は含フッ素イオン交換樹脂30.0質量%、エタノール0.0質量%、水70.0質量%であった。また、10 μ m以上の粒子径を有する大粒子の割合は15体積%であった。

[0115] [実施例6]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が40質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例5と同様にして分散組成物AS6を得た。AS6の組成は含フッ素イオン交換樹脂40.0質量%、エタノール0.0質量%、水60.0質量%であった。また、10 μ m以上の粒子径を有する大粒子の割合は15体積%であった。

得られた分散組成物をシリコン系離型剤で表面処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にダイコータを用いて乾燥後に30 μ mの厚みになるように塗工して、80℃において乾燥を行い、電解質膜を形成した。この際、電解質膜の形成に必要な乾燥時間は5分であった。

次に、得られた電解質膜と実施例5で得られた分散組成物AS5を電極触媒層形成の材料として用いて上記(7)に記載の方法でMEAを形成し、燃料電池特性試験を行った。スタート直後から一定の値を示し、安定していた。燃料電池は300時間以上にわたって良好に運転することができた。また、電流密度1A/cm²にて0.47Vの非常に高い起電力が得られた。

[0116] [実施例7]

実施例1で用いた含フッ素イオン交換樹脂(含水率28.7質量%)235g、エタノール497g、イオン交換水941gをガラス内筒に仕込んで分散処理を行う以外は実施例1と同様にして分散組成物を得た。続いて500mLのナスフラスコに、上記分散組成物を200gとイオン交換水を200g仕込み、BUCHI社製ロータリーエバポレーターR-200を用いて80℃にて40rpmで回転させながら0.04MPaの減圧度において共沸蒸留によって含フッ素イオン交換樹脂濃度が20質量%となるまで濃縮を行い分散

組成物AS7を得た。AS7の組成は含フッ素イオン交換樹脂20.0質量%、エタノール0.0質量%、水80.0質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

[0117] [実施例8]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が30質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例7と同様にして分散組成物AS8を得た。AS8の組成は含フッ素イオン交換樹脂30.0質量%、エタノール0.0質量%、水70.0質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は42体積%であった。

[0118] [実施例9]

前記式(3)において $Z=F$ であるフッ化オレフィン($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)と、前記式(4)において $m=2$ 、 $n=1$ 、 $W=\text{SO}_2\text{F}$ であるフッ化ビニル化合物($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$)と、の共重合体(MFR=3.0、当量質量880g/eq)を含フッ素イオン交換樹脂(含水率25.6質量%)として用いる以外は実施例1と同様にして分散組成物AS9を得た。AS9の組成は含フッ素イオン交換樹脂15.0質量%、エタノール0.4質量%、水84.6質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は48体積%であった。

[0119] [比較例1]

実施例1で用いた含フッ素イオン交換樹脂(含水率28.7質量%)140g、エタノール949g、水を908gとして分散処理を行い含フッ素イオン交換樹脂濃度が10質量%となるまで濃縮を行う以外は実施例1と同様にして分散組成物AS10を得た。AS10の組成は含フッ素イオン交換樹脂10.0質量%、エタノール22.9質量%、水67.1質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は83体積%であった。

[0120] [比較例2]

含フッ素イオン交換樹脂濃度が20質量%となるまで濃縮を行う以外は比較例1と同様にして分散組成物AS11を得た。AS11の組成は含フッ素イオン交換樹脂19.9質量%、エタノール1.3質量%、水78.8質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は83体積%であった。

得られた分散組成物をシリコン系離型剤で表面処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にダイコータを用いて乾燥後に $30\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工して、 80°C において乾燥を行い、電解質膜を形成した。この際、電解質膜の形成に必要な乾燥時間は15分であった。

次に、得られた電解質膜と比較例1で得られた分散組成物AS9を電極触媒層形成の材料として用いて上記(7)に記載の方法でMEAを形成し、燃料電池特性試験を行った。その結果、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ にて 0.33V の低い起電力しか得られなかった。

[0121] [比較例3]

実施例1で用いた含フッ素イオン交換樹脂(含水率28.7質量%)140g、エタノール450g、水を408gとして分散処理を行った。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は97体積%であった。

得られた分散液AS12はゲル状物を多く含み不均一であったため、燃料電池特性試験に供することが可能な均質な電解質膜を作製することができなかった。

[0122] [比較例4]

実施例1で用いた含フッ素イオン交換樹脂(含水率28.7質量%)4.2g、水55.8gをガラスの内筒を有するSUS304製の容量0.12Lのオートクレーブのガラス内筒に仕込み、内筒とオートクレーブ内壁の間に水10gを仕込んだ。次いでガラス内筒内の液を攪拌しながら、 230°C で7hrの分散処理を実施した。加温とともにオートクレーブ内圧が上昇し最大圧力は 2.7MPa であった。冷却後にオートクレーブから取り出したところ、得られた分散組成物AS13は膨潤したゲル状物を含む液体であった。これをアドバンテック東洋株式会社製ステンレスラインホルダーKS-47とミリポア社製ポリプロピレンプレフィルターAN25(ポアサイズ $2.5\mu\text{m}$ 、フィルターサイズ $47\text{mm}\phi$)を用いてろ過することで、ゲル状物を取り除いた分散組成物AS13Fを得た。AS13Fの組成は含フッ素イオン交換樹脂1.2質量%、水98.8質量%であった。また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する大粒子の割合は0.0体積%であった。

得られた分散組成物AS13Fをポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にダイコータを用いて乾燥後に $30\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工して、 80°C において乾燥を

行い、電解質膜を形成したが、乾燥が進行するにしたがい電解質膜に亀裂が発生した。乾燥が終了した15分後には数mm角程度の小片になるまで亀裂が増加したため、燃料電池特性試験に供することが可能な均質な電解質膜を作製することができなかった。

[0123] 実施例1～9及び比較例1～4で得られた含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の粘度を表1に示す。また、動的光散乱光度計によって解析した分散組成物中の粒子の大きさと、その存在割合を表2に示す。なお、表2中、「小粒子」は粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子、「中粒子」は $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の粒子、「大粒子」は $10\mu\text{m}$ 以上の粒子である。

[0124] [表1]

	サンプル名	粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	e x p ($0.26 \times \text{Cd}$)
実施例 1	A S 1	9. 0	4 9
実施例 2	A S 2	2 2. 9	1 8 1
実施例 3	A S 3	1 0 1. 1	6 6 5
実施例 4	A S 4	8 9 7	2 4 4 0
実施例 5	A S 5	4 4. 3	2 4 4 0
実施例 6	A S 6	1 0 9 0	3 2 8 6 0
実施例 7	A S 7	2 3. 9	1 8 1
実施例 8	A S 8	7 5 2	2 4 4 0
実施例 9	A S 9	1 9. 0	4 9
比較例 1	A S 1 0	8 8. 9	1 4
比較例 2	A S 1 1	1 1 0 0	1 7 6
比較例 3	A S 1 2	4 6 0	1 3
比較例 4	A S 1 3 F	2. 3	1. 4

[0125] [表2]

	サンプル名	小粒子の割合 (体積%)	中粒子の割合 (体積%)	大粒子の割合 (体積%)
実施例 1	A S 1	6	5 2	4 2
実施例 2	A S 2	3	5 5	4 2
実施例 3	A S 3	2	5 6	4 2
実施例 4	A S 4	2	5 6	4 2
実施例 5	A S 5	2 3	6 2	1 5
実施例 6	A S 6	2 1	6 4	1 5
実施例 7	A S 7	3	5 5	4 2
実施例 8	A S 8	2	5 6	4 2
実施例 9	A S 9	7	4 5	4 8
比較例 1	A S 1 0	7	1 0	8 3
比較例 2	A S 1 1	4	1 3	8 3
比較例 3	A S 1 2	1	2	9 7
比較例 4	A S 1 3 F	2 4	7 6	0

[0126] 表1の結果から、実施例1～9の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物は、15質量%以上45質量%以下の高濃度であるとともに、分散組成物の粘度が上記式(I)の範囲にある低粘度の分散組成物であった。

一方、アルコール類を50質量%以上含有する混合溶媒を用いて製造した比較例1～4の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物は、分散組成物の粘度が式(I)の範囲内にない分散組成物であった。特に、比較例2においては、含フッ素イオン交換樹脂濃度を20質量%にまで濃縮できるものであったが、不均一で粘度の高い分散組成物であった。

[0127] 図1は、AS2、AS6、AS11、及びAS13Fを動的光散乱光度計を用いて解析した結果をプロットしたグラフであり、横軸は時間、縦軸は散乱光の時間相関関数G1を示す。

図1から、AS11に比較してAS2及びAS6は粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の成分に由来する $1\times 10^4\mu\text{sec}$ よりも長時間側のスペクトルが減少していることがわかる。また、AS13Fでは $1\times 10^4\mu\text{sec}$ よりも長時間側のスペクトルは全く存在しておらず、このことから粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が0体積%であることが分かる。

[0128] 本出願は、2008年4月9日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願20

08-101764)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物は、高い耐久性を実現できる固体高分子型燃料電池用の電解質膜及び電極の原料としての産業上利用可能性を有する。

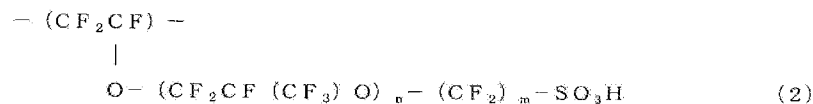
請求の範囲

- [1] 下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなり、かつ当量質量が400～1000g/e_qである含フッ素イオン交換樹脂と、水を含む溶媒と、を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物であって、

[化1]



[化2]



(式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

前記含フッ素イオン交換樹脂における粒子径が10 μm以上の樹脂の存在割合が0.1～80体積%である、分散組成物。

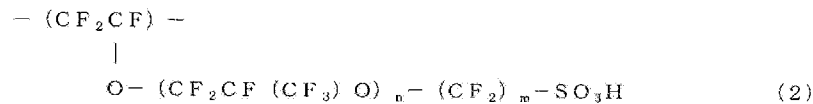
- [2] 前記分散組成物の粘度 η_d (mPa・s)が、式(I): $\eta_d \leq \exp(0.26 \times Cd)$ の範囲内にある、請求項1に記載の分散組成物(ここで、Cdは前記含フッ素イオン交換樹脂の濃度(質量%)を示す)。
- [3] 前記含フッ素イオン交換樹脂を15～45質量%含む、請求項1又は2に記載の分散組成物。
- [4] 前記含フッ素イオン交換樹脂前駆体のメルトフローレートが0.01～100g/10分である、請求項1～3のいずれか一項に記載の分散組成物。
- [5] 前記含フッ素イオン交換樹脂が前記式(2)においてn=0かつm=2の共重合体を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の分散組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の分散組成物を用いて作製される固体高分子型燃料電池用電解質膜。
- [7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の分散組成物を用いて作製される固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極。
- [8] 請求項6に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜及び／又は請求項7に記載の固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極を備える燃料電池。

- [9] 下記式(1)及び式(2)の繰り返し単位からなる共重合体を含む含フッ素イオン交換樹脂の分散組成物の製造方法であって、

[化3]



[化4]



(式中、Zは、H、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、mは0～12の整数であり、nは0～2の整数である。)

水を50.1～99.9質量%、アルコール類を0.1～49.9質量%含有する混合溶媒に、当量質量が400～1000g/eqである前記含フッ素イオン交換樹脂を1質量%以上15質量%未満混合する工程、

前記含フッ素イオン交換樹脂を含有する水性組成物を分散処理する工程、

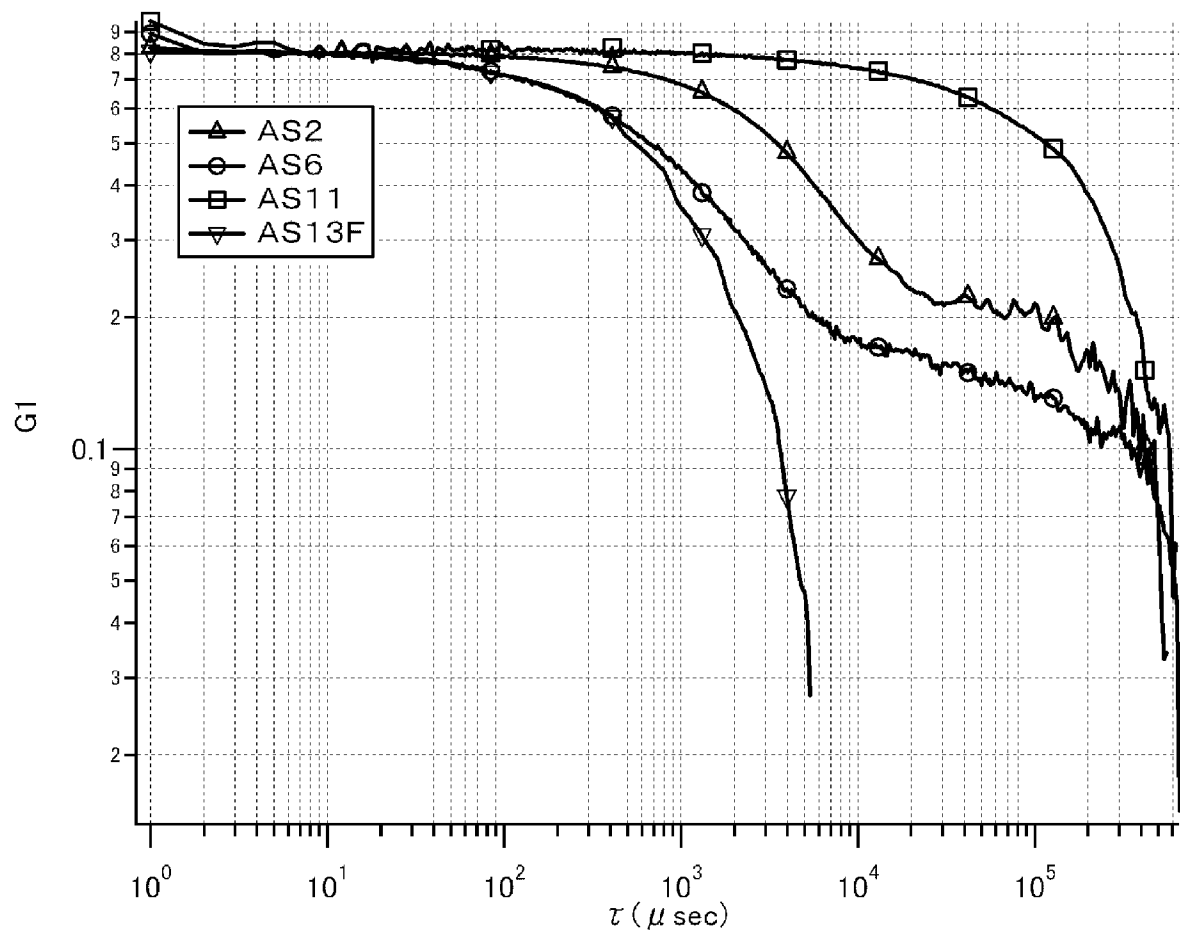
分散処理された前記水性組成物を含フッ素イオン交換樹脂濃度Cd(質量%)が15質量%以上45質量%以下となるように濃縮する工程、
を含む、分散組成物の製造方法。

- [10] 前記アルコール類がメタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールからなる群から選ばれる1種類以上のアルコールである、請求項9に記載の分散組成物の製造方法。

- [11] 220℃以下で分散処理する、請求項9又は10に記載の分散組成物の製造方法。

- [12] 前記含フッ素イオン交換樹脂が前記式(2)においてn=0かつm=2の共重合体を含む、請求項9～11のいずれか一項に記載の分散組成物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/05(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/05, C08F214/26, H01B1/06, H01M4/86, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-082749 A (Asahi Kasei Corp.), 31 March, 2005 (31.03.05), Scope of Claims; Claims 1, 2; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2000-159965 A (Ausimont S.p.A.), 13 June, 2000 (13.06.00), Full text & US 6197903 B1 & EP 1004615 A2	1-12
A	JP 2001-504872 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text & US 6552093 B1 & EP 932646 A & WO 1998/016581 A1	1-12

☒ 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
18 June, 2009 (18.06.09)

Date of mailing of the international search report
30 June, 2009 (30.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/005377 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text & US 2005/0143540 A1 & EP 1535950 A1	1-12
A	JP 2006-257423 A (Solvay Solexis S.p.A.), 28 September, 2006 (28.09.06), Full text & EP 1702670 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/05(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i,
H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/05, C08F214/26, H01B1/06, H01M4/86, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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）

WPI

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
X	JP 2005-082749 A（旭化成株式会社）2005.03.31, 特許請求の範囲 請求項1、2、実施例（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2000-159965 A（オーシモン ト エス. ピー. エー. ）2000.06.13, 全文 & US 6197903 B1 & EP 1004615 A2	1-12
A	JP 2001-504872 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー）2001.04.10, 全文 & US 6552093 B1& EP 932646 A& WO 1998/016581 A1	1-12

☒ 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

1 8 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

車谷 治樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 1 6 5

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	WO 2004/005377 A1 (旭硝子株式会社) 2004.01.15, 全文 & US 2005/0143540 A1 & EP 1535950 A1	1-12
A	JP 2006-257423 A (ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.) 2006.09.28, 全文 & EP 1702670 A1	1-12