

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-106986

(P2007-106986A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int.C1.		F 1	テーマコード (参考)	
C08G	65/40	(2006.01) C08G 65/40	4 J 005	
C08G	61/12	(2006.01) C08G 61/12	4 J 031	
HO1B	1/06	(2006.01) HO1B 1/06	A	4 J 032
HO1M	8/02	(2006.01) HO1M 8/02	P	5 G 301
HO1M	8/10	(2006.01) HO1M 8/10		5 H 026
審査請求 未請求 請求項の数		30	O L (全 44 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-244692 (P2006-244692)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成18年9月8日 (2006.9.8)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	特願2005-270755 (P2005-270755)	(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
(32) 優先日	平成17年9月16日 (2005.9.16)	(72) 発明者	吉村 研 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山田 貴司 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
		F ターム (参考)	4J005 AA21 BA00 BB01 BD00 4J031 AA53 AC04 AD01 AF08 AF25
			最終頁に続く

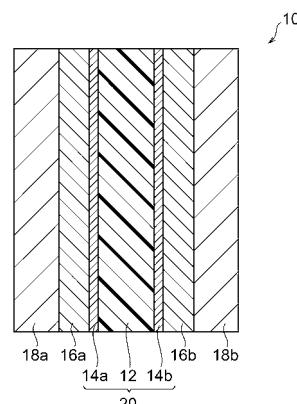
(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体及びその製造方法、高分子電解質、触媒組成物、高分子電解質膜、膜一電極接合体及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 優れたプロトン伝導性を有する高分子電解質を構成し得るブロック共重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のブロック共重合体の製造方法は、2種以上の溶媒を含む混合溶媒中で、イオン交換基を有する第1の高分子化合物と、イオン交換基を実質的に有しない第2の高分子化合物と、が結合した重合体を得る工程を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2種以上の溶媒を含む混合溶媒中で、イオン交換基を有する第1の高分子化合物と、イオン交換基を実質的に有しない第2の高分子化合物と、が結合した重合体を得る工程を有することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記混合溶媒は、前記第1の高分子化合物の良溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記混合溶媒は、前記第2の高分子化合物の良溶媒を含むことを特徴とする請求項1又は2記載のブロック共重合体の製造方法。 10

【請求項 4】

前記混合溶媒は、前記第1の高分子化合物の良溶媒を20質量%以上含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記混合溶媒は、前記第2の高分子化合物の良溶媒を20質量%以上含むことを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記イオン交換基が陽イオン交換基であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。 20

【請求項 7】

前記イオン交換基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記第1の高分子化合物及び前記第2の高分子化合物のうちの少なくとも一方が芳香族高分子化合物であることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記第1の高分子化合物及び前記第2の高分子化合物の両方が芳香族高分子化合物であることを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。 30

【請求項 10】

前記第1の高分子化合物の分子量は、2000以上であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記第2の高分子化合物の分子量は、2000以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 12】

前記混合溶媒は、前記第1の高分子化合物の良溶媒と前記第2の高分子化合物の良溶媒とを含み、前記第1の高分子化合物の良溶媒の比誘電率が40.0以上であり、前記第2の高分子化合物の良溶媒の比誘電率が40.0未満であることを特徴とする請求項1~11のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。 40

【請求項 13】

前記第1の高分子化合物の良溶媒の比誘電率と前記第2の高分子化合物の良溶媒の比誘電率との差の絶対値が、5.0以上であることを特徴とする請求項12記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 14】

前記第1の高分子化合物の良溶媒がジメチルスルホキシドであることを特徴とする請求項1~13のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 15】

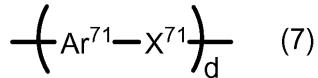
前記第2の高分子化合物の良溶媒がN-メチルピロリドンであることを特徴とする請求 50

項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 1 6】

前記第 1 の高分子化合物が、下記一般式 (7) で表される構造を有し、且つ、該構造中にイオン交換基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化 1】



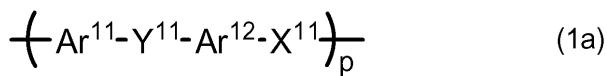
10

[式中、 Ar^{71} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素数 2 ~ 20 のアシル基を有していてもよい 2 倍の芳香族基を示し、 X^{71} は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、d は 5 以上の整数である。]

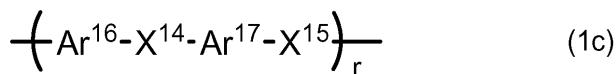
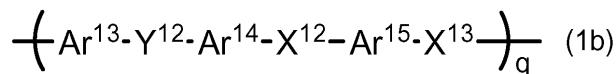
【請求項 1 7】

前記第 1 の高分子化合物が、下記一般式 (1a)、(1b) 又は (1c) で表される構造を有し、且つ、該構造中にイオン交換基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化 2】



20



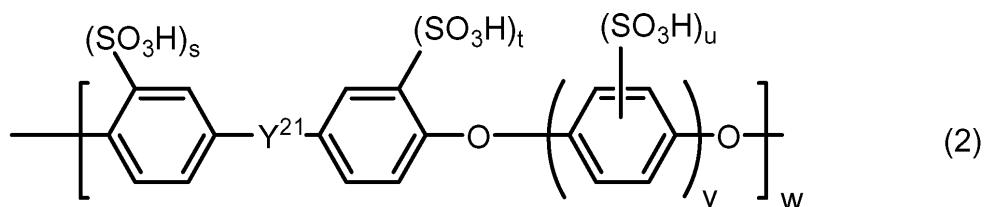
30

[式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} 及び Ar^{17} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素数 2 ~ 20 のアシル基を有していてもよい 2 倍の芳香族基を示し、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{14} 及び X^{15} は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 Y^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ独立に、カルボニル基又はスルホニル基を示し、p、q 及び r は、それぞれ独立に、5 以上の整数である。]

【請求項 1 8】

前記第 1 の高分子化合物が、下記一般式 (2) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化 3】



40

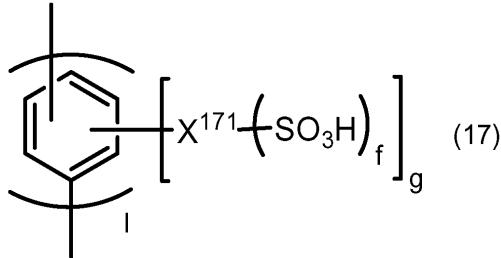
[式中、 Y^{21} は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、s 及び t は、それぞれ独立に 0 又は 1 であって少なくともいずれか一方が 1 であり、u は 0、1 又は 2 であり、v は 1 又は 2 であり、w は 5 以上の整数である。]

50

【請求項 19】

前記第1の高分子化合物が、下記一般式(17)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化4】



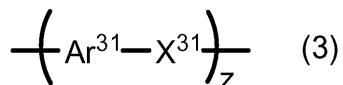
10

[式中、 X^{171} は、直接結合又は有機基であり、 f は1から X^{171} における置換可能な部位の数までの整数であり、 g は1又は2であり、1は5以上の整数である。]

【請求項 20】

前記第2の高分子化合物は、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化5】



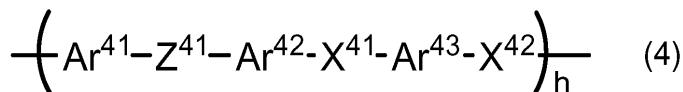
20

[式中、 Ar^{31} は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{31} は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 z は5以上の整数である。]

【請求項 21】

前記第2の高分子化合物は、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化6】



30

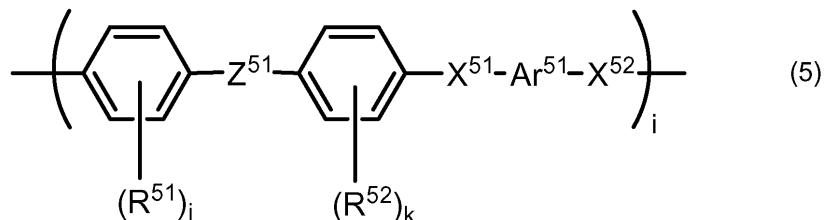
[式中、 Ar^{41} 、 Ar^{42} 及び Ar^{43} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 Z^{41} は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 h は5以上の整数である。]

40

【請求項 22】

前記第2の高分子化合物は、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化7】



10

[式中、 Ar^{51} は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{51} 及び X^{52} は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を示し、 Z^{51} は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 j 及び k は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 i は、5以上の整数である。]

【請求項23】

請求項1～22のいずれか一項に記載の製造方法により得ることのできるブロック共重合体。 20

【請求項24】

イオン交換容量が0.1～4 meq/gであることを特徴とする請求項23記載のブロック共重合体。

【請求項25】

プロトン伝導成分として請求項23又は24記載のブロック共重合体を含むことを特徴とする高分子電解質。

【請求項26】

請求項25記載の高分子電解質と、触媒と、を含有することを特徴とする触媒組成物。

【請求項27】

請求項25記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。 30

【請求項28】

高分子電解質膜と、該高分子電解質膜上に形成された触媒層と、を備え、
前記高分子電解質膜が、請求項25記載の高分子電解質を含有することを特徴とする膜-電極接合体。

【請求項29】

高分子電解質膜と、該高分子電解質膜上に形成された触媒層と、を備え、
前記触媒層が、請求項25記載の高分子電解質及び触媒を含有することを特徴とする膜-電極接合体。

【請求項30】

一対のセパレータと、該一対のセパレータ間に配置された膜-電極接合体と、を備え、
前記膜-電極接合体が請求項28又は29記載の膜-電極接合体であることを特徴とする燃料電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロック共重合体及びその製造方法、高分子電解質、触媒組成物、高分子電解質膜、膜-電極接合体及び燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

50

固体高分子型の燃料電池におけるプロトン伝導膜に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質としては、従来、パーカルオロアルキルスルホン酸系高分子が、燃料電池としての特性に優れることから主として使用されている。しかしながら、この材料は非常に高価であることから、燃料電池を用いる発電システムをより広範に普及させるために、より安価に提供し得る高分子電解質用の材料が盛んに開発されている。

【0003】

パーカルオロアルキルスルホン酸系高分子に代わる高分子電解質用の材料としては、例えば、耐熱性に優れ、しかも、フィルム強度が高い芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した材料が提案されている。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン系（特許文献1）、スルホン化ポリエーテルスルホン系（特許文献2、3）等が開示されている。また、イオン交換基が導入されたセグメントとイオン交換基が導入されていないセグメントからなるブロック共重合体は、優れたプロトン伝導性を示す高分子電解質を形成し得る材料として知られている（特許文献4、5）。

【特許文献1】特表平11-502249号公報

【特許文献2】特開平10-45913号公報

【特許文献3】特開平10-21943号公報

【特許文献4】特開2001-250567号公報

【特許文献5】特開2003-31232号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年では、住宅用や自動車用等の用途における発電機として、固体高分子型の燃料電池の実用化が期待されており、かかる燃料電池に対しては、従来にも増して高い効率での運転が可能であることが求められている。燃料電池の高効率化のためには、プロトン伝導膜に用いる高分子電解質のプロトン伝導性を高めることが有効であり、上記従来の高分子電解質用材料に対しても、更なるプロトン伝導性の向上が求められている。

【0005】

そこで、本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、優れたプロトン伝導性を有する高分子電解質を構成し得るブロック共重合体を製造する方法を提供することを目的とする。本発明はまた、かかる製造方法から得られたブロック共重合体、これを含む高分子電解質及び高分子電解質膜、この高分子電解質を含む触媒組成物、これらを高分子電解質膜又は触媒層に用いた膜-電極接合体、並びにこの膜-電極接合体を備える燃料電池を提供することを特徴とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明者らが鋭意研究を行ったところ、上記高分子電解質を構成するブロック共重合体において、イオン交換基が導入されたセグメント、及び、イオン交換基が導入されていないセグメントをそれぞれ高分子量化することによって、優れたプロトン伝導性を発揮し得るブロック共重合体が得られることを見出した。

【0007】

通常、ブロック共重合体は、各セグメントを形成するための高分子化合物をブロック共重合させることで合成することができるが、上記のようにセグメントを高分子量化するためには、各セグメントを形成するための高分子化合物として、従来以上に高分子量のものを用いる必要がある。しかしながら、本発明者らの検討結果によると、各セグメントを形成するための高分子化合物は、上述のような高分子量化によって単一の溶媒中に溶解し難くなり、これらをブロック共重合させる際には、いずれかの高分子化合物のみが溶媒中に析出してしまう等の不都合が生じ易くなる傾向にあることが判明した。このため、各セグメントの高分子量化を図った場合、ブロック共重合が十分に進行し難くなり、良好なブロック共重合体が得られない場合も少なくなかった。

【0008】

10

20

30

40

50

そこで、本発明者らが更に検討を行った結果、ブロック共重合に用いる溶媒として、複数種のものを組み合わせて用いることで、上述したような高分子量化された高分子化合物であっても良好にブロック共重合させることができるとなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明のブロック共重合体の製造方法は、2種以上の溶媒を含む混合溶媒中で、イオン交換基を有する第1の高分子化合物と、イオン交換基を実質的に有しない第2の高分子化合物と、が結合した重合体を得る工程を有することを特徴とする。

【0010】

このように、本発明の製造方法においては、2種以上の溶媒を含む混合溶媒を用いているため、ブロック共重合体の各セグメントを形成するための高分子化合物として、単一の溶媒ではいずれかが析出してしまうような組み合わせを用いた場合であっても、これらを良好に溶解することができるようになり、これらの高分子化合物のブロック共重合反応を行なうことが可能となる。その結果、イオン交換基が導入されたセグメント、及び、イオン交換基が導入されていないセグメントがそれぞれ高分子量化されたブロック共重合体が得られるようになり、これにより優れたプロトン伝導性を有する高分子電解質が得られるようになる。

【0011】

上記混合溶媒は、第1の高分子化合物の良溶媒を含むと好ましい。これにより、混合溶媒中への第1の高分子化合物の溶解が有利となり、ブロック共重合がより良好に進行するようになる。また、混合溶媒は、第2の高分子の良溶媒を含むとより好ましい。こうすれば、第2の高分子化合物も混合溶媒に良好に溶解することとなり、各セグメントが高分子量化されたブロック共重合体が確実に得られるようになる。

【0012】

より具体的には、混合溶媒は、第1の高分子化合物の良溶媒を20質量%以上含むと好ましい。また、第2の高分子化合物の良溶媒を20質量%以上含むと更に好ましい。こうすれば、第1及び/又は第2の高分子化合物が混合溶媒に更に良好に溶解することとなり、各セグメントが高分子量化されたブロック共重合の生成が更に有利となる。

【0013】

ここで、「第1(又は第2)の高分子化合物の良溶媒」とは、25において100g中に当該高分子化合物を5質量%以上の濃度となるように溶解し得る溶媒をいうものとする。なお、第1(又は第2)の高分子化合物が複数種類含まれている場合は、それらの合計の溶解量(g)を基準とする。また、ここでいう「溶解」とは、高分子化合物と溶媒とが均一な液相を形成した状態を意味する。

【0014】

上記第1の高分子化合物が有しているイオン交換基としては、陽イオン交換基が好ましい。これにより、得られるブロック共重合体が陽イオン交換基を含むセグメントを有するようになる。このようなブロック共重合体は、高分子電解質として用いた場合に優れたプロトン伝導性を発揮し得るようになる。なかでも、陽イオン交換基としては、スルホン酸基が好ましい。

【0015】

また、本発明においては、第1及び第2の高分子化合物のうちの少なくとも一方は芳香族高分子化合物であると好ましい。特に、第1及び第2の高分子化合物の両方が芳香族高分子化合物であるとより好ましい。こうすれば、より優れた耐熱性やガスバリア性を有する高分子電解質が得られやすくなる。なお、本明細書において、「芳香族高分子化合物」とは、当該化合物を主として構成している繰り返し単位のうちの50%以上がその主鎖に芳香環を有している化合物をいうものとする。

【0016】

さらに、上記第1の高分子化合物は、その分子量が2000以上であると好ましい。また、第2の高分子化合物も、その分子量が2000以上であると好ましい。こうすれば、

10

20

30

40

50

得られるブロック共重合体における各セグメントがより高分子量化されたものとなり、更にプロトン伝導性に優れる高分子電解質を得ることが可能となる。

【0017】

また、本発明の製造方法においては、第1の高分子化合物の良溶媒の比誘電率が40.0以上であり、第2の高分子化合物の良溶媒の比誘電率が40.0未満であると好ましい。こうすれば、第1及び第2の高分子化合物の両方が混合溶媒中に良好に溶解され、その結果、各セグメントが高分子量化されたブロック共重合体が良好に得られるようになる。また、この場合、第1の高分子化合物の良溶媒の比誘電率と第2の高分子化合物の良溶媒の比誘電率との差が、5.0以上であると、両高分子化合物の混合溶媒への溶解が更に良好となるため、好ましい。

10

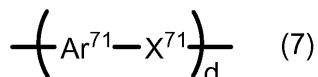
【0018】

より具体的には、第1の高分子化合物の良溶媒がジメチルスルホキシド(DMSO)であると好ましい。こうすれば、特に、第1の高分子化合物が上述した陽イオン交換基、なかでもスルホン酸基を有する場合に、当該化合物の混合溶媒への溶解が有利となる。また、第2の高分子化合物の良溶媒は、N-メチルピロリドンであると更に好ましい。こうすれば、第2の高分子化合物が、混合溶媒中に更に良好に溶解することとなる。

【0019】

上述した第1の高分子化合物は、具体的には、下記一般式(7)で表される構造を有し、且つ、この構造中にイオン交換基を有する化合物であると好適である。

【化1】



20

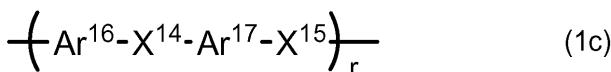
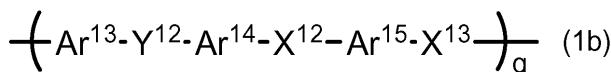
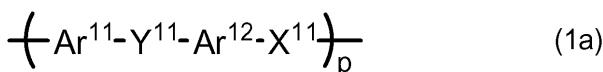
[式中、 Ar^{71} は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基又は炭素数2~20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{71} は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、dは5以上の整数である。]

【0020】

より具体的には、第1の高分子化合物は、下記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される構造を有し、且つ、この構造中にイオン交換基を有する化合物であるとより好ましい。

30

【化2】



40

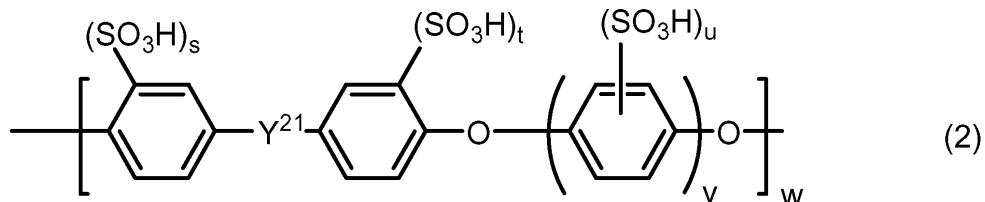
[式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} 及び Ar^{17} (以下、「 Ar^{11} ~ Ar^{17} 」のように表記する)は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基又は炭素数2~20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{11} ~ X^{15} は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 Y^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ独立に、カルボニル基又はスルホニル基を示し、p、q及びrは、それぞれ独立に、5以上の整数である。]

【0021】

50

より具体的には、第1の高分子化合物は、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物であるとより好ましい。

【化3】



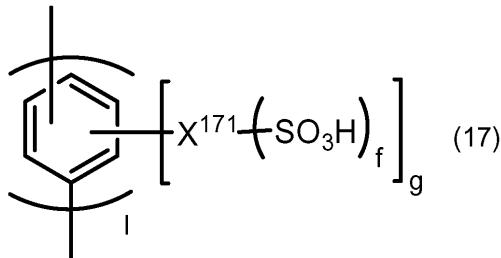
10

[式中、Y²¹は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、s及びtは、それぞれ独立に0又は1であって少なくともいずれか一方が1であり、uは0、1又は2であり、vは1又は2であり、wは5以上の整数である。]

【0022】

さらに、上記第1の高分子化合物は、下記一般式(17)で表される構造を有する化合物であると一層好ましい。

【化4】



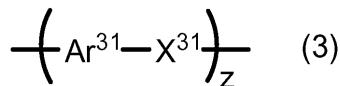
20

[式中、X¹⁷¹は、直接結合又は有機基であり、fは1からX¹⁷¹における置換可能な部位の数までの整数であり、gは1又は2であり、lは5以上の整数である。]

【0023】

一方、第2の高分子化合物は、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であると好ましい。

【化5】



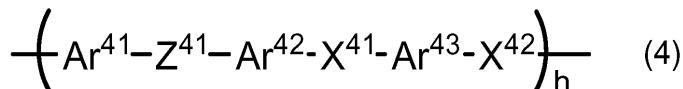
30

[式中、Ar³¹は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、X³¹は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、zは5以上の整数である。]

【0024】

また、このような第2の高分子化合物は、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物であってもよい。

【化6】



40

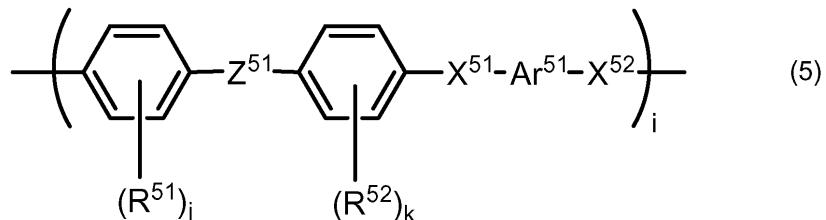
50

[式中、 $\text{Ar}^{4\ 1}$ 、 $\text{Ar}^{4\ 2}$ 及び $\text{Ar}^{4\ 3}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 $\text{X}^{4\ 1}$ 及び $\text{X}^{4\ 2}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 $\text{Z}^{4\ 1}$ は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 h は5以上の整数である。]

【0025】

より具体的には、第2の高分子化合物としては、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物が好適である。

【化7】



[式中、 $\text{Ar}^{5\ 1}$ は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 $\text{X}^{5\ 1}$ 及び $\text{X}^{5\ 2}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 $\text{R}^{5\ 1}$ 及び $\text{R}^{5\ 2}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を示し、 $\text{Z}^{5\ 1}$ は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 j 及び k は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 i は、5以上の整数である。]

【0026】

本発明はまた、上記本発明の製造方法により得ることのできるブロック共重合体を提供する。このようなブロック共重合体は、上述の如く、それぞれ従来に比して高い分子量を有するイオン交換基を有するセグメントと、イオン交換基を実質的に有しないセグメントとを有するものとなり、優れたプロトン伝導性を有する高分子電解質を形成し得る。

【0027】

かかる本発明のブロック共重合体は、イオン交換容量が0.1～4 meq/gであると好ましい。このようなイオン交換容量を有するブロック共重合体は、更に優れたプロトン伝導性を有する高分子電解質を形成し得る。これらの本発明のブロック共重合体をプロトン伝導成分として含むことで、本発明の高分子電解質が構成される。

【0028】

本発明は更に、上記本発明の高分子電解質と触媒とを含有する触媒組成物を提供する。このような触媒組成物は、燃料電池を構成する膜-電極接合体において、プロトン伝導膜に隣接して配置される触媒層の構成材料として好適である。

【0029】

本発明はまた、上記本発明の高分子電解質からなる高分子電解質膜を提供する。このような高分子電解質膜は、優れたプロトン伝導性を有するため、かかる高分子電解質をプロトン伝導膜として用いた燃料電池は、極めて高効率なものとなる。

【0030】

また、本発明は、上記本発明の高分子電解質を用いた、燃料電池に適用するための膜-電極接合体を提供する。すなわち、本発明の膜-電極接合体は、高分子電解質膜と、この高分子電解質膜上に形成された触媒層とを備え、高分子電解質膜が、上記本発明の高分子電解質を含有することを特徴とする。かかる膜-電極接合体を備える燃料電池は、高効率で発電可能なものとなる。

【0031】

さらに、本発明は、上記本発明の高分子電解質を触媒層に用いた膜-電極接合体を提供する。すなわち、本発明の膜-電極接合体は、高分子電解質膜と、この高分子電解質膜上に形成された触媒層とを備え、触媒層が、上記本発明の高分子電解質及び触媒を含有することを特徴とする。かかる膜-電極接合体は、触媒層も高プロトン伝導性を発現し得るものとなる。このため、この膜-電極接合体を備える燃料電池は、極めて高効率なものとなる。

【0032】

さらにまた、本発明は、上記本発明の膜-電極接合体を備える燃料電池を提供する。すなわち、本発明の燃料電池は、一対のセパレータと、この一対のセパレータ間に配置された膜-電極接合体とを備え、膜-電極接合体が上記本発明の膜-電極接合体であることを特徴とする。このような燃料電池は、上記本発明の膜-電極接合体を備えることから、極めて高効率での運転が可能となる。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、優れたプロトン伝導性を有するプロトン伝導膜を形成し得る高分子電解質用材料であるブロック共重合体を提供することが可能となる。また、かかるプロトン共重合体を含み、高プロトン伝導性を有する高分子電解質及び高分子電解質膜、これを備える膜-電極接合体、並びに、かかる膜-電極接合体を備え、高効率での運転が可能な燃料電池を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、必要に応じて図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明する。

[ブロック共重合体の製造方法]

【0035】

まず、好適な実施形態に係るブロック共重合体の製造方法について説明する。本実施形態においては、イオン交換基を有するセグメントと、イオン交換基を実質的に有しないセグメントとを有するブロック共重合体を製造する。ここで、「セグメント」とは、ブロック共重合体において所定の繰り返し単位が複数連結してなる高分子構造単位をいう。そして、「ブロック共重合体」とは、2種以上のセグメントが直接又は連結基を介して結合した状態の高分子化合物をいう。

【0036】

本実施形態において、好適な場合、上記ブロック共重合体におけるイオン交換基を有するセグメントは、イオン交換基を有する高分子化合物（第1の高分子化合物）から構成され、イオン交換基を実質的に有しないセグメントは、イオン交換基を実質的に有しない高分子化合物（第2の高分子化合物）から構成される。すなわち、ブロック共重合体は、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とが結合した重合体によって構成される。そして、本実施形態においては、2種以上の溶媒を含む混合溶媒中で上記重合体を合成する。なお、本明細書における高分子化合物とは、所定の繰り返し単位を複数含む化合物を意味しており、オリゴマー及びポリマーの両方を含む。

【0037】

(第1の高分子化合物)

まず、第1の高分子化合物について説明する。第1の高分子化合物の有するイオン交換基としては、陽イオン交換基及び陰イオン交換基のどちらも適用でき、これらのイオン交換基は、その一部又は全部が対イオンとの塩を形成していてもよい。

【0038】

このようなイオン交換基としては、例えば、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-POH(OH)$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-Ph(OH)$ （ Ph はフェニル基を表す）、下記一般式（6）で示される基（かかる構造を有する基を、以下「オキソカーボン基」という）等の陽イオン交換基、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''$ 、

10

20

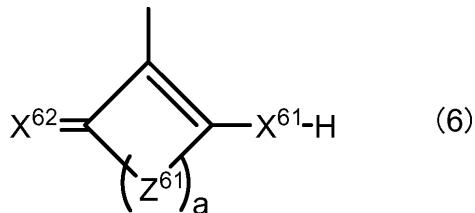
30

40

50

NH_3^+ 等 (R、R'及びR'')は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す)等の陰イオン交換基等が挙げられる。

【化8】



10

[式中、 X^{61} 及び X^{62} は、それぞれ独立に-O-、-S-又は- NR -を表し、 Z^{61} は-CO-、-C(S)-、-C(NR⁶³)-、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。また、上記NR⁶³におけるR⁶³は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数6~10のアリール基を表す。aは、繰り返しの数を表わし、a=0~10の整数を表わす。なお、a個の Z^{61} はそれぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい。)

【0039】

なかでも、イオン交換基としては、陽イオン交換基が好ましく、- SO_3H 、- $\text{PO}(\text{OH})_2$ 、- POH(OH) 、- SO_2NHSO_2 -又はオキソカーボン基がより好ましく、- SO_3H 、- $\text{PO}(\text{OH})_2$ 又はオキソカーボン基が更に好ましく、- SO_3H が特に好ましい。

【0040】

第1の高分子化合物において、イオン交換基は、当該高分子化合物を構成している繰り返し単位1個あたり平均して0.5個以上含まれていることが好ましく、0.8個以上含まれていることがより好ましく、1.0個以上含まれていることが更に好ましい。イオン交換基の含有量が、繰り返し単位1個当たり0.5個未満であると、第1の高分子化合物からなるセグメント中のイオン交換基の量が不十分となり、プロック共重合体のプロトン伝導性が不十分となる傾向にある。

30

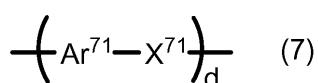
【0041】

第1の高分子化合物としては、芳香族高分子化合物が好ましく、例えば、ポリフェニレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン又はこれらを構成する繰り返し単位の共重合体であって、これらの繰り返し単位中に上記の条件を満たすようにイオン交換基が導入された化合物が挙げられる。第1の高分子化合物である芳香族高分子化合物において、イオン交換基の結合位置は特に限定されないが、合成の容易さ等の観点から、繰り返し単位中の芳香環(特にベンゼン環)に結合していると好ましい。

【0042】

より具体的には、第1の高分子化合物としては、下記一般式(7)で表される構造を有し、且つ、繰り返し単位の少なくとも一部に、上述したようなイオン交換基が導入された化合物が挙げられる。

【化9】



40

[式中、Ar⁷¹は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基又は炭素数2~20のア

50

シル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 X^{7-1} は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、dは5以上の整数である。】

【0043】

かかる第1の高分子化合物は、その分子量が、2000以上であると好ましく、4000以上であるとより好ましく、6000以上であると更に好ましく、8000以上であると一層好ましく、10000以上であると特に好ましい。第1の高分子化合物の分子量が2000以上であると、得られるプロック共重合体を含む高分子電解質のプロトン伝導性が良好となる。なお、かかる分子量の値は、例えば、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析によって求めることができる。

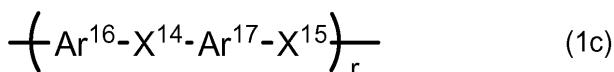
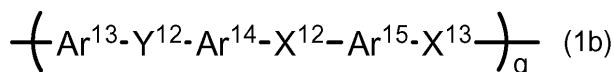
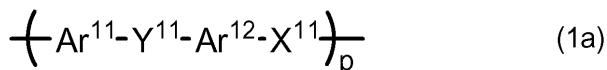
【0044】

第1の高分子化合物の分子量は、例えば、重縮合により第1の高分子化合物を合成する場合(例えば、ジハロゲノモノマーとジオールモノマーとの重縮合)には、これらのモノマーの物質量の比率を調整することで制御することができ、また、連鎖重合により合成する場合には、開始剤とモノマーとの物質量の比率を調整することによって制御することができる。

【0045】

このような第1の高分子化合物としては、具体的には、下記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される構造を有し、且つ、かかる構造中にイオン交換基を有する化合物が挙げられる。

【化10】



[式中、 $\text{Ar}^{1-1} \sim \text{Ar}^{1-7}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基又は炭素数2~20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 $X^{1-1} \sim X^{1-5}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 Y^{1-1} 及び Y^{1-2} は、それぞれ独立に、カルボニル基又はスルホニル基を示し、p、q及びrは、それぞれ独立に、5以上の整数である。】

【0046】

上記式(1a)、(1b)、(1c)中、p、q及びrは、それぞれ独立に5~250の整数であると好ましく、10~200の整数であるとより好ましく、15~150の整数であると更に好ましい。また、これらの構造を有する第1の高分子化合物の末端構造は、当該化合物を合成する際に用いる原料モノマーに依存し、例えば、ヒドロキシ基等が挙げられる。なお、上記式(1a)、(1b)及び(1c)で表される構造において、 $\text{Ar}^{1-1} \sim \text{Ar}^{1-7}$ 、 $\text{X}^{1-1} \sim \text{X}^{1-5}$ 、 $\text{Y}^{1-1} \sim \text{Y}^{1-2}$ で表される基は、それぞれ繰り返し単位ごとに同じ基であってもよく、異なっていてもよい。但し、合成の容易さ等の観点からは、これらは繰り返し単位ごとに同じであることが好ましい。

【0047】

上記式(1a)、(1b)及び(1c)において、 $\text{Ar}^{1-1} \sim \text{Ar}^{1-7}$ で表される基としては、例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン等の2価の单環性炭化水素芳香族基、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価の縮合系炭化水素芳香族基、3,3'-ビフェニ

10

20

30

40

50

リレン、3,4'-ビフェニリレン、4,4'-ビフェニリレン、ジフェニルメタン-4',4'-ジイル、2,2-ジフェニルプロパン-4',4''-ジイル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ジフェニルプロパン-4',4''-ジイル等の2価の多環系炭化水素系芳香族基、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環系芳香族基等が挙げられる。なかでも、2価の炭化水素系芳香族基が好みしい。

【0048】

また、これらの基は、上述の如く、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20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。ここで、炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-メチルペンチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~20のアルキル基や、これらのアルキル基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子や、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基等が置換し、かかる置換基を含み全炭素数が1~20であるアルキル基等が挙げられる。

【0049】

炭素数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基や、これらのアルコキシ基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子や、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基等が置換し、この置換基を含み全炭素数が1~20であるアルコキシ基等が挙げられる。

【0050】

炭素数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基や、これらのアリール基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子や、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基等が置換し、この置換基を含み全炭素数が1~20であるアリール基等が挙げられる。

【0051】

また、炭素数6~20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6~20のアリールオキシ基や、これらのアリールオキシ基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子や、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基等が置換し、この置換基を含み全炭素数が6~20であるアリールオキシ基等が挙げられる。

【0052】

さらに、炭素数2~20のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基等の炭素数2~20のアシル基や、これらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が置換し、この置換基を含み全炭素数が2~20であるアシル基等が挙げられる。

【0053】

このような第1の高分子化合物としては、例えば、下記に示すような構造を有する化合物が挙げられる。すなわち、上記一般式(1a)で表される構造としては、例えば、下記

10

20

30

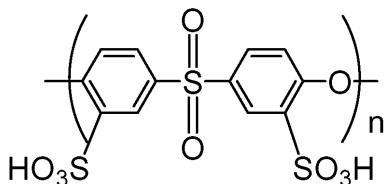
40

50

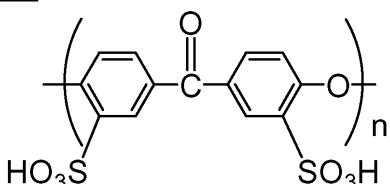
式 8 - 1 ~ 8 - 7 で表される構造が好ましい。なお、下記式中、 n は好ましくは 10 以上の整数であり、より好ましくは 10 ~ 250 の整数であり、更に好ましくは 15 ~ 150 の整数である。 n' は好ましくは 5 以上の整数であり、より好ましくは 5 ~ 250 の整数であり、更に好ましくは 10 ~ 200 の整数であり、特に好ましくは 15 ~ 150 の整数である。また、式中、イオン交換基としてはスルホン酸基を例示したが、スルホン酸基以外のイオン交換基であってもよい。

【化 11】

8-1

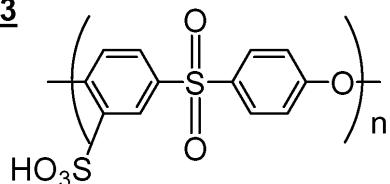


8-2

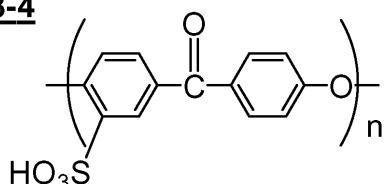


10

8-3

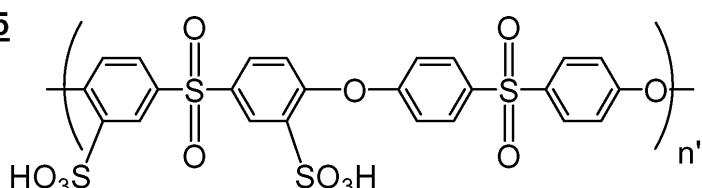


8-4

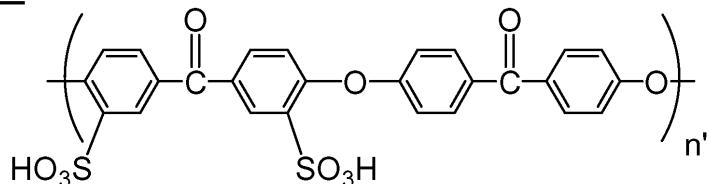


20

8-5

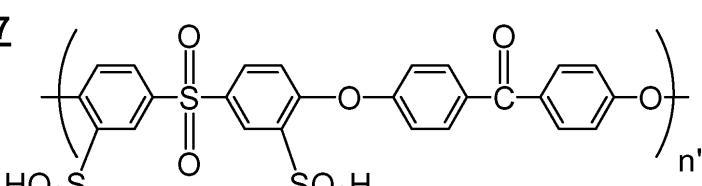


8-6



30

8-7

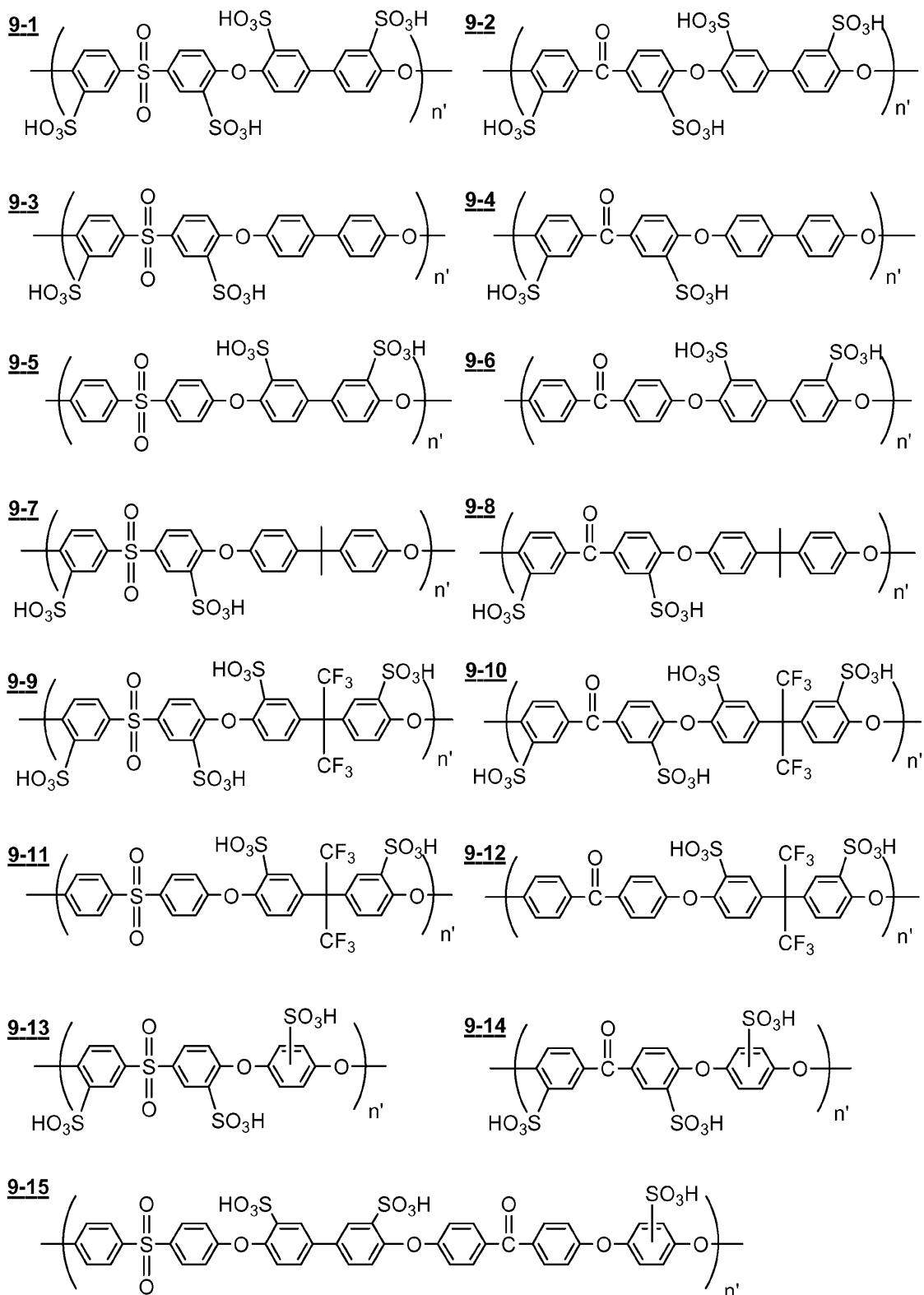


40

【 0 0 5 4 】

また、上記一般式 (1b) で表される構造としては、下記式 9 - 1 ~ 9 - 15 で表される構造が好ましい。式中の n' は上記と同義である。なお、式中、イオン交換基としてはスルホン酸基を示したが、スルホン酸基以外のイオン交換基であってもよい。

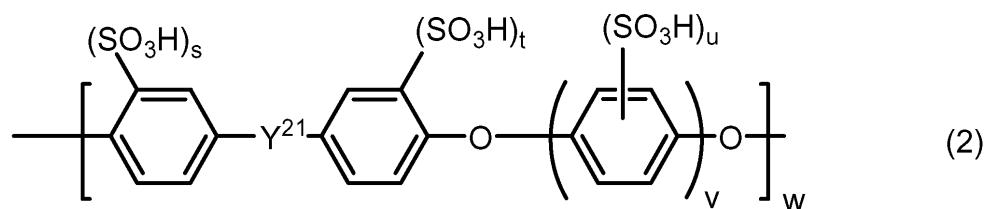
【化12】



【0055】

上述したなかでも、上記一般式(1b)で表される構造としては、下記一般式(2)で表される構造が好ましい。かかる構造は、上述した9-1~4、9-13及び9-14で表される構造を包含する。

【化 1 3】

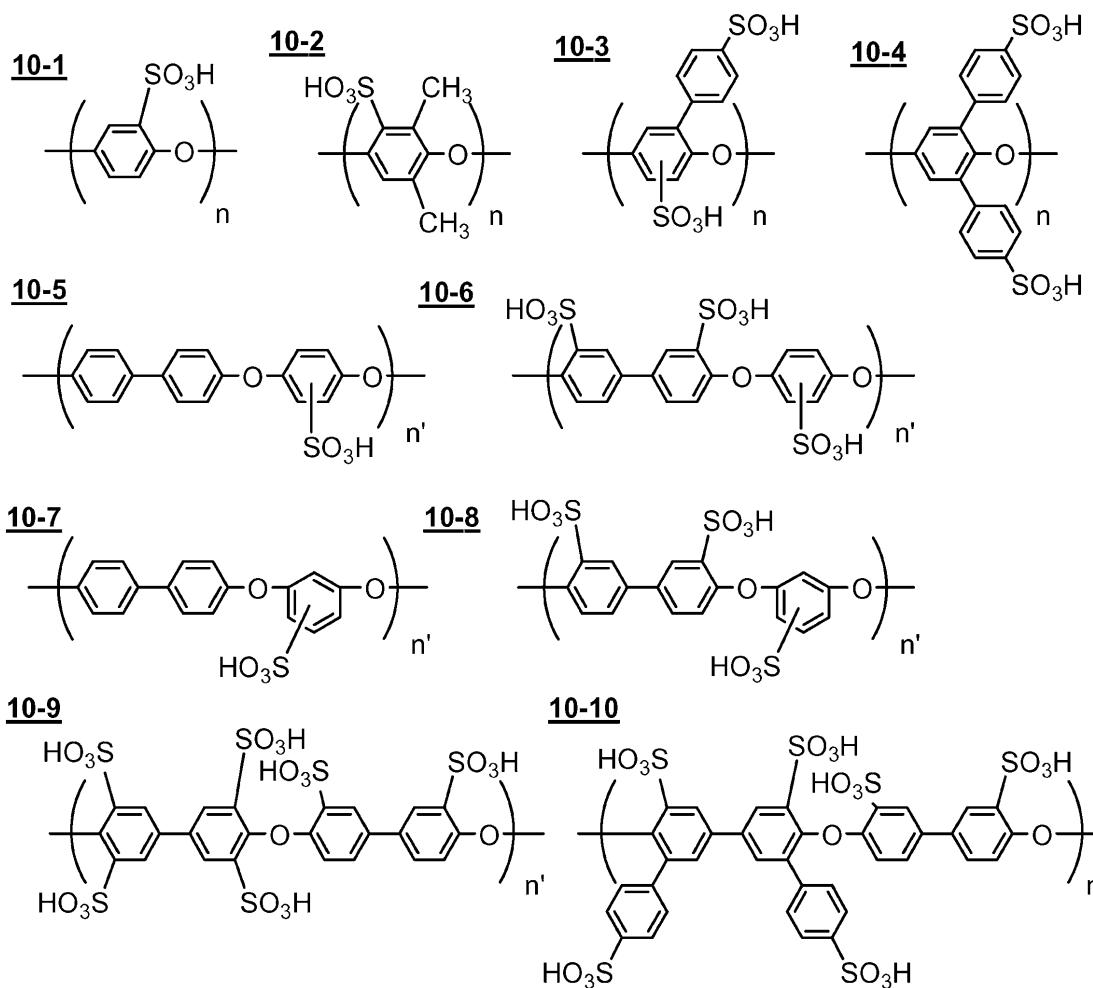


[式中、 Y^{2-1} は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 s 及び t は、それぞれ独立に 10
0 又は 1 であって少なくともいずれか一方は 1 であり、 u は 0、 1 又は 2 であり、 v は 1
又は 2 であり、 w は 5 以上の整数である。]

【 0 0 5 6 】

さらに、上記一般式(1c)で表される構造としては、下記式10-1~10-10で表される構造が挙げられる。式中のn及びn'は上記と同義である。なお、式中、イオン交換基としてはスルホン酸基を示したが、スルホン酸基以外のイオン交換基であってもよい。

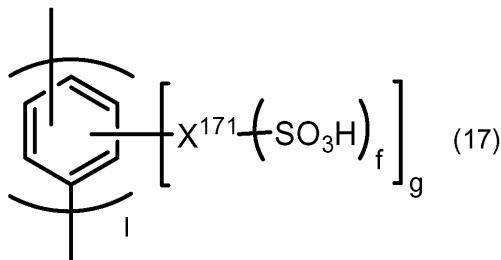
【化 1 4】



【 0 0 5 7 】

さらにまた、第1の高分子化合物としては、下記一般式(17)で表される構造を有するものも好適である。

【化15】



(17)

10

[式中、 $X^{1\ 7\ 1}$ は、直接結合又は有機基であり、 f は 1 から $X^{1\ 7\ 1}$ における置換可能な部位の数までの整数であり、 g は 1 又は 2 であり、 l は 5 以上の整数である。 g が 2 である場合、2 つの $X^{1\ 7\ 1}$ 、 f 及び g は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい。]

【0058】

$X^{1\ 7\ 1}$ で表される基が有機基である場合、 $X^{1\ 7\ 1}$ は、 f 個のスルホン酸基が結合した有機基であり、スルホン酸基以外の置換基を更に有していてもよい。かかる有機基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素数 2 ~ 20 のアシル基が挙げられる。これらの有機基に置換していてもよい基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子や、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基等が例示できる。なお、上記式中、 g が 2 である場合、2 つの $X^{1\ 7\ 1}$ は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。

20

【0059】

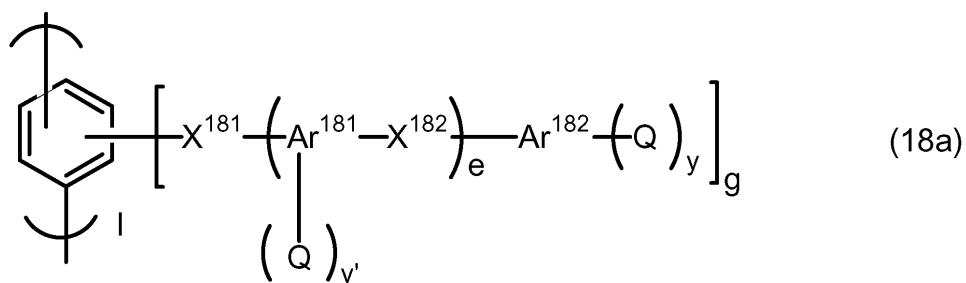
$X^{1\ 7\ 1}$ で表される有機基としては芳香環を一つ以上含む基が好ましい。この場合、式(17)において $X^{1\ 7\ 1}$ に結合しているスルホン酸基は、 $X^{1\ 7\ 1}$ に含まれる芳香環に直接又は所定の基を介して結合していることが好ましく、 $X^{1\ 7\ 1}$ が芳香環を複数有している場合にはこれらのうちの複数の芳香環に結合していてもよい。芳香環としては、ベンゼン環や縮合環(ナフタレン環等)が挙げられる。

30

【0060】

$X^{1\ 7\ 1}$ で表される基が芳香環を含む有機基である場合、上記一般式(17)で表される構造は、下記一般式(18a)で表されるような構造であると好ましい。

【化16】



40

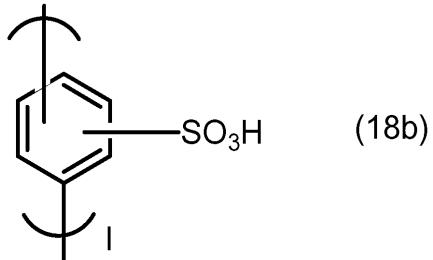
[式中、 $X^{1\ 8\ 1}$ 及び $X^{1\ 8\ 2}$ はそれぞれ独立に直接結合、酸素原子又はカルボニル基であり、 $Ar^{1\ 8\ 1}$ 及び $Ar^{1\ 8\ 2}$ はそれぞれ独立に芳香環であり、 Q は、スルホン酸基を含む基であり、 e は 0 ~ 3 の整数であり、 y 及び y' はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であってそれらの合計が 1 以上となる数である。なお、 l 及び g は上記と同義である。ただし、 e が 2 以上である場合、複数の $X^{1\ 8\ 1}$ 及び $Ar^{1\ 8\ 1}$ は、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。]

【0061】

50

また、上記一般式(17)で表される高分子化合物としては、一般式(17)における X^{17} が直接結合である構造を有するものも好ましい。このような構造は、具体的には、下記一般式(18b)で表される。

【化17】



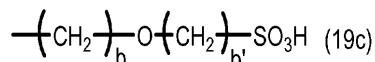
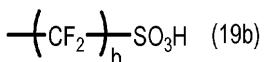
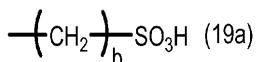
10

[式中、1は上記と同義である。]

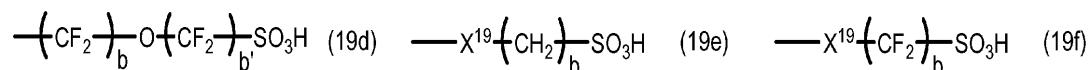
【0062】

また、上記一般式(18a)におけるスルホン酸基を含む基であるQとしては、具体的には、下記(19a)~(19f)で表される基を挙げることができる。

【化18】



20



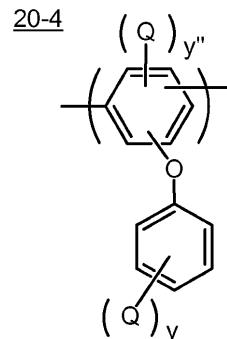
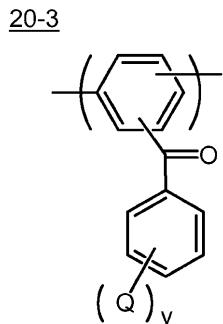
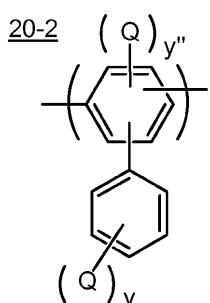
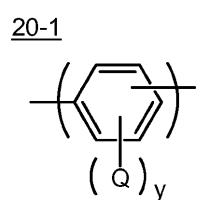
式(19e)及び(19f)中、 X^{19} は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基であり、b及びb'はそれぞれ独立に0~12の整数である。]

【0063】

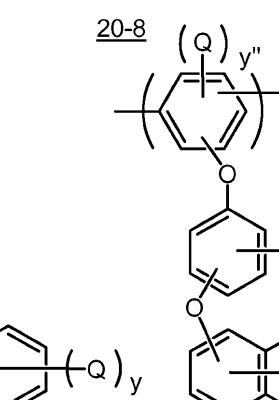
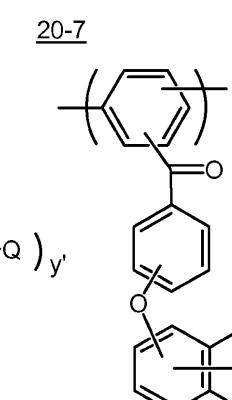
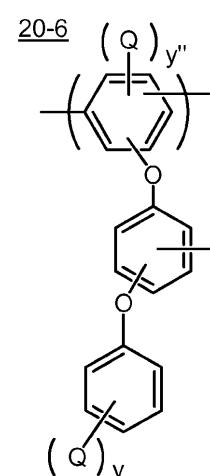
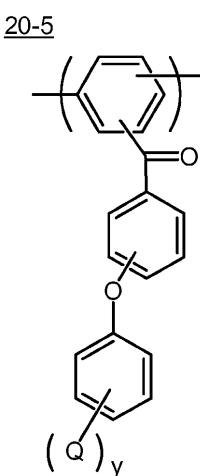
上記一般式(17)で表される構造を有する化合物を構成する構造単位としては、具体的には、下記式20-1~20-11で表される化合物が挙げられる。下記式中、Q、y及びy'は上記と同義であり、y及びy'はそれぞれ1~3であると好適である。y'は0~2の整数である。

30

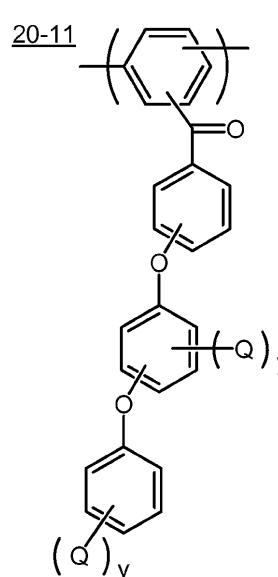
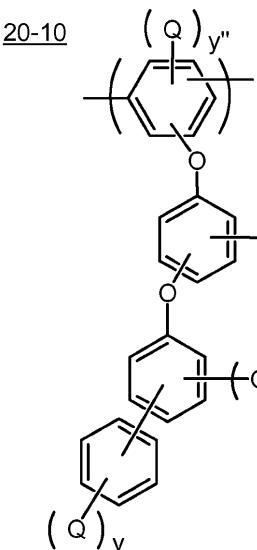
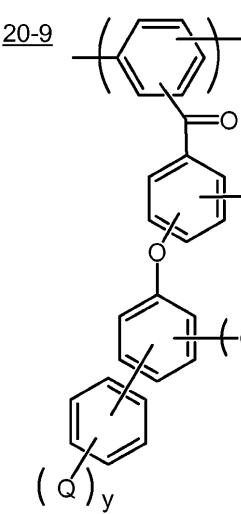
【化19】



10



20



30

40

【0064】

第1の高分子化合物を構成する上記構造のなかでも、上記一般式(2)で表される構造が好ましく、その中でも、上記式9-1、9-2、9-13又は9-14で表される構造がより好ましく、上記式9-13又は9-14で表される構造が更に好ましく、上記式9-13で表される構造が特に好ましい。

【0065】

(第2の高分子化合物)

次に、第2の高分子化合物について説明する。第2の高分子化合物は、イオン交換基を実質的に含有しない高分子化合物である。ここで、「イオン交換基を実質的に含有しない」とは、第2の高分子化合物を主として構成する繰り返し単位の殆どがイオン交換基を有

50

していないことを意味し、具体的には、イオン交換基が、当該高分子化合物を構成している繰り返し単位 1 個あたり平均して 0.1 個以下であり、0.05 個以下であると好ましく、繰り返し単位中にイオン交換基を有していないことが更に好ましい。

【0066】

第 2 の高分子化合物としては、芳香族高分子化合物が好ましく、例えば、ポリフェニレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン又はこれらを構成する繰り返し単位の共重合体であって、イオン交換基を実質的に含有しない化合物が挙げられる。

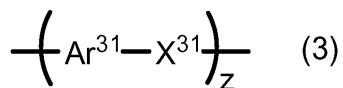
【0067】

かかる第 2 の高分子化合物は、その分子量が、2000 以上であると好ましく、4000 以上であるとより好ましく、6000 以上であると更に好ましく、8000 以上であると一層好ましく、10000 以上であると特に好ましい。第 2 の高分子化合物の分子量が 2000 以上であると、得られるブロック共重合体を含む高分子電解質のプロトン伝導性が良好となる。なお、かかる分子量の値は、上記第 1 の高分子化合物と同様にして求めることができる。

【0068】

より具体的には、第 2 の高分子化合物としては、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物が挙げられる。なお、第 2 の高分子化合物は、上述の如くイオン交換基を実質的に有しないものであり、上記の定義を満たす範囲であれば、下記式(3)の構造中、イオン交換基を一部に有していても構わない。これは、以下に例示する各種の第 2 の高分子化合物においても同様である。

【化 20】

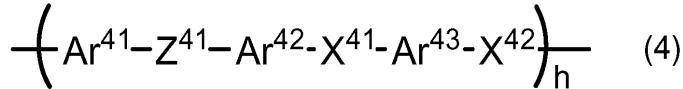


[式中、 Ar^{31} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素数 2 ~ 20 のアシル基を有していてもよい 2 倍の芳香族基を示し、 X^{31} は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 z は 5 以上の整数である。]

【0069】

このような第 2 の高分子化合物としては、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物が好適である。

【化 21】



[式中、 Ar^{41} 、 Ar^{42} 及び Ar^{43} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基又は炭素数 2 ~ 20 のアシル基を有していてもよい 2 倍の芳香族基を示し、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 Z^{41} は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 h は 5 以上の整数である。]

【0070】

上記一般式(4)で表される化合物において、 $\text{Ar}^{41} \sim \text{Ar}^{43}$ で表される基としては、上記 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{17}$ で表される基と同様のものが挙げられ、なかでも、フェニレン基が好ましい。また、 X^{41} 及び X^{42} としては、オキシ基 (-O-) が好ましい。さらに、 h は、10 ~ 500 の整数であると好ましい。なお、上記式(4)で表される構造

10

20

30

40

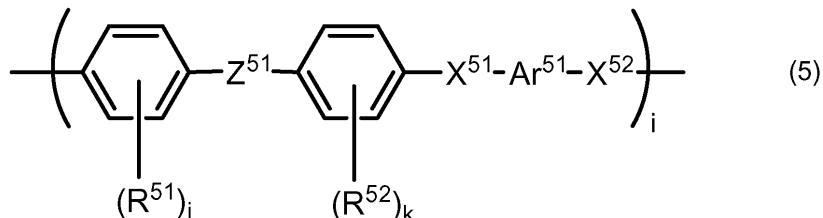
50

において、 $Ar^{4\ 1} \sim Ar^{4\ 3}$ 、 $X^{4\ 1}$ 及び $X^{4\ 2}$ 又は $Z^{4\ 1}$ で表される基は、繰り返し単位ごとに異なっていてもよく、同じであってもよい。

【0071】

第2の高分子化合物を構成する上記構造としては、特に、下記一般式(5)で表される構造が好ましい。

【化22】



10

[式中、 $Ar^{5\ 1}$ は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 $X^{5\ 1}$ 及び $X^{5\ 2}$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を示し、 $R^{5\ 1}$ 及び $R^{5\ 2}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基又は炭素数2～20のアシル基を示し、 $Z^{5\ 1}$ は、カルボニル基又はスルホニル基を示し、 j 及び k は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 i は、5以上の整数である。]

【0072】

式中、 $Ar^{5\ 1}$ 、 $X^{5\ 1}$ 、 $X^{5\ 2}$ 及び $Z^{5\ 1}$ としては、それぞれ上記 $Ar^{4\ 3}$ 、 $X^{4\ 1}$ 、 $X^{4\ 2}$ 及び $Z^{4\ 1}$ と同様の基が好ましく、なかでも、 $Ar^{5\ 1}$ としては、フェニレン基又はビフェニレン基が好ましい。また、 i は、5～500の整数であると好ましい。さらに、 $R^{5\ 1}$ 又は $R^{5\ 2}$ としては、上述した $Ar^{1\ 1} \sim Ar^{1\ 7}$ に置換していてもよい基等の官能基が挙げられる。また、上記 j 及び k は0であることが特に好ましい。

【0073】

このような第2の高分子化合物としては、例えば、 $Z^{4\ 1}$ ($Z^{5\ 1}$) がカルボニル基 (-CO-) である場合、置換基を有していてもよいポリエーテルエーテルケトンが挙げられ、 $Z^{4\ 1}$ ($Z^{5\ 1}$) がスルホニル基 (-SO₂-) である場合、置換基を有していてもよいポリエーテルエーテルスルホンが挙げられ、両方を含む場合、置換基を有していてもよいポリエーテルエーテルケトンエーテルエーテルスルホン等が挙げられる。

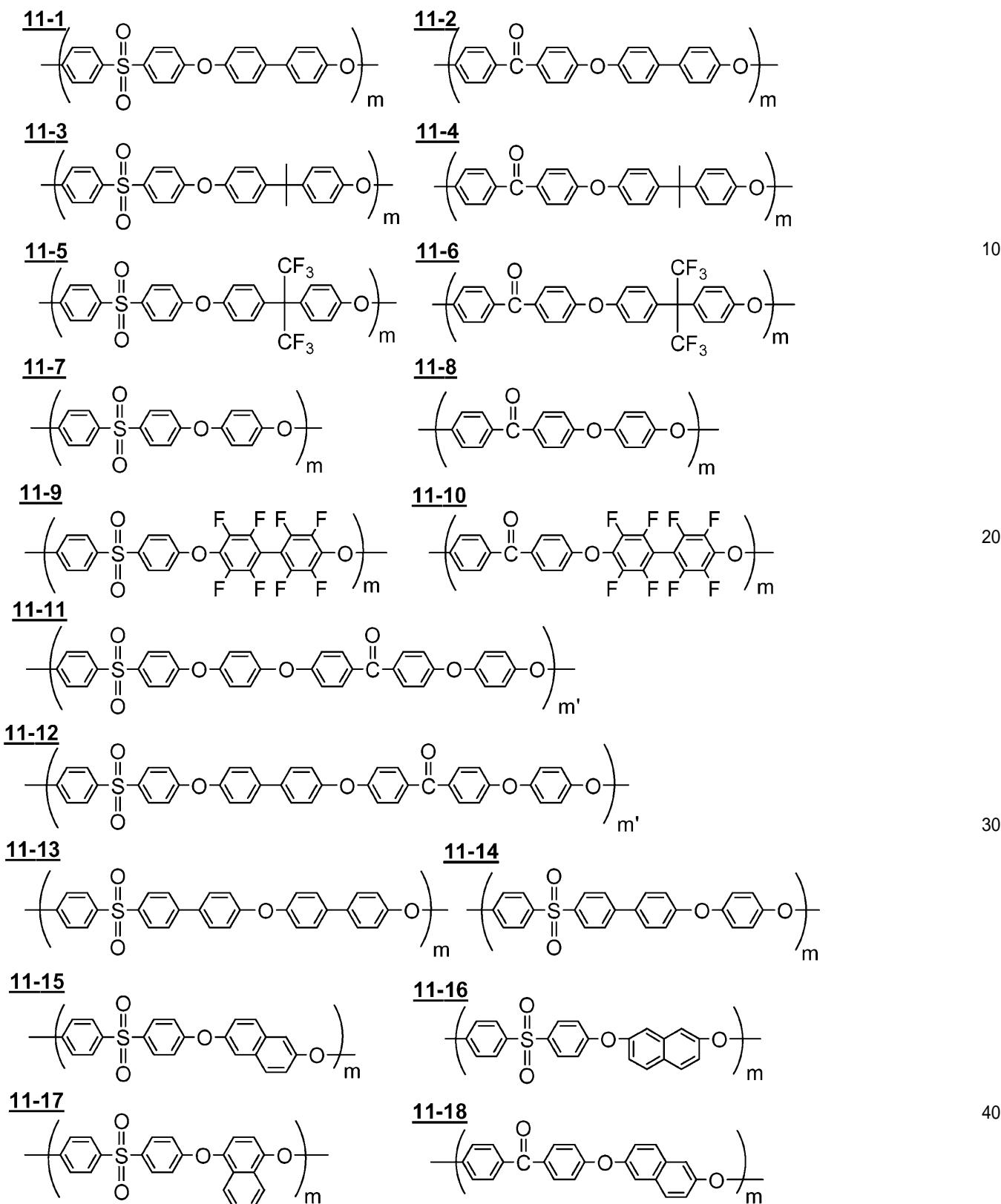
【0074】

より具体的には、第2の高分子化合物としては、例えば、下記式11-1～11-18で表される構造を有するものが好ましい。下記式中、 m は上記 h 又は i と同義である。

20

30

【化23】



【0075】

なかでも、第2の高分子化合物を構成する構造としては、上記式11-1~10及び11-15~18で表される構造のうちの少なくとも1種が好ましく、上記式11-1、3、11-5~7及び11-15~18で表される構造のうちの少なくとも1種がより好ましく、上記式11-1又は11-15で表される構造が更に好ましく、上記式11-15で表される構造が特に好ましい。

【0076】

(混合溶媒)

次に、混合溶媒について説明する。混合溶媒は、上記の如く、2種以上の溶媒を混合した溶媒であり、例えば、比誘電率が異なる2種以上の溶媒の組み合わせが挙げられる。なかでも、混合溶媒としては、第1の高分子化合物の良溶媒（以下、「第1の良溶媒」という）及び第2の高分子化合物の良溶媒（以下、「第2の良溶媒」という）のうち少なくとも1種を含むものが好ましく、これらの両方を含むものがより好ましい。なお、第1の高分子化合物又は第2の高分子化合物を複数種類用いる場合は、第1及び第2の良溶媒として複数種類を組み合わせて用いてもよい。

【0077】

例えば、混合溶媒中に第1の良溶媒が含まれている場合、かかる良溶媒の含有量は、混合溶媒中、10質量%以上であると好ましく、20質量%以上であるとより好ましく、30質量%以上であると更に好ましく40質量%以上であると特に好ましい。また、第2の良溶媒が含まれている場合、かかる良溶媒の含有量は、混合溶媒中、10質量%以上であると好ましく、20質量%以上であるとより好ましく、30質量%以上であると更に好ましく40質量%以上であると特に好ましい。そして、これらの両方を含む場合も、両方の溶媒が上記条件を満たしていると更に好ましい。混合溶媒中の第1又は第2の良溶媒の含有量が10質量%未満であると、いずれかの高分子化合物が混合溶媒中に溶解され難くなり、ブロック共重合中に析出して良好にブロック共重合体が得られ難くなる傾向にある。

【0078】

また、ブロック共重合の際の混合溶媒中の第1及び第2の高分子化合物の濃度、すなわち、 $100 \times [\{ \text{第1の高分子化合物の重量 (g)} \} + \{ \text{第2の高分子化合物の重量 (g)} \}] / [\text{ブロック共重合溶液の重量 (g)}]$ の値は、1~50質量%とすることが好ましく、3~40質量%とすることがより好ましく、5~30質量%とすることが更に好ましく、7~20質量%とすることが特に好ましい。こうすれば、ブロック共重合中も第1及び第2の高分子化合物が混合溶媒に十分に溶解され、良好にブロック共重合が進行するようになる。

【0079】

また、第1の良溶媒としては、比誘電率が好ましくは40.0以上である溶媒が挙げられる。また、第2の良溶媒としては、比誘電率が好ましくは40.0未満である溶媒が挙げられる。なお、第1及び第2の高分子化合物の両方を良好に溶解するためには、両者の比誘電率の差は、5.0以上であると好ましい。この比誘電率の値を満たす第1及び第2の良溶媒を組み合わせた混合溶媒によれば、第1及び第2の高分子化合物が十分に溶解され、これらのブロック共重合が良好に進行するようになる。

【0080】

より具体的には、第1の良溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミド系溶媒、炭酸エステル類、オリゴアルキレングリコール類や、これらにフッ素置換基を導入してなる溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、第1の高分子化合物の種類、特に、当該化合物が有するイオン交換基の種類に応じて適宜用いることが好ましい。

【0081】

アルコール系溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。エーテル系溶媒としてはジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

【0082】

スルホキシド系溶媒としてはジメチルスルホキシド（DMSO）が挙げられる。アミド系溶媒としてはN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、N

10

20

30

40

50

- メチルピロリドン (NMP) 等が挙げられる。

【0083】

炭酸エステル類としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等が、エステル類としてはギ酸メチル、酢酸メチル、-ブチロラクトン等が、ニトリル類としてはアセトニトリル、ブチロニトリル等が、オリゴアルキレングリコール類としてはオリゴ(エチレングリコール)、オリゴ(プロピレングリコール)、オリゴ(ブチレングリコール)等が挙げられる。

【0084】

上述したなかでも、第1の良溶媒としては、アルコール系溶媒、スルホキシド系溶媒又はアミド系溶媒が好ましく、スルホキシド系溶媒又はアミド系溶媒がより好ましく、スルホキシド系溶媒が更に好ましく、DMSOが特に好ましい。DMSOは、第1の高分子化合物がイオン交換基としてスルホン酸基を有する場合に、当該化合物を良好に溶解し得るため特に好ましい。

【0085】

また、第2の良溶媒としては、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、アミド系溶媒、炭酸エステル類、エステル類、ニトリル類、オリゴアルキレングリコール類や、これらにフッ素置換基を導入してなる溶媒等が挙げられる。

【0086】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン等が挙げられる。エーテル系溶媒としてはジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

【0087】

ハロゲン系溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が、スルホキシド系溶媒としてはDMSOが挙げられる。スルホン系溶媒としてはジフェニルスルホン、スルホラン等が、アミド系溶媒としてはDMAc、N-メチルアセトアミド、DMF、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、NMP等が挙げられる。

【0088】

炭酸エステル類としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等が、エステル類としてはギ酸メチル、酢酸メチル、-ブチロラクトン等が、ニトリル類としてはアセトニトリル、ブチロニトリル等が、オリゴアルキレングリコール類としてはオリゴ(エチレングリコール)、オリゴ(プロピレングリコール)、オリゴ(ブチレングリコール)等が挙げられる。

【0089】

上述した中でも、第2の良溶媒としては、ケトン系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒又はアミド系溶媒が好ましく、スルホキシド系溶媒又はアミド系溶媒がより好ましく、アミド系溶媒が更に好ましく、NMPが特に好ましい。

【0090】

なお、第1の良溶媒と第2の良溶媒とは、それぞれが第1及び第2の高分子化合物に対して良溶媒である限り同種の構造を有するものであってもよいが、この場合には、同種の構造を有するもののうち、特性等の異なる溶媒を組み合わせて用いる。具体的には、アミド系溶媒は、上述したとおり、第1及び第2の高分子化合物の両方の良溶媒であるが、例

10

20

30

40

50

えば、第1の良溶媒としてDMAcを用いる場合は、第2の良溶媒としてDMAc以外の溶媒であるDMFやNMP等を選択する。

【0091】

第1の良溶媒と第2の良溶媒との好適な組み合わせとしては、第1の良溶媒がスルホキシド系溶媒であり、第2の良溶媒がアミド系溶媒である組み合わせが好ましく、具体的には、第1の良溶媒がDMSOであり、第2の良溶媒がNMPである組み合わせが特に好ましい。

【0092】

なお、混合溶媒としては、上述した第1の良溶媒及び第2の良溶媒のほか、第1及び第2の高分子化合物の混合溶媒への溶解性を低下させない範囲で、その他の溶媒を更に含有していてもよい。このようなその他の溶媒としては、例えば、共沸脱水のためのベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒や、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素溶媒等が挙げられる。

【0093】

(プロック共重合)

本実施形態においては、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とからなる重合体を、上述した混合溶媒中で合成してプロック共重合体を得る。この場合、重合反応は、はじめから混合溶媒中で行ってもよく、单一の溶媒中で開始させた後、途中で他の種類の溶媒を添加するようにして行ってもよい。但し、得られるプロック共重合体の分子量分布等を均質化するためには、反応開始から混合溶媒を用いることが好ましい。

【0094】

より好適なプロック共重合の方法としては、例えば、下記(A)、(B)又は(C)の方法が挙げられる。すなわち、

(A) 混合溶媒中で第1の高分子化合物及び第2の高分子化合物のうちのいずれか一方の高分子化合物を合成した後、この混合溶媒中で、得られた上記一方の高分子化合物と他の高分子化合物とをプロック共重合させてプロック共重合体を得る方法、

(B) 混合溶媒中で第1の高分子化合物及び第2の高分子化合物のうちのいずれか一方の高分子化合物の合成を行うとともに、上記のうちいずれか他方の高分子化合物を共存させることで、上記一方の高分子化合物の合成を行いながら、これと上記他方の高分子化合物とのプロック共重合を同時に進行させ、プロック共重合体を得る方法、

(C) 単独の溶媒中で第1の高分子化合物を合成した反応溶液と、これとは別の単独溶媒中で第2の高分子化合物を合成した反応溶液と、を混合し、この混合した溶液中で第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とをプロック共重合させてプロック共重合体を得る方法、が挙げられる。

【0095】

(A)の方法において、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とのプロック共重合は、(A-1)第1の高分子化合物と第2の高分子化合物との縮合反応や、(A-2)第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを連結基として機能する化合物を介して結合させる方法等により生じさせることができる。

【0096】

(A-1)の方法としては、例えば、以下に示すものが例示できる。すなわち、まず、末端にヒドロキシル基を有する高分子化合物及び末端にハロゲノ基を有する高分子化合物のうち、いずれか一方を第1の高分子化合物とし、他方を第2の高分子化合物として用い、これらを塩基触媒の存在下に求核置換的に縮合させる方法が挙げられる。

【0097】

また、第1及び第2の高分子化合物として、一方の末端にヒドロキシル基を有し、他方の末端にハロゲノ基を有する高分子化合物をそれぞれ用い、これらを塩基触媒の存在下に求核置換的に縮合させる方法も挙げられる。さらに、末端にハロゲノ基を有する化合物を第1及び第2の高分子化合物として用い、これらを脱ハロゲン縮合反応により結合させる方法も挙げられる。

【0098】

一方、(A-2)の方法としては、第1及び第2の高分子化合物として末端にヒドロキシル基を有する高分子化合物をそれぞれ用い、これらを、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン等の、上記両高分子化合物と縮合反応を生じて連結基を形成し得る化合物を介して結合する方法が挙げられる。また、第1及び第2の高分子化合物として末端にハロゲノ基を有する高分子化合物をそれぞれ用い、これらを、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等の、上記両高分子化合物と縮合反応を生じて連結基を形成し得る化合物を介して結合する方法も例示できる。

10

【0099】

(A)の方法においては、混合溶媒中で第1の高分子化合物を合成した後、これと第2の高分子化合物とを上述した方法により結合させるが、第1の高分子化合物の合成は、例えば、上記と同様の縮合反応等を生じ得るモノマー及び/又は高分子化合物を重合させる方法によって行うことができる。この場合、第1の高分子化合物中にイオン交換基を導入する方法としては、上記重合により得られた重合体にイオン交換基を付加する方法や、この重合体の形成前のモノマーや高分子化合物としてイオン交換基を有するものを用いる方法の両方が適用できる。

【0100】

前者の方法によって、例えば、上記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される構造にスルホン酸基を導入する方法としては、上記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される構造を有する化合物を濃硫酸又は発煙硫酸に溶解又はサスペンドするか、或いは、この化合物を有機溶媒に少なくとも部分的に溶解させた後、これに濃硫酸、クロロ硫酸、発煙硫酸又は三酸化硫黄等を作用させる方法が例示できる。

20

【0101】

また、(A-2)の方法のように連結基を介して第1及び第2の高分子化合物を結合させる場合には、連結基を形成すべき化合物として、3官能以上の化合物、例えば、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン等の多官能性の化合物を用いると、反応条件を適切に制御することで、分岐構造を有するブロック共重合体を合成することも可能となる。この場合、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物との仕込み組成を変化させることで、直鎖構造のブロック共重合体と分岐構造のブロック共重合体を作り分けることができる。

30

【0102】

一方、(B)の方法における、第1の高分子化合物及び第2の高分子化合物のうちのいずれか一方の高分子化合物の合成は、例えば、縮合可能な官能基を有するモノマーを塩基触媒の存在下で求核置換的に縮合させて、当該モノマー同士を重合させることにより行うことができる。かかる縮合としては、上記(A-1)で挙げたようなものが挙げられ、縮合可能な官能基としては、ヒドロキシル基又はハロゲノ基が例示できる。かかる重合において第1の高分子化合物を合成する場合には、モノマーとしてイオン交換基を有するものを用いることが好ましい。

40

【0103】

また、この合成中に共存させる第1及び第2の高分子化合物のうちのいずれか他方の高分子化合物としては、上述したモノマーが有している縮合可能な官能基との縮合が可能な官能基(ヒドロキシル基又はハロゲノ基)を有するものが挙げられる。これにより、この高分子化合物と上記合成中のモノマーとが縮合反応により結合される。その結果、一方の高分子化合物が合成されるのと同時に、これと他方の高分子化合物とのブロック共重合が進行する。

【0104】

より具体的には、(B)の方法としては、以下に示す方法が挙げられる。すなわち、まず、(B-1)末端にヒドロキシル基を有する一方の高分子化合物の共存下で、ハロゲノ

50

基を2つ有するモノマーとヒドロキシル基を2つ有するモノマーとを、塩基触媒下で求核置換的に縮合させて、他方の高分子化合物を合成する方法が挙げられる。また、(B-2)末端にヒドロキシル基を有する一方の高分子化合物の共存下で、ハロゲノ基とヒドロキシル基の両方を有するモノマー同士を、塩基触媒下で求核置換的に縮合させて、他方の高分子化合物を合成する方法も挙げられる。

【0105】

さらに、(B-3)末端にハロゲノ基を有する一方の高分子化合物の存在下で、ハロゲノ基を2つ有するモノマーとヒドロキシル基を2つ有するモノマーとを、塩基触媒下で求核置換的に縮合させて、他方の高分子化合物を合成する方法も例示できる。さらにより、(B-4)末端にハロゲノ基を有する一方の高分子化合物の存在下で、ハロゲノ基とヒドロキシル基の両方を有するモノマー同士を、塩基触媒下で求核置換的に縮合させて、他方の高分子化合物を合成する方法も挙げられる。

10

【0106】

また、(C)の方法においては、それぞれ異なる単独溶媒中で第1の高分子化合物及び第2の高分子化合物を別に合成した後、これらを混合して反応することで、混合溶媒中の第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とのブロック共重合を行うものである。かかるブロック共重合の形態としては、上記(A)の方法と同様に、(C-1)第1の高分子化合物と第1の高分子化合物との縮合反応、及び、(C-2)第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを連結基として機能する化合物を介して結合させる方法が挙げられ、これらは、各高分子化合物の合成時に単独溶媒を用いること以外は、上記(A)の方法と同様にして実施することができる。

20

【0107】

(ブロック共重合体)

上述したように、混合溶媒中で、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを反応させることによって、イオン交換基を有するセグメントと、イオン交換基を実質的に有しないセグメントとを有するブロック共重合体が得られる。

【0108】

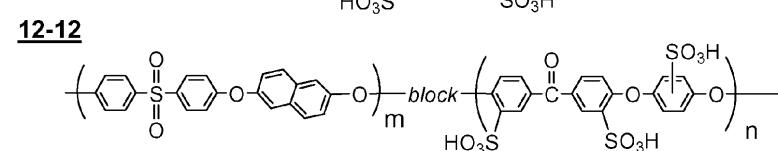
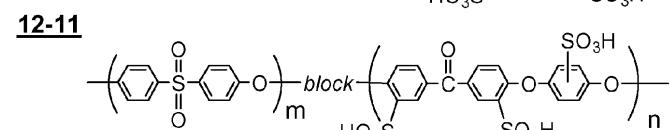
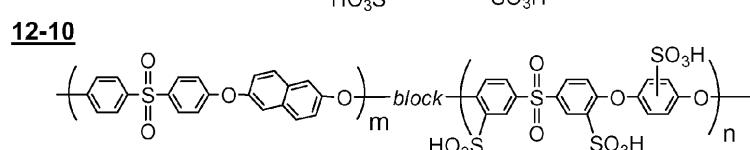
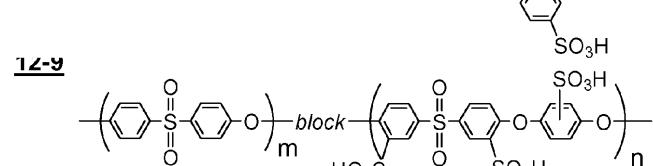
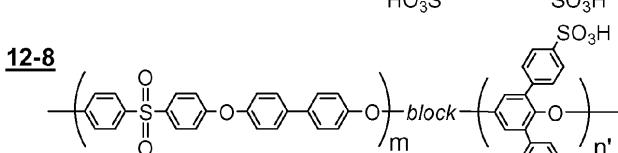
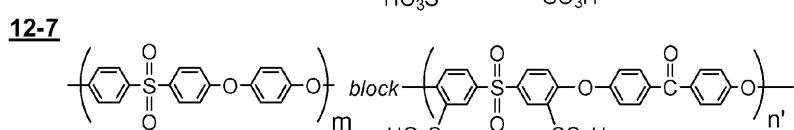
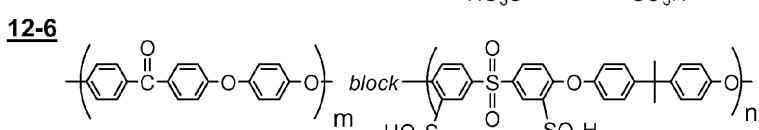
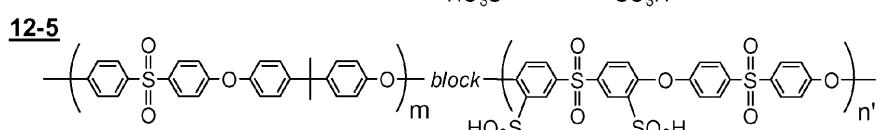
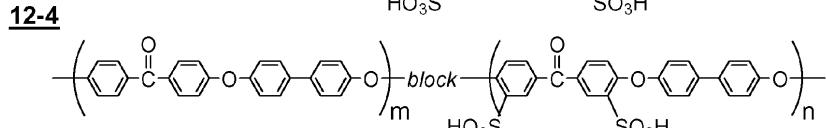
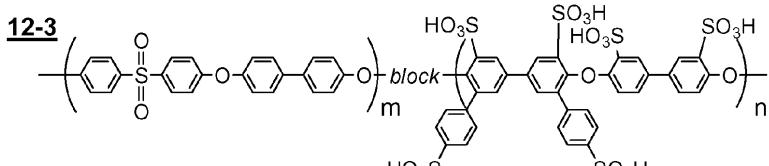
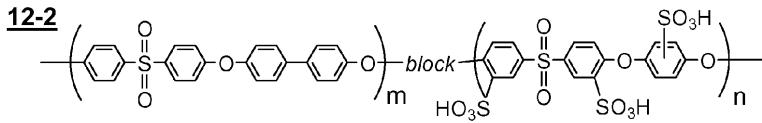
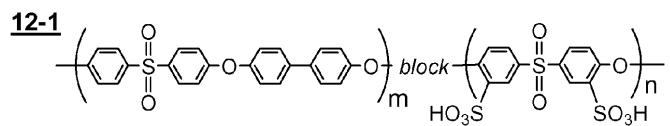
このようなブロック共重合体としては、例えば、上記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される構造であって、当該構造中にイオン交換基を有する構造を有するセグメントと、上記一般式(3)で表される構造を有するセグメントとを有するものが例示できる。

30

【0109】

そして、このようなブロック共重合体の具体例としては、例えば、下記式12-1~12-12で表されるものが例示できる。なお、下記式における「block」の記載は、第1の高分子化合物に由来するセグメント及び第2の高分子化合物に由来するセグメントをそれぞれ一つ以上有することを表している。すなわち、下記式で表されるブロック共重合体は、上記の両セグメントを一つずつのみ有するものには限定されない。

【化24】



10

20

30

40

50

【0110】

本実施形態により得られるブロック共重合体としては、上述したなかでも、12-2、12-8、12-9～12-12で表される化合物が好ましく、12-9～12-12で表される化合物がより好ましく、12-9又は12-10で表される化合物が更に好まし

く、12-10で表される化合物が特に好ましい。

【0111】

このようなブロック共重合体におけるイオン交換基を有するセグメントと、イオン交換基を実質的に有しないセグメントとの質量組成比は、特に制限はないが、質量%を単位として、3:97~70:30であると好ましく、5:95~60:40であるとより好ましく、10:90~50:50であるとさらに好ましく、20:80~40:60であると特に好ましい。イオン交換基を有するセグメントの組成比が上記の範囲であると、得られるブロック共重合体を用いた高分子電解質膜が優れたプロトン伝導性を有し、耐水性も良好となるため好ましい。このようなブロック共重合体はとりわけ燃料電池用高分子電解質膜として好適に機能する。

【0112】

また、ブロック共重合体全体としてのイオン交換基の導入量は、ブロック共重合体1g当たり0.1mmol~4mmolであると好ましい。すなわち、ブロック共重合体のイオン交換容量は、0.1meq/g~4.0meq/gであると好ましい。より良好なプロトン伝導性を得る観点からは、ブロック共重合体のイオン交換容量は、0.8meq/g~3.0meq/gがより好ましく、1.3meq/g~2.5meq/gが更に好ましい。ブロック共重合体のイオン交換容量が0.1meq/gよりも少ないと、プロトン伝導性が低くなり、燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分となる場合がある。一方、4meq/gよりも多いと、耐水性が低下する傾向にある。なお、このようなイオン交換基の導入量は、ブロック共重合体の製造時において、第1の高分子化合物中のイオン交換基の含有量、第1の高分子化合物の分子量(数平均分子量)、或いは、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物との配合比等を調整することで制御することができる。

【0113】

さらに、本実施形態で得られたブロック共重合体の分子量は、5000~100000であると好ましく、15000~200000であると更に好ましい。このような分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量が適用できる。

【0114】

このなかで、イオン交換基を有するセグメントの平均分子量は、上記ポリスチレン換算の数平均分子量で、2000以上であると好ましく、4000以上であるとより好ましく、6000以上であると更に好ましく、8000以上であると一層好ましく、10000以上であると特に好ましい。なお、この上限値は100000であると好ましく、50000であるとより好ましい。また、イオン交換基を実質的に有しないセグメントの平均分子量は、上記ポリスチレン換算の数平均分子量で、2000以上であると好ましく、4000以上であるとより好ましく、6000以上であると更に好ましく、8000以上であると一層好ましく、10000以上であると特に好ましい。なお、この上限値は20000であると好ましく、100000であると更に好ましい。

【0115】

なお、本実施形態で得られるブロック共重合体は、上述の如く、イオン交換基を有するセグメントと、イオン交換基を実質的に有しないセグメントとを有するものであるが、これらのセグメントを一つずつ有するブロック共重合体であってもよく、いずれか一方のセグメントを2つ以上有するブロック共重合体であってもよく、両方のセグメントを2つ以上有するマルチブロック共重合体のいずれであってもよい。

【0116】

また、ブロック共重合体は、上述した2つのセグメント以外のセグメントを更に有するものであってもよく、例えば、繰り返し単位1個あたりのイオン交換基の数が、平均して0.1個よりも大きく0.5個よりも小さいセグメントを有していてもよい。このようなセグメントは、ブロック共重合の際、かかるイオン交換基の条件を満たす高分子化合物を原料として添加することで、ブロック共重合体中に導入することができる。

[燃料電池]

【0117】

次に、上記本発明の製造方法により得られたプロック共重合体を含む高分子電解質を用いた燃料電池について説明する。

【0118】

図1は、好適な実施形態に係る燃料電池の断面構成を模式的に示す図である。図1に示すように、燃料電池10は、高分子電解質膜12(プロトン伝導膜)の両側に、これを挟むように触媒層14a, 14b、ガス拡散層16a, 16b及びセパレータ18a, 18bが順に形成されている。高分子電解質膜12と、これを挟む一対の触媒層14a, 14bとから、膜-電極接合体(以下、「MEA」と略す)20が構成されている。

【0119】

高分子電解質膜12は、上記実施形態の製造方法により得られたプロック共重合体を含む高分子電解質から構成されるものである。かかる高分子電解質は、主としてプロトン伝導成分であるプロック共重合体から構成されている。

【0120】

このような高分子電解質膜12は、高分子電解質をフィルム状に加工することで得ることができ、加工方法としては、例えば、高分子電解質を溶液状態として製膜する方法(溶液キャスト法)等が挙げられる。具体的には、高分子電解質を適当な溶媒に溶解し、得られた溶液を、ガラス板上に流延塗布した後、溶媒を除去することにより製膜することができる。

【0121】

製膜に用いる溶媒は、高分子電解質を溶解可能であり、製膜後に除去することが可能な溶媒であれば特に制限はなく、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、クラウンエーテル類等のエーテル系溶媒等が好適である。これらは単独で用いてもよく、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0122】

これらのなかでも、製膜用の溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等が高分子電解質の溶解性に優れるため、好ましい。

【0123】

高分子電解質膜12を構成するフィルムの厚さは、特に制限はないが、10~300μmであると好ましく、20~100μmであるとより好ましい。この厚さが10μmよりも薄いと、高分子電解質膜12としての実用的な強度が十分に得られない場合があり、300μmよりも厚いと、膜抵抗が大きくなり燃料電池10の特性が低下する傾向にある。この膜厚は、溶液の濃度や基板上への塗布厚によって制御することができる。

【0124】

なお、高分子電解質膜12を構成する高分子電解質は、上述したプロック共重合体の他、必要に応じて通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を含んでいてもよい。また、燃料電池の用途においては、含水量の管理を容易にするために、無機又は有機の微粒子を保水剤として添加してもよい。さらに、高分子電解質膜12は、混合共キャスト等により、上記プロック共重合体と他のポリマーとの複合アロイ化されたものであってもよい。これらのプロック共重合体以外の成分は、高分子電解質膜12の特性(プロトン伝導性等)を低下させない範囲で使用できる。

10

20

30

40

50

【0125】

なお、高分子電解質膜12は、上記の製膜後、機械的強度の向上等を目的として、電子線・放射線等を照射することにより更に架橋されたものであってもよい。また、高分子電解質膜12は、上記のような高分子電解質を製膜したもの以外に、多孔性のフィルムやシートに高分子電解質を含浸して複合化させたものや、ファイバー・パルプを混合することにより補強されたものであってもよい。

【0126】

高分子電解質膜12に隣接する触媒層14a, 14bは、燃料電池における電極層として機能する層であり、これらのいずれか一方がアノード触媒層となり、他方がカソード触媒層となる。かかる触媒層14a, 14bとしては、上記高分子電解質と触媒とを含む触媒組成物から形成されたものが好適である。

10

【0127】

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、例えば、貴金属、貴金属合金、金属錯体、金属錯体を焼成してなる金属錯体焼成物等が挙げられる。なかでも、触媒としては、白金の微粒子が好ましく、触媒層14a, 14bは、活性炭や黒鉛等の粒子状または纖維状のカーボンに白金の微粒子が担持されてなるものであってもよい。

【0128】

ガス拡散層16a, 16bは、MEA20の両側を挟むように設けられており、触媒層14a, 14bへの原料ガスの拡散を促進するものである。このガス拡散層16a, 16bは、電子伝導性を有する多孔質材料により構成されるものが好ましく、例えば、多孔質性のカーボン不織布やカーボンペーパーが、原料ガスを触媒層14a, 14bへ効率的に輸送することができるため、好ましい。

20

【0129】

これらの高分子電解質膜12、触媒層14a, 14b及びガス拡散層16a, 16bから膜-電極-ガス拡散電極接合体(MEGA)が構成されている。このようなMEGAは、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、まず、高分子電解質を含む溶液と触媒とを混合して触媒組成物のスラリーを形成する。これを、ガス拡散層16a, 16bを形成するためのカーボン不織布やカーボンペーパー等の上に塗布し、溶媒等を蒸発させることで、ガス拡散層上に触媒層が形成された積層体を得る。そして、得られた一対の積層体をそれぞれの触媒層が対向するように配置するとともに、これらの間に高分子電解質膜12を配置し、これらを圧着させる。こうして、上述した構造のMEGAが得られる。

30

【0130】

なお、カーボン不織布やカーボンペーパー上に触媒層を形成する方法、及び、これを高分子電解質膜と接合させる方法は、例えば、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209に記載されている方法等を適用することができる。

40

【0131】

セパレータ18a, 18bは、電子伝導性を有する材料で形成されており、かかる材料としては、例えば、カーボン、樹脂モールドカーボン、チタン、ステンレス等が挙げられる。

【0132】

そして、燃料電池10は、上述したようなMEGAを、一対のセパレータ18a, 18bで挟み込み、これらを接合することで得ることができる。

【0133】

なお、本発明の燃料電池は、必ずしも上述した構成を有するものに限られず、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜異なる構成を有していてもよい。例えば、上記燃料電池10では、上記本発明の製造方法により得られたブロック共重合体を含む高分子電解質が、高分子電解質膜12及び触媒層14a, 14bの両方に含まれていたが、これに限定されず、こ

50

れらのいずれか一方に含まれていればよい。ただし、高効率の燃料電池を得る観点からは、これらの両方に含まれていることが好ましい。また、燃料電池 10 は、上述した構造を有するものを、ガスシール体等で封止したものであってもよい。

【実施例】

【0134】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【4',4''-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3''-ジスルホン酸ジカリウムの合成】

【0135】

まず、後述する合成に用いる4',4''-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3''-ジスルホン酸ジカリウムを、以下に示すようにして合成した。すなわち、まず、攪拌機を備えた反応器に、4',4''-ジフルオロジフェニルスルホン467gと30%発煙硫酸3500gとを加え、100℃で5時間反応させた。得られた反応混合物を冷却した後、大量の氷水中に加え、これに更に50%水酸化カリウム水溶液470mLを滴下した。

【0136】

次いで、析出した固体を濾過して集め、エタノールで洗浄した後、乾燥させた。得られた固体を脱イオン水6.0Lに溶解させ、50%水酸化カリウム水溶液を加えて、pH7.5に調整した後、塩化カリウム460gを加えた。析出した固体を濾過して集め、エタノールで洗浄した後、乾燥させた。

【0137】

その後、得られた固体をDMSO2.9Lに溶解させ、不溶の無機塩を濾過で除き、残渣をDMSO300mLでさらに洗浄した。得られた濾液に酢酸エチル/エタノール=24/1の溶液6.0Lを滴下し、析出した固体をメタノールで洗浄し、100℃で乾燥させて、4',4''-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3''-ジスルホン酸ジカリウムの固体482gを得た。

【参考試験：第1の高分子化合物と第2の高分子化合物との溶解性の比較】

【0138】

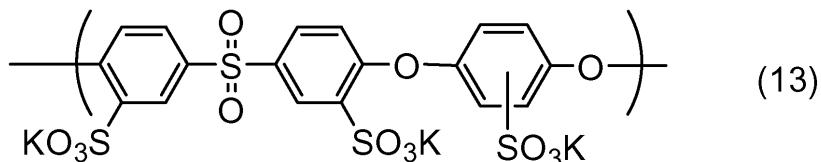
(参考例1)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4',4''-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3''-ジスルホン酸ジカリウム81.69g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム(三星化学工業株式会社製)31.26g、ジメチルスルホキシド(DMSO)493g、及び、トルエン77gを加え、これらを室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バーリングした。

【0139】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを19.91g加え、140℃にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続け、高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は14時間であった。得られた溶液の一部をサンプリングし、これをメタノールに注いで高分子化合物を析出させ、さらにメタノール洗浄を繰り返して精製した後、乾燥して、下記式(13)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物(A)を得た。この高分子化合物(A)は、数平均分子量(Mn)が9.0×10³であり、重量平均分子量(Mw)が1.7×10⁴であった。

【化25】



【0140】

10

20

30

40

50

得られたイオン交換基を有する高分子化合物（A）（第1の高分子化合物）は、25において、10gのDMSOに対して2.0g以上溶解したが、NMPにはほとんど溶解しなかった。

【0141】

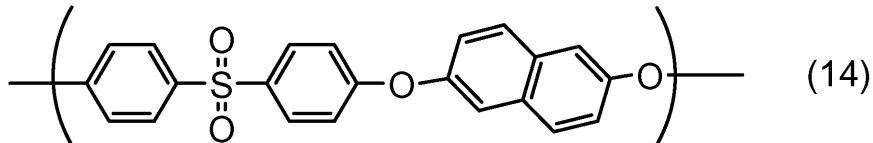
（参考例2）

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン76.12g、2,6-ジヒドロキシナフタレン51.62g、N-メチルピロリドン（NMP）557g、及び、トルエン94gを加え、これらを室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0142】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを49.02g加え、140にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続けた。総加熱時間は5時間であった。得られた溶液を室温にて放冷し、高分子化合物のNMP溶液を得た。この溶液をメタノールに注いで高分子化合物を析出させ、さらにメタノールで洗浄することによって精製した後、乾燥して、下記式（14）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物（B）を得た。この高分子化合物（B）は、Mnが 2.0×10^4 であり、Mwが 3.8×10^4 であった。

【化26】



10

20

30

40

【0143】

得られたイオン交換基を有しない高分子化合物（B）（第2の高分子化合物）は、25において、10gのNMPに対して2.0g以上溶解したが、DMSOにはほとんど溶解しなかった。また、この高分子化合物（B）は、NMP 5gとDMSO 5gからなる混合溶媒には2.0g以上溶解した。

【0144】

以上の参考試験の結果から、イオン交換基を有する高分子化合物（A）、及び、イオン交換基を有しない高分子化合物（B）とは、DMSOとNMPからなる混合溶媒に対して溶解し得ることが確認された。

【実施例1】

【0145】

（第1の高分子化合物の合成）

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム313.37g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム120.05g、DMSO 1892g、及び、トルエン297gを加え、これらを室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0146】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを76.55g加え、140にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続け、第1の高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は14時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。この第1の高分子化合物は、Mnが 9.0×10^3 であり、Mwが 1.8×10^4 であった。

【0147】

（第2の高分子化合物の合成）

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン250.40g、2,6-ジヒドロキシナフタレン177.78g、DMSO

50

953 g、NMP 953 g、及び、トルエン 310 g を加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0148】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを 169.81 g 加え、140 にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続けた。総加熱時間は5時間であった。得られた溶液を室温にて放冷し、第2の高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を得た。この第2の高分子化合物のMnは 1.7×10^4 であり、Mwは 3.0×10^4 であった。

【0149】

(ブロック共重合体の合成)

得られた第2の高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を攪拌しながら、これに、上記第1の高分子化合物のDMSO溶液の全量とNMP 1035 gを加え、150 にて40時間ブロック共重合反応を行った。

【0150】

得られた反応液を大量の2N塩酸に滴下し、1時間浸漬した。その後、生成した沈殿物を濾別した後、再度2N塩酸に1時間浸漬した。得られた沈殿物を濾別、水洗した後、95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、80 で1晩乾燥させて、ブロック共重合体を得た。ブロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0151】

(高分子電解質膜の作製)

得られたブロック共重合体を、約20重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80 で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ $33 \mu m$ の実施例1の高分子電解質膜を得た。この高分子電解質膜は、Mnが 8.6×10^4 であり、Mwが 23.4×10^4 であった。

[実施例2]

【0152】

(第1の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム 313.37 g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 120.05 g、DMSO 1892 g、及び、トルエン 297 g を加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。その後、炭酸カリウムを 76.55 g 加え、140 にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続け、第1の高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は14時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。得られた第1の高分子化合物のMnは 9.0×10^3 であり、Mwは 1.8×10^4 であった。

【0153】

(第2の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン 292.34 g、2,6-ジヒドロキシナフタレン 198.21 g、DMSO 1070 g、NMP 1070 g、及び、トルエン 348 g を加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。その後、炭酸カリウムを 189.33 g 加え、140 にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続けた。総加熱時間は5時間であった。室温にて放冷し、第2の高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を得た。得られた第2の高分子化合物のMnは 1.9×10^4 であり、Mwは 3.6×10^4 であった。

【0154】

(ブロック共重合体の合成)

得られた第2の高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を攪拌しながら、これに第1の高分子化合物のDMSO溶液の全量とNMP 1035 gを加え、150 にて41時間

10

20

30

40

50

ブロック共重合反応を行った。

【0155】

得られた反応液を大量の2N塩酸に滴下し、1時間浸漬した。その後、生成した沈殿物を濾別した後、再度2N塩酸に1時間浸漬した。得られた沈殿物を濾別、水洗した後、95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、80で1晩乾燥させて、ブロック共重合体を得た。ブロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0156】

(高分子電解質膜の作製)

得られたブロック共重合体を、約20重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ22μmの実施例2の高分子電解質膜を得た。この高分子電解質膜は、Mnが 8.3×10^4 であり、Mwが 20.9×10^4 であった。

【実施例3】

【0157】

(第1の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム81.69g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム31.26g、DMSO493g、及び、トルエン77gを加え、室温にて搅拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0158】

その後、炭酸カリウムを19.91g加え、140にて加熱搅拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続け、第1の高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は14時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。得られた第1の高分子化合物のMnは 9.0×10^3 であり、Mwは 1.7×10^4 であった。

【0159】

(第2の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン62.43g、2,6-ジヒドロキシナフタレン43.12g、NMP460g、及び、トルエン77gを加え、室温にて搅拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0160】

その後、炭酸カリウムを40.93g加え、140にて加熱搅拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続けた。総加熱時間は3時間であった。室温にて放冷し、第2の高分子化合物のNMP溶液を得た。得られた第2の高分子化合物のMnは 1.9×10^4 であり、Mwは 3.5×10^4 であった。

【0161】

(ブロック共重合体の合成)

得られた第2の高分子化合物のNMP溶液を搅拌しながら、これに、第1の高分子化合物のDMSO溶液の全量とNMP274gを加え、150にて21時間加熱搅拌した。

【0162】

得られた反応液を大量の2N塩酸に滴下し、1時間浸漬した。その後、生成した沈殿物を濾別した後、再度2N塩酸に1時間浸漬した。得られた沈殿物を濾別、水洗した後、95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、80で1晩乾燥させて、ブロック共重合体を得た。ブロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0163】

(高分子電解質膜の作製)

得られたブロック共重合体を、約20重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ

10

20

30

40

50

28 μmの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜は、Mnが 8.0×10^4 、Mwが 20.4×10^4 であった。

【実施例4】

【0164】

(第1の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム33.78g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム32.01g、DMSO505g、及び、トルエン79gを加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0165】

その後、得られた混合物に炭酸カリウムを20.39g加え、140にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続け、第1の高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は19時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。得られた第1の高分子化合物のMnは 9.0×10^3 であり、Mwは 1.7×10^4 であった。

【0166】

(第2の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン69.22g、2,6-ジヒドロキシナフタレン47.45g、NMP509g、及び、トルエン86gを加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0167】

その後、得られた混合物に炭酸カリウムを45.06g加え、140にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続けた。総加熱時間は3時間であった。室温にて放冷し、第2の高分子化合物のNMP溶液を得た。得られた第1の高分子化合物のMnは 1.6×10^4 であり、Mwは 3.3×10^4 であった。

【0168】

(プロック共重合体の合成)

得られた第2の高分子化合物のNMP溶液を攪拌しながら、これに、上記第1の高分子化合物のDMSO溶液の全量とDMSO290gを加え、150にて24時間プロック共重合反応を行った。

【0169】

得られた反応液を大量の2N塩酸に滴下し、1時間浸漬した。その後、得られた沈殿物を濾別した後、再度2N塩酸に1時間浸漬した。そして、得られた沈殿物を濾別、水洗した後、95の大量の熱水に1時間浸漬した。その後、熱水から濾別した後、80で1晩乾燥させて、プロック共重合体を得た。プロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0170】

(高分子電解質膜の作製)

得られたプロック共重合体を、約20重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ30μmの実施例4の高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜は、Mnが 9.1×10^4 であり、Mwが 21.5×10^4 であった。

【比較例1】

【0171】

(第1の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム313.59g、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム120.07g、DMSO1892g、及び、トルエン29

10

20

30

40

50

7 g を加え、室温にて搅拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0172】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを76.34 g 加え、140 にて加熱搅拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続け、第1の高分子化合物のDMSO溶液を得た。総加熱時間は15時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。得られた第1の高分子化合物のMnは 9.0×10^3 であり、Mwは 1.7×10^4 であった。

【0173】

(第2の高分子化合物の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン304.55 g、2,6-ジヒドロキシナフタレン205.78 g、ジメチルスルホキシド2225 g、及び、トルエン350 gを加え、室温にて搅拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0174】

その後、得られた混合物に炭酸カリウムを195.10 g 加え、140 にて加熱搅拌して共沸脱水した。その後トルエンを溜去しながら加熱を続けた。総加熱時間は5時間であった。得られた溶液を室温にて放冷したところ、第2の高分子化合物はDMSO中で析出しており、第2の高分子化合物のDMSO分散液が得られた。得られた第2の高分子化合物のMnは 2.2×10^4 であり、Mwは 4.1×10^4 であった。

【0175】

(プロック共重合体の合成)

第2の高分子化合物のDMSO分散液を搅拌しながら、これに第1の高分子化合物のDMSO溶液の全量を加え、120 にて2時間、さらに150 にて4時間プロック共重合反応を行った。反応中、系内は2相に分離しており不均一系となっていた。

【0176】

反応後の反応液を大量の2N塩酸に滴下し、1時間浸漬した。その後、生成した沈殿物を濾別した後、再度2N塩酸に1時間浸漬した。得られた沈殿物を濾別、水洗した後、95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、80 で1晩乾燥させて、プロック共重合体を得た。プロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0177】

(高分子電解質膜の作製)

得られたプロック共重合体を、約20重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80 で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ $2.6 \mu m$ の比較例1の高分子電解質膜を得た。この高分子電解質膜は、Mnが 11.0×10^4 であり、Mwが 38.3×10^4 であった。

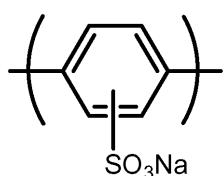
[実施例5]

【0178】

(第1の高分子化合物の合成)

特開2005-248143に記載の方法にしたがって重合を行い、下記式(15)で表される繰り返し単位を有する第1の高分子化合物(C)を得た。この高分子化合物(C)のMnは 11.8×10^4 であり、Mwは 30.5×10^4 であった。

【化27】



(15)

【0179】

10

20

30

40

50

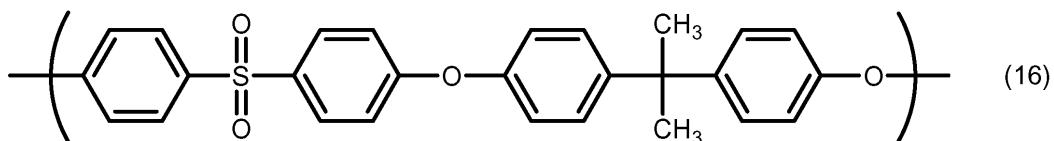
(第2の高分子化合物の合成)

減圧共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(東京化成工業株式会社製)23.79g、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(東京化成工業株式会社製)18.02g、NMP184g、及び、トルエン48gを加え、室温にて攪拌しながらアルゴンガスをバブリングした。

【0180】

その後、得られた混合物に、炭酸カリウムを11.67g加え、100にて加熱攪拌して減圧共沸脱水した。トルエンを留去し、180に昇温し、7時間加熱攪拌した。その後、炭酸カリウムを0.38g加え、1.5時間加熱攪拌した。総加熱時間は8.5時間であった。得られた反応混合物を大量のメタノールに滴下し、高分子化合物を析出させ、さらにメタノール及び、水で洗浄することによって精製した後、乾燥して、下記式(16)で表される繰り返し単位を有する第2の高分子化合物(D)を得た。この高分子化合物(D)のMnは 1.6×10^4 であり、Mwは 3.0×10^4 であった。

【化28】



10

20

【0181】

(第1及び第2の高分子化合物の溶解性評価)

上記で得られたイオン交換基を有する第1の高分子化合物(C)は25において、0.95gのDMSOに対して0.05g以上溶解したが、0.95gのNMPに対しては0.05gが完全には溶解しなかった。また、この高分子化合物は、DMSO 0.76gとNMP 0.19gからなる混合溶媒には0.05g以上溶解した。

【0182】

一方、イオン交換基を有しない第2の高分子化合物(D)は、25において、9.5gのNMPに対して0.5g以上溶解したが、9.5gのDMSOに対しては0.5gが完全には溶解しなかった。また、この高分子化合物は、NMP 1.9gとDMSO 7.6gからなる混合溶媒には0.5g以上溶解した。以上の結果から、高分子化合物(C)及び高分子化合物(D)は、MDSOとNMPからなる混合溶媒に溶解し得ることが確認された。

【0183】

(プロック共重合体の合成)

減圧共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、上記第2の高分子化合物(D)2.03g、上記第1の高分子化合物(C)の原料モノマーである2,5'-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム5.68g、2,2'-ビピリジル(和光純薬工業株式会社製)8.55g、DMSO 104g、NMP 28g、及び、トルエン53gを加え、100にて加熱攪拌して、減圧共沸脱水した。その後、トルエンを留去し、70に冷却した。次いで、これにビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)(関東化学株式会社製)15.06gを加えて3時間攪拌した。これにより、第1の高分子化合物(C)を合成するとともに、第1の高分子化合物(C)と第2の高分子化合物(D)との共重合反応を生じさせた。

【0184】

得られた反応液を大量のメタノールに滴下し、ポリマーを析出させて濾別した。その後、6mol/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し、次いで95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、乾燥することによってプロック共重合体を得た。プロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

30

40

50

【0185】

(高分子電解質膜の作製)

得られたブロック共重合体を、約10重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ20μmの実施例5の高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜は、Mnが9.5×10⁴であり、Mwが18.5×10⁴であった。

[比較例2]

【0186】

(ブロック共重合体の合成)

減圧共沸蒸留装置を備えたフラスコに、アルゴン雰囲気下、上記第2の高分子化合物(D)2.34g、上記第1の高分子化合物(C)の原料モノマーである2,5'-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム5.65g、2,2'-ビピリジル9.29g、NMPの141g、及び、トルエン59gを加え、100にて加熱攪拌して、減圧共沸脱水した。その後、トルエンを留去し、70に冷却した。次いで、これにビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)14.87gを加え、3時間攪拌した。これにより、第1の高分子化合物(C)を合成するとともに、この第1の高分子化合物(C)と第2の高分子化合物(D)との共重合反応を生じさせた。

【0187】

得られた反応液を大量のメタノールに滴下し、ポリマーを析出させて濾別した。その後、6mol/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し、次いで95の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、熱水から濾別した後、乾燥することによりブロック共重合体を得た。ブロック共重合反応時の溶媒組成を表1に示す。

【0188】

(高分子電解質膜の作製)

得られたブロック共重合体を、約25重量%のNMP溶液とし、これをガラス板上に展開した後、80で溶媒を乾燥させた。乾燥後、ガラス板上に形成された膜を、2N塩酸水溶液に浸漬処理した後、洗浄水が中性になるまで脱イオン水で水洗し、乾燥させて厚さ44μmの比較例2の高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜は、Mnが2.7×10⁴であり、Mwが5.4×10⁴であった。

【0189】

【表1】

	ブロック共重合反応中の溶媒組成(重量%)	
	DMSO	NMP
実施例1	58.9	41.1
実施例2	58.5	41.5
実施例3	40.2	59.8
実施例4	61.0	39.0
実施例5	78.8	21.2
比較例1	100	0
比較例2	0	100

【0190】

実施例1～5及び比較例1～2の高分子電解質膜を用い、以下に示す方法にしたがって、これらのプロトン伝導度、イオン交換容量、吸水率及び分子量を測定した。得られた結果をまとめて表2に示す。

【0191】

(プロトン伝導度()の測定)

各高分子電解質膜を、幅1.0cmの短冊状膜試料とし、その表面に白金板(幅:5.0mm)を間隔が1.0cmになるように押しあて、80°、相対湿度90%の恒温恒湿槽中に試料を保持し、白金板間の 10^6 ～ 10^{-1} Hzにおける交流インピーダンスを測定した。そして、得られた値を、下記式に代入して、各高分子電解質膜のプロトン伝導度()(S/cm)を算出した。

$$(S/cm) = 1 / (R \times d)$$

[式中、コール・コールプロット上において、複素インピーダンスの虚数成分が0の時の、複素インピーダンスの実数成分をR()とする。dは短冊状膜試料の膜厚(cm)を表す。]

【0192】

(イオン交換容量の測定)

実施例1～5及び比較例1～2の高分子電解質膜の所定量を秤量した後、これらをそれぞれ0.1Nの水酸化ナトリウム標準水溶液中に2時間浸漬した。その後、この溶液を、0.1Nの塩酸水溶液を用いて滴定し、その中和点から各高分子電解質膜のイオン交換容量(meq/g)を算出した。

【0193】

(吸水率の測定)

実施例1～5及び比較例1～2の高分子電解質膜を充分に乾燥させ、その重量を測定した。また、この十分に乾燥させた膜を、100°の水に2時間浸漬した後、その重量を測定した。そして、膜を水に浸漬する前後の重量変化を求め、その変化率を吸水率とした。

【0194】

(数平均分子量及び重量平均分子量の測定、及び、高分子電解質膜の分子量分布の評価)

実施例1～5及び比較例1～2における第1の高分子化合物、第2の高分子化合物及び高分子電解質膜について、それぞれ以下に示すようにして数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を測定した。すなわち、参考例1、実施例1～4及び比較例1の第1の高分子化合物については下記(1)の条件で、また、参考例2、実施例1～4及び比較例1の第2の高分子化合物及び高分子電解質については下記(2)の条件で、さらに、実施例5及び比較例2の第1及び第2の高分子化合物については下記(3)の条件で、それぞれゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行い、ポリスチレン換算のMn及びMwを算出した。

【0195】

そして、得られた値から、各高分子電解質膜の分子量分布(Mw/Mn)を算出した。実施例1～5及び比較例1～2における第1の高分子化合物、第2の高分子化合物及び高分子電解質膜のMn及びMwについては上記で示したとおりである。また、各高分子電解質膜の分子量分布は、まとめて表2に示した。

【0196】

<GPC測定条件>

条件(1)

GPC測定装置：日立L-6200低圧

カラム : TSKgel - M

カラム温度 : 40

移動相溶媒 : 50mM酢酸アンモニウム/水:アセトニトリル = 7:3

溶媒流量 : 0.6mL/min

10

20

30

40

50

条件(2)

G P C 測定装置 : T O S O H 社製 H L C - 8 2 2 0
 カラム : S h o d e x 社製 A T - 8 0 M を 2 本直列に接続
 カラム温度 : 4 0
 移動相溶媒 : D M A c (L i B r を 1 0 m m o l / d m ³ になるように添加)
 溶媒流量 : 0 . 5 m L / m i n

条件(3)

G P C 測定装置 : 島津製作所製 P r o m i n e n c e G P C システム
 カラム : T O S O H 社製 T S K g e l G M H _H R - M
 カラム温度 : 4 0
 移動相溶媒 : D M F (L i B r を 1 0 m m o l / d m ³ になるように添加)
 溶媒流量 : 0 . 5 m L / m i n

【0197】

【表2】

	イオン交換容量	プロトン伝導度 (S/cm)	吸水率	分子量分布
実施例1	2. 1	2. 2×10 ⁻¹	147	2. 7
実施例2	2. 0	2. 2×10 ⁻¹	121	2. 5
実施例3	1. 7	2. 4×10 ⁻¹	84	2. 6
実施例4	2. 0	1. 6×10 ⁻¹	115	2. 4
実施例5	2. 7	1. 8×10 ⁻¹	91	1. 9
比較例1	0. 80	1. 7×10 ⁻³	18	3. 5
比較例2	0. 94	1. 1×10 ⁻³	25	2. 1

【0198】

表2より、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを混合溶媒中でブロック共重合させたブロック共重合体からなる実施例1～5の高分子電解質膜は、高いプロトン伝導性を有しており、また、分子量分布が小さく均質な膜であることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0199】

【図1】好適な実施形態に係る燃料電池の断面構成を模式的に示す図である。

【符号の説明】

【0200】

1 0 … 燃料電池、1 2 … 高分子電解質膜、1 4 a , 1 4 b … 触媒層、1 6 a , 1 6 b … ガス拡散層、1 8 a , 1 8 b … セパレータ、2 0 … M E A。

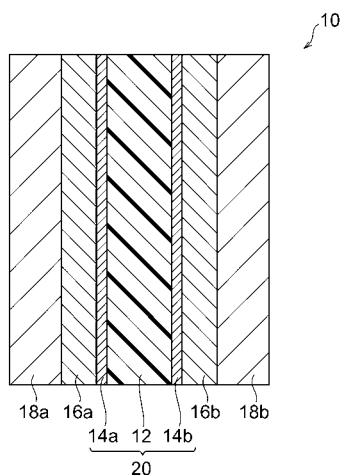
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 08 G 81/00**(2006.01)**

F I

C 08 G 81/00

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J032 CA14 CB03 CB04 CE03

5G301 CD01 CE01

5H026 AA06 CX05 EE01 EE17 EE18 HH00 HH05