

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5118484号  
(P5118484)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012. 10. 26)

|                        |  |             |   |
|------------------------|--|-------------|---|
| (51) Int. Cl.          |  | F I         |   |
| HO 1 M 8/02 (2006. 01) |  | HO 1 M 8/02 | P |
| HO 1 M 8/10 (2006. 01) |  | HO 1 M 8/10 |   |
| HO 1 B 1/06 (2006. 01) |  | HO 1 B 1/06 | A |

請求項の数 11 (全 32 頁)

|               |                              |           |                        |
|---------------|------------------------------|-----------|------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-509759 (P2007-509759) | (73) 特許権者 | 000001085              |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年1月18日 (2007. 1. 18)     |           | 株式会社クラレ                |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2007/050732            |           | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地    |
| (87) 国際公開番号   | W02007/086309                | (74) 代理人  | 100091856              |
| (87) 国際公開日    | 平成19年8月2日 (2007. 8. 2)       |           | 弁理士 坂口 昇造              |
| 審査請求日         | 平成21年7月21日 (2009. 7. 21)     | (72) 発明者  | 小野 友裕                  |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2006-18040 (P2006-18040)   |           | 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社 |
| (32) 優先日      | 平成18年1月26日 (2006. 1. 26)     |           | クラレ内                   |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 中井 慎二                  |
|               |                              |           | 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社 |
|               |                              |           | クラレ内                   |
|               |                              | (72) 発明者  | 川崎 雅洋                  |
|               |                              |           | 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社 |
|               |                              |           | クラレ内                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質積層膜、膜－電極接合体及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 2 つの高分子電解質膜を積層してなり、それらの構成電解質膜の全てが芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とする重合体ブロック (A) 及びフレキシブルな重合体ブロック (B) を構成成分とし、かつ、重合体ブロック (A) にイオン伝導性基を有するブロック共重合体 (I) を含有し、フレキシブルな重合体ブロック (B) がガラス転移温度あるいは軟化点が 50℃以下であって、炭素数 2～8 のアルケン単位、炭素数 4～8 の共役ジエン単位、及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数 4～8 の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰返し単位からなる重合体ブロックであることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質積層膜。

10

【請求項 2】

構成電解質膜が 2 つである場合には、互いに異なるイオン交換容量を有し、構成電解質膜が 3 つ以上である場合には、そのうち少なくとも 2 つが互いに異なるイオン交換容量を有する請求項 1 記載の電解質積層膜。

【請求項 3】

構成電解質膜の少なくとも 1 つが 0.7 meq/g 以上のイオン交換容量を有し、構成電解質膜の少なくとも 1 つが 0.7 meq/g 未満のイオン交換容量を有し、イオン交換容量の大きい方の電解質膜のイオン交換容量とイオン交換容量の小さい方の電解質膜のイオン交換容量との差が 0.03 meq/g 以上である請求項 1 又は 2 記載の電解質積層膜。

【請求項 4】

20

重合体ブロック（Ａ）に占める芳香族ビニル系化合物単位の割合が５０質量％以上である請求項１～３のいずれか１項に記載の電解質積層膜。

【請求項５】

重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）との質量比が９５：５～５：９５である請求項１～４のいずれか１項に記載の電解質積層膜。

【請求項６】

イオン伝導性基が－ＳＯ<sub>3</sub>Ｍ又は－ＰＯ<sub>3</sub>ＨＭ（式中、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）で表される基である請求項１～５のいずれか１項に記載の電解質積層膜。

【請求項７】

芳香族ビニル系化合物単位がα－炭素が４級炭素である芳香族ビニル系化合物単位である請求項１～６のいずれか１項に記載の電解質積層膜。

【請求項８】

α－炭素が４級炭素である芳香族ビニル系化合物単位が、α－炭素原子に結合した水素原子が炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のハロゲン化アルキル基又はフェニル基で置換された芳香族ビニル系化合物単位である請求項７記載の電解質積層膜。

【請求項９】

α－炭素が４級炭素である芳香族ビニル化合物単位がα－メチルスチレン単位であり、フレキシブルな重合体ブロック（Ｂ）が炭素数４～８の共役ジエン単位及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数４～８の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも１種の繰返し単位である請求項７又は８記載の電解質積層膜。

【請求項１０】

請求項１～９のいずれか１項に記載の電解質積層膜を使用した膜－電極接合体。

【請求項１１】

請求項１０記載の膜－電極接合体を使用した固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、好ましくは直接型メタノール燃料電池に用いられる高いプロトン伝導度とメタノールバリア性を兼ね備えた高分子電解質膜、並びに該高分子電解質膜を使用した膜－電極接合体及び燃料電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

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、イオン伝導性を有する高分子電解質膜の両側に、白金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。

【０００３】

10

20

30

40

50

メタノールを改質せずに直接燃料電池の陽極に供給する直接型メタノール燃料電池では、これまで電解質膜に膜厚が約175 μmのナフィオン（Nafion）117（デュポン社の登録商標。以下同様）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜が一般的に用いられており、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器電源としての開発が進められている。これらの電解質膜は、膜の電気抵抗が低いという特徴を有するが、燃料である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）が生じやすく、そのため、発電効率が低くなることが指摘されている。

#### 【0004】

そこで、メタノールの透過性の小さい非パーフルオロカーボンスルホン酸系の高分子電解質膜が検討されている（特許文献1、特許文献2、非特許文献1）。

特許文献1、特許文献2に記載されている、エンジニアリングプラスチック系高分子電解質膜は、パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜と異なり、イオンチャンネルを形成しにくいと、メタノール透過性を低減することが可能である。しかしながら、膜の電気抵抗が高い傾向にあるという欠点を有しており、イオン基導入量を高くして膜の電気抵抗を小さくすると膨潤しやすくなる傾向にある。また、電極との接合不良がおきやすいという欠点も知られている。したがって、エンジニアプラスチック系高分子電解質膜は直接型メタノール燃料電池に使用する電解質膜として十分な性能を発現できていないのが現状である。

#### 【0005】

非特許文献1に記載されているスルホン化したポリスチレンーbーポリイソブチレンーbーポリスチレントリブロック共重合体（スルホン化SiBUS）もパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質膜に比べてメタノールバリア性が高いことが記載されているが、直接型メタノール燃料電池用として満足できる性能を有する電解質膜は未だ得られていないのが現状である。

【特許文献1】特開2003-288916号公報

【特許文献2】特開2003-331868号公報

【非特許文献1】J. Membrane Science 217(2003)227

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、高いイオン伝導度、メタノールバリア性及び電極との良好な接合性を兼ね備えた高分子電解質膜、並びに該電解質膜を用いた膜-電極接合体及び固体高分子型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】

#### 【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、高分子電解質膜を積層してなり、少なくとも1つの構成電解質膜が特定のブロック共重合体からなるかもしくはこれを主成分として含有する電解質膜である電解質積層膜が上記課題を解決し得るものであることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、少なくとも2つの高分子電解質膜を積層してなり、そのうち少なくとも1つの電解質膜が芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とする重合体ブロック（A）及びフレキシブルな重合体ブロック（B）を構成成分とし、かつ、重合体ブロック（A）にイオン伝導性基を有するブロック共重合体（I）を含有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質積層膜に関し、より具体的には、少なくとも2つの高分子電解質膜を積層してなり、それらの構成電解質膜の全てが芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とする重合体ブロック（A）及びフレキシブルな重合体ブロック（B）を構成成分とし、かつ、重合体ブロック（A）にイオン伝導性基を有するブロック共重合体（I）を含有し、フレキシブルな重合体ブロック（B）がガラス転移温度あるいは軟化

10

20

30

40

50

点が50℃以下であって、炭素数2～8のアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位、及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数4～8の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位からなる重合体ブロックであることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質積層膜に関する。

#### 【0009】

本発明の目的の観点から、構成電解質膜の少なくとも2つがブロック共重合体(I)を含有することが好ましく、またそれとは独立に構成電解質膜が2つである場合には、互いに異なるイオン交換容量を有し、構成電解質膜が3つ以上である場合には、そのうち少なくとも2つが互いに異なるイオン交換容量を有することが好ましい。また、それらとは独立に、構成電解質膜の少なくとも1つが0.7meq/g以上のイオン交換容量を有し、さらに、構成電解質膜の少なくとも1つが0.7meq/g未満のイオン交換容量を有することが好ましく、特に、構成電解質膜の少なくとも1つがブロック共重合体(I)を含有し、かつ、0.7meq/g以上のイオン交換容量を有し、さらに、構成電解質膜の少なくとも1つがブロック共重合体(I)を含有し、かつ、0.7meq/g未満のイオン交換容量を有することが好ましい。

10

#### 【0010】

本発明の電解質積層膜において、少なくとも1つの高分子電解質膜を構成するブロック共重合体(I)中の重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)とはマイクロ相分離を起こし、重合体ブロック(A)同士と重合体ブロック(B)同士とがそれぞれ集合する性質があり、重合体ブロック(A)はイオン伝導性基を有するので重合体ブロック(A)同士の集合によりイオンチャンネルが形成され、プロトンの通り道となる。また、重合体ブロック(B)の存在により、ブロック共重合体が全体として弾力性を帯びかつ柔軟になり、膜－電極接合体や固体高分子型燃料電池の作製に当たって成形性(組立性、接合性、締付性など)が改善される。フレキシブルな重合体ブロック(B)はアルケン単位や共役ジエン単位などから構成される。

20

本発明はまた、上記電解質積層膜を用いた膜－電極接合体及び燃料電池に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の電解質積層膜、膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池は経済的で、環境に優しく、高いイオン伝導度とメタノールバリア性を兼ね備えており、特に直接型メタノール燃料電池において優れた性能を発揮する。本発明の電解質積層膜は、また、接合性及び成形性に優れる。

30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体(I)は、芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とし、かつ少なくとも1つのイオン伝導性基を有する重合体ブロック(A)を構成成分の1つとする。

40

#### 【0013】

重合体ブロック(A)は芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とする。この単位を与える芳香族ビニル系化合物としては、 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物及び $\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物が挙げられ、いずれも使用可能であるが、発電中に発生するラジカルに対する耐性(耐ラジカル性)に優れる $\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物がより好ましい。 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、ビニルピリジン等が挙げられる。 $\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物としては、 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物の $\alpha$ -炭素原子に結合した水素原子が炭素数1～4のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピ

50

ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基もしくは*tert*-ブチル基)、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基(クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロエチル基等)又はフェニル基などで置換された芳香族ビニル系化合物が挙げられる。

#### 【0014】

これらの芳香族ビニル系化合物の芳香環に結合した水素原子は1~3個の置換基で置換されていてもよく、置換基としては各独立に炭素数1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基もしくは*tert*-ブチル基)、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基(クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロエチル基等)などが挙げられる。

#### 【0015】

$\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物の好適な具体例としてはスチレン、*p*-メチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン等が挙げられる。 $\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物の好適な具体例としては $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。

これら芳香族ビニル系化合物は各単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。2種以上を共重合させる場合の形態はランダム共重合でもブロック共重合でもグラフト共重合でもテーパー共重合でもよい。

#### 【0016】

重合体ブロック(A)は、本発明の効果を損わない範囲内で1種もしくは複数の他の単量体単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体としては、例えば炭素数4~8の共役ジエン(具体例は後述の重合体ブロック(B)の説明におけると同様)、炭素数2~8のアルケン(具体例は後述の重合体ブロック(B)の説明におけると同様)、(メタ)アクリル酸エステル((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等)、ビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等)、ビニルエーテル(メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等)等が挙げられる。芳香族ビニル系化合物と上記他の単量体との共重合形態はランダム共重合である必要がある。

#### 【0017】

重合体ブロック(A)中の芳香族ビニル系化合物単位は、イオンチャンネルを形成させるために、重合体ブロック(A)の50質量%以上を占めることが好ましく、70質量%以上を占めることがより好ましく、90質量%以上を占めることがより一層好ましい。

#### 【0018】

重合体ブロック(A)の分子量は、電解質積層膜の性状、要求性能、他の重合体成分等によって適宜選択される。分子量が大きい場合、電解質積層膜の引張強度等の力学特性が高くなる傾向にあり、分子量が小さい場合、電解質積層膜の電気抵抗が小さくなる傾向にあり、必要性能に応じて分子量を適宜選択することが重要である。ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、100~1,000,000の間から選択されるのが好ましく、1,000~100,000の間から選択されるのがより好ましい。

#### 【0019】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体(I)は、重合体ブロック(A)以外にフレキシブルな重合体ブロック(B)を有する。重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)とはミクロ相分離を起こし、重合体ブロック(A)同士と重合体ブロック(B)同士とがそれぞれ集合する性質があり、重合体ブロック(A)はイオン伝導性基を有するので重合体ブロック(A)同士の集合によりイオンチャンネルが形成され、プロトンの通り道となる。かかる重合体ブロック(B)を有することによってブロック共重合体が全体として弾力性を帯びかつ柔軟になり、膜-電極接合体や固体高分子型燃料電池の作製に当たって成形性(組立性、接合性、締付性など)等が改善される。ここでいうフレキシブルな重合体ブロック(B)はガラス転移点あるいは軟化点が50℃以下、好ましくは20℃以下、より好ましくは10℃以下のいわゆるゴム状重合体ブロックである。

10

20

30

40

50

## 【0020】

フレキシブルな重合体ブロック（B）を構成する繰返し単位を構成することができる単量体としては炭素数2～8のアルケン、炭素数5～8のシクロアルケン、炭素数7～10のビニルシクロアルケン、炭素数4～8の共役ジエン及び炭素数5～8の共役シクロアルカジエン、炭素－炭素二重結合の1つが水素添加された炭素数7～10のビニルシクロアルケン、炭素－炭素二重結合の1つが水素添加された炭素数4～8の共役ジエン、炭素－炭素二重結合の1つが水素添加された炭素数5～8の共役シクロアルカジエン、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル類、ビニルエーテル類等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。2種以上を重合（共重合）させる場合の形態はランダム共重合でもブロック共重合でもグラフト共重合でもテーパー共重合でもよい。また、（共）重合に供する単量体が炭素－炭素二重結合を2つ有する場合にはそのいずれが重合に用いられてもよく、共役ジエンの場合には1，2－結合であっても1，4－結合であってもよく、またガラス転移点あるいは軟化点が50℃以下であれば、1，2－結合と1，4－結合との割合にも特に制限はない。

10

## 【0021】

重合体ブロック（B）を構成する繰返し単位が、ビニルシクロアルケン単位や共役ジエン単位や共役シクロアルカジエン単位である場合のように炭素－炭素二重結合を有している場合には、本発明の高分子電解質膜を用いた膜－電極接合体の発電性能、耐熱劣化性の向上などの観点から、かかる炭素－炭素二重結合はその30モル%以上が水素添加されているのが好ましく、50モル%以上が水素添加されているのがより好ましく、80モル%以上が水素添加されているのがより一層好ましい。炭素－炭素二重結合の水素添加率は、一般に用いられている方法、例えば、ヨウ素価測定法、<sup>1</sup>H-NMR測定等によって算出することができる。

20

## 【0022】

重合体ブロック（B）は、得られるブロック共重合体に、弾力性ひいては膜－電極接合体や固体高分子型燃料電池の作製に当たって良好な成形性を与える観点から、炭素数2～8のアルケン単位、炭素数5～8のシクロアルケン単位、炭素数7～10のビニルシクロアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位、炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位、炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数7～10のビニルシクロアルケン単位、炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数4～8の共役ジエン単位、及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位からなる重合体ブロックであることが好ましく、炭素数2～8のアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位、及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数4～8の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位からなる重合体ブロックであることがより好ましく、炭素数2～6のアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位、及び炭素－炭素二重結合の一部もしくは全部が水素添加された炭素数4～8の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位からなる重合体ブロックであることがより一層好ましい。上記で、アルケン単位として最も好ましいのはイソブテン単位であり、共役ジエン単位として最も好ましいのは1，3－ブタジエン単位及び/又はイソプレン単位である。

30

40

## 【0023】

上記で炭素数2～8のアルケンとしてはエチレン、プロピレン、1－ブテン、2－ブテン、イソブテン、1－ペンテン、2－ペンテン、1－ヘキセン、2－ヘキセン、1－ヘプテン、2－ヘプテン、1－オクテン、2－オクテン等が挙げられ、炭素数5～8のシクロアルケンとしてはシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン及びシクロオクテンが挙げられ、炭素数7～10のビニルシクロアルケンとしてはビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクテンなどが挙げられ、炭素数4～8の共役ジエンとしては1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、イソプレン、1，3－ヘキサジエン、2，4－ヘキサジエン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジ

50

エン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン等が挙げられ、炭素数5~8の共役シクロアルカジエンとしてはシクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン等が挙げられる。

#### 【0024】

また、重合体ブロック(B)は、上記単量体以外に、ブロック共重合体に弾力性を与えるという重合体ブロック(B)の目的を損なわない範囲で他の単量体、例えばスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル系化合物;塩化ビニル等のハロゲン含有ビニル化合物等を含んでいてもよい。この場合上記単量体と他の単量体との共重合形態はランダム共重合であることが必要である。かかる他の単量体の使用量は、上記単量体と他の単量体との合計に対して、50質量%未満であるのが好ましく、30質量%未満であるのがより好ましく、10質量%未満であるのがより一層好ましい。

10

#### 【0025】

重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)とを構成成分とするブロック共重合体の構造は特に限定されないが、例としてA-B-A型トリブロック共重合体、B-A-B型トリブロック共重合体、A-B-A型トリブロック共重合体あるいはB-A-B型トリブロック共重合体とA-B型ジブロック共重合体との混合物、A-B-A-B型テトラブロック共重合体、A-B-A-B-A型ペンタブロック共重合体、B-A-B-A-B型ペンタブロック共重合体、(A-B)<sub>n</sub>X型星形共重合体(Xはカップリング剤残基を表す)、(B-A)<sub>n</sub>X型星形共重合体(Xはカップリング剤残基を表す)等が挙げられる。これらのブロック共重合体は、各単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

20

#### 【0026】

重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)との質量比は95:5~5:95であるのが好ましく、90:10~10:90であるのがより好ましく、50:50~10:90であるのがより一層好ましい。この質量比が95:5~5:95である場合には、マイクロ相分離により重合体ブロック(A)の形成するイオンチャンネルがシリンダー状ないし連続相となるのに有利であって、実用上十分なイオン伝導性が発現し、また疎水性である重合体ブロック(B)の割合が適切となって優れた耐水性が発現する。

#### 【0027】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体(I)は、重合体ブロック(A)や重合体ブロック(B)と異なる他の重合体ブロック(C)を含んでいてもよい。

30

#### 【0028】

重合体ブロック(C)は、重合体ブロック(A)及び重合体ブロック(B)とマイクロ相分離する成分であれば特に限定されない。重合体ブロック(C)を構成する単量体としては、例えば芳香族ビニル系化合物[芳香環に結合した水素原子が1~3個の炭素数1~4アルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基もしくはtert-ブチル基)で置換されていてもよいスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン等]、炭素数4~8の共役ジエン(具体例は既述の重合体ブロック(B)の説明におけると同様)、炭素数2~8のアルケン(具体例は既述の重合体ブロック(B)の説明におけると同様)、(メタ) 40 アクリル酸エステル((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等)、ビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等)、ビニルエーテル(メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等)等が挙げられる。重合体ブロック(C)を構成する単量体は1種であっても複数であってもよい。

40

#### 【0029】

重合体ブロック(C)に、重合体ブロック(A)及び重合体ブロック(B)とマイクロ相分離し、実質的にイオン基を含有せず、拘束相として働く機能を持たせる場合には、かかる重合体ブロック(C)を有する本発明の電解質積層膜は、寸法安定性、形態安定性、耐久性、湿潤下での力学特性が優れる傾向にある。この場合の重合体ブロック(C)を構成す

50

る単量体の好ましい例としては、上記した芳香族ビニル系化合物が挙げられる。また、重合体ブロック（C）を結晶性にするによっても上記した機能を持たせることができる。

#### 【0030】

上記した機能を芳香族ビニル系化合物単位に依存する場合、重合体ブロック（C）中の芳香族ビニル系化合物単位は、重合体ブロック（C）の50質量%以上を占めることが好ましく、70質量%以上を占めることがより好ましく、90質量%以上を占めることがより一層好ましい。また、上記と同じ観点から、重合体ブロック（C）中に含まれ得る芳香族ビニル系化合物単位以外の単位はランダム共重合していることが好ましい。

#### 【0031】

重合体ブロック（C）を重合体ブロック（A）及び重合体ブロック（B）とマイクロ相分離させ、かつ拘束相として機能させる観点から特に好適な重合体ブロック（C）の例としては、ポリスチレンブロック、ポリp-メチルスチレンブロック、ポリp-（tert-ブチル）スチレンブロック等のポリスチレン系ブロック；任意の相互割合の、スチレン、p-メチルスチレン及びポリp-（tert-ブチル）スチレンの2種以上からなる共重合体ブロック；結晶性水添1,4-ポリブタジエン；結晶性ポリエチレンブロック；結晶性ポリプロピレンブロック等が挙げられる。

#### 【0032】

本発明で用いるブロック共重合体が重合体ブロック（C）を含む場合の形態としては、A-B-C型トリブロック共重合体、A-B-C-A型テトラブロック共重合体、A-B-A-C型テトラブロック共重合体、B-A-B-C型テトラブロック共重合体、C-B-A-C型テトラブロック共重合体、A-B-C-B型テトラブロック共重合体、C-A-B-A-C型ペンタブロック共重合体、C-B-A-A-B-C型ペンタブロック共重合体、A-C-B-B-C-A型ペンタブロック共重合体、A-C-B-A-C型ペンタブロック共重合体、A-B-C-A-B型ペンタブロック共重合体、A-B-C-A-C型ペンタブロック共重合体、A-B-C-B-C型ペンタブロック共重合体、A-B-A-B-C型ペンタブロック共重合体、A-B-A-C-B型ペンタブロック共重合体、B-A-B-A-C型ペンタブロック共重合体、B-A-B-B-C-A型ペンタブロック共重合体、B-A-B-B-C-B型ペンタブロック共重合体、C-A-A-C-B-C型ペンタブロック共重合体等が挙げられる。

#### 【0033】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）が重合体ブロック（C）を含む場合、ブロック共重合体に占める重合体ブロック（C）の割合は75質量%以下であるのが好ましく、70質量%以下であるのがより好ましく、65質量%以下であるのがより一層好ましい。

#### 【0034】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）のイオン伝導性基が導入されていない状態での数平均分子量は特に制限されないが、ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、10,000～2,000,000が好ましく、15,000～1,000,000がより好ましく、20,000～500,000がより一層好ましい。

#### 【0035】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）は重合体ブロック（A）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、該電解質積層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、中でも $-SO_3M$ 又は $-PO_3HM$ （式中、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）で表されるスルホン酸基、ホスホン酸基又はそれらの塩が好適に用いられる。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。イオン伝

10

20

30

40

50

導性基の導入位置を重合体ブロック（A）にするのは、イオン伝導性基の導入が容易なため及びイオンチャンネル形成を容易にするためである。

【0036】

イオン伝導性基の重合体ブロック（A）中への導入位置については特に制限はなく、主たる構成成分である芳香族ビニル系化合物単位に導入しても既述の他の単量体単位に導入してもよいが、イオンチャンネル形成を容易にする観点やメタノールクロスオーバーの抑制の観点から芳香族ビニル系化合物単位の芳香族環に導入するのが好ましい。

【0037】

また、イオン伝導性基が導入された重合体ブロック（A）が、 $\alpha$ -炭素原子に結合した水素原子が炭素数1～4のアルキル基で置換された芳香族ビニル系化合物単位、例えば $\alpha$ -メチルスチレン単位から構成されている場合は、 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物単位、例えばスチレン単位によって構成されている場合に比べ、重合体ブロック（A）の極性が小さくなり、ミクロ相分離により重合体ブロック（A）の形成するイオンチャンネル内の疎水性が向上するため、メタノールクロスオーバーを抑制しやすい傾向にある。

10

【0038】

また、これらの芳香族ビニル系化合物の芳香環に結合した水素原子が1～3個の炭素数1～4のアルキル基で置換された芳香族ビニル系化合物単位、例えばp-メチルスチレン単位等を主たる繰返し単位としている場合も、芳香環が置換されていない芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位としている場合に比べ、重合体ブロック（A）の極性が小さくなり、ミクロ相分離により重合体ブロック（A）の形成するイオンチャンネル内の疎水性が向上するため、メタノールクロスオーバーを抑制しやすい傾向にある。

20

上記置換スチレンよりも極性のさらに小さい他の単量体を共重合した場合には、メタノールクロスオーバーをさらに抑制しやすい傾向にある。

【0039】

また、本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）の構成成分であるイオン伝導性基を有する重合体ブロック（A）は、本発明の効果を損わない範囲内で架橋させてもよい。架橋を導入することにより、膜の寸法安定性や形態安定性が増し、更にメタノールクロスオーバーも抑制できる傾向にある。架橋させる手段としては、熱架橋法等が挙げられる。熱架橋法としては、熱架橋部位を有するモノマーを重合体ブロック（A）中に共重合させることにより熱架橋が可能となる。好適なモノマーとしては、p-メチルスチレン等が例示できる。

30

【0040】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）の製造法に関しては主に次の2つの方法に大別される。すなわち、（1）まずイオン伝導性基を有さない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、（2）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を製造する方法である。

【0041】

まず第1の製造法について述べる。

40

重合体ブロック（A）又は（B）を構成する単量体の種類、分子量等によって、重合体ブロック（A）又は（B）の製造法は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法等から適宜選択されるが、工業的な容易さから、ラジカル重合法、アニオン重合法あるいはカチオン重合法が好ましく選択される。特に、分子量、分子量分布、重合体の構造、フレキシブルな成分からなる重合体ブロック（B）又は（A）との結合の容易さ等からいわゆるリビング重合法が好ましく、具体的にはリビングラジカル重合法あるいはリビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法が好ましい。

【0042】

製造法の実例として、ポリスチレンからなる重合体ブロック（A）及び共役ジエンからなる重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体の製造法、ポリスチレンから

50

なる重合体ブロック（A）及びイソブテンからなる重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体の製造法、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）からなる重合体ブロック（A）及び共役ジエンからなる重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体の製造法、及びポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）からなる重合体ブロック（A）及びイソブテンからなる重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体の製造法について述べる。この場合、工業的容易さ、分子量、分子量分布、重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）との結合の容易さ等からリビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法で製造するのが好ましく、次のような具体的な合成例が示される。

#### 【0043】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）をアニオン重合法によって製造するに当たって、 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物単位であるスチレン単位、及び芳香環をアルキル基で置換されたスチレン誘導体単位を重合体ブロック（A）の主たる繰返し単位とする場合には、

（1）シクロヘキサン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、20～100℃の温度条件下でスチレン又はスチレン誘導体を重合し、その後共役ジエンを重合させた後、スチレン又はスチレン誘導体を逐次重合させA-B-A型ブロック共重合体を得る方法、

（2）シクロヘキサン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、20～100℃の温度条件下でスチレン又はスチレン誘導体を重合し、その後共役ジエンを重合させた後、安息香酸フェニル等のカップリング剤を添加してA-B-A型ブロック共重合体を得る方法等の公知の方法を採用し得る。

#### 【0044】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）をアニオン重合法によって製造するに当たって、 $\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物単位の代表例である $\alpha$ -メチルスチレン単位を重合体ブロック（A）の主たる繰返し単位とする場合には、

（3）テトラヒドロフラン溶媒中でジアニオン系開始剤を用いて共役ジエン重合後に、-78℃の温度条件下で $\alpha$ -メチルスチレンを逐次重合させA-B-A型ブロック共重合体を得る方法（Macromolecules, (1969), 2(5), 453-458）、

（4） $\alpha$ -メチルスチレンをアニオン系開始剤を用いてバルク重合を行った後に、共役ジエンを逐次重合させ、その後テトラクロロシラン等のカップリング剤によりカップリング反応を行い、（A-B）<sub>n</sub>X型ブロック共重合体を得る方法（Kautsch. Gumm. i.,

Kunstst., (1984), 37(5), 377-379; Polym. Bull., (1984), 12, 71-77)、

#### 【0045】

（5）非極性溶媒中有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30℃～30℃の温度にて、5～50質量%の濃度の $\alpha$ -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、安息香酸フェニル等のカップリング剤を添加して、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法、

（6）非極性溶媒中有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30℃～30℃の温度にて、5～50質量%の濃度の $\alpha$ -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得られる $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに重合体ブロック（C）を構成する単量体を重合させてA-B-C型ブロック共重合体を得る方法

等の方法を採用し得る。

#### 【0046】

ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）からなる重合体ブロック（A）、及び共役ジエン化合物か

らなる重合体ブロック（B）を構成成分とするブロック共重合体を製造する場合、上記ブロック共重合体の具体的製造方法中、（5）及び（6）の方法が好ましく、（5）の方法がより好ましい。

#### 【0047】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体（I）をカチオン重合によって製造するに当たって、 $\alpha$ -炭素が3級炭素である芳香族ビニル系化合物単位であるスチレン単位を重合体ブロック（A）の主たる繰返し単位とする場合には、

（7）ハロゲン系／炭化水素系混合溶媒中、 $-78^{\circ}\text{C}$ で、2官能性ハロゲン化開始剤を用いて、ルイス酸の存在下、イソブテンをカチオン重合させた後、スチレンを重合させてA-B-A型ブロック共重合体を得る方法（WO 98/14518号）等の方法を採用し得る。

10

#### 【0048】

$\alpha$ -炭素が4級炭素である芳香族ビニル系化合物単位である $\alpha$ -メチルスチレン単位を重合体ブロック（A）の主たる繰返し単位とする場合には

（8）ハロゲン系／炭化水素系混合溶媒中、 $-78^{\circ}\text{C}$ で、2官能性ハロゲン化開始剤を用いて、ルイス酸の存在下、イソブテンをカチオン重合させた後、ジフェニルエチレンを付加させ、さらにルイス酸を後添加後、 $\alpha$ -メチルスチレンを重合させてA-B-A型ブロック共重合体を得る方法（Macromolecules, (1995), 28, 4893-4898）、

20

（9）ハロゲン系／炭化水素系混合溶媒中、 $-78^{\circ}\text{C}$ で、1官能性ハロゲン化開始剤を用いて、ルイス酸の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを重合させた後、さらにルイス酸を後添加し、イソブテンを重合させた後、2、2-ビス-〔4-（1-フェニルエチニル）フェニル〕プロパン等のカップリング剤によりカップリング反応を行い、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法（Polym. Bull., (2000), 45, 121-128）

等の方法を採用し得る。

#### 【0049】

次に、得られたブロック共重合体（I）にイオン伝導性基を結合させる方法について述べる。

30

まず、得られたブロック共重合体（I）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。

#### 【0050】

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、さらに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。

40

#### 【0051】

得られたブロック共重合体（I）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、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

50

ホスホン酸基とする方法等が例示できる。

#### 【0052】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質積層膜の構成電解質膜の少なくとも1つを構成するブロック共重合体(I)の、第2の製造法は、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ブロック共重合体を製造する方法である。

イオン伝導性基を有する単量体としては、芳香族系ビニル化合物にイオン伝導性基が結合した単量体が好ましい。具体的には、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルスチレンスルホン酸、ビニルナフタレンスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルナフタレンスルホン酸、ビニルアントラセンスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルアントラセンスルホン酸、ビニルピレンスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルピレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルスチレンホスホン酸、ビニルナフタレンホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルナフタレンホスホン酸、ビニルアントラセンホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルアントラセンホスホン酸、ビニルピレンホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルピレンホスホン酸等が挙げられる。これらの中では、工業的汎用性、重合の容易さ等から、*o*-、*m*-又は*p*-スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -アルキル*o*-、*m*-又は*p*-スチレンスルホン酸が特に好ましい。

10

#### 【0053】

イオン伝導性基を含有する単量体としては、共役ジエン化合物にイオン伝導性基が結合した単量体も用いることができる。具体的には、1, 3-ブタジエン-1-スルホン酸、1, 3-ブタジエン-2-スルホン酸、イソプレン-1-スルホン酸、イソプレン-2-スルホン酸、1, 3-ブタジエン-1-ホスホン酸、1, 3-ブタジエン-2-ホスホン酸、イソプレン-1-ホスホン酸、イソプレン-2-ホスホン酸等が挙げられる。

20

#### 【0054】

イオン伝導性基を含有する単量体としてはまた、ビニルスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルスルホン酸、ビニルアルキルスルホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルアルキルスルホン酸、ビニルホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルホスホン酸、ビニルアルキルホスホン酸、 $\alpha$ -アルキルビニルアルキルホスホン酸等も用いることができる。これらの中では、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸が好ましい。

イオン伝導性を含有する単量体としては、さらに、イオン伝導性基が結合した(メタ)アクリル系単量体も用いることができる。具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸等が挙げられる。

30

#### 【0055】

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。例えば、*o*-、*m*-又は*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、あるいは $\alpha$ -メチル*o*-、*m*-又は*p*-スチレンスルホン酸ナトリウムを用いて重合体を製造することで、所望のイオン伝導性基を導入できる。又は、適当な方法でイオン交換することにより、スルホン酸基を塩型にしたブロック共重合体を得ることができる。

#### 【0056】

本発明の高分子電解質積層膜は、構成電解質膜として、ブロック共重合体(I)を含有する膜以外に、他のイオン伝導性基含有高分子の少なくとも1種を含有する膜を有していてもよい。かかる他のイオン伝導性基含有高分子の例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(トリフルオロスチレン)スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸及びポリビニルスルホン酸等のアイオノマー；ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のパーフルオロカーボンポリマーに、スルホン酸基、ホスホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも1種を導入したもの；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレト

40

50

ン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリイミド等のエンジニアリングプラスチックに、スルホン酸基、ホスホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも1種を導入したものなどを挙げることができる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトンは、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合もしくはケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含む。他のイオン伝導性基含有高分子は、さらに、スルホン酸基、ホスホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも1種を含むイオン交換樹脂であってもよい。

#### 【0057】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する各高分子電解質膜は、ブロック共重合体（I）又は他のイオン伝導性基含有高分子に加え、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、軟化剤を含有していてもよい。軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系もしくはアロマ系のプロセスオイル等の石油系軟化剤、パラフィン、植物油系軟化剤、可塑剤等があり、これらは各単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0058】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する各高分子電解質膜は、さらに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、各種添加剤、例えば、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、増白剤、カーボン繊維等を各単独で又は2種以上組み合わせて含有していてもよい。安定剤の具体例としては、2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスチリルテトラキス[3-(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、オクタデシル-3-(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2，4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1，3，5-トリアジン、2，2，-チオ-ジエチレンビス[3-(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N，N'-ヘキサメチレンビス(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロジナミド)、3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス-(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、3，9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1，1-ジメチルエチル}-2，4，8，10-テトラオキサスピロ[5，5]ウンデカン等のフェノール系安定剤；ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジステアリル3，3'-チオジプロピオネート、ジラウリル3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3'-チオジプロピオネート等のイオウ系安定剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2，4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジアステリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等のリン系安定剤等が挙げられる。これら安定剤は各単独で用いても、2種以上組み合わせても用いてもよい。

#### 【0059】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する各高分子電解質膜は、さらに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、無機充填剤を添加することができる。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、モンモリロナイト、アルミナ等が挙げられる。

#### 【0060】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する各高分子電解質膜における上記ブロック共重合体又は他のイオン伝導性基含有高分子の含有量は、イオン伝導性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上

10

20

30

40

50

であることがより一層好ましい。

【0061】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する高分子電解質膜の少なくとも2つがブロック共重合体(I)を含有するものであることが、積層膜界面の電気抵抗をより小さくする観点から、好ましい。

【0062】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する高分子電解質膜の少なくとも2つは互いに異なるイオン交換容量を有することが、電解質積層膜として高いイオン伝導度とメタノールバリア性を兼ね備えるものとするために好ましい。すなわち、構成電解質膜が2つである場合には、互いに異なるイオン交換容量を有し、構成電解質膜が3つ以上である場合には、そのうち少なくとも2つが互いに異なるイオン交換容量を有することが好ましい。

10

【0063】

直接メタノール型燃料電池用の高分子電解質積層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、イオン交換容量の大きい方の電解質膜のイオン交換容量は0.70 meq/g以上となるような量であることが好ましく、0.80 meq/g以上であることがより好ましい。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、3.0 meq/g以下であるのが好ましい。また、直接メタノール型燃料電池用の高分子電解質積層膜として使用するのに十分なメタノールバリア性を発現するためには、イオン交換容量の小さい方の電解質膜のイオン交換容量は0.70 meq/g未満となるような量であることが好ましく、0.65 meq/g以下であることがより好ましい。イオン交換容量の下限については、イオン交換容量が小さくなりすぎるとイオン伝導性が悪くなる傾向があるので、0.3 meq/g以上であるのが好ましい。

20

【0064】

また、直接メタノール型燃料電池用の高分子電解質積層膜として使用するのに十分なイオン伝導性とメタノールバリア性を兼ね備えるものとするためには、イオン交換容量の大きい方の電解質膜のイオン交換容量とイオン交換容量の小さい方の電解質膜のイオン交換容量との差が0.03 meq/g以上であることが好ましく、0.05 meq/g以上であることがより好ましく、0.1 meq/g以上であることがより一層好ましい。

【0065】

なお、上記観点から、ブロック共重合体(I)におけるスルホン化又はホスホン化の程度としては、イオン交換容量の大きい電解質膜の場合には、そのイオン交換容量が好ましくは0.70 meq/g以上、より好ましくは0.80 meq/g以上で3.0 meq/g以下となるようにスルホン化又はホスホン化することが好ましく、イオン交換容量の小さい電解質膜の場合には、そのイオン交換容量が好ましくは0.70 meq/g未満、より好ましくは0.65 meq/g以下で0.3 meq/g以上となるようにスルホン化又はホスホン化することが好ましい。スルホン化またはホスホン化された共重合体もしくはそれを含有する電解質膜のイオン交換容量、該共重合体の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( $^1\text{H-NMR}$ 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。

30

40

【0066】

本発明の高分子電解質積層膜を構成する高分子電解質膜の少なくとも2つがブロック共重合体(I)を含有するものであって、ブロック共重合体(I)含有電解質膜の少なくとも1つが0.70 meq/g以上のイオン交換容量を有し、ブロック共重合体(I)含有電解質膜の少なくとも1つが0.70 meq/g未満のイオン交換容量を有することが、メタノールクロスオーバーの抑制の観点から、好ましい。

【0067】

本発明の高分子電解質積層膜は、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5~500  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。膜厚が5  $\mu\text{m}$ 未満である場合には、膜の機械的強度や水素、酸素、メタノールなどの燃料の遮断

50

性が不充分となる傾向がある。逆に、膜厚が500  $\mu\text{m}$ を超えて厚い場合には、膜の電気抵抗が大きくなり、十分なプロトン伝導性が発現しないため、電池の発電特性が低くなる傾向がある。該膜厚はより好ましくは10～300  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0068】

本発明の高分子電解質積層膜の厚さに対するブロック共重合体（I）を含有するすべての電解質膜の合計厚さの割合は、本発明の特徴をより効果的に発揮する観点から、1%以上であるのが好ましく、3%以上であるのがより好ましく、5%以上であるのがより一層好ましい。

#### 【0069】

本発明の高分子電解質積層膜の層構成としては特に制限はないが、最外層の高分子電解質層のイオン交換容量が内部より高いことが、膜と電極の電氣的接合性を高め、電池特性を向上させる観点から好ましい。好ましい例としては、イオン交換容量の低い内層の両面に、イオン交換容量の高い外層を有する構造の高分子電解質積層膜を挙げることができる。

#### 【0070】

本発明の高分子電解質積層膜の調製方法については、かかる調製のための通常の方法であればいずれの方法も採用できる。例えば、本発明の高分子電解質積層膜を構成する高分子電解質膜の1つを作製するには、上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子、又は上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子及び上記したような添加剤を適当な溶媒と混合して該ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子を溶解もしくは懸濁せしめ、PET、ガラス等の板状体にキャストするか又はコーターやアプリケーター等を用いて塗布し、適切な条件で溶媒を除去することによって、所望の厚みを有する電解質膜を得る方法や、熱プレス成形、ロール成形、押し出し成形等の公知の方法を用いて製膜する方法などを用いることができる。

得られた第1層目の電解質膜層の上に、第2層として、同じもしくは異なる電解質膜を形成させるには、第2層を形成する上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子、又は上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子及び上記したような添加剤を適当な溶媒と混合して該ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子を溶解もしくは懸濁せしめ、第1層目の上に塗布して乾燥することにより作成することができる。3層以上からなる積層膜を作成する場合には、上記方法と同様に第3層目以降を塗布し、乾燥すればよい。

また、上記のようにして得られた、同じもしくは異なる電解質膜同士を熱ロール成形等で圧着させることにより高分子電解質積層膜を作成することもできる。

#### 【0071】

このとき使用する溶媒は、上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子の構造を破壊することなく、キャストもしくは塗布が可能な程度の粘度の溶液を調製することが可能なものであれば特に制限されない。具体的には、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタ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、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール等のアルコール類、あるいはこれらの混合溶媒等を例示できる。上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子の構成、分子量、イオン交換容量等に応じて、上記に例示した溶媒の中から、1種又は2種以上の組合せを適宜選択し、使用することができる。

#### 【0072】

また、溶媒除去の条件は、上記ブロック共重合体もしくは他のイオン伝導性基含有高分子中のスルホン酸基等のイオン伝導性基が脱落する温度以下で、溶媒を完全に除去できる条件であれば任意に選択することが可能である。所望の物性を発現させるため、複数の温度を任意に組み合わせたり、通風気下と真空下等を任意に組み合わせてもよい。具体的には、室温～60℃程度の真空条件下で、数時間予備乾燥した後、100℃以上の真空条件

下、好ましくは100～120℃で12時間程度の乾燥条件で溶媒を除去する方法や、60～140℃の通気下で数分～数時間程度の乾燥条件で溶媒を除去する方法等を例示できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0073】

次に、本発明の高分子電解質積層膜を用いた膜－電極接合体について述べる。膜－電極接合体の製造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対の接合体それぞれの触媒層を内側にして、高分子電解質積層膜の両側にホットプレスなどによりと接合させる方法や、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積層膜の両側に塗布し、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、高分子電解質積層膜の両面及び／又は2対のガス拡散電極の触媒層面に塗布し、電解質積層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積層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積層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積層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、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。

#### 【0074】

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積層膜を構成する電解質からイオン伝導性バインダーを作製してもよい。なお、電解質積層膜とガス拡散電極との密着性を一層高めるためには、ガス拡散電極と接触する層を形成する高分子電解質と類似の構造を有するイオン伝導性バインダーを用いることが好ましい。

#### 【0075】

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は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。

#### 【0076】

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。

#### 【0077】

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。

#### 【0078】

本発明の高分子電解質積層膜を用いた燃料電池は、経済的で、環境に優しく、高いイオン伝導度とメタノールバリア性を兼ね備えており、特に直接型メタノール燃料電池において優れた発電性能を発現する。

#### 【実施例】

#### 【0079】

以下、参考例、製造例、実施例及び比較例並びに固体高分子型燃料電池用プロトン伝導性電解質膜としての性能試験（イオン交換容量、膜の電気抵抗、メタノール透過速度、燃料電池用単セルの出力性能評価）及び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り限定されるものではない。

#### 【0080】

##### 参考例 1

ポリ $\alpha$ －メチルスチレンブロック（重合体ブロック（A））と水添ポリブタジエンブロック（重合体ブロック（B））とからなるブロック共重合体の製造

既報の方法（WO 02/40611号）と同様の方法で、ポリ $\alpha$ －メチルスチレン－b－ポリブタジエン－b－ポリ $\alpha$ －メチルスチレン型トリブロック共重合体（以下mSBmSと略記する）を合成した。得られたmSBmSの数平均分子量（GPC測定、ポリスチレン換算）は48150であり、 $^1\text{H}$ －NMR測定から求めた1,4－結合量は60%、 $\alpha$ －メチルスチレン単位の含有量は41.3質量%であった。また、ポリブタジエンブロック中には、 $\alpha$ －メチルスチレンが実質的に共重合されていないことが、 $^1\text{H}$ －NMRスペクトル測定による組成分析により判明した。

合成したmSBmSのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni／Al系のZiegler系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において80℃で5時間水素添加反応を行い、ポリ $\alpha$ －メチルスチレン－b－水添ポリブタジエン－b－ポリ $\alpha$ －メチルスチレン型トリブロック共重合体（以下mSEBmSと略記する）を得た。得られたHmSEBmSの水素添加率を $^1\text{H}$ －NMRスペクトル測定により算出したところ、98.9%であった。

#### 【0081】

##### 参考例 2

ポリ $\alpha$ －メチルスチレンブロック（重合体ブロック（A））と水添ポリブタジエンブロック（重合体ブロック（B））とからなるブロック共重合体の製造

参考例1と同様の方法で、数平均分子量80590、1,4－結合量58.9%、 $\alpha$ －メチルスチレン単位の含有量28.7質量%のmSBmSを合成した。このポリブタジエンブロック中には、 $\alpha$ －メチルスチレンが実質的に共重合されていなかった。ついで得られたmSBmSを用いて水素添加反応を80℃で5時間行ったことを除いて参考例1と同様にして水素添加率99.7%のmSEBmSを得た。

#### 【0082】

##### 参考例 3

ポリ $\alpha$ －メチルスチレンブロック（重合体ブロック（A））と水添ポリブタジエンブロック（重合体ブロック（B））とからなるブロック共重合体の製造

参考例1と同様の方法で、数平均分子量85000、1,4－結合量56.1%、 $\alpha$ －

10

20

30

40

50

メチルスチレン単位の含有量 28.0 質量%の m S B m S を合成した。このポリブタジエンブロック中には、 $\alpha$ -メチルスチレンが実質的に共重合されていなかった。ついで得られた m S B m S を用いて水素添加反応を 80 °C で 5 時間行ったことを除いて参考例 1 と同様に水素添加率 99.8 % の m S E B m S を得た。

#### 【0083】

##### 参考例 4

ポリスチレン（重合体ブロック（A））、水添ポリイソプレン（重合体ブロック（B））及びポリ（4-tert-ブチルスチレン）（重合体ブロック（C））からなるブロック共重合体の製造

1000 mL ナスフラスコに、脱水シクロヘキサン 479 mL 及び sec-ブチルリチウム（1.3 M-シクロヘキサン溶液）3.3 mL を仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン 47.1 mL、スチレン 12.9 mL 及びイソプレン 60.6 mL を逐次添加し、30 °C で重合させ、ついで安息香酸フェニルの 3 質量%シクロヘキサン溶液 19.1 mL を添加してカップリングさせることにより、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、t B S S I S t B S と略記する）を合成した。得られた t B S S I S t B S の数平均分子量（GPC 測定、ポリスチレン換算）は 65700 であり、<sup>1</sup>H-NMR 測定から求めた 1, 4-結合量は 94.0 %、スチレン単位の含有量は 13.4 質量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は 43.5 質量%であった。

合成した t B S S I S t B S のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al 系の Ziegler 系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において 50 °C で 12 時間水素添加反応を行い、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-水添ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、t B S S E P S t B S と略記する）を得た。得られた t B S S E P S t B S の水素添加率を <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定により算出したところ、99.9 % であった。

#### 【0084】

##### 参考例 5

ポリスチレン（重合体ブロック（A））、水添ポリイソプレン（重合体ブロック（B））及びポリ（4-tert-ブチルスチレン）（重合体ブロック（C））からなるブロック共重合体の製造

1000 mL ナスフラスコに、脱水シクロヘキサン 480 mL 及び sec-ブチルリチウム（1.3 M-シクロヘキサン溶液）4.8 mL を仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン 43.9 mL、スチレン 18.6 mL 及びイソプレン 56.4 mL を逐次添加し、30 °C で重合させ、ついで安息香酸フェニルの 3 質量%シクロヘキサン溶液 24.8 mL を添加してカップリングさせることにより、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、t B S S I S t B S と略記する）を合成した。得られた t B S S I S t B S の数平均分子量（GPC 測定、ポリスチレン換算）は 47800 であり、<sup>1</sup>H-NMR 測定から求めた 1, 4-結合量は 94.1 %、スチレン単位の含有量は 18.1 質量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は 41.3 質量%であった。

合成した t B S S I S t B S のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al 系の Ziegler 系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において 50 °C で 12 時間水素添加反応を行い、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-水添ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、t B S S E P S t B S と略記する）を得た。得られた t B S S E P S t B S の水素添加率を <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定により算出したところ、99.9 % であった。

#### 【0085】

##### 参考例 6

10

20

30

40

50

ポリスチレン（重合体ブロック（A））、水添ポリイソプレン（重合体ブロック（B））及びポリ（4-tert-ブチルスチレン）（重合体ブロック（C））からなるブロック共重合体の製造

1000 mL ナスフラスコに、脱水シクロヘキサン 567 mL 及び sec-ブチルリチウム（1.3 M-シクロヘキサン溶液）6.1 mL を仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン 66.3 mL、スチレン 16.5 mL 及びイソプレン 94.2 mL を逐次添加し、30℃で重合させ、ついで安息香酸フェニルの3質量%シクロヘキサン溶液 33.3 mL を添加してカップリングさせることにより、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、tBSSIS tBS と略記する）を合成した。得られた tBSSIS tBS の数平均分子量（GPC 測定、ポリスチレン換算）は 48100 であり、<sup>1</sup>H-NMR 測定から求めた 1,4-結合量は 94.1%、スチレン単位の含有量は 10.8 質量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は 43.0 質量%であった。

合成した tBSSIS tBS のシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ni/Al 系の Ziegler 系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において 50℃で 12 時間水素添加反応を行い、ポリ（4-tert-ブチルスチレン）-b-ポリスチレン-b-水添ポリイソプレン-b-ポリスチレン-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、tBSSEPS tBS と略記する）を得た。得られた tBSSEPS tBS の水素添加率を <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定により算出したところ、99.9%であった。

#### 【0086】

##### 製造例 1

スルホン化 mSEBmS の合成

参考例 1 で得られたブロック共重合体（mSEBmS）50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 624 mL を加え、35℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 25.3 mL 中、0℃にて無水酢酸 14.5 mL と硫酸 6.5 mL とを反応させて得られたスルホン化試薬を、5 分かけて徐々に滴下した。35℃にて 10 時間攪拌後、2 L の蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を 90℃の蒸留水で 30 分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水の pH に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化 mSEBmS を得た。得られたスルホン化 mSEBmS の α-メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は <sup>1</sup>H-NMR 分析から 39.0 mol%、該スルホン化 mSEBmS のイオン交換容量は 1.23 meq/g であった。

#### 【0087】

##### 製造例 2

スルホン化 mSEBmS の合成

参考例 1 で得られたブロック共重合体（mSEBmS）50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 499 mL を加え、35℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 12.8 mL 中、0℃にて無水酢酸 6.40 mL と硫酸 2.86 mL とを反応させて得られたスルホン化試薬を、5 分かけて徐々に滴下した。35℃にて 7 時間攪拌後、2 L の蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を 90℃の蒸留水で 30 分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水の pH に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化 mSEBmS を得た。得られたスルホン化 mSEBmS の α-メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は <sup>1</sup>H-NMR 分析から 19.3 mol%、該スルホン化 mSEBmS のイオン交換容量は 0.64 meq/g であった

#### 【0088】

##### 製造例 3

## スルホン化mSEBmSの合成

参考例2で得られたブロック共重合体(mSEBmS) 355gを、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン3000mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン155ml中、0℃にて無水酢酸77.5mlと硫酸34.7mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を、5分かけて徐々に滴下した。35℃にて7時間攪拌後、2Lの蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化mSEBmSを得た。得られたスルホン化mSEBmSの $\alpha$ -メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は<sup>1</sup>H-NMR分析から49.8mol%、該スルホン化mSEBmSのイオン交換容量は1.08meq/gであった。

10

【0089】

## 製造例4

## スルホン化mSEBmSの合成

参考例2で得られたブロック共重合体(mSEBmS) 90gを攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン816mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン19.7ml中、0℃にて無水酢酸9.83mlと硫酸4.39mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を、5分かけて徐々に滴下した。35℃にて4時間攪拌後、2Lの蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化mSEBmSを得た。得られたスルホン化mSEBmSの $\alpha$ -メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は<sup>1</sup>H-NMR分析から22.0mol%、該スルホン化mSEBmSのイオン交換容量は0.50meq/gであった。

20

【0090】

## 製造例5

## スルホン化mSEBmSの合成

参考例2で得られたブロック共重合体(mSEBmS) 90gを攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン816mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン33.7ml中、0℃にて無水酢酸16.8mlと硫酸7.53mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を、5分かけて徐々に滴下した。35℃にて4時間攪拌後、2Lの蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化mSEBmSを得た。得られたスルホン化mSEBmSの $\alpha$ -メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は<sup>1</sup>H-NMR分析から36.0mol%、該スルホン化mSEBmSのイオン交換容量は0.83meq/gであった。

30

40

【0091】

## 製造例6

## スルホン化mSEBmSの合成

参考例3で得られたブロック共重合体(mSEBmS) 355gを、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン3000mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン147ml中、0℃にて無水酢酸73.4mlと硫酸33.0mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を、5分かけて徐々に滴下した。35℃にて7時間攪拌後、2Lの蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなく

50

なるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化mSEBmSを得た。得られたスルホン化mSEBmSの $\alpha$ -メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は $^1\text{H-NMR}$ 分析から50.5mol%、該スルホン化mSEBmSのイオン交換容量は1.06meq/gであった。

【0092】

#### 製造例7

スルホン化mSEBmSの合成

参考例3で得られたブロック共重合体(mSEBmS)90gを攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン816mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン18.9ml中、0℃にて無水酢酸9.40mlと硫酸4.20mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を、5分かけて徐々に滴下した。35℃にて4時間攪拌後、2Lの蒸留水の中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化mSEBmSを得た。得られたスルホン化mSEBmSの $\alpha$ -メチルスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は $^1\text{H-NMR}$ 分析から22.5mol%、該スルホン化mSEBmSのイオン交換容量は0.49meq/gであった。

【0093】

#### 製造例8

スルホン化tBSSEPS tBSの合成

参考例4で得られたブロック共重合体(tBSSEPS tBS)50gを、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン500mlを加え、25℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン49.5ml中、0℃にて無水酢酸24.8mlと硫酸10.7mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を5分かけて徐々に滴下した。25℃にて72時間攪拌後、1Lの蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化tBSSEPS tBSを得た。得られたスルホン化tBSSEPS tBSの4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は $^1\text{H-NMR}$ 分析から91.0mol%、イオン交換容量は1.05meq/gであった。

【0094】

#### 製造例9

スルホン化tBSSEPS tBSの合成

参考例4で得られたブロック共重合体(tBSSEPS tBS)50gを、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて1時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン500mlを加え、35℃にて2時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン16.9ml中、0℃にて無水酢酸8.4mlと硫酸3.7mlとを反応させて得られたスルホン化試薬を5分かけて徐々に滴下した。35℃にて4時間攪拌後、1Lの蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化tBSSEPS tBSを得た。得られたスルホン化tBSSEPS tBSの4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は $^1\text{H-NMR}$ 分析から46.0mol%、イオン交換容量は0.56meq/gであった。

【0095】

#### 製造例10

スルホン化 t B S S E P S t B S の合成

参考例 5 で得られたブロック共重合体 (t B S S E P S t B S) 50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 500 ml を加え、25℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 67.0 ml 中、0℃にて無水酢酸 33.5 ml と硫酸 14.5 ml とを反応させて得られたスルホン化試薬を 5 分かけて徐々に滴下した。25℃にて 72 時間攪拌後、1 L の蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を 90℃の蒸留水で 30 分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水の pH に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化 t B S S E P S t B S を得た。得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は  $^1\text{H-NMR}$  分析から 100 mol %、イオン交換容量は 1.52 meq/g であった。

【0096】

#### 製造例 11

スルホン化 t B S S E P S t B S の合成

参考例 5 で得られたブロック共重合体 (t B S S E P S t B S) 50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 500 ml を加え、35℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 13.4 ml 中、0℃にて無水酢酸 6.7 ml と硫酸 2.9 ml とを反応させて得られたスルホン化試薬を 5 分かけて徐々に滴下した。35℃にて 4 時間攪拌後、1 L の蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を 90℃の蒸留水で 30 分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水の pH に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化 t B S S E P S t B S を得た。得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は  $^1\text{H-NMR}$  分析から 30.0 mol %、イオン交換容量は 0.50 meq/g であった。

【0097】

#### 製造例 12

スルホン化 t B S S E P S t B S の合成

参考例 6 で得られたブロック共重合体 (t B S S E P S t B S) 50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 500 ml を加え、25℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 39.6 ml 中、0℃にて無水酢酸 19.8 ml と硫酸 8.6 ml とを反応させて得られたスルホン化試薬を 5 分かけて徐々に滴下した。25℃にて 72 時間攪拌後、1 L の蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を 90℃の蒸留水で 30 分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水の pH に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化 t B S S E P S t B S を得た。得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は  $^1\text{H-NMR}$  分析から 100 mol %、イオン交換容量は 1.00 meq/g であった。

【0098】

#### 製造例 13

スルホン化 t B S S E P S t B S の合成

参考例 6 で得られたブロック共重合体 (t B S S E P S t B S) 50 g を、攪拌機付きのガラス製反応容器中にて 1 時間真空乾燥し、ついで窒素置換した後、塩化メチレン 500 ml を加え、35℃にて 2 時間攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 13.4 ml 中、0℃にて無水酢酸 6.7 ml と硫酸 2.9 ml とを反応させて得られたスルホン化

試薬を5分かけて徐々に滴下した。35℃にて4時間攪拌後、1Lの蒸留水中に攪拌しながら重合体溶液を注ぎ、重合体を凝固析出させた。析出した固形分を90℃の蒸留水で30分間洗浄し、ついでろ過した。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化tBSSSEPSStBSを得た。得られたスルホン化tBSSSEPSStBSの4-tert-ブチルスチレン単位はスルホン化されず、スチレン単位のみスルホン化された。スチレン単位中のベンゼン環のスルホン化率は<sup>1</sup>H-NMR分析から48.0mol%、イオン交換容量は0.48meq/gであった。

【0099】

#### 実施例1

##### (1) 燃料電池用高分子電解質積層膜の作製

製造例1で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.23meq/g）の18質量%のトルエン/イソブチルアルコール（質量比8/2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約125μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ11μmの膜（A）を得た。

ついで、製造例2で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.64meq/g）の22質量%のシクロヘキサン/イソプロピルアルコール（質量比65/35）溶液を調製し、膜（A）上に約250μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ40μmの積層膜（B）を得た。

ついで、製造例1で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.23meq/g）の18質量%のトルエン/イソブチルアルコール（質量比8/2）溶液を調製し、積層膜（B）上に約150μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ53μmの積層膜（C）を得た。

【0100】

##### (2) 固体高分子型燃料電池用単セルの作製

固体高分子型燃料電池用の電極を以下の手順で作製した。Pt-Ru合金触媒担持カーボンに、Nafionの5質量%メタノール溶液を、Pt-Ru合金とNafionとの質量比が2:1になるように添加混合し、均一に分散されたペーストを調製した。このペーストを転写シートに塗布し、24時間乾燥させて、アノード側の触媒シートを作製した。また、Pt触媒担持カーボンに、低級アルコールと水との混合溶媒中へのNafionの5質量%溶液を、Pt触媒とNafionとの質量比が2:1になるように添加混合し、均一に分散されたペーストを調製し、アノード側と同様の方法にてカソード側の触媒シートを作製した。（1）で作製した燃料電池用電解質積層膜を、上記2種類の触媒シートでそれぞれ膜と触媒面とが向かい合うように挟み、その外側を2枚の耐熱性フィルム及び2枚のステンレス板で順に挟み、ホットプレス（150℃、100kg/cm<sup>2</sup>、10min）により膜と触媒シートとを接合させた。ステンレス板及び耐熱性フィルムを外し、最後に転写シートを剥離させて膜-電極接合体を作製した。ついで作製した膜-電極接合体を、2枚のカーボンペーパーで挟み、その外側を2枚のガス供給流路の役割を兼ねた導電性のセパレータで挟み、さらにその外側を2枚の集電板及び2枚の締付板で挟み固体高

【0101】

#### 実施例2

##### 燃料電池用電解質積層膜の作製

製造例3で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.08meq/g）の12質量%のトルエン/イソブチルアルコール（質量比8/2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約450μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ28μmの膜（A）を得た。

ついで、製造例4で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.50meq

10

20

30

40

50

／g)の10質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール(質量比85／15)溶液を調製し、膜(A)上に約125 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ32 $\mu$ mの積層膜(B)を得た。

ついで、製造例3で得られたスルホン化mSEBmS(イオン交換容量1.08meq／g)の12質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、積層膜(B)上に約450 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ51 $\mu$ mの積層膜(C)を得た。

#### 【0102】

##### 実施例3

燃料電池用電解質積層膜の作製

10

製造例4で得られたスルホン化mSEBmSの10質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール(質量比85／15)溶液を膜(A)上に約150 $\mu$ mの厚みでコートした以外は、実施例2と同様の条件にて厚さ54.5 $\mu$ mの積層膜(C)を得た。

#### 【0103】

##### 実施例4

燃料電池用電解質積層膜の作製

製造例3で得られたスルホン化mSEBmSの13質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔(株)東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約300 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ22 $\mu$ mの膜(A)を得た。

20

ついで、製造例4で得られたスルホン化mSEBmSの10質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール(質量比85／15)溶液を調製し、膜(A)上に約250 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ32 $\mu$ mの積層膜(B)を得た。

ついで、製造例3で得られたスルホン化mSEBmSの13質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、積層膜(B)上に約350 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ51 $\mu$ mの積層膜(C)を得た。

#### 【0104】

##### 実施例5

30

燃料電池用電解質積層膜の作製

製造例3で得られたスルホン化mSEBmSの13質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔(株)東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約150 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ10 $\mu$ mの膜(A)を得た。

ついで、製造例4で得られたスルホン化mSEBmSの15質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール(質量比85／15)溶液を調製し、膜(A)上に約350 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ38 $\mu$ mの積層膜(B)を得た。

ついで、製造例3で得られたスルホン化mSEBmSの13質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、積層膜(B)上に約200 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ51 $\mu$ mの積層膜(C)を得た。

40

#### 【0105】

##### 実施例6

燃料電池用電解質膜の作製

製造例3で得られたスルホン化mSEBmSの14質量%のトルエン／イソブチルアルコール(質量比8／2)溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔(株)東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約450 $\mu$ mの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ32 $\mu$ mの膜(A)を得た。

50

ついで、製造例 4 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 2 質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール（質量比 8 5／1 5）溶液を調製し、膜（A）上に約 3 5 0 μm の厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ 5 1 μm の積層膜（B）を得た。

#### 【0 1 0 6】

##### 実施例 7

###### 燃料電池用電解質膜の作製

製造例 3 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 4 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、離形処理済み P E T フィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」〕上に約 3 0 0 μm の厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ 2 2 μm の膜（A）を 2 枚得た。

ついで、製造例 4 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 2 質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール（質量比 8 5／1 5）溶液を調製し、離形処理済み P E T フィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」〕上に約 1 0 0 μm の厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ 5 μm の膜（B）を得た。

得られた膜（A）と膜（B）を、1 5 0℃に温度設定したロールを用いて、熱圧着させることにより、積層膜（C）を作成した。次いで、積層膜（C）中の膜（B）側と、膜（A）を、上記と同様の方法により熱圧着させることにより、厚さ 5 1 μm の積層膜（D）を得た。

#### 【0 1 0 7】

##### 実施例 8

###### 燃料電池用電解質膜の作製

製造例 6 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 6 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、離形処理済み P E T フィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」〕上に約 1 2 5 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥した後、厚さ 1 2 μm の膜（A）を得た。

ついで、製造例 7 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 2 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、膜（A）上に約 7 5 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥させることで、厚さ 1 8 μm の積層膜（B）を得た。

ついで、製造例 6 で得られたスルホン化 m S E B m S の 1 6 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、積層膜（B）上に約 1 2 5 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥させることで、厚さ 3 1 μm の積層膜（C）を得た。

#### 【0 1 0 8】

##### 実施例 9

###### 燃料電池用電解質膜の作製

製造例 8 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 2 2 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、離形処理済み P E T フィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」〕上に約 7 5 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥した後、厚さ 1 1 μm の膜（A）を得た。

ついで、製造例 9 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 2 2 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、膜（A）上に約 1 0 0 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥させることで、厚さ 2 6 μm の積層膜（B）を得た。

ついで、製造例 8 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S の 1 0 質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比 8／2）溶液を調製し、積層膜（B）上に約 7 5 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0℃、3 分間乾燥させることで、厚さ 3 1 μm の積層膜（C）を得た。

## 【0109】

実施例10

## 燃料電池用電解質膜の作製

製造例10で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの25質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥した後、厚さ12 μmの膜（A）を得た。

ついで、製造例11で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの25質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、膜（A）上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥させることで、厚さ25 μmの積層膜（B）を得た。

10

ついで、製造例10で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの25質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、積層膜（B）上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥させることで、厚さ35 μmの積層膜（C）を得た。

## 【0110】

実施例11

## 燃料電池用電解質膜の作製

製造例12で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの20質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥した後、厚さ10 μmの膜（A）を得た。

20

ついで、製造例13で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの18質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、膜（A）上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥させることで、厚さ20 μmの積層膜（B）を得た。

ついで、製造例12で得られたスルホン化tBSSSEPS tBSの20質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、積層膜（B）上に約75 μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥させることで、厚さ30 μmの積層膜（C）を得た。

30

## 【0111】

比較例1

## 燃料電池用電解質膜の作製

製造例1で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.23 meq／g）の18質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約550 μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ50 μmの膜（A）を得た。

## 【0112】

比較例2

## 燃料電池用電解質膜の作製

製造例2で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.64 meq／g）の22質量%のシクロヘキサン／イソプロピルアルコール（質量比65／35）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約450 μmの厚みでコートし、室温で十分乾燥した後、真空乾燥させることで、厚さ50 μmの膜（A）を得た。

40

## 【0113】

比較例3

## 燃料電池用電解質膜の作製

製造例3で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.08 meq／g）の

50

16質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を用いた以外は、比較例1と同様の方法にて、厚さ50μmの膜（A）を得た。

【0114】

#### 比較例4

燃料電池用電解質膜の作製

製造例4で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.50meq/g）の16質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を用いた以外は、比較例1と同様の方法にて、厚さ50μmの膜（A）を得た。

【0115】

#### 比較例5

10

燃料電池用電解質膜の作製

製造例5で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.83meq/g）の16質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を用いた以外は、比較例1と同様の方法にて、厚さ50μmの膜（A）を得た。

【0116】

#### 比較例6

固体高分子型燃料電池用単セルの作製

パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質として、DuPont社ナフィオンフィルム（Nafion117）を選択した。該フィルムの厚みは約175μm、イオン交換容量は0.91meq/gであった。上記フィルムを燃料電池用電解質膜に代えて用いる以外は実施例1（2）と同様の方法にて固体高分子型燃料電池用単セルを作製した。

20

【0117】

#### 比較例7

燃料電池用電解質膜の作製

製造例6で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量1.06meq/g）の16.5質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約300μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥した後、厚さ30μmの膜（A）を得た。

【0118】

30

#### 比較例8

燃料電池用電解質膜の作製

製造例7で得られたスルホン化mSEBmS（イオン交換容量0.49meq/g）の17.5質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を用いた以外は、比較例7と同様の方法にて、厚さ30μmの膜（A）を得た。

【0119】

#### 比較例9

燃料電池用電解質膜の作製

製造例8で得られたスルホン化tBSSEPS tBS（イオン交換容量1.05meq/g）の25質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約200μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥した後、厚さ30μmの膜（A）を得た。

40

【0120】

#### 比較例10

燃料電池用電解質膜の作製

製造例9で得られたスルホン化tBSSEPS tBS（イオン交換容量0.56meq/g）の30質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比8／2）溶液を調製し、離形処理済みPETフィルム〔（株）東洋紡製「東洋紡エステルフィルムK1504」〕上に約150μmの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、80℃、3分間乾燥した後、厚さ

50

30  $\mu\text{m}$ の膜 (A) を得た。

【0121】

#### 比較例 1 1

燃料電池用電解質膜の作製

製造例 1 0 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S (イオン交換容量 1. 5 2 m e q / g) の 2 8 質量%のトルエン／イソブチルアルコール (質量比 8 / 2) 溶液を用いた以外は、比較例 1 0 と同様の方法にて、厚さ 30  $\mu\text{m}$ の膜 (A) を得た。

【0122】

#### 比較例 1 2

燃料電池用電解質膜の作製

製造例 1 1 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S (イオン交換容量 0. 5 0 m e q / g) の 3 5 質量%のトルエン／イソブチルアルコール (質量比 8 / 2) 溶液を調製し、離形処理済み P E T フィルム [(株) 東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」] 上に約 1 2 5  $\mu\text{m}$ の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、8 0  $^{\circ}\text{C}$ 、3 分間乾燥した後、厚さ 30  $\mu\text{m}$ の膜 (A) を得た。

【0123】

#### 比較例 1 3

燃料電池用電解質膜の作製

製造例 1 2 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S (イオン交換容量 1. 0 0 m e q / g) の 2 9 質量%のトルエン／イソブチルアルコール (質量比 8 / 2) 溶液を用いた以外は、比較例 1 0 と同様の方法にて、厚さ 30  $\mu\text{m}$ の膜 (A) を得た。

【0124】

#### 比較例 1 4

燃料電池用電解質膜の作製

製造例 1 3 で得られたスルホン化 t B S S E P S t B S (イオン交換容量 0. 4 7 m e q / g) の 2 9 質量%のトルエン／イソブチルアルコール (質量比 8 / 2) 溶液を用いた以外は、比較例 1 0 と同様の方法にて、厚さ 30  $\mu\text{m}$ の膜 (A) を得た。

【0125】

実施例及び比較例の高分子電解質膜の固体高分子型燃料電池用プロトン伝導性電解質膜としての性能試験

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を含む膜又はナフィオン膜を使用した。

【0126】

#### 1) イオン交換容量の測定

試料を密閉できるガラス容器中に秤量 (a (g)) し、そこに過剰量の塩化ナトリウム飽和水溶液を添加して一晩攪拌した。系内に発生した塩化水素を、フェノールフタレイン液を指示薬とし、0. 0 1 N の N a O H 標準水溶液 (力価 f) にて滴定 (b (m l)) した。イオン交換容量は、次式により求めた。

イオン交換容量 = (0. 0 1  $\times$  b  $\times$  f) / a

【0127】

#### 2) 膜の電気抵抗の測定

1 c m  $\times$  4 c m の試料を一对の白金電極で挟み、開放系セルに装着した。測定セルを、温度 6 0  $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 9 0 % に調節した恒温恒湿器内、又は温度 4 0  $^{\circ}\text{C}$  の水中に設置し、交流インピーダンス法により膜の電気抵抗を測定した。

【0128】

#### 3) メタノール透過速度

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 5 5 m l の 3 M (モル／リットル) のメタノール水溶液を、他方のセルに 5 5 m l の純水を注入し、2 5  $^{\circ}\text{C}$  で攪拌しながら、電解質膜を通し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. 5 c m  $^2$ )

10

20

30

40

50

## 【0129】

## 4) 燃料電池用単セルの出力性能評価

実施例1、比較例6で作成した固体高分子型燃料電池用単セルについて、出力性能を評価した。燃料には5M-MeOH水溶液を用い、酸化剤には空気を用いた。MeOH:0.36ml/min、空気:250ml/minの条件下、セル温度60℃にて試験した。

## 【0130】

高分子電解質膜の固体高分子型燃料電池用プロトン伝導性電解質膜としての性能試験の結果

実施例1～7及び比較例1～5で作製した膜並びに比較例6のナフィオン膜について、膜の電気抵抗及び3M-MeOH水溶液のメタノール透過速度を測定した結果を表1に、実施例8～11及び比較例7～14で作製した膜について、膜の電気抵抗及び3M-MeOH水溶液のメタノール透過速度を測定した結果を表2に示す。

## 【0131】

表1

|      | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | イオン<br>交換容量<br>( $\text{meq/g}$ ) | 膜の電気抵抗<br>( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )<br>(60℃, 90%) | メタノール透過速度<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ) |
|------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 実施例1 | 53                      | 0.82                              | 96                                                           | 1.3                                                                     |
| 実施例2 | 51                      | 0.91                              | 52                                                           | 5.4                                                                     |
| 実施例3 | 55                      | 0.90                              | 65                                                           | 4.8                                                                     |
| 実施例4 | 51                      | 0.89                              | 62                                                           | 4.3                                                                     |
| 実施例5 | 51                      | 0.76                              | 124                                                          | 3.8                                                                     |
| 実施例6 | 51                      | 0.86                              | 94                                                           | 0.5                                                                     |
| 実施例7 | 49                      | 0.91                              | 65                                                           | 4.0                                                                     |
|      |                         |                                   |                                                              |                                                                         |
| 比較例1 | 50                      | 1.23                              | 55                                                           | 12                                                                      |
| 比較例2 | 50                      | 0.64                              | 400                                                          | 1.8                                                                     |
| 比較例3 | 50                      | 1.08                              | 48                                                           | 23                                                                      |
| 比較例4 | 50                      | 0.50                              | 170                                                          | 1.0                                                                     |
| 比較例5 | 50                      | 0.83                              | 121                                                          | 7.4                                                                     |
| 比較例6 | 175                     | 0.91                              | 214                                                          | 18                                                                      |

## 【0132】

表 2

|       | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | イオン<br>交換容量<br>( $\text{meq/g}$ ) | 膜の電気抵抗<br>( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )<br>( $40^\circ\text{C}$ , 水中) | メタノール透過速度<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ) |
|-------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 実施例8  | 3 1                     | 0. 9 5                            | 3 6                                                                          | 6. 6                                                                    |
| 実施例9  | 3 1                     | 0. 6 8                            | 6 6                                                                          | 8. 9                                                                    |
| 実施例10 | 3 5                     | 1. 1 4                            | 4 0                                                                          | 5. 8                                                                    |
| 実施例11 | 3 0                     | 0. 7 6                            | 7 3                                                                          | 5. 0                                                                    |
|       |                         |                                   |                                                                              |                                                                         |
| 比較例7  | 3 0                     | 1. 0 6                            | 3 3                                                                          | 2 3                                                                     |
| 比較例8  | 3 2                     | 0. 4 9                            | 1 3 6                                                                        | 0. 8 2                                                                  |
| 比較例9  | 3 0                     | 1. 0 5                            | 6 2                                                                          | 1 5                                                                     |
| 比較例10 | 3 0                     | 0. 5 6                            | 1 0 7                                                                        | 5. 6                                                                    |
| 比較例11 | 3 0                     | 1. 5 2                            | 3 2                                                                          | 2 6                                                                     |
| 比較例12 | 3 0                     | 0. 5 0                            | 1 8 9                                                                        | 3. 2                                                                    |
| 比較例13 | 3 0                     | 1. 0 0                            | 6 6                                                                          | 1 2                                                                     |
| 比較例14 | 3 0                     | 0. 4 7                            | 2 3 0                                                                        | 2. 3                                                                    |

## 【0133】

実施例2、3及び4と比較例3、4及び5との比較から、膜の電気抵抗の低減化が可能なスルホン化率の高いポリマーと、メタノール透過抑制に優れるスルホン化率の低いポリマーからなる膜を積層させることにより、それぞれのポリマーからなる単独膜（比較例3、4）、及びイオン交換容量の同程度のポリマーからなる単独膜（比較例5）より、膜の電気抵抗の低減化と低メタノール透過性を両立できることが明らかとなった。同様に、実施例1と比較例1及び2との比較からも積層することにより、膜の電気抵抗の低減化と低メタノール透過性を両立できることが明確となった。

同様に、実施例8と比較例7、8との比較、実施例9と比較例9、10との比較、実施例10と比較例11、12との比較、及び実施例11と比較例13、14との比較から、膜の電気抵抗の低減化が可能なスルホン化率の高いポリマーと、メタノール透過抑制に優れるスルホン化率の低いポリマーからなる膜を積層させることにより、それぞれのポリマーからなる単独膜（比較例7～14）より、膜の電気抵抗の低減化と低メタノール透過性を両立できることが明らかとなった。

また、実施例2と実施例7との比較から、積層膜の作成方法の相違によらず、膜の電気抵抗の低減化と低メタノール透過性を両立できることが明確となった。

また、実施例1～7の膜は、比較例6に記載した燃料電池用の電解質膜の代表例であるナフィオン膜に比べ、膜の電気抵抗が60%以下であり、メタノール透過性が50%以下であった。

## 【0134】

実施例1の（2）及び比較例6で得られた固体高分子型燃料電池用単セルの発電特性として、電流密度に対する出力電圧の変化及び電流密度に対する出力密度の変化を測定した。結果を図1及び2に示した。実施例1の（2）で作製した単セルの開放電圧は0.68V、最高出力密度は36mW/cm<sup>2</sup>であった。一方、比較例6でNafion117から作成した単セルの開放電圧は0.55V、最高出力密度は23mW/cm<sup>2</sup>であった。このことから、本発明の実施例1の（2）で作製した固体高分子型燃料電池用単セルは、従来使用されているナフィオン117膜から作製された固体高分子型燃料電池用単セル以

上の発電特性を有することが明らかとなった。

また、実施例 1 の (2) で得られた固体高分子型燃料電池用単セルを発電試験後の解体したところ、その膜－電極接合体には剥離等全く見られず、該膜は接合性にも優れていることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

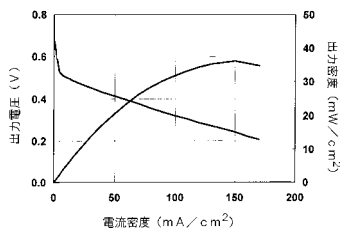
【0135】

【図 1】固体高分子型燃料電池用単セルの電流密度－出力電圧及び電流密度－出力密度を示す図である（実施例 1 の (2)）。

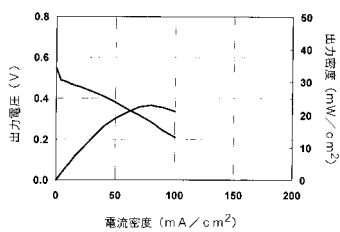
【図 2】固体高分子型燃料電池用単セルの電流密度－出力電圧及び電流密度－出力密度を示す図である（比較例 6）。

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 仲野 武史  
茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地株式会社クラレ内  
(72)発明者 大木 弘之  
茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地株式会社クラレ内

審査官 ▲辻▼ 弘輔

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 4 / 0 5 1 7 7 6 (WO, A 1)  
特開2 0 0 1 - 2 1 0 3 3 6 (JP, A)  
特表2 0 0 1 - 5 0 7 1 6 6 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02  
H01B 1/06  
H01M 8/10