

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年8月6日 (06.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/096574 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 8/02* (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)  
*C08G 61/00* (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)  
*C08J 5/22* (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)  
*C08L 65/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051672
- (22) 国際出願日: 2009年1月26日 (26.01.2009)
- (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2008-022614 2008年2月1日 (01.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下恭弘 (YAMASHITA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-13-1-5-204 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYELECTROLYTE COMPOSITION, METHOD OF PRODUCTION OF SAME, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質組成物及びその製造方法、並びに燃料電池

(57) Abstract: Presented is a polyelectrolyte composition including a mixed solvent comprising a plurality of solvents with boiling points differing from one another, and polyelectrolyte block copolymers comprising blocks that have ion exchange groups and blocks with substantially no ion exchange groups, wherein the mixed solvent is a good solvent of the polyelectrolyte block copolymers, and solvent A, having the highest boiling point of the solvents of the mixed solvent, is a poor solvent of the polyelectrolyte block copolymers as well as a good solvent of the aforementioned blocks having ion exchange groups.

(57) 要約: 互いに沸点の異なる複数種の溶媒からなる混合溶媒と、イオン交換基を有するブロック及びイオン交換基を実質的に有さないブロックを有するブロック共重合体型高分子電解質と、を含む高分子電解質組成物であって、前記混合溶媒が、前記ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒であり、前記混合溶媒に含まれる溶媒のうち、最も沸点が高い溶媒Aが、前記ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、且つ前記イオン交換基を有するブロックの良溶媒である高分子電解質組成物。



WO 2009/096574 A1

## 明細書

## 高分子電解質組成物及びその製造方法、並びに燃料電池

## 技術分野

- 5 本発明は、高分子電解質組成物及びその製造方法、並びに当該高分子電解質組成物を用いてなる高分子電解質膜、固体高分子形燃料電池に関する。

## 背景技術

- 10 固体高分子形燃料電池（以下、場合により「燃料電池」という。）は、燃料ガス（例えば、水素が挙げられる。）と酸素との化学的反応により発電させる発電装置であり、次世代エネルギーの一つとして電気機器産業や自動車産業等の分野において大きく期待されている。燃料電池は、2つの触媒層と、これら2つの触媒層に挟まれた隔膜（高分子電解質膜）と、を
- 15 基本単位として構成されている。典型的な燃料電池として、水素を燃料ガスとして用いる燃料電池の発電メカニズムを簡単に説明すると、一方の触媒層で水素がイオン化されて水素イオンが生成し、生成した水素イオンが隔膜を通じて、他方の触媒層に伝導（イオン伝導）し、ここで酸素と反応して水を形成する。このとき、2つの触媒層を外部回路に接続している
- 20 と、電流が流れ外部回路に電力が供給される。隔膜のイオン伝導は、隔膜中にある親水性チャンネルを通じて水の移動と共にイオンが移動することで発現するため、効率よくイオン伝導を発現させるためには、隔膜を湿潤状態にすることが必要とされている。このような発電メカニズムにより、燃料電池を構成する隔膜は、該燃料電池の起動・停止に伴い、その湿潤状
- 25 態が変化するようになる。このように隔膜の湿潤状態が変化すると、隔膜は吸水・乾燥により、膨潤と収縮とが交互に生じるようになり、隔膜と触媒層との界面が微視的に破壊されるという不具合が生じることがある。また、ひどい場合には燃料電池の故障にも繋がる。したがって、燃料電池に

使用される隔膜としては、吸水乾燥に伴う膨潤収縮（吸水寸法変化）を、より低減できる程度の少ない吸水率で、効率よくイオン伝導性を発現し得るものが求められている。

燃料電池の隔膜に使用する高分子電解質としては、従来のフッ素系高分子電解質に代わって、安価で、耐熱性に優れた炭化水素系高分子電解質が、近年注目されてきている。

この炭化水素系高分子電解質の中でも、イオン交換基を有するブロック（以下、場合により「親水性ブロック」という。）と、イオン交換基を実質的に有さないブロック（以下、場合により「疎水性ブロック」という。）と、を有するブロック共重合体型高分子電解質が、互いに化学的性質の異なるブロック間の反発から生じる相分離構造を形成し、該相分離構造を制御することにより、前記親水性チャンネルを効率よく高分子電解質膜中に形成させることが可能であるため、種々検討されている。

かかる検討において、溶液キャスト法を用いてブロック共重合体型高分子電解質から高分子電解質膜を製造する過程で、前記溶液キャスト法に使用するキャスト溶媒（ブロック共重合体型高分子電解質を含む高分子電解質溶液の溶媒）を種々変更することで、相分離構造を制御しようとする試みがある。

例えば、特開 2005-194517 号公報には、親水性ブロック及び疎水性ブロックが共に主鎖骨格が芳香環で共有結合されているブロック共重合体高分子電解質と、該親水性ブロックと相互作用しない溶媒と、を含む高分子電解質溶液を用いた溶液キャスト法により、親水性ブロックが連続相を形成している高分子電解質膜を製造することが可能であり、この高分子電解質膜が、低湿度下、低温下でも良好なプロトン伝導度を発現することが開示されている。

また、特開 2005-248128 号公報には、スルホン酸基を有するポリアリーレンが溶媒に溶解されているワニス組成物を用いた溶液キャスト法において、この溶媒が複数種の有機溶媒からなる混合溶媒であり、該

複数種の有機溶媒がいずれも、単独では前記ポリアリーレンを溶解させないものの、混合溶媒にすることにより前記ポリアリーレンを溶解することができるという溶媒を用いることにより、0℃以下という環境においても十分なプロトン伝導性を有する高分子電解質膜が得られることが開示されている。

特開2005-194517号公報では、低湿下でもプロトン伝導性を発現させるために、より吸湿しやすくなるようにして高分子電解質膜を製造している。このような高分子電解質膜は、吸水率が比較的大きくなることから吸水寸法安定性の面からは不利であり、そのプロトン伝導性も十分といえるものではなかった。

特開2005-248128号公報で得られる高分子電解質膜においても、プロトン伝導性は十分なものとはいえず、また、ワニス組成物に、高分子電解質（スルホン酸基を有するポリアリーレン）を溶解し難い溶媒を混合して使用しているため、該ワニス組成物を長期間保管すると高分子電解質が析出するというおそれがあり、ワニス組成物自体の保存安定性にも不安のあるものであった。

このような状況下、本発明の目的は、燃料電池用隔膜として有用な高分子電解質膜を工業的に生産する上で、実用的に十分な吸水率を維持しつつ、高度のイオン伝導性を発現できる高分子電解質膜、該高分子電解質膜を製造できる高分子電解質組成物、並びに該高分子電解質膜を用いてなる燃料電池を提供することにある。

#### 発明の開示

上記課題を達成するため、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は以下の<1>及び<2>を提供するものである。

<1>互いに沸点の異なる複数種の溶媒からなる混合溶媒と、イオン交換基を有するブロック及びイオン交換基を実質的に有さないブ

ブロックを有するブロック共重合体型高分子電解質と、を含む高分子電解質組成物であって、

前記混合溶媒が、前記ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒であり、前記混合溶媒に含まれる溶媒のうち、最も沸点が高い溶媒Aが、前記ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、前記イオン交換基を有する  
5 ブロックの良溶媒である、高分子電解質組成物；

< 2 > 前記混合溶媒が、前記溶媒Aの他に、前記ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒である溶媒Bを含む、< 1 >の高分子電解質組成物；

10 なお、本発明において「良溶媒」と「貧溶媒」の定義は、ブロック共重合体型高分子電解質あるいはイオン交換基を有するブロック（親水性ブロック）の25℃における溶解度で表されるものである。ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒とは、該ブロック共重合体型高分子電解質を0.1重量%以上の濃度で溶解し得る溶媒をいう。同様にして親水性ブロックの良溶媒とは、当該ブロックを構成している構造単位と同様の構造単位からなる高分子（モデル高分子）を得たとき、このモデル高分子を0.1重量%以上の濃度で溶解し得る溶媒をいう。なお、親水性ブロックが複数種の構造単位からなるものである場合、このブロックと同じ複数種の構造単位からなり、それぞれの構造単位が、該親水性ブロックと同じ共重合比率の高分子（モデル高分子）を得たとき、そのモデル高分子を0.1重量%  
15 以上の濃度で溶解し得る溶媒をいう。一方、ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒とは、該ブロック共重合体型高分子電解質を0.1重量%未満の濃度でしか溶解できない溶媒をいう。

さらに本発明は好適な実施形態として、以下の< 3 >～< 9 >を提供する。

25 < 3 > 前記溶媒Aと前記溶媒Bの沸点差が5℃以上である、< 2 >の高分子電解質組成物；

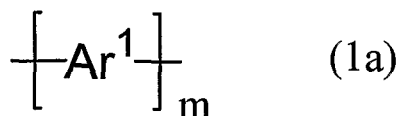
< 4 > 前記溶媒Aと前記溶媒Bの含有重量比が、溶媒A/溶媒Bで表して、0.1/99.9～50.0/50.0の範囲である、< 2 >又は<

3 > の高分子電解質組成物；

< 5 > 前記混合溶媒の総重量に対する、前記溶媒 A と前記溶媒 B との合計重量の割合が 50 重量%以上である、< 2 > ~ < 4 > の何れかの高分子電解質組成物；

5 < 6 > 前記混合溶媒が実質的に水を含有しない溶媒である、< 1 > ~ < 5 > の何れかの高分子電解質組成物；

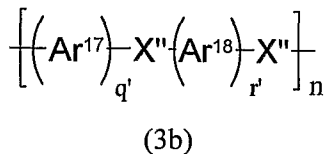
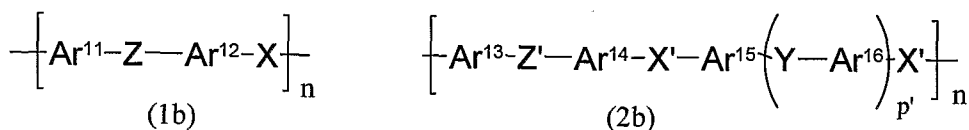
< 7 > 前記ブロック共重合体型高分子電解質が、イオン交換基を有するブロックとして下記式 (1 a)



(式中、m は 5 以上の整数を表す。Ar<sup>1</sup> は 2 価の芳香族基を表し、ここで 2 価の芳香族基は、フッ素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 18 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 18 のアリールオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基で置換されていてもよい。Ar<sup>1</sup> は主鎖を構成する芳香環に直接又は 2 価の炭化水素基を介して結合しているイオン交換基を有する。)

で表されるブロックを有し、且つ、

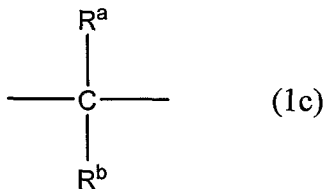
前記イオン交換基を実質的に有さないブロックとして、下記の式 (1 b)、(2 b) 又は (3 b)



20 (式中、n は 5 以上の整数を表す。Ar<sup>11</sup> ~ Ar<sup>18</sup> は互いに独立に 2 価の

芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基で置換されていてもよい。Z、Z'は、それぞれ独立にカルボニル基又はスルホニル基を表し、X、X'、X''は、それぞれ独立にオキシ基又はチオキシ基を表す。Yは直接結合もしくは下記一般式(1c)で表される基を表す。p'は0、1又は2を表し、p'が2である場合、2つあるAr<sup>16</sup>及びYは同一でも異なってもよい。q'、r'は互いに独立に1、2又は3を表す。q'が2以上の場合、複数のAr<sup>17</sup>は同一でも異なってもよい。r'が2以上の場合、複数のAr<sup>18</sup>は同一でも異なってもよい。)

で表されるブロックを有するブロック共重合体型高分子電解質である、<1>～<6>の何れかの高分子電解質組成物；



(式中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は互いに独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリールオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数2～20のアシル基を表し、R<sup>a</sup>とR<sup>b</sup>が連結して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。)

<8>前記ブロック共重合体型高分子電解質が、イオン交換基を有するブロックとして、前記式(1a)で表されるブロックを有し、

且つ、このブロックのAr<sup>1</sup>が、主鎖を構成している芳香環にイオン交換基が直接結合している2価の芳香族基である、<7>の高分子電解質組成物；

<9>前記ブロック共重合体型高分子電解質が、ハロゲン原子を実質的

に有さないブロック共重合体型高分子電解質である、＜1＞～＜8＞の何れかの高分子電解質組成物；

さらに、本発明は前記何れかの高分子電解質組成物の製造方法として、下記＜10＞を提供する。

- 5     ＜10＞＜1＞～＜9＞の何れかの高分子電解質組成物の製造方法であって、

前記溶媒Aを含む前記混合溶媒を調製する調製工程と、

該調製工程で得られた混合溶媒に前記ブロック共重合体型高分子電解質を溶解させる溶解工程と、

- 10    を有する製造方法；

また、本発明は前記何れかの高分子電解質組成物を用いてなる、下記の＜11＞～＜15＞を提供する。

＜11＞＜1＞～＜9＞の何れかの高分子電解質組成物を用いて調製される高分子電解質膜；

- 15    ＜12＞前記イオン交換基を有するブロックの密度が前記イオン交換基を実質的に有さないブロックの密度より高い相と、前記イオン交換基を実質的に有さないブロックの密度が前記イオン交換基を有するブロックの密度より高い相とを含む、二つ以上の相にミクロ相分離した構造を有する、＜11＞の高分子電解質膜；

- 20    ＜13＞＜1＞～＜9＞の何れかの高分子電解質組成物を支持基材上に塗布して塗膜を製造し、前記溶媒Aが塗膜中に残存するようにして該塗膜を乾燥させる乾燥工程と、

乾燥工程後の塗膜から、残存している溶媒Aを洗浄溶媒によって洗浄除去する洗浄工程と、

- 25    を有する高分子電解質膜の製造方法；

＜14＞＜11＞又は＜12＞の高分子電解質膜を有する、膜－電極接合体。

＜15＞＜14＞の膜－電極接合体を具備する燃料電池；

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

5 <ブロック共重合体型高分子電解質>

本発明に用いるブロック共重合体型高分子電解質は、イオン交換基を有するブロック（親水性ブロック）及びイオン交換基を実質的に有さないブロック（疎水性ブロック）を有する高分子電解質である。

ここで、「イオン交換基を有するブロック」とは、当該ブロックを構成する構造単位1個当たりにあるイオン交換基数で表して、平均0.5個以上含まれているブロックであることを意味し、構造単位1個あたりで平均1.0個以上のイオン交換基を有していると、さらに好ましい。

一方、「イオン交換基を実質的に有しないブロック」とは、当該ブロックを構成する構造単位1個当たりにあるイオン交換基数で表して、平均0.1個未満であるブロックであることを意味し、平均0.05個以下であるとより好ましく、イオン交換基を全く有さないブロックであると、さらに好ましい。

なお、本発明における「ブロック共重合体」とは、親水性ブロックと疎水性ブロックとが主鎖構造を形成しているような共重合様式のものに加え、一方のブロックが主鎖構造を形成し、他方のブロックが側鎖構造を形成しているような、グラフト重合の共重合様式の共重合体も含む概念である。

本発明に用いるブロック共重合体型高分子電解質は、そのイオン交換容量（以下、場合により「IEC」と略記する。）が、0.5 meq/g ~ 4.0 meq/g の範囲であると好ましく、さらに好ましくは1.0 meq/g ~ 3.0 meq/g である。前記高分子電解質のIECがこの範囲であると、得られる高分子電解質膜が、より高水準のイオン伝導性を発現できるので好ましい。

また、本発明に用いるブロック共重合体型高分子電解質としては、親水性ブロックと疎水性ブロックとに、それぞれ含まれる構造単位の数（構造単位の繰り返し数）が、親水性ブロック／疎水性ブロックの比で表して、  
10／90～90／10の範囲であることが好ましい。両ブロックにある  
5 構造単位の数の比が、このような範囲であると、高分子電解質膜を得たとき、相分離構造をより形成し易く、後述する本発明の高分子電解質組成物により、より低い吸水率と高水準のイオン伝導性とを両立できる高分子電解質膜を得ることができる。

また、高分子電解質膜を得たとき、この膜がより良好な耐熱性を発現で  
10 きる点で、前記ブロック共重合体型高分子電解質が芳香族系高分子電解質であると好ましい。ここで芳香族系高分子電解質とは、ブロック共重合体型高分子電解質を構成する親水性ブロックと疎水性ブロックとがともに、芳香族基が直接結合して連結しているようなブロックであるか、芳香族基が適当な原子又は2価の原子団を介して結合して連結しているようなブ  
15 ックであるか、その組み合わせであるものである。また、ブロック共重合体型高分子電解質の共重合様式がグラフト重合である場合、該芳香族系高分子電解質とは、その高分子電解質の主鎖構造及び側鎖構造を構成する2つのブロックがともに、芳香族基が直接結合して連結しているようなブロックであるか、芳香族基が適当な原子又は原子団を介して結合し、連結し  
20 ているようなブロックであるか、その組み合わせであるものである。

特に、ブロック共重合体型高分子電解質が芳香族系高分子電解質である場合、親水性ブロックにおいて、このブロックを1つの高分子鎖としてみたとき、その主鎖を形成している芳香環に直接結合したイオン交換基を有するものと好ましい。

25 イオン交換基としては、カチオン交換基、アニオン交換基の何れでもよいが、好ましくは、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、リン酸基（ $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ）、ホスホン酸基（ $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ）、スルホニルイミド基（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ）等

のカチオン交換基（酸性基）である。前記親水性ブロックが、これらから選ばれるカチオン交換基を有するものであると好ましく、中でも、酸解離定数  $pK_a$  が 2 以下のカチオン交換基（強酸性基）であると好ましく、スルホン酸基を有するものであると特に好ましい。本発明に用いるブロック  
5 共重合体型高分子電解質にあるカチオン交換基は、部分的にあるいは全てが金属イオン等でイオン交換されて塩を形成していてもよいが、実質的に全てが遊離酸の状態であることが好ましい。実質的に全てのカチオン交換基が遊離酸の状態である親水性ブロックを有するブロック共重合体型高分子電解質は、後述するような親水性ブロックの良溶媒を選択することが容  
10 易になることに加え、高分子電解質組成物の製造もより容易になるので好ましい。また、燃料電池用隔膜等として使用する観点からも、実質的に全てのカチオン交換基が遊離酸の状態であることが好ましい。

本発明に用いるブロック共重合体型高分子電解質は、元素重量含有比で表してハロゲン原子が 15 重量%以下である炭化水素系高分子が好まし  
15 い。より好ましいブロック共重合体型高分子電解質は、実質的にハロゲン原子を含有しないものであり、このようなブロック共重合体型高分子電解質は燃料電池の作動時に、ハロゲン化水素を発生して、他の部材を腐食させたりするおそれがないという利点がある。なお、ここでいう「実質的にハロゲン原子を含有しない」とは、前記の元素重量含有比で表せば、ハロ  
20 ゲン原子が 1 重量%以下のものをいう。

より具体的に、本発明に用いる好適なブロック共重合体型高分子電解質を例示すると、親水性ブロックとして、前記の式 (1 a) で表されるブロックと、疎水性ブロックとして、前記の式 (1 b)、(2 b) 又は (3 b) [以下、「式 (1 b) ~ (3 b)」と略記することがある。] で表さ  
25 れるブロックとを、有するブロック共重合体型高分子電解質が挙げられる。

式 (1 a) における  $Ar^1$  は、2 価の芳香族基を表す。2 価の芳香族基としては、例えば、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン等の 2 価の

単環式芳香族基、1, 3-ナフタレンジイル、1, 4-ナフタレンジイル、1, 5-ナフタレンジイル、1, 6-ナフタレンジイル、1, 7-ナフタレンジイル、2, 6-ナフタレンジイル、2, 7-ナフタレンジイル等の2価の縮合環式芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイル等の複素環式芳香族基が挙げられる。好ましくは2価の単環式芳香族基である。

また、Ar<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリールオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数2~20のアシル基で置換されていてもよい。

該アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、デシル基等が例示される。これらのアルキル基は、直鎖でも、分岐していても、環状であってもよい。また、該アルキル基に、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が結合して、その総炭素数が1~10のアルキル基であってもよい。

該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基等が例示される。これらのアルコキシ基は、直鎖でも、分岐していても、環状であってもよい。また、該アルコキシ基に、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が結合して、その総炭素数が1~10のアルコキシ基も含む概念である。

該アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が例示される。また、これらのアリール基に、炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子等が結合して、その総炭素数が6~18のアリール基であってもよい。

該アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が例示される。また、これらのアリールオキシ基に、炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子等が結合して、その総炭素数が6~18のアリー

ルオキシ基であってもよい。

該アシル基としては、アセチル基、ブチリル基、デシルカルボキシル基、ベンゾイル基等が例示される。また、該アシル基に、シアノ基、ハロゲン原子等が結合して、その総炭素数が2～20のアシル基であってもよい。

5

前記式(1a)で表されるブロックにおける $A r^1$ は、当該ブロックに $[0.5 \times m]$ 個以上のイオン交換基を有するようにしてイオン交換基を有するものであり、前記式(1a)で表されるブロックにある全ての構造単位の $A r^1$ にイオン交換基を有すると好ましい。そして、 $A r^1$ には、当該ブロックの主鎖を構成する芳香環に少なくとも一つのイオン交換基を有している、より好ましい。イオン交換基として、上述のようにカチオン交換基がより好ましく、スルホン酸基がより好ましい。

10

前記の式(1b)～(3b)における $A r^{11} \sim A r^{18}$ は、2価の芳香族基を表す。2価の芳香族基としては、例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン等の2価の単環性芳香族基、1,3-ナフタレンジイル、1,4-ナフタレンジイル、1,5-ナフタレンジイル、1,6-ナフタレンジイル、1,7-ナフタレンジイル、2,6-ナフタレンジイル、2,7-ナフタレンジイル等の2価の縮環系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイル等のヘテロ芳香族基等が挙げられる。好ましくは2価の単環性芳香族基である。

15

20

また、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基で置換されていてもよい。

25

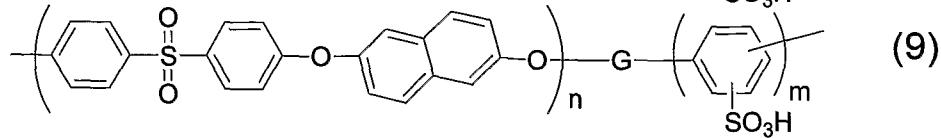
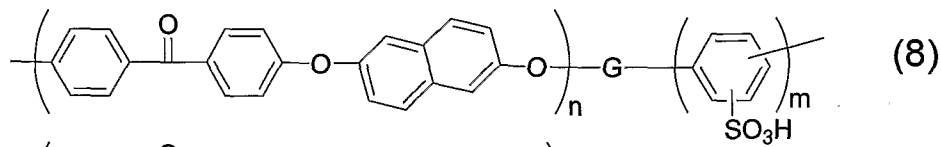
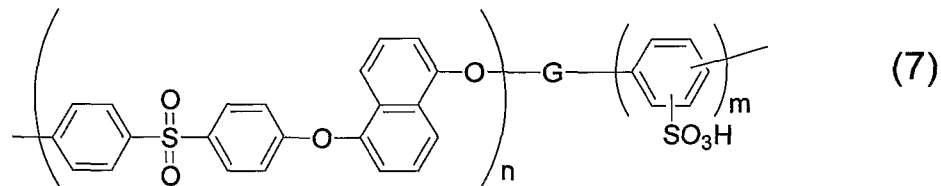
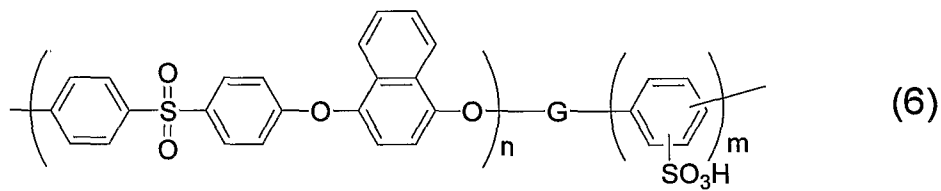
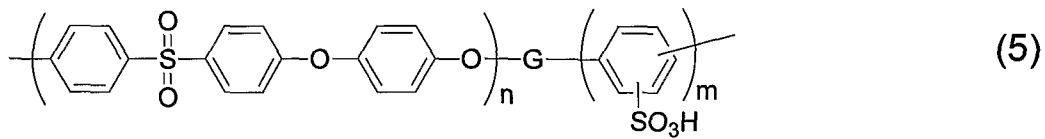
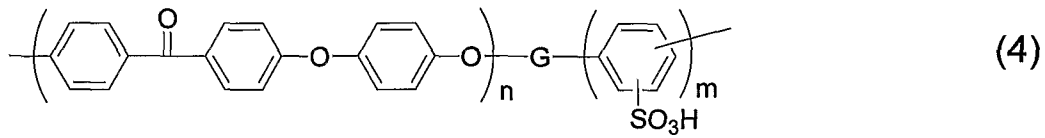
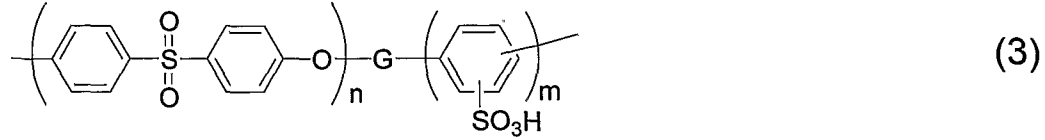
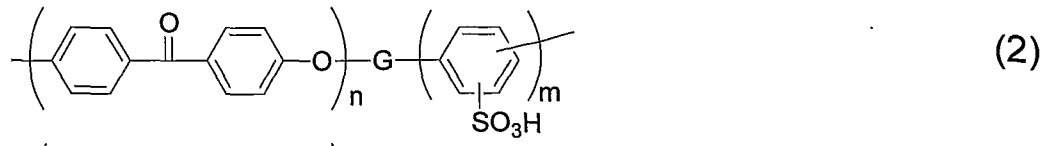
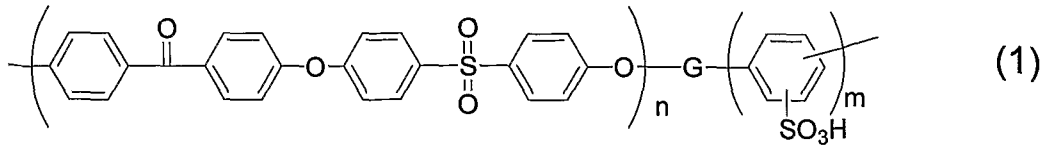
本発明に用いるブロック共重合体型高分子電解質は既述のように、親水性ブロックと疎水性ブロックとが、直接結合しているか、適当な原子又は2価の原子団を介して結合し、主鎖を形成しているようなブロック共重合体、あるいは一方のブロックが主鎖を形成し、他方のブロックが側鎖を形

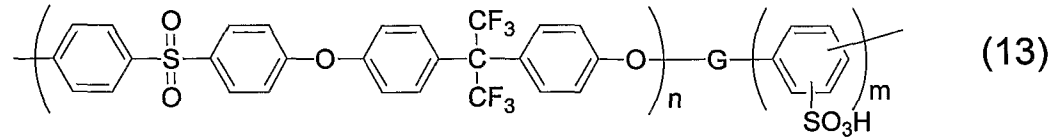
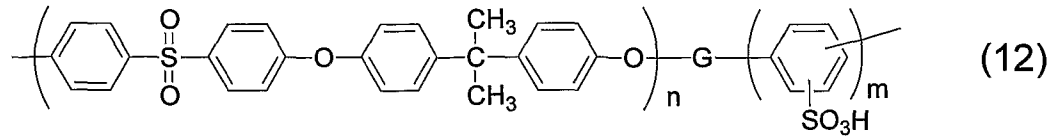
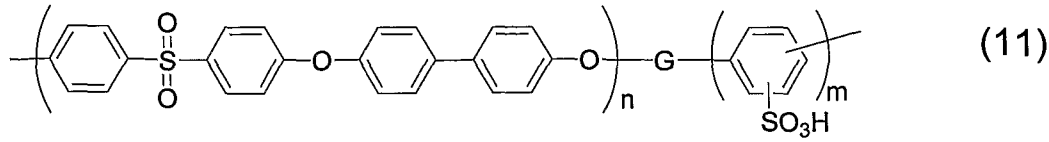
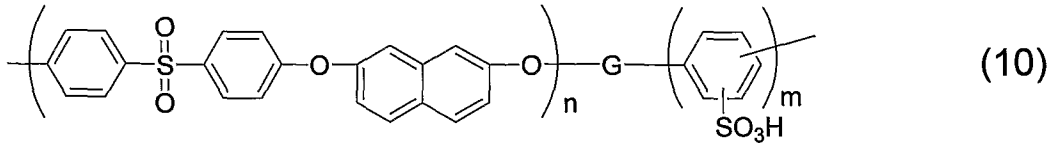
成しているようなグラフト共重合体も含む概念である。但し、製造上の容易さを勘案すると、前者のブロック共重合体が好ましい。

より好ましいブロック共重合体型高分子電解質としては、式(1 a)で表される親水性ブロックと、一般式(1 b)で表される疎水性ブロックと、からなるブロック共重合体型高分子電解質、又は一般式(1 a)で表される親水性ブロックと一般式(2 b)で表される疎水性ブロックとからなるブロック共重合体型高分子電解質が挙げられる。

また、前記ブロック共重合体型高分子電解質としては、式(1 a)で表されるブロックの構造単位の繰返し数 $m$ 、式(1 b)～(3 b)の何れかで表されるブロックの構造単位の繰返し数 $n$ 、はともに5以上の整数を表す。好ましくは、5～1000の範囲であり、更に好ましくは10～500の範囲である。繰返し数がこの範囲である高分子電解質は、イオン伝導性と機械強度とのバランスに優れ、各々のブロックの製造自体も容易であることから好ましい。また、この構造単位の繰返し数の比は、既述のように、 $m/n$ で表して、 $10/90$ ～ $90/10$ の範囲であることが好ましい。

具体的に、好適なブロック共重合体型高分子電解質を例示すると、以下のものが挙げられる。





なお、前記(1)～(13)は、括弧内の構造単位からなるブロックを有し、その共重合様式がブロック共重合であり、Gは2つのブロックを連結する原子又は2価の原子団を表す。具体的に、Gを例示すると、直接結合、スルホニル基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、2価の芳香族基又はこれらの組み合わせによる2価の基が挙げられる。

より好ましいブロック共重合体型高分子電解質としては、例えば前記の例示の中では、(3)、(5)、(9)～(13)が好ましく、特に好ましくは、(3)、(5)、(9)、(10)、(11)、(12)が挙げられる。

本発明に用いられるブロック共重合体型高分子電解質の分子量は、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して、5000～1000000であると好ましく、15000～400000であると、特に好ましい。分子量がこの範囲であるブロック共重合体型高分子電解質組成物を用いると、溶液キャスト法に使用するような溶液組成物(高分子電解質溶液)を得たとき、実用的な粘度の溶液組成物が得られるので好ましい。

このようなブロック共重合体型高分子電解質は、例えば国際公開番号WO2007/043274に開示されたようなブロック共重合体の製造方法等によれば、種々諸元の異なる高分子電解質を製造することができる。

<高分子電解質組成物>

本発明の高分子電解質組成物は、上述のようなブロック共重合体型高分子電解質と、互いに沸点の異なる複数種の溶媒からなる混合溶媒と、を含む高分子電解質組成物であって、

前記混合溶媒が前記ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒であり、前記混合溶媒に含まれる溶媒のうち、最も沸点が高い溶媒Aが、前記ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、前記親水性ブロックの良溶媒である。

10     なお、本発明における溶媒の沸点とは、101.3kPa（1気圧）下での沸点を意味する。また、前記ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、前記親水性ブロックの良溶媒である溶媒は、上述のような定義に基づくものであり、ブロック共重合体型高分子電解質に対する溶解度や親水性ブロックに対する溶解度を勘案して選択される。

15     また、前記ブロック共重合体型高分子電解質が、親水性ブロックとして複数種のブロックを有するものである場合、そのうちの1種の良溶媒であれば、溶媒Aとして使用することができる。

前記溶媒Aの沸点は、具体的には、80℃以上350℃以下の範囲であると好ましく、120℃以上300℃以下の範囲であるとさらに好ましい。

20     また、溶媒Aは親水性ブロックの良溶媒である点で、極性溶媒が好ましい。

また、前記高分子電解質組成物を構成する混合溶媒には、使用するブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒である溶媒Bを含むと好ましい。溶媒Bの沸点は、溶媒Aの沸点よりも低いものであり、このような溶媒Bを含む高分子電解質組成物は、該組成物を長期間保存したとしても、ブロック共重合体型高分子電解質の析出が生じ難くなることから、保存安定性に優れるという利点がある。溶媒Bは該ブロック共重合体型高分子電解質の

良溶媒であれば、極性溶媒でも非極性溶媒でもよいが、ブロック共重合体  
型高分子電解質自身もイオン交換基を有するものであるので、極性溶媒が  
好ましい。

このように本発明の高分子電解質組成物は、最も高沸点である溶媒A  
5 と、溶媒Aよりも低沸点である溶媒Bとを含むことが好ましいが、溶媒A  
と溶媒Bとの沸点差は5℃以上であると好ましい。ここでいう「沸点差」  
とは、溶媒Aの沸点を $b p a$ 、溶媒Bの沸点を $b p b$ としたとき、その差  
分( $b p a - b p b$ )で求められるものである。この沸点差が前記の範囲  
であれば、後述するような、溶液キャスト法による高分子電解質膜の製造  
10 によって、極めて高度なイオン伝導性を発現する高分子電解質膜が得られ  
るので好ましい。

本発明の高分子電解質組成物において、前記溶媒Aと前記溶媒Bとの含  
有重量比が、溶媒A／溶媒Bで表して、0.1／99.9～50.0／5  
0.0であることが好ましく、0.5／99.5～40／60であること  
15 がさらに好ましく、0.5／99.5～20／80であることが一層好ま  
しい。この溶媒Aの含有重量比が0.1以上であれば、得られる高分子電  
解質膜のイオン伝導度がより向上するため好ましく、この溶媒Aの含有重  
量比が50.0以下であれば、高分子電解質組成物の溶液安定性が高く維  
持されるため好ましい。なお、この溶液安定性とは、上述したようなブロ  
ック共重合体型高分子電解質の析出が生じない程度の保存安定性に加え、  
高分子電解質組成物が長期間保存したとしても粘度増加等の性状変化も生  
20 じ難いという安定性も含まれる概念である。

前記溶媒Aと前記溶媒Bとは、既述のように極性溶媒から選択されるこ  
とが好ましいが、より好ましくは一方が非プロトン性極性溶媒であり、他  
25 方がプロトン性極性溶媒である。

親水性ブロックとの相互作用を強くして溶解性を高めるという点で溶媒  
Aはプロトン性極性溶媒が好ましく、ブロック共重合体型高分子電解質全  
体の溶解性を高めるという点で溶媒Bは非プロトン性極性溶媒が好まし

い。

以下、好適なブロック共重合体型高分子電解質である、式(1a)で表される親水性ブロックと、式(1b)、(2b)又は(3b)で表される疎水性ブロックと、を有する高分子電解質を用いた場合において、好適な  
5 溶媒Aと溶媒Bとを例示する。

溶媒Aとしては、エチレングリコール(沸点198℃)、プロピレングリ  
10 コール(沸点187℃)、ジエチレングリコール(沸点246℃)、ジ  
プロピレングリコール(沸点232℃)、グリセリン(沸点291℃分  
解)、1,2-ブタンジオール(沸点195℃)、1,3-ブタンジオー  
15 ル(沸点208℃)、1,4-ブタンジオール(沸点232℃)、2,3  
-ブタンジオール(沸点182℃)、1,5-ペンタンジオール(沸点2  
30℃)、1-プロパノール(沸点97℃)、2-プロパノール(沸点8  
2℃)、1-ブタノール(沸点118℃)、2-ブタノール(沸点10  
0℃)、シクロヘキサノール(沸点161℃)、ベンジルアルコール(沸  
20 点205℃)、エチレンカーボネート(沸点244℃)、プロピレンカー  
ボネート(沸点242℃)、ホルムアミド(沸点211℃)、N-メチル  
ホルムアミド(沸点183℃)、N-メチルアセトアミド(沸点20  
5℃)、N-エチルアセトアミド(沸点205℃)、エチレングリコール  
モノフェニルエーテル(沸点237℃)、エチレングリコールモノベンジ  
25 ルエーテル(沸点265℃)、エチレングリコールモノメチルエーテル  
(沸点125℃)、エチレングリコールモノエチルエーテル(沸点13  
5℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点120℃)、プ  
ロピレングリコールモノエチルエーテル(沸点132℃)、スルホラン  
(沸点285℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(沸点20  
26 2℃)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点231℃)、3  
-メトキシブタノール(沸点161℃)等が挙げられる。中でも、エチレ  
ングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピ  
レングリコール、グリセリン、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタン

ジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ホルムアミド、N-メチルホルムアミドが好ましい。

5 溶媒Bを例示すると、N-メチル-2-ピロリドン（沸点202℃）、N, N-ジメチルアセトアミド（沸点166℃）、ジメチルスルホキシド（沸点189℃）、N, N-ジメチルホルムアミド（沸点153℃）、γ-ブチロラクトン（沸点204℃）、テトラヒドロフラン（沸点6  
10 5℃）、1, 4-ジオキサン（沸点101℃）等を挙げることができる。このような溶媒は、前記に例示したような好適なブロック共重合体型高分子電解質に対する溶解性が高く、前記溶媒Bとして好ましく使用される。なお、ここに例示した溶媒（B）は、式（1b）～（3b）から選択される疎水性ブロックの溶解性が高いために、ブロック共重合体型高分子電解  
15 質に対する溶解性が良好となる。

前記溶媒Aと前記溶媒Bとの好適な組合せとしては、以下の表1に示す組合せを挙げることができる。

表 1

組合せ	溶媒 A	溶媒 B	沸点差 (°C)
S 1	ジエチレングリコール	N-メチル-2-ピロリドン	44
S 2	ジプロピレングリコール	N-メチル-2-ピロリドン	30
S 3	グリセリン	N-メチル-2-ピロリドン	89
S 4	1, 4-ブタンジオール	N-メチル-2-ピロリドン	30
S 5	ホルムアミド	N-メチル-2-ピロリドン	9
S 6	エチレングリコール	ジメチルスルホキシド	9
S 7	ジエチレングリコール	ジメチルスルホキシド	57
S 8	ジプロピレングリコール	ジメチルスルホキシド	43
S 9	グリセリン	ジメチルスルホキシド	102
S 1 0	1, 4-ブタンジオール	ジメチルスルホキシド	43
S 1 1	ホルムアミド	ジメチルスルホキシド	22
S 1 2	エチレングリコール	N, N-ジメチルアセトアミド	32
S 1 3	プロピレングリコール	N, N-ジメチルアセトアミド	21
S 1 4	ジエチレングリコール	N, N-ジメチルアセトアミド	80
S 1 5	ジプロピレングリコール	N, N-ジメチルアセトアミド	66
S 1 6	グリセリン	N, N-ジメチルアセトアミド	125
S 1 7	1, 4-ブタンジオール	N, N-ジメチルアセトアミド	66
S 1 8	ホルムアミド	N, N-ジメチルアセトアミド	45

本発明の好適な高分子電解質組成物は、前記に例示したようなブロック共重合体型高分子電解質と、前記溶媒A及び前記溶媒Bを含む混合溶媒と、を含有すればよいが、本発明の効果を損なわない程度であれば、溶媒Aと溶媒B以外の他の溶媒を含んでいてもよい。この場合、該他の溶媒として、溶媒Bよりも沸点が低い溶媒であることが好ましい。また、この場合、前記混合溶媒の総重量に対する、溶媒Aと溶媒Bとの合計重量の割合が50重量%以上にすることが好ましく、60重量%以上にすることがより好ましく、70重量%以上にすることがさらに好ましく、80重量%にすることが一層好ましく、実質的に溶媒Aと溶媒Bとからなる混合溶媒が特に好ましい。前記混合溶媒の総重量に対する、溶媒Aと溶媒Bとの合計重量の割合がこの範囲であれば、該ブロック共重合体型高分子電解質から高分子電解質膜を得たとき、極めて高度なイオン伝導性を発現するものとなる。

また、該高分子電解質組成物におけるブロック共重合体型高分子電解質と混合溶媒との重量比は、後述する溶液キャスト法に係る操作性を勘案して定めればよいが、好適には〔ブロック共重合体型高分子電解質の総重量〕／〔ブロック共重合体型高分子電解質の総重量＋混合溶媒の総重量〕で求められるブロック共重合体型高分子電解質の重量濃度で表して、1～30重量%が好ましく、3～25重量%がより好ましい。

本発明の高分子電解質組成物においては、既述のように前記混合溶媒が前記溶媒Aと前記溶媒Bとから実質的になることが特に好ましい。ここでいう「実質的になる」とは、企図せず含有される不純物を排除するものではないが、このような不純物として水を含まないことが好ましい。換言すれば、前記混合溶媒には実質的に水を含めないことが好ましい。具体的にいえば、前記混合溶媒に対する水の重量含有比が、5重量%以下であれば好ましく、1重量%以下であればより好ましく、0.5重量%以下であれば特に好ましい。特に、前記混合溶媒に対する水の含有重量比が1重量%以下であると、該高分子電解質組成物の粘度増加等が起こり難くなる

ため、溶液安定性の点で優れるという利点がある。なお、このように実質的に水を含有しない混合溶媒から高分子電解質組成物を得るためには、溶媒A及び溶媒Bはもちろん、他の溶媒を使用した場合であっても、これらの溶媒に水を使用しなければよく、使用するブロック共重合体型高分子電解質においても、前記の混合溶媒に対する水の含有重量比が前記の範囲を満足するように、該ブロック共重合体型高分子電解質に含まれる水を十分除去しておくことが必要である。また、溶媒A及び溶媒Bにおいても、公知の手段により脱水処理を施すことも好適である。

また、本発明の高分子電解質組成物には、当分野で周知の添加剤を含んでいてもよい。該添加剤としては、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等や、保水剤として添加される、無機あるいは有機の微粒子が挙げられる。このような添加剤を使用する際には、得られる高分子電解質膜の特性が著しく低下しない範囲で、その種類及び使用量を選択することが好ましい。また、ブロック共重合体型高分子電解質以外の、他の高分子電解質を含有させることもできる。この場合、他の高分子電解質は、得られる高分子電解質膜が後述する相分離構造を著しく損なわないようにすることが必要である。

#### <高分子電解質組成物の製造方法>

次に、本発明の高分子電解質組成物の好適な製造方法について説明する。

好適な高分子電解質組成物は、ブロック共重合体型高分子電解質と溶媒Aと溶媒Bとを混合することで製造できるが、より容易に高分子電解質組成物を製造できる点で、下記の(a)、(b)、(c)又は(d)の製造方法が好ましい。

(a) 溶媒Aと溶媒Bとを均一混合して混合溶媒を調製し、この混合溶媒とブロック共重合体型高分子電解質とを混合する方法；

(b) 一方で溶媒Aと溶媒Bとを均一混合して混合溶媒を調製し、もう一

方で溶媒Bとブロック共重合体型高分子電解質とを混合してなる溶液又は膨潤ゲルを調製した後、この溶液又は膨潤ゲルと、混合溶媒とを混合する方法；

5 (c) 溶媒Bとブロック共重合体型高分子電解質とを均一混合して溶液を調製した後、この溶液と溶媒Aとを混合する方法；

(d) 溶媒Aとブロック共重合体型高分子電解質とを混合して膨潤ゲルを調製した後、この膨潤ゲルと溶媒Bとを混合する方法

10 これらの中でも、(a)又は(b)のように、予め溶媒Aと溶媒Bとを、予め混合させておけば、高分子電解質組成物を製造する際、粘度増加等が起り難いため溶解に要する時間が大幅に短縮されるので好ましい。特に製造時間を短縮できる点で(a)の製造方法、すなわち、

溶媒Aを含む混合溶媒（好ましくは、溶媒Aと溶媒Bとを含む混合溶媒）を調製する調製工程と、

15 該調製工程で得られた混合溶媒に前記ブロック共重合体型高分子電解質を溶解させる溶解工程と、  
を有する製造方法が好適である。

#### <高分子電解質膜の製造方法>

20 次に、本発明の高分子電解質組成物から溶液キャスト法を用いて、燃料電池用隔膜（高分子電解質膜）を製造する方法について説明する。この溶液キャスト法は、高分子電解質膜製造として、通常使用されている方法であり、工業的に特に有用である。

25 溶液キャスト法とは、本発明の高分子電解質組成物を、ガラス基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム等の支持基材上に流延塗布（キャスト製膜）して塗膜を形成せしめ、該塗膜から溶媒等の揮発成分を除去することにより支持基材上に高分子電解質膜を製膜する方法である。そして、該支持基材を剥離等によって除去することで、高分子電解質膜を得ることができる。

本発明の高分子電解質組成物が奏する効果をより発現させて、実用的に十分な吸水率を維持しつつ、より高度のイオン伝導性を有する高分子電解質膜を製造する面では、

前記高分子電解質組成物を支持基材上に塗布して塗膜を製造し、溶媒Aが塗膜中に残存するようにして該塗膜を乾燥させる乾燥工程と、

該乾燥工程の後の塗膜から、残存している溶媒Aを、洗浄溶媒によって洗浄除去する洗浄工程と、

を有する製造方法が好ましい。このとき、乾燥工程後に残存している溶媒Aの重量が、塗膜中にあるブロック共重合体型高分子電解質の重量に対して1重量%以上であると好ましく、5重量%以上であるとより好ましい。

また、該乾燥工程の後に残存している溶媒Aの重量が、塗膜中にあるブロック共重合体型高分子電解質の重量に対して150%以下であると好ましく、100%以下であるとより好ましい。乾燥工程後に残存している溶媒Aの重量が、ブロック共重合体型高分子電解質の重量に対してこの範囲であるとき、乾燥工程後に得られる塗膜を支持基材から剥離しても、高分子電解質膜が破断したりしない程度の十分な強度を示すという利点がある。

このように乾燥工程を経て得られる塗膜に溶媒Aを残存させ易くするためにも、前述の溶媒Aと溶媒Bとの沸点差が5℃以上であることが好適である。

なお、このようにして乾燥工程を経て得られた塗膜に溶媒Aを残存させるためには、当該乾燥工程で加熱処理により塗膜を乾燥させる場合、その加熱処理に係る温度条件が、溶媒Aの沸点よりも低くなるようにすればよく、溶媒Aの沸点よりも30℃以上低くなるように温度条件を設定することが好ましく、具体的には、該加熱処理に係る温度条件を50℃以上130℃以下にするとさらに好ましい。

このようにして得られる高分子電解質膜の厚みは、特に制限はないが、燃料電池用隔膜として実用的である点で5～300μmが好ましく、7～

100  $\mu\text{m}$ であればより好ましい。膜厚が5  $\mu\text{m}$ 以上であると、実用的な強度の高分子電解質膜が得られるため好ましく、300  $\mu\text{m}$ 以下であると、膜抵抗自体が小さくなる高分子電解質膜が得られ易いので好ましい。膜厚は、高分子電解質組成物における前記ブロック共重合体型高分子電解質の重量濃度及び支持基材上の塗膜の塗布厚により制御できる。

本発明の高分子電解質組成物から得られる高分子電解質膜は、親水性ブロックの密度が疎水性ブロックの密度より高い相（以下、「親水性ブロック相」と呼ぶことがある。）と、疎水性ブロックの密度が親水性ブロックの密度より高い相（以下、「疎水性ブロック相」と呼ぶことがある。）とを含む、相分離構造を形成するようにすると好ましい。特に、該相分離構造がマイクロ相分離構造であることが好適である。

マイクロ相分離構造とは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）で見た場合に、親水性ブロック相（マイクロドメイン）と、疎水性ブロック相（マイクロドメイン）とが混在し、各マイクロドメイン構造のドメイン幅すなわち恒等周期が数nm～数100nmであるような構造を指す。好ましくは5nm～100nmのマイクロドメイン構造を有するものが好ましい。

また、膜の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために、本発明の高分子電解質組成物を多孔質基材に含浸させ複合化することにより、複合膜とすることも可能である。複合化方法は公知の方法を使用し得る。

多孔質基材としては、上述の使用目的を満たすものであれば特に制限は無く、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。多孔質基材の材質としては、耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を考慮すると、脂肪族系高分子、芳香族系高分子、または含フッ素高分子が好ましい。

この場合、多孔質基材の膜厚は、好ましくは1～100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは3～30  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは5～20  $\mu\text{m}$ であり、多孔質基材の孔径は、好ましくは0.01～100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.02～10  $\mu\text{m}$ であり、多孔質基材の空隙率は、好ましくは20～98%、さ

らに好ましくは40～95%である。

多孔質基材の膜厚が1 $\mu$ m以上であると、複合化後の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果がより優れ、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しにくくなる。また、該膜厚が100 $\mu$ m以下  
5 であると、電気抵抗がより低くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池のイオン伝導膜として、より優れたものとなる。該孔径が0.01 $\mu$ m以上であると、本発明の共重合体の充填がより容易となり、100 $\mu$ m以下であると、共重合体への補強効果がより大きくなる。空隙率が20%以上であると、イオン伝導性の抵抗がより小さくなり、98%以下である  
10 と、多孔質基材自体の強度がより大きくなり補強効果がより向上するので好ましい。

また、かかる複合膜の場合は、TEMによる分析手段によって、この複合膜の高分子電解質膜が形成されている部分を観察したとき、この部分で  
15 ミクロ相分離構造が形成されていると好ましい。

15

#### <燃料電池>

次に、前記高分子電解質膜を用いてなる燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、本発明の高分子電解質組成物を用いてなる高分子電解質膜の両面に、触媒及び導電性物質を含む触媒層を接合することによ  
20 り製造することができる。

ここで触媒としては、水素又は酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金又は白金系合金の微粒子を触媒として用いることが好ましい。なお、この白金又は白金系合金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状又は繊維  
25 状のカーボンに担持されて用いられることもある。

カーボンに担持された白金又は白金系合金（カーボン担持触媒）を、高分子電解質としてのパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂のアルコール溶液と共に混合してペースト化した触媒インクを調製し、ガス拡散層及び／

又は高分子電解質膜に塗布・乾燥することにより触媒層が得られる。具体的な方法としては例えば、J. Electrochem. Soc. :

Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 に記載されて

5 いる方法等の公知の方法を用いることができる。このようにして、本発明の高分子電解質膜の両面に触媒層を形成させることで、膜-電極接合体

(MEA) が得られる。なお、該MEAの製造において、ガス拡散層となる

基材上に触媒層を形成した場合は、得られるMEAは高分子電解質膜の

10 両面にガス拡散層と触媒層とをともに備えた膜-電極-ガス拡散層接合体の形態で得られる。また、触媒インクを高分子電解質膜に塗布して高分子電解質膜上に触媒層を形成させた場合は、得られた触媒層上にさらにガス

拡散層を形成させることで、膜-電極-ガス拡散層接合体が得られる。

15 ここで、触媒層の製造用に使用される触媒インクを、本発明の高分子電解質組成物に前記カーボン担持触媒を混合してなる、触媒組成物に置き換

えて触媒層を製造することもできる。

ガス拡散層には公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

また、前記に示したMEAの製造において、高分子電解質膜を、本発明

20 の高分子電解質組成物を用いてなる複合膜に置き換えてもよい。

このようにして製造された本発明の燃料電池は、燃料として水素ガス又は改質水素ガスを使用する形式はもとより、メタノールを用いる各種の形式で使用可能である。

25 以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例に係わる膜物性等の測定方法を以下に示す。

(イオン交換容量の測定)

測定に供する高分子電解質膜を、加熱温度  $105^{\circ}\text{C}$  に設定されたハロゲン水分率計を用いて、乾燥重量を求めた。次いで、この高分子電解質膜を  $0.1\text{ mol/L}$  水酸化ナトリウム水溶液  $5\text{ mL}$  に浸漬した後、更に  $50\text{ mL}$  のイオン交換水を加え、2時間放置した。その後、この高分子電解質膜が浸漬された溶液に、 $0.1\text{ mol/L}$  の塩酸を徐々に加えることで滴定を行い、中和点を求めた。そして、高分子電解質膜の乾燥重量と上記の中和に要した塩酸の量から、高分子電解質膜のイオン交換容量（単位： $\text{meq/g}$ ）を算出した。

10 (GPCの測定)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記条件でポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) を測定した。なお、移動相 (溶離液) としては以下のいずれかを用いて測定した。

15 [移動相 1] ジメチルアセトアミド

(LiBr を  $10\text{ mmol/dm}^3$  になるように添加)

[移動相 2] ジメチルホルムアミド

(LiBr を  $10\text{ mmol/dm}^3$  になるように添加)

20 (吸水率の測定)

カチオン交換基のほぼ全てを遊離酸の状態とした高分子電解質膜を、 $80^{\circ}\text{C}$  の脱イオン水に2時間浸漬した後の高分子電解質膜の乾燥時に対する重量増加量を、乾燥時の重量に対する百分率として求めた。

25 (プロトン伝導度の測定)

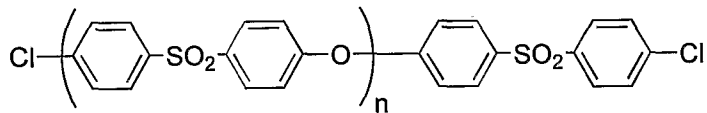
新実験化学講座 19 高分子化学 (II) 992 p (日本化学会編、丸善) に記載の方法で膜抵抗を測定した。

ただし、使用したセルはカーボン製であり、また白金黒付白金電極は使

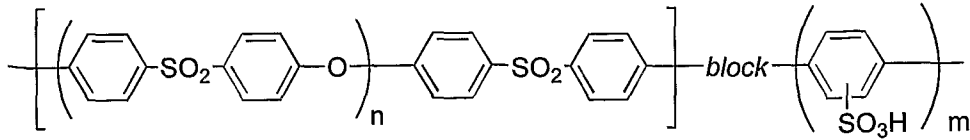
用せず、セルに直接インピーダンス測定装置の端子を接続した。まずセルに高分子電解質膜をセットして抵抗値を測定し、その後高分子電解質膜を除いて再度抵抗値を測定して、両者の差から膜抵抗を算出した。高分子電解質膜の両側に接触させる溶液には、1 mol/Lの希硫酸を用いた。測定はいずれも23℃で行った。希硫酸浸漬時の膜厚と抵抗値からプロトン伝導度を算出した。

(合成例1) ブロック共重合体型高分子電解質 [ブロック共重合体1] の製造

10 アルゴン雰囲気下、共沸蒸留装置を備えたフラスコに、DMSO 142.2重量部、トルエン55.6重量部、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム5.7重量部、末端クロロ型である下記ポリエーテルスルホン

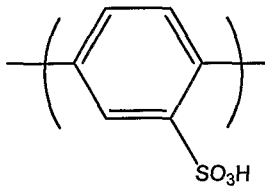


15 (住友化学製スミカエクスルPES5200P) 2.1重量部、2,2'-ビピリジル9.3重量部を入れて攪拌した。その後バス温を100℃まで昇温し、減圧下でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水した後、65℃に冷却後、常圧に戻した。次いで、これにビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)15.4重量部を加え、70℃に昇  
20 温し、同温度で5時間攪拌した。放冷後、反応液を大量のメタノールに注ぐことによりポリマーを析出させ濾別。その後6 mol/L塩酸による洗浄・ろ過操作を数回繰り返した後、濾液が中性になるまで水洗を行い、減  
25 圧乾燥することにより目的とする下記ブロック共重合体1 (IEC=2.3 meq/g、Mn=126000、Mw=249000 [移動相1]) を得た。

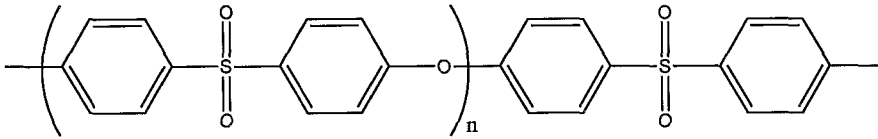


(合成例 2) ブロック共重合体型高分子電解質 [ブロック共重合体 2] の製造

国際公開番号 WO 2007/043274 実施例 7、実施例 21 記載の方法を参考にして、スミカエクスセル PES 5200P (住友化学株式会社製) を使用して合成した、下記



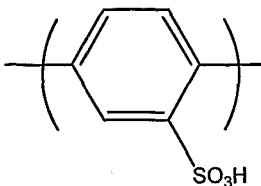
で示される繰り返し単位からなる、親水性ブロックと、下記



10 で示される、疎水性ブロックとを有するブロック共重合体 2 (IEC = 2.4 meq/g、Mw = 333,000、Mn = 147,000 [移動相 1]) を得た。

(参考例 1) モデル高分子の製造

15 特開 2005-248143 号公報の実施例 1、実施例 2 に記載の方法を参考に、下記式で表される構造単位からなるブロックのモデル高分子を製造した。



このモデル高分子を用いて、25℃における溶解性実験を行なったところ、下記に示す溶媒は当該モデル高分子の良溶媒、すなわち、合成例1で得られたブロック共重合体1におけるイオン交換基を有するブロック（親水性ブロック）の良溶媒、または合成例2で得られたブロック共重合体2におけるイオン交換基を有するブロック（親水性ブロック）の良溶媒であることが判明した。

ホルムアミド : 0.5重量%以上の溶解度を示した。  
グリセリン : 0.5重量%以上の溶解度を示した。  
10 エチレングリコール : 0.5重量%以上の溶解度を示した。  
メタノール : 0.5重量%以上の溶解度を示した。  
エタノール : 0.5重量%以上の溶解度を示した。  
ジエチレングリコール : 0.5重量%以上の溶解度を示した。

15 (参考例2)

また、合成例1で得られたブロック共重合体1、合成例2で得られたブロック共重合体2を用いて、25℃における溶解性実験を行ったところ、下記に示す溶媒は、ブロック共重合体1、ブロック共重合体2の貧溶媒であることが判明した。

20

ホルムアミド : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。  
グリセリン : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。  
エチレングリコール : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。  
メタノール : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。  
25 エタノール : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。  
ジエチレングリコール : 0.05重量%濃度では完溶しなかった。

(製膜条件1)

溶液キャスト法による製膜は、連続式製膜装置を用いて行った。すなわち、高分子電解質組成物を、膜厚可変型ドクターブレードを用いて所望の膜厚に調整しながら、連続的に走行している支持基材 [巾 300 mm、長さ 30 m のポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績社製、E 5000 グレード)] 上に連続的に (流延) 塗布して、塗布後の塗膜 / 支持基材積層体を連続的に乾燥炉へと誘導し、該乾燥炉より乾燥させることで、塗膜から大部分の溶媒を除去した。乾燥炉の乾燥条件を下記に記す。

乾燥条件：温度 90℃、時間 33 分

(なお、温度は乾燥炉の設定温度を指し、時間は、塗膜 / 支持

10 基材積層体が

乾燥炉に入炉してから出炉するまでの時間を指す。)

乾燥後の高分子電解質膜をイオン交換水で水洗を行って溶媒を完全に除去した。この膜を 2 N 硫酸に 2 時間浸漬後、再度イオン交換水で水洗せしめて、更に風乾することで、高分子電解質膜を作製した。

15

#### 実施例 1

ジメチルスルホキシドとホルムアミドとを重量比で 97.0 対 3.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量% の溶液 1 を調製した。この溶液 1 を用い、溶液キャスト法により高分子電解質膜を作製した。支持基材として巾 300 mm、長さ 30 m のポリエチレンテレフタレート (東洋紡績社製、E 5000 グレード) を用いて、製膜条件 1 の方法で膜厚約 20  $\mu$ m の高分子電解質膜 1 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、ホルムアミドが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

25

得られた高分子電解質膜 1 の IEC は 2.3 meq / g であった。また、この高分子電解質膜 1 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。そ

の結果を表 2 に示す。

(なお、ジメチルスルホキシドはブロック共重合体 1 の良溶媒であった。)

## 5 実施例 2

ジメチルスルホキシドとホルムアミドとを重量比で 99.5 対 0.5 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 2 を調製した。この溶液 2 を溶液 10 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 2 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、ホルムアミドが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜 2 の I E C は 2.3 meq/g であった。また、この高分子電解質膜 2 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

## 実施例 3

ジメチルスルホキシドとグリセリンとを重量比で 97.0 対 3.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 3 を調製した。この溶液 3 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 3 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、グリセリンが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜 3 の I E C は 2.3 meq/g であった。また、この高分子電解質膜 3 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。そ

の結果を表 2 に示す。

#### 実施例 4

ジメチルスルホキシドとグリセリンとを重量比で 99.0 対 1.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 4 を調製した。この溶液 4 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 4 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、グリセリンが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜 4 の I E C は 2.3 meq / g であった。また、この高分子電解質膜 4 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

15

#### 実施例 5

ジメチルスルホキシドとエチレングリコールとを重量比で 97.0 対 3.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 5 を調製した。この溶液 5 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 5 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、エチレングリコールが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜 5 の I E C は 2.3 meq / g であった。また、この高分子電解質膜 5 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

25

## 実施例 6

- ジメチルスルホキシドとエチレングリコールとを重量比で 99.0 対 1.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 6 を調製した。この溶液 6 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 6 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、エチレングリコールが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。
- 10 得られた高分子電解質膜 6 の I E C は 2.3 meq / g であった。また、この高分子電解質膜 6 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 1

- 15 合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 をジメチルスルホキシドに溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 7 を調製した。この溶液 7 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 7 を作製した。得られた高分子電解質膜 7 の I E C は 2.3 meq / g であった。また、この高分子電解質膜 7 のプロトン伝導度および吸水率を
- 20 測定した。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 2

- ジメチルスルホキシドとメタノールとを重量比で 90.0 対 10.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この
- 25 混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 8 を調製した。この溶液 8 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 8 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜に

は、メタノールはガスクロマトグラフィー測定であった。

得られた高分子電解質膜 8 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。また、この高分子電解質膜 8 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

5

#### 実施例 7

N-メチル-2-ピロリドンとグリセリンとを重量比で 93.0 対 7.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブ  
10 ロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 9 を調製した。この溶液 9 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 9 を作製した。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、グリセリンが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

15 得られた高分子電解質膜 9 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。また、この高分子電解質膜 9 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

(なお、N-メチル-2-ピロリドンはブロック共重合体 1 の良溶媒であった。)

20

#### 比較例 3

合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を N-メチル-2-ピロリドンに溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 10 を調製した。この溶液 10 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高  
25 分子電解質膜 10 を作製した。

得られた高分子電解質膜 10 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。また、この高分子電解質膜 10 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 4

N-メチル-2-ピロリドンとメタノールとを重量比で90.0対10.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例1で得られたブロック共重合体1を溶解して、ブロック共重合体1濃度が8.5重量%の溶液11を調製した。この溶液11を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜11を作製した。なお、製膜条件1において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、エタノールはガスクロマトグラフィー測定であった。

得られた高分子電解質膜11のIECは2.3meq/gであった。また、この高分子電解質膜11のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表2に示す。

## 比較例 5

N-メチル-2-ピロリドンとエタノールとを重量比で90.0対10.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例1で得られたブロック共重合体1を溶解して、ブロック共重合体1濃度が8.5重量%の溶液12を調製した。この溶液12を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜12を作製した。なお、製膜条件1において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、エタノールはガスクロマトグラフィー測定であった。

得られた高分子電解質膜12のIECは2.3meq/gであった。また、この高分子電解質膜12のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表2に示す。

## 実施例 8

N-メチル-2-ピロリドンとホルムアミドとを重量比で80.0対20.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例2で得られたブロック共重合体2を溶解して、ブロック共重合体2濃度が8.0重量%の溶液13を調製した。この  
5 溶液13を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜13を作製した。なお、製膜条件1において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、ホルムアミドが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜13のIECは2.4 meq/gであった。また、この高分子電解質膜13のプロトン伝導度および吸水率を測定した。  
10 その結果を表2に示す。

(なお、N-メチル-2-ピロリドンはブロック共重合体2の良溶媒であった。)

#### 15 実施例9

N-メチル-2-ピロリドンとグリセリンとを重量比で93.0対7.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例2で得られたブロック共重合体2を溶解して、ブロック共重合体2濃度が8.0重量%の溶液14を調製した。この溶液  
20 14を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜14を作製した。なお、製膜条件1において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、グリセリンが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜14のIECは2.4 meq/gであった。また、この高分子電解質膜14のプロトン伝導度および吸水率を測定した。  
25 その結果を表2に示す。

#### 実施例10

N-メチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールとを重量比で90.0対10.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例2で得られたブロック共重合体2を溶解して、ブロック共重合体2濃度が8.0重量%の溶液15を調製した。この溶液15を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜15を作製した。なお、製膜条件1において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、グリセリンが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

得られた高分子電解質膜15のIECは2.4 meq/gであった。また、この高分子電解質膜15のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表2に示す。

#### 比較例6

合成例2で得られたブロック共重合体2をN-メチル-2-ピロリドンに溶解して、ブロック共重合体2濃度が8.0重量%の溶液16を調製した。この溶液16を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜16を作製した。

得られた高分子電解質膜16のIECは2.4 meq/gであった。また、この高分子電解質膜16のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表2に示す。

#### 実施例11

N,N-ジメチルアセトアミドとホルムアミドとを重量比で95.0対5.0の割合で混合し、室温下で5分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例1で得られたブロック共重合体1を溶解して、ブロック共重合体1濃度が8.5重量%の溶液17を調製した。この溶液17を溶液1の代わりに用い、実施例1と同様の方法にて高分子電解質膜17を作製した。

得られた高分子電解質膜 17 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。なお、製膜条件 1 において、乾燥炉通過後の支持基材上にある塗膜には、ホルムアミドが残存していることをガスクロマトグラフィー測定で確認した。

- 5 得られた高分子電解質膜 17 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

(なお、N, N-ジメチルアセトアミドはブロック共重合体 1 の良溶媒であった。)

10 比較例 7

合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を N, N-ジメチルアセトアミドに溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 18 を調製した。この溶液 18 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 18 を作製した。

- 15 得られた高分子電解質膜 18 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。また、この高分子電解質膜 18 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

比較例 8

- 20 N, N-ジメチルアセトアミドとメタノールとを重量比で 95.0 対 5.0 の割合で混合し、室温下で 5 分間攪拌して均一な混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、合成例 1 で得られたブロック共重合体 1 を溶解して、ブロック共重合体 1 濃度が 8.5 重量%の溶液 19 を調製した。この溶液 19 を溶液 1 の代わりに用い、実施例 1 と同様の方法にて高分子電解質膜 19 を作製した。

25 得られた高分子電解質膜 19 の I E C は  $2.3 \text{ meq/g}$  であった。また、この高分子電解質膜 19 のプロトン伝導度および吸水率を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	ブロック共重 合体型高分 子電解質	混合溶液中の溶媒組成比 (重量%※)		膜物性	
		溶媒A	溶媒B	イオン伝導度 (S/cm)	吸水率 (%)
実施例 1	ブロック 共重合体 1	ホルムアミド <sup>o</sup> 3	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 97	0.12	160
実施例 2	ブロック 共重合体 1	ホルムアミド <sup>o</sup> 0.5	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 99.5	0.096	130
実施例 3	ブロック 共重合体 1	グリセリン 3	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 97	0.14	350
実施例 4	ブロック 共重合体 1	グリセリン 1	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 99	0.11	170
実施例 5	ブロック 共重合体 1	エチレング <sup>o</sup> リコール 3	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 97	0.11	220
実施例 6	ブロック 共重合体 1	エチレング <sup>o</sup> リコール 1	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 99	0.1	160
比較例 1	ブロック 共重合体 1		ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 100	0.077	120
比較例 2	ブロック 共重合体 1	メタノール 10	ジ <sup>o</sup> メチルスルホキシト <sup>o</sup> 90	0.082	100
実施例 7	ブロック 共重合体 1	グリセリン 7	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 93	0.11	160
比較例 3	ブロック 共重合体 1		N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 100	0.028	73
比較例 4	ブロック 共重合体 1	メタノール 10	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 90	0.028	73
比較例 5	ブロック 共重合体 1	エタノール 10	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 90	0.024	74
実施例 8	ブロック 共重合体 2	ホルムアミド <sup>o</sup> 20	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 80	0.13	160
実施例 9	ブロック 共重合体 2	グリセリン 7	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 93	0.098	200
実施例 10	ブロック 共重合体 2	ジ <sup>o</sup> エチレング <sup>o</sup> リコール 10	N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 90	0.07	172
比較例 6	ブロック 共重合体 2		N-メチル-2-ピ <sup>o</sup> ロリト <sup>o</sup> ン 100	0.02	71
実施例 11	ブロック 共重合体 1	ホルムアミド <sup>o</sup> 5	N, N-ジ <sup>o</sup> メチルアセトアミド <sup>o</sup> 95	0.103	180
比較例 7	ブロック 共重合体 1		N, N-ジ <sup>o</sup> メチルアセトアミド <sup>o</sup> 100	0.007	70
比較例 8	ブロック 共重合体 1	メタノール 5	N, N-ジ <sup>o</sup> メチルアセトアミド <sup>o</sup> 95	0.002	62

※ 混合溶媒の総重量を100重量%としたときの各溶媒の重量比率である。

5 本発明の好適な高分子電解質組成物（実施例1～11）である、溶媒Aと溶媒Bとを含有してなる高分子電解質組成物は、高度のイオン伝導性を発現し、良好な吸水寸法安定性を発現する程度の実用的な吸水率を有するという優れた膜物性の高分子電解質膜が得られることが判明した。

10 また、ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、イオン交換基を有するブロックの良溶媒である溶媒Aを用いていない高分子電解質組成物（比較例1, 3, 6, 7）や、ブロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、イオン交換基を有するブロックの良溶媒であるが、沸点が溶媒Bよりも低い溶媒であるメタノール又はエタノールを用いてなる高分子電解質組成物（比較例2, 4, 5, 8）では、得られる高分子電解質膜はイ  
15 オン伝導性に劣るものであった。

#### 産業上の利用可能性

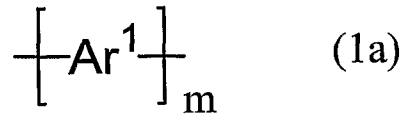
本発明によれば、実用的に十分な吸水率を維持しつつ、高度のイオン伝導性を発現する高分子電解質膜を得ることができる。この高分子電解質膜  
20 は、溶液キャスト法により容易に製造することが可能であり、燃料電池用隔膜として極めて有用であることから、工業的価値は大きい。

## 請求の範囲

1. 互いに沸点の異なる複数種の溶媒からなる混合溶媒と、  
イオン交換基を有するブロック及びイオン交換基を実質的に有さないブ  
5 ロックを有するブロック共重合体型高分子電解質と、を含む高分子電解質  
組成物であって、  
前記混合溶媒が、前記ブロック共重合体型高分子電解質の良溶媒であ  
り、  
前記混合溶媒に含まれる溶媒のうち、最も沸点が高い溶媒Aが、前記ブ  
10 ロック共重合体型高分子電解質の貧溶媒であり、且つ前記イオン交換基を  
有するブロックの良溶媒である高分子電解質組成物。
2. 前記混合溶媒が、前記溶媒Aの他に、前記ブロック共重合体型高  
分子電解質の良溶媒である溶媒Bを含む請求項1記載の高分子電解質組成  
15 物。
3. 前記溶媒Aと前記溶媒Bとの沸点差が5℃以上である請求項2記  
載の高分子電解質組成物。
- 20 4. 前記溶媒Aと前記溶媒Bの含有重量比が、溶媒A／溶媒Bで表し  
て、0.1／99.9～50.0／50.0の範囲である請求項2に記載  
の高分子電解質組成物。
5. 前記混合溶媒の総重量に対する、前記溶媒Aと前記溶媒Bとの合  
25 計重量の割合が50重量%以上である請求項2に記載の高分子電解質組成  
物。
6. 前記混合溶媒が実質的に水を含有しない溶媒である請求項1に記

載の高分子電解質組成物。

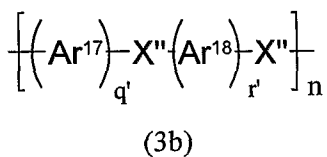
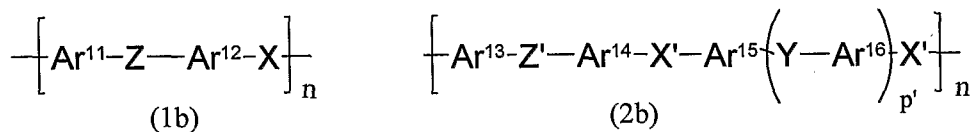
7. 前記ブロック共重合体型高分子電解質が、イオン交換基を有するブロックとして下記式 (1 a)



- 5 (式中、mは5以上の整数を表す。Ar<sup>1</sup>は2価の芳香族基を表し、ここで2価の芳香族基は、フッ素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリールオキシ基又は置換基を有して
- 10 いてもよい炭素数2～20のアシル基で置換されていてもよい。Ar<sup>1</sup>は主鎖を構成する芳香環に直接又は2価の炭化水素基を介して結合しているイオン交換基を有する。)

で表されるブロックを有し、且つ、

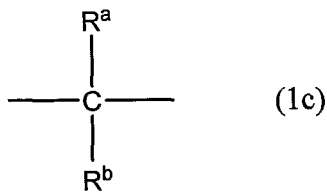
- 前記イオン交換基を実質的に有さないブロックとして、下記の式 (1
- 15 b)、(2 b)、又は(3 b)



- (式中、nは5以上の整数を表す。Ar<sup>11</sup>～Ar<sup>18</sup>は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～18のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基で
- 20 置換されていてもよい。Z、Z'は、それぞれ独立にカルボニル基又はス

ルホニル基を表し、X、X'、X''は、それぞれ独立にオキシ基又はチオ  
キシ基を表す。Yは直接結合もしくは下記式(1c)で表される基を表  
す。p'は0、1又は2を表し、p'が2である場合、2つあるAr<sup>16</sup>及  
びYは同一でも異なってもよい。q'、r'は互いに独立に1、2又  
5 は3を表す。q'が2以上の場合、複数のAr<sup>17</sup>は同一でも異なっても  
よい。r'が2以上の場合、複数のAr<sup>18</sup>は同一でも異なってもよ  
い。)

で表されるブロックを有するブロック共重合体型高分子電解質である請求  
項1に記載の高分子電解質組成物。



10 (式中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は互いに独立に、水素原子、置換基を有していてもよ  
い炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~1  
0のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリール  
基、置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリールオキシ基又は置  
換基を有していてもよい炭素数2~20のアシル基を表し、R<sup>a</sup>とR<sup>b</sup>が連  
15 結して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。)

8. 前記ブロック共重合体型高分子電解質が、イオン交換基を有する  
ブロックとして、前記式(1a)で表されるブロックを有し、

且つ、このブロックのAr<sup>1</sup>が、主鎖を構成している芳香環にイオン交  
20 換基が直接結合している2価の芳香族基である請求項7記載の高分子電解  
質組成物。

9. 前記ブロック共重合体型高分子電解質が、ハロゲン原子を実質的  
に有さないブロック共重合体型高分子電解質である請求項1に記載の高  
25 分子電解質組成物。

10. 請求項1～9の何れかに記載の高分子電解質組成物の製造方法であって、

前記溶媒Aを含む前記混合溶媒を調製する調製工程と、

- 5 該調製工程で得られた混合溶媒に、前記ブロック共重合体型高分子電解質を溶解させる溶解工程と、  
を有する製造方法。

11. 請求項1～9の何れかに記載の高分子電解質組成物を用いて調  
10 製される高分子電解質膜。

12. 前記イオン交換基を有するブロックの密度が前記イオン交換基を  
実質的に有さないブロックの密度より高い相と、

- 15 前記イオン交換基を実質的に有さないブロックの密度が前記イオン交換  
基を有するブロックの密度より高い相と、  
を含むマイクロ相分離した構造を有する請求項11記載の高分子電解質膜。

13. 請求項1～9の何れかに記載の高分子電解質組成物を支持基材  
上に塗布して塗膜を製造し、前記溶媒Aが塗膜中に残存するようにして該  
20 塗膜を乾燥させる乾燥工程と、

該乾燥工程の後の塗膜に残存している溶媒Aを、洗浄溶媒によって洗浄  
除去する洗浄工程と、  
を有する高分子電解質膜の製造方法。

- 25 14. 請求項11に記載の高分子電解質膜を有する膜－電極接合体。

15. 請求項14記載の膜－電極接合体を具備する固体高分子形燃料  
電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051672

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, C08L65/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(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)

H01M8/00-H01M8/24, C08G61/00-C08G61/12, C08J5/00-C08J5/24, C08L65/00-C08L65/04, H01B1/00-H01B1/24, H01B13/00-H01B13/34

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-106986 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 April, 2007 (26.04.07), Claims 1 to 30; Par. Nos. [0121], [0122]; examples & EP 1944820 A1 & WO 2007/032541 A1	1-15
Y	JP 2003-249244 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0015] to [0018]; examples & EP 1321996 A1 & US 2003/0118885 A1	1-15
Y	JP 2007-262346 A (Fujifilm Corp.), 11 October, 2007 (11.10.07), Claims 1 to 19; Par. Nos. [0037] to [0040] & EP 2002451 A1 & WO 2007/114480 A1	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  
01 May, 2009 (01.05.09)

Date of mailing of the international search report  
19 May, 2009 (19.05.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-194517 A (JSR Corp.), 21 July, 2005 (21.07.05), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0104] to [0111]; examples & EP 1693405 A1 & US 2007/0117872 A1 & WO 2005/056649 A1	1-15
A	JP 2005-248128 A (JSR Corp.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0091] to [0098]; examples (Family: none)	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. H01M8/02(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, C08L65/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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. H01M8/00-H01M8/24, C08G61/00-C08G61/12, C08J5/00-C08J5/24, C08L65/00-C08L65/04, H01B1/00-H01B1/24, H01B13/00-H01B13/34</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>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009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	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2009年											
日本国実用新案登録公報	1996-2009年											
日本国登録実用新案公報	1994-2009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>Y</td> <td>JP 2007-106986 A (住友化学株式会社) 2007.04.26, 請求項 1 ~ 30、【0121】、【0122】、実施例 &amp; EP 1944820 A1 &amp; WO 2007/032541 A1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-249244 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.05, 請求項 1 ~ 8、【0015】 ~ 【0018】、実施例 &amp; EP 1321996 A1 &amp; US 2003/0118885 A1</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	Y	JP 2007-106986 A (住友化学株式会社) 2007.04.26, 請求項 1 ~ 30、【0121】、【0122】、実施例 & EP 1944820 A1 & WO 2007/032541 A1	1-15	Y	JP 2003-249244 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.05, 請求項 1 ~ 8、【0015】 ~ 【0018】、実施例 & EP 1321996 A1 & US 2003/0118885 A1	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										
Y	JP 2007-106986 A (住友化学株式会社) 2007.04.26, 請求項 1 ~ 30、【0121】、【0122】、実施例 & EP 1944820 A1 & WO 2007/032541 A1	1-15										
Y	JP 2003-249244 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.05, 請求項 1 ~ 8、【0015】 ~ 【0018】、実施例 & EP 1321996 A1 & US 2003/0118885 A1	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>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <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>「&amp;」 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>			「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	
「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>01.05.2009</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.05.2009</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>井上 能宏</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>3122</td> </tr> </table>	4X	3122								
4X	3122											

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
Y	JP 2007-262346 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.11, 請求項 1 ~ 19、【0037】~【0040】 & EP 2002451 A1 & WO 2007/114480 A1	1-15
A	JP 2005-194517 A (JSR株式会社) 2005.07.21, 請求項 1 ~ 5、【0104】 ~ 【0111】、実施例 & EP 1693405 A1 & US 2007/0117872 A1 & WO 2005/056649 A1	1-15
A	JP 2005-248128 A (JSR株式会社) 2005.09.15, 請求項 1 ~ 7、【0091】 ~ 【0098】、実施例 (ファミリーなし)	1-15