(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年7 月31 日 (31.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/090774 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050274

(22) 国際出願日: 2008 年1 月11 日 (11.01.2008)

(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2007-012738 2007 年1 月23 日 (23.01.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大木 弘之 (OHGI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 小野 友裕 (ONO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 中井 慎二 (NAKAI, Shinji) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 仲野 武史 (NAKANO, Takeshi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 楠藤 健 (KUSUDOU, Takeshi) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤原 直樹 (FUJIWARA, Naoki) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町１丁目１番３号株式会社クラレ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 坂口 昇造 (SAKAGUCHI, Shozo); 〒2730033 千葉県船橋市本郷町５００－１－３－７１０ Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, 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:** POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質膜及びその製法、並びに膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池

(57) **Abstract:** Disclosed is a polymer electrolyte membrane mainly containing a crosslinked block copolymer (P) which is composed of a vinyl alcohol polymer block (A) and a polymer block (B) having an ion conducting group. Also disclosed are a membrane-electrode assembly using the electrolyte membrane and a fuel cell. As the polymer block (B), styrene or one having a vinyl naphthalene structure or 2-(meth)acrylamide-2-methylpropane structure is preferable.

(57) 要約: ビニルアルコール系重合体ブロック（Ａ）及びイオン伝導性基を有する重合体ブロック（Ｂ）を構成成分とするブロック共重合体（Ｐ）であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜、並びに該電解質膜を使用した膜－電極接合体及び燃料電池。該重合体ブロック（Ｂ）としては、スチレンもしくはビニルナフタレン骨格又は２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパン骨格を有するものが好ましい。イオン伝導性基はスルホン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。

WO 2008/090774 A1

明 細 書

高分子電解質膜及びその製法、並びに膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、高分子電解質膜及びその製法、並びに該高分子電解質膜を使用した膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー・環境問題の抜本的解決策として、さらには将来の水素エネルギー時代の中心的エネルギー変換システムとして、燃料電池技術が注目されている。その中でも特に固体高分子型燃料電池（PEFC又はPEMFC）は、電池の小型軽量化などの観点から、電気自動車用の駆動電源や携帯機器用の電源、さらには電気と熱を同時利用する家庭据置き用の電源機器などの電源としての使用が検討されている。

[0003] 固体高分子型燃料電池は、一般に次のように構成される。まず、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜の両側に、白金属の金属触媒を担持したカーボン粉末と高分子電解質からなるイオン伝導性バインダーとを含む触媒層がそれぞれ形成される。各触媒層の外側には、燃料ガス及び酸化剤ガスをそれぞれ通気する多孔性材料であるガス拡散層がそれぞれ形成される。ガス拡散層としてはカーボンペーパー、カーボンクロスなどが用いられる。触媒層とガス拡散層を一体化したものはガス拡散電極と呼ばれ、また一対のガス拡散電極をそれぞれ触媒層が電解質膜と向かい合うように電解質膜に接合した構造体は膜－電極接合体（MEA；Membrane Electrode Assembly）と呼ばれている。この膜－電極接合体の両側には、導電性と気密性を備えたセパレータが配置される。電極面に燃料ガス又は酸化剤ガス（例えば空気）を供給するガス流路が膜－電極接合体とセパレータの接触部分又はセパレータ内に形成されている。一方の電極（燃料極）に水素やメタノールなどの燃料ガスを供給し、他方の電極（酸素極）に空気などの酸素を含有する酸化剤ガスを供給して発電する。すなわち、燃料極では燃料がイオン化されてプロトンと電子が生じ、プロトンは電解質膜を通

り、電子は両電極をつなぐことによって形成される外部電気回路を移動して酸素極へ送られ、酸化剤と反応することで水が生成する。このようにして、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換して取り出すことができる。

[0004] 固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜としては、化学的に安定であるという理由からパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子であるナフィオン(Nafion, デュポン社の登録商標。以下同様)が一般的に用いられている。しかし、ナフィオンはフッ素系のポリマーであるため非常に高価である。また、ナフィオンについては、燃料としてメタノールを用いる場合、メタノールが一方の電極側から他方の電極側へ電解質膜を透過してしまう現象(メタノールクロスオーバー)が生じやすいという問題がある。また、含フッ素系ポリマーは、フッ素を含有しており、合成および廃棄時に環境への配慮が必要となってくる。このような背景から、新規な高分子電解質膜の開発が望まれている。

[0005] 非フッ素系ポリマーをベースとしたイオン伝導性高分子として、非フッ素系ポリマーであるポリビニルアルコールをベースとした検討例が知られている。ポリビニルアルコール系重合体は安価な樹脂であり、かつ容易にフィルムに成形できるため、低コストなイオン伝導性高分子膜として有用と考えられる。また、実質的にハロゲンを含有しないため、廃棄時の環境への負荷が少ないという利点がある。例えば、イオン伝導性基としてスルホン酸基を含有するモノマーと酢酸ビニルとを共重合させた後、鹸化することによりスルホン酸基を含有するポリビニルアルコール系重合体を用いた例が報告されている(非特許文献1)。しかし、一般にポリビニルアルコール系重合体の原料である酢酸ビニルは他の共重合性モノマーとの共重合反応性に乏しいため、ポリマー中に多量のイオン伝導性基を導入することが困難であり、その結果、イオン伝導性高分子として重要なイオン伝導性を発現することが困難である。この問題を解決するため、スルホン酸含有ポリスチレンとポリビニルアルコールとのブレンド(特許文献1)、あるいはこれの架橋体(特許文献2)を検討した例があるが、そもそもポリビニルアルコール系重合体とポリスチレン系重合体とは相溶性が低く、激しく相分離するため膜の均質性に問題があると推定される。一方、ポリビニルアルコール系重合体に無機酸を混合することでイオン伝導性を発現させる方法が報告されている(特許文献3)が、

水あるいは燃料にメタノール水溶液を用いる場合（ダイレクトメタノール型燃料電池）には、電解質膜中に含まれる無機塩がメタノール水溶液に溶出する。その結果、無機塩が触媒層側に移行して、電解質内の無機塩濃度が低下し、膜のイオン伝導度が低下する。

[0006] このように、経済的でかつ性能の改善されたポリビニルアルコール系の高分子電解質膜は提案されていないのが実情である

特許文献1：特開平5－174856号公報

特許文献2：特開平6－76838号公報

特許文献3：特開2004－146208号公報

非特許文献1：高分子学会予稿集 54（1）、1755頁（2005）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、経済的で、かつ、イオン伝導性に優れたイオンチャンネルを有し、実質的にハロゲンを含まない環境適応型の高分子電解質膜及びその製法、並びに該高分子電解質膜を用いた膜－電極接合体及び固体高分子形燃料電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ビニルアルコール系重合体ブロック及びイオン伝導性基を有する重合体ブロックを構成成分とするブロック共重合体を主成分として含有する高分子電解質膜を選択することにより、かかる課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はビニルアルコール系重合体ブロック（A）及びイオン伝導性基を有する重合体ブロック（B）を構成成分とするブロック共重合体（P）であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜に関する。また、本発明は該ブロック共重合体（P）と特定のビニルアルコール系重合体との混合物であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜に関する。本発明は、さらに、かかる高分子電解質膜の製法、並びにかかる高分子電解質膜を使用した膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池に関する。

発明の効果

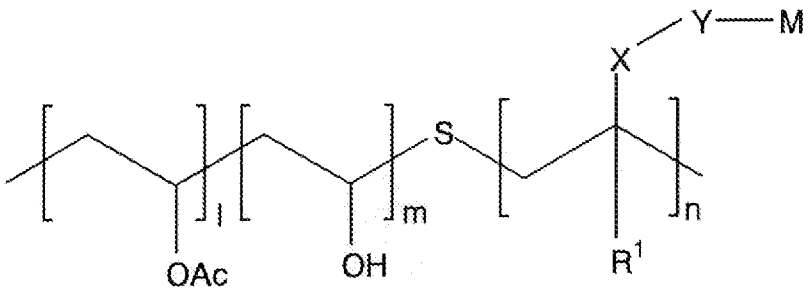
[0009] 本発明の高分子電解質膜は経済的で、かつ、イオン伝導性に優れたイオンチャンネルを有し、実質的にハロゲンを含まない環境適応型の高分子電解質膜である。本発明の高分子電解質膜は、特に、高いイオン伝導性を発現しながら、水中での膨潤は抑制されており、また、燃料バリア性が高い(透過性が低くリークが少ない)という優れた性能を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子電解質膜は、ビニルアルコール系重合体ブロック(A)及びイオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)を構成成分とするブロック共重合体(P)であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する。

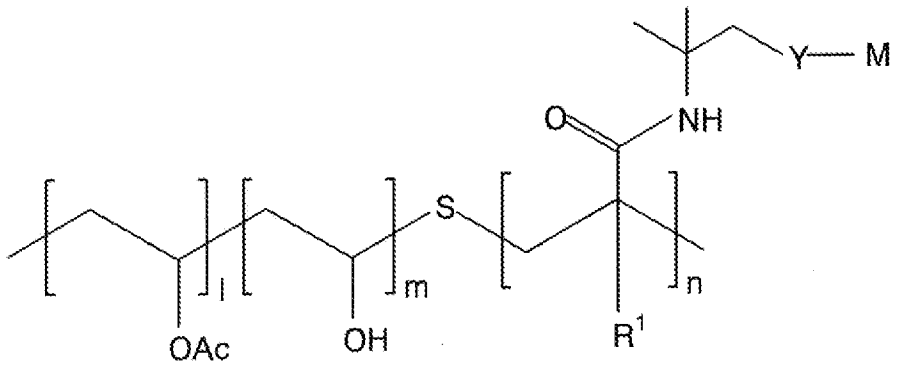
[0011] ブロック共重合体(P)の好ましい構造としては、下記一般式(I)又は(II)で表されるブロック共重合体が挙げられる。

[0012] [化1]



(I)

[0013] [化2]



(II)

[0014] 上記一般式(I)及び(II)中、重合体ブロック(A)は、単量体繰返し単位l及びmから

なり、m／(l＋m)≧0．80であり、重合体ブロック(B)は、単量体繰返し単位nからなり、0．01≦n／(l＋m＋n)≦0．50であり、R^1は水素原子又はメチル基を表し、Xはメチル基で置換されていてもよいフェニレン基又はナフチレン基を表し、Yはスルホニルオキシ基(－SO_3－)、ホスホニルオキシ基(－PO_3H－)又はカルボニルオキシ基(－CO_2－)を表し、Mは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す。なお、上記一般式(I)及び(II)において、単量体繰返し単位l及びmは表示されたとおりに配置していることを意味するものではなく、単に両単位が存在することを表しており、通常は両者は互いにランダムに配置している。

[0015] Yとしては、より高いイオン伝導性を与えるスルホニルオキシ基又はホスホニルオキシ基が好ましい。Mの定義におけるアルカリ金属イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。

m／(l＋m)比(この値に100を掛けた値はけん化度を表す)は0．80以上であることが必要であり、0．88以上であることが好ましく、0．95以上であることがより好ましい(つまりlが0である場合があり得る)。m／(l＋m)比が0．80未満である場合には、ブロック共重合体(P)中のビニルアルコール系重合体ブロック(A)部分の結晶化度が不十分となり、かかるブロック共重合体を含有する高分子電解質膜をメタノール等の燃料を直接使用する固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜として用いた場合、燃料クロスオーバーが増大する可能性がある。

[0016] イオン伝導性基を有する単量体単位の割合nは、0．01≦n／(l＋m＋n)≦0．50であることが必要であり、0．02≦n／(l＋m＋n)≦0．40であることが好ましく、0．05≦n／(l＋m＋n)≦0．30であることがより好ましい。イオン伝導性基を有する単量体単位の割合nが、0．01＞n／(l＋m＋n)の場合、イオン伝導性の高分子電解質膜が得られない可能性があり、n／(l＋m＋n)＞0．50の場合、イオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)がブロック共重合体(P)中のマトリックス(海成分)を形成してしまい、その結果、高分子電解質膜の燃料バリア性や耐水性が低下する可能性がある。

[0017] 本発明の高分子電解質膜を構成する共重合体は重合体ブロック(B)にイオン伝導性基を有することが必要である。本発明でイオン伝導性に言及する場合のイオンとし

てはプロトンなどが挙げられる。イオン伝導性基としては、該高分子電解質膜を用いて作製される膜－電極接合体が十分なイオン伝導度を発現できるような基であれば特に限定されないが、スルホン酸基もしくはホスホン酸基又はそれらの塩が好ましい。イオン伝導性基としては、また、カルボキシル基又はその塩も用いることができる。

[0018] 本発明の高分子電解質膜の特徴は、ビニルアルコール系重合体ブロック(A)と、イオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)を構成成分とするブロック共重合体(P)を主成分とすることにある。電解質膜の最も重要な性質は、膜中のイオン伝導性(イオンの動きやすさ)であり、例えば、固体高分子型燃料電池に使用する場合、イオン伝導性が発電時の出力に大きく影響することは周知の事実である。ここで膜中のイオンが通る経路(イオンチャンネル)を如何に形成するかが重要である。従来のビニルアルコール系高分子電解質膜は、(1)イオン伝導性基を実質上含まない重合体とイオン基を含む重合体との混合物と(2)イオン伝導性基を有するビニルアルコール系重合体とに大別されるが、(1)については、相溶性が大きく異なるため所謂マクロ相分離してしまい、膜全体のイオン伝導性が著しく低下する、或いは、イオンは伝導するが膜の強度が不足したり膜の形状を保持し得ない、等の問題がある。一方、(2)についてはイオン伝導性を発現するために多量のイオン伝導性基を導入する必要があり、その結果、膜の強度不足、膜の形状保持が困難、水中或いはメタノール等の燃料中で膨潤する、寸法が安定しない、等の問題がある。これに対して本発明のブロック共重合体は、ビニルアルコール系重合体ブロック(A)と、イオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)とから構成され、全体の膜強度、形状保持を担うブロック(A)とイオン伝導性を発現するブロック(B)とを役割分担させることで、イオン伝導性と膜強度や寸法安定性とを両立することに成功した。さらに、単純な混合物と異なり、ブロック(A)とブロック(B)とのミクロ相分離構造を容易に制御し得るため、イオンチャンネルとして機能するブロック(B)の連続層の径や構造を容易に制御し得る利点がある。

[0019] 本発明で用いられるブロック重合体(P)の製造方法は主に次の2つの方法に大別される。すなわち、(1)所望のブロック共重合体を製造した後、イオン伝導性基を結合させる方法、及び(2)イオン伝導性基を有する少なくとも1つの単量体を用いて所望のブロック共重合体を製造する方法である。このうち、(1)については、末端にSH

基を含有するビニルアルコール系重合体(ブロック(A))の存在下、1つ或いは複数の単量体をブロック共重合し、次いでブロック共重合体中のブロック(B)にイオン伝導性基を導入する方法、(2)については、末端にSH基を含有するビニルアルコール系重合体(ブロック(A))の存在下、イオン伝導性基を含有する少なくとも1つの単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を製造する方法が工業的な容易さから好ましい。特に、ビニルアルコール系重合体ブロック(A)とイオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)の各成分の種類や量を容易に制御できることから、末端にSH基を含有するビニルアルコール系重合体(ブロック(A))の存在下、イオン伝導性基を含有する少なくとも1つの単量体をラジカル重合させてブロック共重合体を製造する方法が好ましい。

[0020] 以下、まず、イオン伝導性基を有する少なくとも1つの単量体を用いて所望のブロック共重合体を製造する方法について説明する。

末端にSH基を含有するビニルアルコール系重合体は、例えば、特開昭59－187003号などに記載されている方法により得ることができる。すなわち、チオール酸の存在下にビニルエステル単量体、例えば酢酸ビニルを主体とするビニル系単量体をラジカル重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化する方法が挙げられる。

[0021] 末端にSH基を含有するビニルアルコール重合体の重合度は、100以上3500以下が好ましく、200以上3000以下がより好ましく、250以上2500以下がさらに好ましい。重合度が100に満たない場合には、最終的に得られるブロック共重合体(P)を主成分とする高分子電解質膜の膜強度が不足する可能性があり、重合度が3500を超える場合には、該ビニルアルコール系重合体に導入されるSH基が不足し、効率的にブロック重合体(P)を得ることができなくなる可能性がある。

[0022] このようにして得られる末端にSH基を含有するビニルアルコール系重合体と、イオン伝導性基を含有する単量体とを用いてブロック共重合体(P)を得る方法としては、例えば、特開昭59－189113号などに記載された方法が挙げられる。

すなわち、例えば特開昭59－189113号に記載されているように、末端にSH基を有するビニルアルコール系重合体の存在下にイオン伝導性基を有する単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体(P)を得ることができる。このラジカル重合

は公知の方法、例えばバルク重合、溶液重合、パール重合、乳化重合などによって行うことができるが、末端にSH基を含有するビニルアルコール系重合体を溶解し得る溶剤、例えば水やジメチルスルホキシドを主体とする媒体中で行うのが好ましい。また、重合プロセスとしては、回分法、半回分法、連続法のいずれをも採用することができる。

[0023] 上記ラジカル重合は、通常のラジカル重合開始剤、例えば2, 2'－アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の中から重合系にあったものを使用して行うことができるが、水系での重合の場合、ビニルアルコール系重合体末端のSH基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の酸化剤によるレドックス開始も可能であり、この中でも臭素酸カリウムは、通常の条件下では単独ではラジカルを発生せず、ビニルアルコール系重合体末端のSH基とのレドックス反応によってのみ分解しラジカルを発生することから、本発明で使用するブロック共重合体(P)を合成する上で特に好ましい開始剤である。

[0024] 末端にSH基を有するビニルアルコール系重合体の存在下にイオン伝導性基を有する単量体をラジカル重合させるに際し、重合系が酸性であることが望ましい。これはSH基が、塩基性下においては、単量体の二重結合へイオン的に付加し消失する速度が大きく、重合効率が著しく低下するためであり、水系の重合であれば、すべての重合操作をpH4以下で実施することが好ましい。

[0025] 上述の方法によってブロック共重合体(P)を合成するに際し、上述の一般式(I)で表されるブロック共重合体(P)の合成に用いるイオン伝導性基を有する単量体としては、p－スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、p－スチレンホスホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、p－スチレンカルボン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、α－メチル－p－スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、α－メチル－p－スチレンホスホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、α－メチル－p－スチレンカルボン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、2－ビニルナフタレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、2－ビニルナフタレンホス

ホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、2－ビニルナフタレンカルボン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩などが挙げられる。

[0026] 上述の方法によってブロック共重合体(P)を合成するに際し、上述の一般式(II)で表されるブロック共重合体(P)の合成に用いるイオン伝導性基を有する単量体としては、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンホスホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンカルボン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩などが挙げられる。

[0027] また、上述のブロック共重合体(P)を合成するに際し、イオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)は、本発明の高分子電解質膜に高いイオン伝導性を付与するためにイオン伝導性基を有する単量体単位、例えば一般式(I)又は(II)のnで括られた単位のみから構成することが望ましいが、イオン伝導性基を有さない単量体単位を含んでいてもよい。かかるイオン伝導性基を有さない単量体単位を与える単量体としては、エチレン、プロピレン、1－ブテン、イソブテン、1－ヘキセン等のα－オレフィン類;アクリル酸もしくはその塩、又はアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n－プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類;メタクリル酸もしくはその塩、又はメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n－プロピル、メタクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類;フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のその他の不飽和カルボン酸又はその誘導体;アクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、N－エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体;メタクリルアミド、N－メチルメタクリルアミド、N－エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n－ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類;エチレングリコールビニルエーテル、1，3－プロパンジオールビニルエーテル、1，4－ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシル基含有ビニルエーテル類;アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類;オキシアルキレン基を有する単量体;酢酸イソプロペニル、3－ブテン－1－オール、4－ペンテン－1－オール、5－ヘキセン－1－オ

ール、7－オクテン－1－オール、9－デセン－1－オール、3－メチル－3－ブテン－1－オール等のヒドロキシル基含有α－オレフィン類;エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体;ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N－アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン性基を有する単量体;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のシリル基を有する単量体などが挙げられる。重合体ブロック(B)におけるイオン伝導性基を有する単量体単位の割合は80モル%以上、特に90モル%以上であることが好ましい。

[0028] 上記ラジカル重合の反応温度については特に制限はないが、通常0～200℃が適当である。重合の経過は各種クロマトグラフィー、NMRスペクトル等による残存モノマーの定量で追跡することができ、所望のn／(l＋m＋n)比となったところで公知の手法、例えば重合系の冷却により重合を停止する。

[0029] 固体高分子型燃料電池用の高分子電解質膜として使用するのに十分なイオン伝導性を発現するためには、得られるブロック共重合体(P)のイオン交換容量は0．30meq／g以上であることが好ましく、0．50meq／g以上であることがより好ましい。ブロック共重合体のイオン交換容量の上限については、イオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり耐水性が不十分になる傾向となるので、3．0meq／g以下であるのが好ましい。

[0030] ブロック共重合体(P)を製造する方法としては、まず、実質的にイオン伝導性基を有さないブロック共重合体を製造し、ついでブロック(B)にイオン伝導性基を導入する方法も好ましい。実質的にイオン伝導性基を有さないブロック共重合体は、イオン伝導性基を有する単量体の代りにイオン伝導性基を有する単量体のイオン伝導性基を水素原子に置き換えた単量体を用いることを除き、前記一般式(I)においてnで括

られた単位を与える上述のイオン伝導性基を有する単量体を用いてブロック共重合体(P)を製造する方法と同様にして製造することができる。

[0031] 得られるブロック共重合体にイオン伝導性基を導入する方法は以下の方法によって実施されるのが好ましい。

まず、得られるブロック共重合体にスルホン酸基を導入する方法について述べる。スルホン化は、公知のスルホン化の方法で行える。このような方法としては、ブロック共重合体の有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、スルホン化剤を添加し混合する方法やブロック共重合体に直接ガス状のスルホン化剤を添加する方法等が例示される。

[0032] 使用するスルホン化剤としては、硫酸、硫酸と脂肪族酸無水物との混合物系、クロロスルホン酸、クロロスルホン酸と塩化トリメチルシリルとの混合物系、三酸化硫黄、三酸化硫黄とトリエチルホスフェートとの混合物系、2，4，6－トリメチルベンゼンスルホン酸に代表される芳香族有機スルホン酸等が例示される。また、使用する有機溶媒としては、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン等の直鎖式脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類等が例示でき、必要に応じて複数の組合せから、適宜選択して使用してもよい。

[0033] 得られるブロック共重合体にホスホン酸基を導入する方法について述べる。ホスホン化は、公知のホスホン化の方法で行える。具体的には、例えば、ブロック共重合体の有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、無水塩化アルミニウムの存在下、該共重合体をクロロメチルエーテル等と反応させて芳香環にハロメチル基を導入後、これに三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加えて反応させ、さらに加水分解反応を行ってホスホン酸基を導入する方法などが挙げられる。あるいは、該共重合体に三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加えて反応させ、芳香環にホスフィン酸基を導入後、硝酸によりホスフィン酸基を酸化してホスホン酸基とする方法等が例示できる。

[0034] スルホン化又はホスホン化の程度としては、得られるブロック共重合体(P)のイオン交換容量が0．30meq／g以上になるまでスルホン化またはホスホン化を行うことが好ましく、0．50meq／g以上になるまで行うことがより好ましい。スルホン化又はホスホン化の上限については、得られるブロック共重合体(P)のイオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり耐水性が不十分になる傾向となるので、3．0meq／g以

下であるのが好ましい。これにより実用的なイオン伝導性能が得られる。スルホン化またはホスホン化されたブロック共重合体のイオン交換容量、もしくはブロック共重合体におけるスルホン化率又はホスホン化率は、酸価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル(^{1}H－NMRスペクトル)測定等の分析手段を用いて算出することができる。

[0035] イオン伝導性基は、適当な金属イオン(例えばアルカリ金属イオン)あるいは対イオン(例えばアンモニウムイオン)で中和されている塩の形で導入されていてもよい。又は、適当な方法でイオン交換することにより、スルホン酸基やホスホン酸基を塩型にしたブロック共重合体を得ることができる。

[0036] また、本発明の高分子電解質膜は上述のようにして得られるブロック共重合体(P)と重合度200～8000、特に500～7000、けん化度80モル%以上、特に85モル%以上のビニルアルコール系重合体(Q)との、両者の割合(質量比)が(P)／(Q)≧3／97である混合物であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜であってもよい。該混合物における両者の割合は(P)／(Q)≧5／95であるのが好ましく、(P)／(Q)≧10／90であるのがより好ましい。両者の割合が(P)／(Q)＜3／97である場合には、得られる高分子電解質膜のイオン伝導性が不十分で、固体高分子型燃料電池としての性能が十分発揮されない可能性がある。ビニルアルコール系重合体(Q)はビニルエステル系単量体、例えば酢酸ビニルを常法によりラジカル重合し、ついでけん化することにより得ることができる。

[0037] ビニルアルコール系重合体(Q)は、また、ビニルエステル系単量体と以下に掲げるような単量体との共重合体であって、ビニルエステル系単量体から構成される部分の重合度が200～8000、特に500～7000であって、同部分のけん化度が80モル%以上、特に85モル%以上であるものであってもよい。後者の単量体としては、エチレン、プロピレン、1－ブテン、イソブテン、1－ヘキセン等のα－オレフィン類;フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸又はその誘導体;アクリル酸もしくはその塩、又はアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n－プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類;メタクリル酸もしくはその塩、又はメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n－プロピル、メ

タクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類;アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体;メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類;エチレングリコールビニルエーテル、１，３－プロパンジオールビニルエーテル、１，４－ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル類;アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類;オキシアルキレン基を有する単量体;酢酸イソプロペニル、３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール、７－オクテン－１－オール、９－デセン－１－オール、３－メチル－３－ブテン－１－オール等のヒドロキシル基含有α－オレフィン類;エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体;ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン性基を有する単量体;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のシリル基を有する単量体などが挙げられる。上記共重合体におけるビニルエステル系単量体単位の割合は80モル％以上、特に90モル％以上であることが好ましい。

[0038] ビニルアルコール系重合体(Q)は、また、２－メルカプトエタノール、ｎ－ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、３－メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、ビニルエステル系単量体をラジカル重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化することによって得られる末端変性ビニルアルコール系重合体であって、重合度が200～8000、特に500～7000で、けん化度が80モル％以上、特に85モル％以上であるものであってもよい。

[0039] 本発明の高分子電解質膜は、ブロック共重合体(P)、又はブロック共重合体(P)とビニルアルコール系重合体(Q)との混合物を主成分とするが、イオン伝導性を始めとするその特性を損なわない範囲で、無機充填剤を含有することができる。かかる無機充填剤の具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス繊維、マイカ、カオリン、酸化チタンなどが挙げられる。本発明の高分子電解質膜におけるブロック共重合体(P)又はこれとビニルアルコール系重合体(Q)との混合物の含有量は70質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのがより好ましく、95質量%以上であるのがより好ましい。

[0040] 本発明の高分子電解質膜のイオン交換容量は、十分なイオン伝導性を発現するために、0．30meq／g以上であることが好ましく、0．50meq／g以上であることがより好ましい。本発明の高分子電解質膜のイオン交換容量の上限については、イオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり耐水性が不十分になる傾向となるので、3．0meq／g以下であるのが好ましい。

[0041] 本発明の高分子電解質膜は、以下の製造方法により製造することができる。

すなわち、ブロック共重合体(P)の溶液又はブロック共重合体(P)とビニルアルコール系重合体(Q)との混合物の溶液から得られる皮膜を、100℃以上の温度で熱処理した後、水、アルコール又はそれらの混合溶媒中で、酸性条件下、ジアルデヒド化合物による架橋処理に付し、ついで水洗処理する。

なお、本発明の高分子電解質膜に無機充填剤を含有させる場合、その方法は、所望の量を含有させることができる方法であれば特に限定されず、例えば、ブロック共重合体(P)の溶液、又はブロック共重合体(P)とビニルアルコール系重合体(Q)との混合物の溶液に無機充填剤を分散もしくは溶解させる方法、或いは、高分子電解質膜に架橋処理を施す際にジアルデヒド化合物と共に無機充填剤を用いる方法等が挙げられる。

[0042] ブロック共重合体(P)の溶液又はブロック共重合体(P)とビニルアルコール系重合体(Q)の混合物の溶液から皮膜を得る際に用いる溶媒としては、通常、水、メタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノールなどの低級アルコール、又はこれらの混合溶媒が用いられ、皮膜の取得は、通常、キャスティングによりこれら溶媒を

揮発させることにより行われる。皮膜を得る際の製膜温度は、特に限定されないが、通常、室温～100℃程度の温度範囲が適当である。

[0043] 得られる皮膜を、通常、100℃以上、好ましくは110℃以上、さらに好ましくは120℃以上の温度で熱処理する。熱処理温度の上限については、ブロック共重合体(P)の熱分解を防止するため、熱処理は250℃以下で行うのが好ましく、200℃以下で行うのがより好ましい。熱処理時間については、特に限定されないが、通常5秒以上10時間以下、好ましくは10秒以上5時間以下、さらに好ましくは30秒以上2時間以下である。熱処理時間が短すぎると十分な結晶化が進行せず、一方、熱処理時間が長すぎると生産効率が低下するばかりでなく、ビニルアルコール系重合体(Q)の熱分解等の劣化反応が生じる可能性がある。

熱処理により、ブロック共重合体(P)を構成するビニルアルコール系重合体ブロック(A)、及びビニルアルコール系重合体(Q)との混合皮膜の場合には、ビニルアルコール系重合体ブロック(A)に加え、ビニルアルコール系重合体(Q)の結晶化度が上昇するため、燃料(特にメタノール)を直接使用する固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜として用いた場合、燃料クロスオーバーが低減される。

[0044] 得られる熱処理皮膜を、ついで、通常、水、メタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノールなどの低級アルコール、又はこれらの混合溶媒中で、塩酸、硫酸、又は硝酸などの酸による酸性条件下、架橋剤を用いて架橋処理した後、水洗処理する。架橋剤としては、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、ヘキサン1，6ジアール、オクタンジアール、ノナンジアール、デカンジアール、ドデカンジアール、2，4－ジメチルヘキサンジアール、5－メチルヘプタンジアール、4－メチルオクタンジアール、2，5－ジメチルオクタンジアール、3，6－ジメチルデカンジアールなどのジアルデヒド化合物；並びにこれらのジアルデヒド化合物とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類とを反応させて両末端又は片末端をアセタール化したアセタール化合物を挙げることができる。これらは単独でもしくは組み合わせて使用し得る。通常、酸の濃度は0．05～1モル／リットルが適当であり、ジアルデヒド化合物等の架橋剤の濃度は0．05～100vol％が適当である。架橋処理の温度につい

ては、架橋反応が十分進行する温度であれば特に制限されないが、0～150℃であるのが好ましく、20～100℃であるのがより好ましい。0℃より低い温度では反応が進行しない可能性があり、150℃を超える温度では使用する溶媒やジアルデヒド化合物が揮発し反応が進行しない可能性がある。架橋処理の程度については、特に制限されないが、該架橋処理及び水洗処理後の未乾燥高分子電解質膜の長さが、それを乾燥した後の長さの1～1．1倍以内であるように架橋処理するのが好ましい。この値が1．1倍を超える場合、固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜として用いた場合、該電解質膜の膨張により、燃料ガスのクロスオーバーなどが生じる可能性がある。

[0045] 本発明の高分子電解質膜は、燃料電池用電解質膜として必要な性能、膜強度、ハンドリング性等の観点から、その膜厚が1～1000μm程度であることが好ましい。膜厚が1μm未満である場合には、膜の機械的強度や、ガスの遮断性が不充分となる傾向がある。逆に、膜厚が1000μmを超える場合には、膜の電気抵抗が大きくなり、充分なイオン伝導性が発現しないため、電池の発現特性が低くなる傾向となる。好ましくは5～500μmであり、より好ましくは7～300μmである。

[0046] 上述した本発明の高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電解装置、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、電解水製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチングシステム等の電気化学システムに好適に使用できる。中でも、本発明の高分子電解質膜は、燃料ガスとして水素を使用した純水素型、メタノールを改質して得られる水素を使用したメタノール改質型、天然ガスを改質して得られる水素を使用した天然ガス改質型、ガソリンを改質して得られる水素を使用したガソリン改質型、メタノールを直接使用する直接メタノール型等の固体高分子型燃料電池用電解質膜として、特に好適に使用し得る。

[0047] 以下、本発明の高分子電解質膜を使用する燃料電池用の膜-電極接合体について説明する。膜－電極接合体の製造方法については特に制限はなく、公知の方法を適用することができ、例えば、イオン伝導性バインダーを含む触媒ペーストを印刷法やスプレー法により、ガス拡散層上に塗布し乾燥することで触媒層とガス拡散層と

の接合体を形成させ、ついで2対の接合体をそれぞれ触媒層を内側にして、高分子電解質膜の両側にホットプレスなどにより接合させる方法や、上記触媒ペーストを印刷法やスプレー法により高分子電解質膜の両側に塗布し、乾燥して触媒層を形成させ、それぞれの触媒層に、ホットプレスなどによりガス拡散層を圧着させる方法がある。さらに別の製造法として、イオン伝導性バインダーを含む溶液又は懸濁液を、高分子電解質膜の両面及び／又は2対のガス拡散電極の触媒層面に塗布し、電解質膜と触媒層面とを張り合わせ、熱圧着などにより接合させる方法がある。この場合、該溶液又は懸濁液は電解質膜及び触媒層面のいずれか一方に塗付してもよいし、両方に塗付してもよい。さらに他の製造法として、まず、上記触媒ペーストをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製などの基材フィルムに塗布し、乾燥して触媒層を形成させ、ついで、2対のこの基材フィルム上の触媒層を高分子電解質膜の両側に加熱圧着により転写し、基材フィルムを剥離することで電解質膜と触媒層との接合体を得、それぞれの触媒層にホットプレスによりガス拡散層を圧着する方法がある。これらの方法においては、これらの方法をイオン伝導性基をNaなどの金属との塩にした状態で行い、接合後の酸処理によってプロトン型に戻す処理を行ってもよい。

[0048] 上記膜－電極接合体を構成するイオン伝導性バインダーとしては、例えば、「Nafion」(登録商標、デュポン社製)や「Gore－select」(登録商標、ゴア社製)などの既存のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーからなるイオン伝導性バインダー、スルホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリエーテルケトンからなるイオン伝導性バインダー、リン酸や硫酸を含浸したポリベンズイミダゾールからなるイオン伝導性バインダー等を用いることができる。また、本発明の高分子電解質膜を構成するブロック共重合体からイオン伝導性バインダーを作製してもよい。なお、電解質膜とガス拡散電極との密着性を一層高めるためには、高分子電解質膜と同一材料から形成したイオン伝導性バインダーを用いることが好ましい。

[0049] 上記膜－電極接合体の触媒層の構成材料について、導電材／触媒担体としては特に制限はなく、例えば炭素材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛などが挙げられ、これら単独であるいは2種以上混合して使用される。触媒金属

としては、水素やメタノールなどの燃料の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、パラジウム等、あるいはそれらの合金、例えば白金－ルテニウム合金が挙げられる。中でも白金や白金合金が多くの場合用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は、10～300オングストロームである。これら触媒はカーボン等の導電材／触媒担体に担持させた方が触媒使用量が少なくコスト的に有利である。また、触媒層には、必要に応じて撥水剤が含まれていてもよい。撥水剤としては例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエーテルエーテルケトン等の各種熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0050] 上記膜－電極接合体のガス拡散層は、導電性及びガス透過性を備えた材料から構成され、かかる材料として例えばカーボンペーパーやカーボンクロス等の炭素繊維よりなる多孔性材料が挙げられる。また、かかる材料には、撥水性を向上させるために、撥水化処理を施してもよい。

[0051] 上記のような方法で得られた膜－電極接合体を、極室分離と電極へのガス供給流路の役割を兼ねた導電性のセパレータ材の間に挿入することにより、固体高分子型燃料電池が得られる。本発明の膜－電極接合体は、燃料ガスとして水素を使用した純水素型、メタノールを改質して得られる水素を使用したメタノール改質型、天然ガスを改質して得られる水素を使用した天然ガス改質型、ガソリンを改質して得られる水素を使用したガソリン改質型、メタノールを直接使用する直接メタノール型等の固体高分子型燃料電池用膜－電極接合体として使用可能である。

[0052] なお、本発明の燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムも本発明の範疇であることを付記しておく。

実施例

[0053] 以下、ブロック共重合体及び比較共重合体の合成例、高分子電解質膜の製造例、高分子電解質膜の性能試験とその結果を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0054] (1)ブロック共重合体及び比較共重合体の合成

ブロック共重合体の合成例A

還流冷却管、攪拌翼を備え付けた2L四つ口セパラブルフラスコに、水700g、末端にSH基を有するビニルアルコール系重合体としてクラレ製ポバールM－115(重合度1500、けん化度98．5モル%の末端SH化PVA)100gを仕込み、攪拌下95℃まで加熱して該ビニルアルコール系重合体を溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に1／2規定の硫酸を添加してpHを3．0に調整した。別に、p－スチレンスルホン酸ナトリウム50gを水200gに溶解し、これを先に調製した水溶液に攪拌下添加した後、70℃まで加温し、また、水溶液中に窒素をバブリングしながら30分間系内を窒素置換した。窒素置換後、上記水溶液に過硫酸カリウムの4%水溶液50mLを1．5時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始、進行させた後、系内温度を75℃に1時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度13．7%のPVA－(b)－p－スチレンスルホン酸ナトリウムブロック共重合体水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H－NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及びp－スチレンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n＝1．35:88．87:9．78(モル%)であった。

[0055] ブロック共重合体の合成例B

p－スチレンスルホン酸ナトリウム75gを用いたこと以外は、ブロック共重合体の合成例Aと同様に操作を行った。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H－NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及びp－スチレンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n＝1．29:84．73:13．98(モル%)であった。

[0056] ブロック共重合体の合成例C

p－スチレンスルホン酸ナトリウム10gを用いたこと以外は、ブロック共重合体の合成例Aと同様に操作を行った。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H－NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及びp－スチレンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n＝1．

47:96.41:2.12(モル%)であった。

[0057] ブロック共重合体の合成例D

p-スチレンスルホン酸ナトリウム200gを用いたこと以外は、ブロック共重合体の合成例Aと同様に操作を行った。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H-NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及びp-スチレンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n=1.15:75.58:23.27(モル%)であった。

[0058] ブロック共重合体の合成例E

p-スチレンスルホン酸ナトリウム50gの代わりに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム50gを用いたこと以外は、ブロック共重合体の合成例Aと同様に操作を行った。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H-NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n=1.37:89.76:8.87(モル%)であった。

[0059] ブロック共重合体の合成例F

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム75gを用いたこと以外は、ブロック共重合体の合成例Eと同様に操作を行った。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの^{1}H-NMR測定に付した結果、酢酸ビニル単位(l)、ビニルアルコール単位(m)及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位(n)のモル比率は、l:m:n=1.31:85.95:12.74(モル%)であった。

[0060] 酢酸ビニルと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの共重合体のけん化物の合成例a

攪拌機、温度センサー、滴下漏斗及び還流冷却管を備え付けた6Lセパラブルフラスコに、酢酸ビニル1920g、メタノール1260g及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのメタノール溶液43.3g(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの濃度=25質量%)を仕込み、攪拌下に系内を窒素置換した後、内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを1.3g

含有するメタノール20gを添加し、重合反応を開始した。重合開始時点より2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを25質量%含有するメタノール溶液484．7gを系内に添加しながら4時間重合反応を行い、その時点で重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分濃度は34．7質量%であった。ついで、系内にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系共重合体を40質量%含有するメタノール溶液を得た。

[0061] このビニルエステル系共重合体を40質量%含有するメタノール溶液に対して、該共重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0．025、ビニルエステル系共重合体の固形分濃度が30質量%となるように、メタノール、及び水酸化ナトリウムを10質量%含有するメタノール溶液をこの順序で撹拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後にこれを反応系から取り出して粉砕し、ついで、この粉砕物に対して、ゲル化物が生成してから1時間が経過した時点で酢酸メチルを添加することで中和し、膨潤状態のPVAを得た。この膨潤したPVAに対して質量基準で6倍量（浴比6倍）のメタノールを加え、還流下に1時間洗浄し、ろ過した後、65℃で16時間乾燥して、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位4モル%、4%水溶液粘度13．6mPa・s（20℃）、重合度1000、けん化度99．2モル%のPVAを得た。

[0062] 酢酸ビニルと2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの共重合体のけん化物の合成例b

撹拌機、温度センサー、滴下漏斗及び還流冷却管を備え付けた6Lセパラブルフラスコに、酢酸ビニル2340g、メタノール640g、及び2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを25質量%含有するメタノール溶液25．7gを仕込み、撹拌下に系内を窒素置換した後、内温を60℃まで上げた。この系に2，2’－アゾビスイソブチロニトリルを1．2g含有するメタノール20gを添加し、重合反応を開始した。重合開始時点より2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを25質量%含有するメタノール溶液193．2gを系内に添加しながら2．5時間重合反応を行い、その時点で重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分

濃度は31．0％であった。ついで、系内にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系共重合体を35質量％含有するメタノール溶液を得た。

[0063] このビニルエステル系共重合体を35質量％含有するメタノール溶液に対して、該共重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0．025、ビニルエステル系重合体の固形分濃度が20質量％となるように、メタノール、及び水酸化ナトリウムを10重量％含有するメタノール溶液をこの順序で撹拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後にこれを反応系から取り出して粉砕し、ついで、この粉砕物に対して、ゲル化物が生成してから1時間が経過した時点で酢酸メチルを添加することで中和し、膨潤状態のPVAを得た。この膨潤したPVAに対して質量基準で6倍量（浴比6倍）のメタノールを加え、還流下に1時間洗浄し、ろ過した後、65℃で16時間乾燥して、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位2モル％、4％水溶液粘度33．1mPa・s（20℃）、重合度1900、けん化度99．2モル％のPVAを得た。

[0064] （2）高分子電解質膜の製造

実施例1　高分子電解質膜の製造例1

合成例Aで得られたブロック共重合体水溶液を固形分濃度が4質量％となるよう水で希釈した後、PETフィルム上に流延し、室温にて乾燥することで、厚さ50μmの皮膜を得た。熱風乾燥機を用いて、得られた皮膜を120℃で30分間熱処理した。得られた熱処理皮膜を15cm四方にカットし、グルタルアルデヒド4容量％を含有する、塩化水素0．5モル％／リットルのメタノール溶液に20℃で24時間浸漬した後取り出し、得られた皮膜を蒸留水に20℃で24時間浸漬して水洗した後、20℃で乾燥した。

[0065] 実施例2　高分子電解質膜の製造例2

合成例Bで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例1と同様にして高分子電解質膜を得た。

実施例3　高分子電解質膜の製造例3

合成例Cで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質

膜の製造例1と同様にして高分子電解質膜を得た。

実施例4　高分子電解質膜の製造例4

合成例Eで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例1と同様にして高分子電解質膜を得た。

実施例5　高分子電解質膜の製造例5

合成例Fで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例1と同様にして高分子電解質膜を得た。

[0066] 実施例6　高分子電解質膜の製造例6(ブレンド皮膜)

合成例Aで得られたブロック共重合体水溶液を固形分濃度が4質量%となるように水で希釈した溶液に、PVA－117((株)クラレ製:重合度1750、けん化度98．5モル%)の固形分濃度4%の水溶液を等量混合し、混合溶液を調製した。得られた混合溶液をPETフィルム上に流延し、高分子電解質膜の製造例1と同様にして、高分子電解質膜(ブレンド皮膜)を得た。

[0067] 実施例7　高分子電解質膜の製造例7(ブレンド皮膜)

PVA－117の代わりに、エチレン変性量5モル%、重合度1700、けん化度98．5モル%のエチレン共重合PVAを用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例6と同様にして、高分子電解質膜(ブレンド皮膜)を得た。

実施例8　高分子電解質膜の製造例8(ブレンド皮膜)

合成例Bで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例6と同様にして、高分子電解質膜(ブレンド皮膜)を得た。

実施例9　高分子電解質膜の製造例9(ブレンド皮膜)

合成例Bで得られたブロック共重合体水溶液を用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例7と同様にして、高分子電解質膜(ブレンド皮膜)を得た。

[0068] 実施例10　高分子電解質膜の製造例10(ブレンド皮膜)

合成例Dで得られたブロック共重合体水溶液を固形分濃度が4%となるよう水で希釈した溶液7部に、PVA－117(クラレ製:重合度1750、けん化度98．5モル%)の固形分濃度4%の水溶液93部を混合し、混合溶液を調製した。得られた混合溶液をPETフィルム上に流延し、高分子電解質膜の製造例1と同様にして、高分子電解質

膜(ブレンド皮膜)を得た。

実施例11　高分子電解質膜の製造例11(ブレンド皮膜)

PVA－117の代わりに、エチレン変性量5モル%、重合度1700、けん化度98．5モル%のエチレン共重合PVAを用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例10と同様にして、高分子電解質膜(ブレンド皮膜)を得た。

[0069] 比較例1

パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜として、DuPont社ナフィオンフィルム(Nafion112)を選択した。膜厚は50μmであった。

比較例2

パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜として、DuPont社ナフィオンフィルム(Nafion117)を選択した。膜厚は175μmであった。

[0070] 比較例3　高分子電解質膜の比較製造例1

酢酸ビニルと2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの共重合体のけん化物の合成例aで得られたPVAを用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例1と同様にして、高分子電解質膜を得た。

比較例4　高分子電解質膜の比較製造例2

酢酸ビニルと2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの共重合体のけん化物の合成例bで得られたPVAを用いたこと以外は、高分子電解質膜の製造例1と同様にして、高分子電解質膜を得た。

[0071] (3)実施例及び比較例の高分子電解質膜の性能試験並びにその結果

以下の1)～5)の試験において試料としては各実施例又は比較例で得られたスルホン化ブロック共重合体から調製した高分子電解質膜又はナフィオン膜を使用した。

1)膜の電気抵抗の測定

1cm×4cmの試料を一対の白金電極で挟み、開放系セルに装着した。測定セルを温度60℃、相対湿度90%に調節した恒温恒湿器内に設置し、交流インピーダンス法により膜の電気抵抗を測定した。

2)膜の水中での線膨張率の測定

5cm×5cmの試料を25℃の純水に浸漬し、24時間後の膨潤したフィルムの長さを

求め、以下の式から線膨張率を求めた。

線膨張率＝[(膨潤後のフィルムの長さ－膨潤前のフィルムの長さ)／膨潤前のフィルムの長さ]×100

3)膜のメタノール透過速度の測定

メタノール透過速度は、電解質膜をH型セルに挟み込み、セルの片側に55mlの3M(モル／リットル)のメタノール水溶液を、他方のセルに55mlの純水を注入し、25℃で攪拌しながら、電解質膜を通って純水中に拡散してくるメタノール量をガスクロマトグラフィーを用いて測定することで算出した(電解質膜の面積は、4．5cm^2)。

[0072] 各実施例及び比較例における膜の電気抵抗、水中での線膨張率及びメタノール透過速度を表1に示す。なお、比較例3、比較例4の膜は水中での膨潤に由来する変形(膜の波うち)が激しかった。

[0073] [表1]

	膜の電気抵抗 (90%、60℃) (Ω／cm^2)	水中での 線膨張率 (%)	3Mメタノール 透過速度 [μmol／(cm^2・min)]
実施例1	0．061	15	21
実施例2	0．055	18	20
実施例3	0．190	9	5
実施例4	0．064	14	19
実施例5	0．058	17	18
実施例6	0．119	12	3
実施例7	0．185	11	3
実施例8	0．125	12	6
実施例9	0．156	11	5
実施例10	0．278	6	3
実施例11	0．385	5	2
比較例1	0．042	8	45
比較例2	0．213	10	18
比較例3	0．833	10	3
比較例4	1．250	8	2

[0074] 水素を燃料とする高分子電解質形燃料電池用の電解質膜として重要な性能は、高

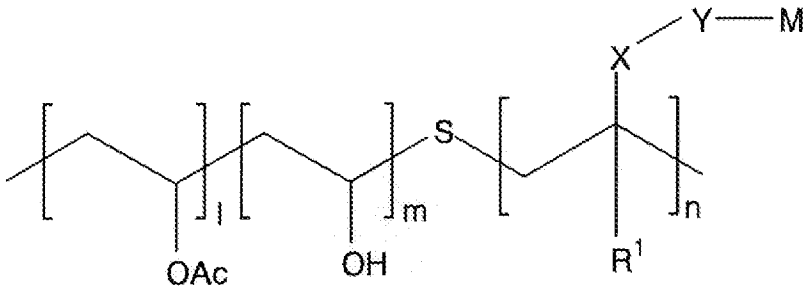
いイオン伝導性を発現すると同時に、水中での膨潤、変形が少ない点である。本発明の新規なポリビニルアルコール系高分子電解質膜は、表1から明らかなように、従来の燃料電池用電解質膜の代表例であるナフィオンに匹敵する高いイオン伝導性を発現しながら、水中での膨潤は抑制されていた。本発明の電解質膜は、特に、メタノールなどの燃料を直接使用する燃料電池用の電解質膜として好適に使用される。すなわち、表1から明らかなように、本発明の電解質膜は、代表的な従来の電解質膜であるナフィオンに比して、高いイオン伝導性を保持したまま燃料バリア性が高い(透過性が低くリークが少ない)という優れた性能を有する。

請求の範囲

[1] ビニルアルコール系重合体ブロック(A)及びイオン伝導性基を有する重合体ブロック(B)を構成成分とするブロック共重合体(P)であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜。

[2] ブロック共重合体(P)が下記一般式(I)

[化1]

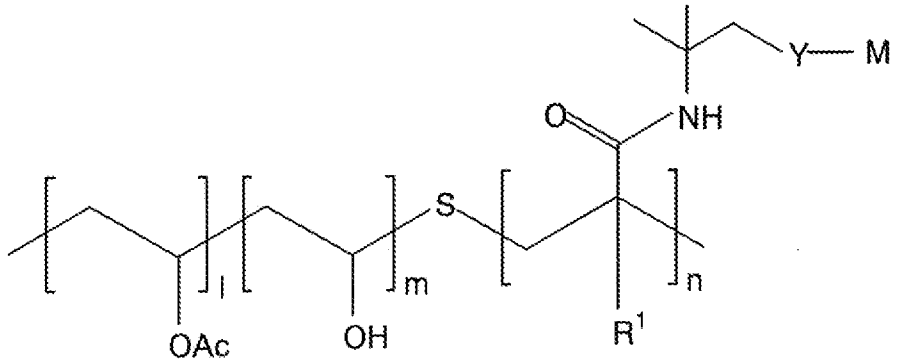


(I)

[式中、重合体ブロック(A)は、単量体繰返し単位l及びmからなり、m／(l＋m)≧0．80であり、重合体ブロック(B)は、単量体繰返し単位nからなり、0．01≦n／(l＋m＋n)≦0．50であり、R^1は水素原子又はメチル基を表し、Xはメチル基で置換されていてもよいフェニレン基又はナフチレン基を表し、Yはスルホニルオキシ基、ホスホニルオキシ基又はカルボニルオキシ基を表し、Mは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す]で表される請求項1記載の高分子電解質膜。

[3] ブロック共重合体(P)が下記一般式(II)

[化2]



(II)

[式中、重合体ブロック(A)は、単量体繰返し単位l及びmからなり、m／(l＋m)≧0．8であり、重合体ブロック(B)は、単量体繰返し単位nからなり、0．01≦n／(l＋m

＋n）≦0．50であり、R^1は水素原子又はメチル基を表し、Yはスルホニルオキシ基、ホスホニルオキシ基又はカルボニルオキシ基を表し、Mは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す]で表される請求項1記載の高分子電解質膜。

[4] Yがスルホニルオキシ基又はホスホニルオキシ基である請求項2記載の高分子電解質膜。

[5] Yがスルホニルオキシ基又はホスホニルオキシ基である請求項3記載の高分子電解質膜。

[6] 請求項1記載のブロック共重合体（P）と重合度200～8000、けん化度80モル％以上のビニルアルコール系重合体（Q）との、両者の割合（質量比）が（P）／（Q）≧3／97である混合物であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する高分子電解質膜。

[7] イオン交換容量が、0．30meq／g以上である請求項1記載の高分子電解質膜。

[8] ブロック共重合体（P）の溶液、又はブロック共重合体（P）とビニルアルコール系重合体（Q）との混合物の溶液から得られる皮膜を、100℃以上の温度で熱処理した後、水、アルコール又はそれらの混合溶媒中で、酸性条件下、ジアルデヒド化合物による架橋処理に付し、ついで水洗処理することを特徴とする請求項1記載の高分子電解質膜の製造方法。

[9] 請求項1記載の高分子電解質膜を使用した膜－電極接合体。

[10] 請求項9記載の膜－電極接合体を使用した固体高分子型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/02(2006.01)i, *C08F8/28*(2006.01)i, *C08F293/00*(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)
H01M8/02, C08F8/28, C08F293/00, H01B1/06, H01B13/00, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-54170 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims & US 2005/0031928 A1 Claims	1-10
A	JP 2006-273890 A (Tokyo Institute of Technology), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 1-186767 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 26 July, 1989 (26.07.89), Claims (Family: none)	1-10

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March, 2008 (17.03.08)	25 March, 2008 (25.03.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050274

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 59-189113 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 October, 1984 (26.10.84), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 11-329062 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims & EP 1091435 A1 Claims	1-10
A	JP 6-199935 A (Yoshida Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-250567 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims & US 2001/0041279 A1 Claims	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５０２７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/02(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/02, C08F8/28, C08F293/00, H01B1/06, H01B13/00, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００５－５４１７０　Ａ（住友化学株式会社）２００５．０３．０３【特許請求の範囲】 ＆　ＵＳ　２００５／００３１９２８　Ａ１ claims	１－１０
Ａ	ＪＰ　２００６－２７３８９０　Ａ（国立大学法人東京工業大学）２００６．１０．１２【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	ＪＰ　１－１８６７６７　Ａ（徳山曹達株式会社）１９８９．０７．２６　特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １７．０３．２００８	国際調査報告の発送日 ２５．０３．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　２９３０ 前田　寛之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　５９－１８９１１３　Ａ（株式会社クラレ）１９８４．１０．２６　特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	ＪＰ　１１－３２９０６２　Ａ（ダイキン工業株式会社）１９９９．１１．３０【特許請求の範囲】 ＆　ＥＰ　１０９１４３５　Ａ１ claims	１－１０
Ａ	ＪＰ　６－１９９９３５　Ａ（吉田工業株式会社）１９９４．０７．１９【特許請求の範囲】、【００１７】（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	ＪＰ　２００１－２５０５６７　Ａ（住友化学株式会社）２００１．０９．１４【特許請求の範囲】 ＆　ＵＳ　２００１／００４１２７９　Ａ１ claims	１－１０