

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4776683号
(P4776683)

(45) 発行日 平成23年9月21日 (2011. 9. 21)

(24) 登録日 平成23年7月8日 (2011. 7. 8)

(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 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-504555 (P2008-504555)	(73) 特許権者	000001085
(86) (22) 出願日	平成20年1月11日 (2008. 1. 11)		株式会社クラレ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/050274		岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
(87) 国際公開番号	W02008/090774	(74) 代理人	100091856
(87) 国際公開日	平成20年7月31日 (2008. 7. 31)		弁理士 坂口 昇造
審査請求日	平成22年10月3日 (2010. 10. 3)	(72) 発明者	大木 弘之
(31) 優先権主張番号	特願2007-12738 (P2007-12738)		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19年1月23日 (2007. 1. 23)		クラレ内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小野 友裕
早期審査対象出願			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	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

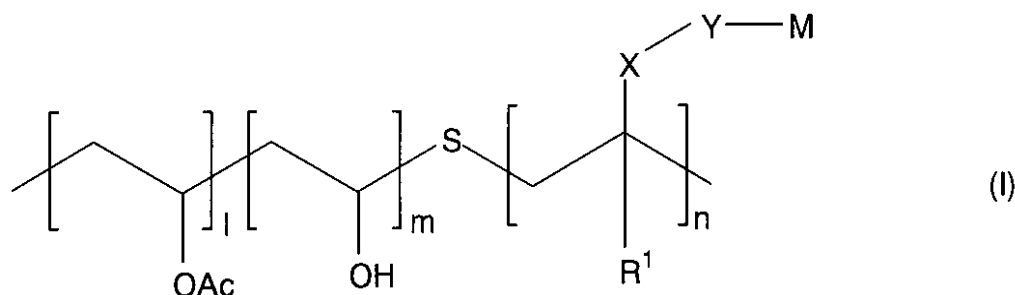
最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

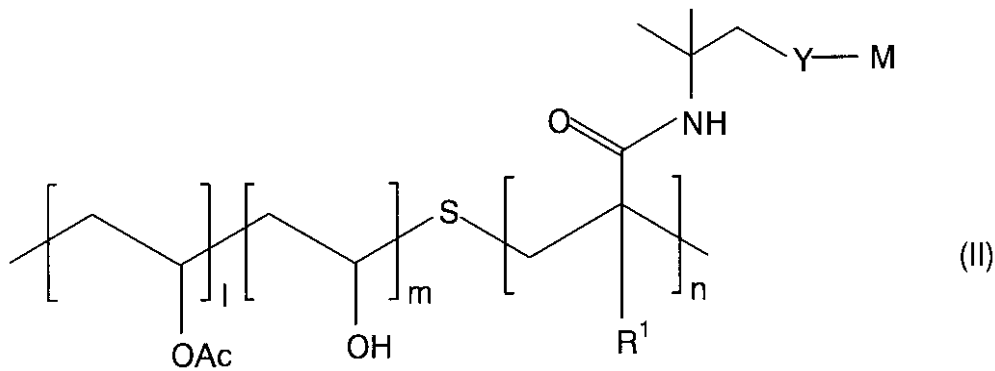
【請求項 1】

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であって、ブロック共重合体 (P) が下記一般式 (I) 【化 1】



〔式中、重合体ブロック (A) は、単量体繰返し単位 1 及び m からなり、 $m / (1 + m)$ 0 . 8 0 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、 $0 . 0 1 n / (1 + m + n)$ 0 . 5 0 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〕で表されるブロック共重合体であるか、又は下記一般式 (I I) 。

【化 2】



10

〔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、 Y はスルホ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〕で表されるブロック共重合体である前記高分子電解質膜。

【請求項 2】

請求項 1 記載のブロック共重合体（P）と重合度 $200 \sim 8000$ 、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。

20

【請求項 3】

イオン交換容量が、 0.30 meq/g 以上である請求項 1 記載の高分子電解質膜。

【請求項 4】

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。

【請求項 5】

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。

30

【請求項 6】

請求項 5 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、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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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、鹼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。

30

40

【0006】

このように、経済的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】

50

【 0 0 0 7 】

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】

【 0 0 0 8 】

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】

【 0 0 0 9 】

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】

【 0 0 1 0 】

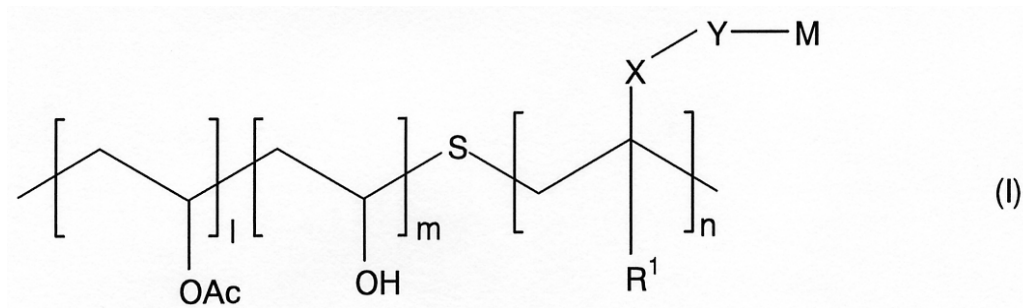
以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子電解質膜は、ビニルアルコール系重合体ブロック（Ａ）及びイオン伝導性基を有する重合体ブロック（Ｂ）を構成成分とするブロック共重合体（Ｐ）であって、架橋処理の施されたものを主成分として含有する。

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

【化１】



【 0 0 1 3 】

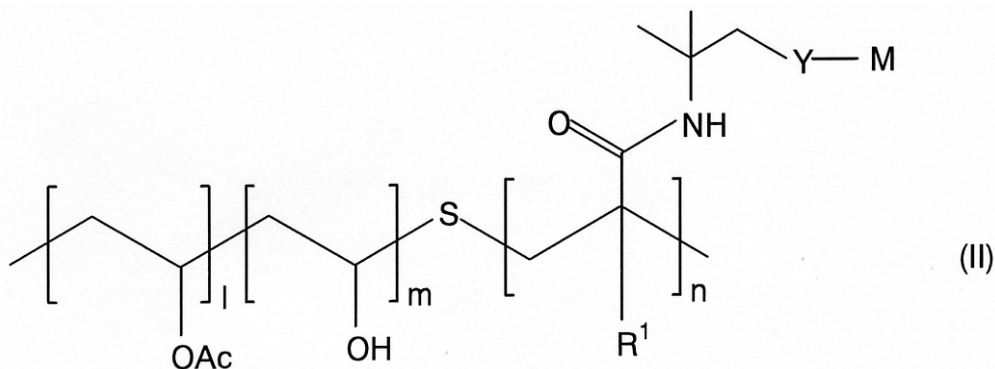
10

20

30

40

【化 2】



10

【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、 $0.01 \leq n / (l + m + n) \leq 0.50$ 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 はスルホン基 (-SO₃-)、ホスホン基 (-PO₃H-) 又はカルボニルオキシ基 (-CO₂-) 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。

20

【0015】

Y としては、より高いイオン伝導性を与えるスルホン基又はホスホン基が好ましい。 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。

30

【0016】

イオン伝導性基を有する単量体単位の割合 n は、 $0.01 \leq n / (l + m + n) \leq 0.50$ であることが必要であり、 $0.02 \leq n / (l + m + n) \leq 0.40$ であることが好ましく、 $0.05 \leq n / (l + m + n) \leq 0.30$ 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。

40

【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

50

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る、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。

10

【００１９】

20

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。

30

【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。

40

【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

50

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ッ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基とのレッ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、単量体の二重結合ヘイオンの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 $n / (1 + m + n)$ 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 0.30 meq/g 以上であることが好ましく、0.50 meq/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、3.0 meq/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。

10

【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。

20

【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0.30 meq/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、0.50 meq/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、3.0 meq/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(^1H -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

【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。

40

【0037】

50

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－ドデシルメルカブタン、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

10

20

30

40

50

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、 3.0 meq/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、キャストイ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、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、ヘキサノール、6-ジアル、オクタジアル、ノナンジアル、デカンジアル、ドデカンジアル、2,4-ジメチルヘキサジアル、5-メチルヘプタンジアル、4-メチルオクタジアル、2,5-ジメチルオクタジアル、3,6-ジメチルデカンジア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 $0.05 \sim 1$ 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 $0.05 \sim 100 \text{ vol\%}$ 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、 $0 \sim 150$ であるのが好ましく、2

0 ~ 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 ~ 1000 μm 程度であることが好ましい。膜厚が1 μm 未満である場合には、膜の機械的強度や、ガスの遮断性が不十分となる傾向がある。逆に、膜厚が1000 μm を超える場合には、膜の電気抵抗が大きくなり、十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 ~ 500 μm であり、より好ましくは7 ~ 300 μm 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、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(P T F E) 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、「N a f i o n」(登録商標、デュポン社製)や「G o r e - s e l e c t」(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。

10

【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。

20

【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。

30

【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】

40

(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2 L 四つ口セパラブルフラスコに、水700 g、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パールM - 115 (重合度1500、けん化度98.5モル%の末端SH化PVA) 100 g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50 gを水200 g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50 mLを1.5時間か

50

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¹H-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、1: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¹H-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、1: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¹H-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、1: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¹H-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、1: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¹H-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、1: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¹H-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、1: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-

10

20

30

40

50

メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの濃度 = 2.5 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 1.3 g 含有するメタノール 20 g 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 2.5 質量% 含有するメタノール溶液 48.47 g 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攪拌下に加え、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碎し、ついで、この粉碎物に対して、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 13.6 mPa・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

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 6 L セパラブルフラスコに、酢酸ビニル 23.40 g、メタノール 64.0 g、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 2.5 質量% 含有するメタノール溶液 25.7 g 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 1.2 g 含有するメタノール 20 g 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 2.5 質量% 含有するメタノール溶液 19.32 g 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攪拌下に加え、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碎し、ついで、この粉碎物に対して、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 33.1 mPa・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

10

20

30

40

50

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、P E T フィルム上に流延し、室温にて乾燥することで、厚さ 50 μ m 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 15 cm 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。

10

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。

20

【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、P V A - 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 P E T 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)

P V A - 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 P V A 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。

30

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)

40

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、P V A - 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 P E T 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)

P V A - 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 P V A 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】

50

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 (Nafion 112) を選択した。膜厚は 50 μm 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 (Nafion 117) を選択した。膜厚は 175 μm 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。

10

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

20

1 cm $\times$ 4 cm 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 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

5 cm $\times$ 5 cm 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] $\times$ 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 55 ml 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 55 ml の純水を注入し、25 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 cm²)。

30

【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 [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$]
実施例 1	0. 0 6 1	1 5	2 1
実施例 2	0. 0 5 5	1 8	2 0
実施例 3	0. 1 9 0	9	5
実施例 4	0. 0 6 4	1 4	1 9
実施例 5	0. 0 5 8	1 7	1 8
実施例 6	0. 1 1 9	1 2	3
実施例 7	0. 1 8 5	1 1	3
実施例 8	0. 1 2 5	1 2	6
実施例 9	0. 1 5 6	1 1	5
実施例 1 0	0. 2 7 8	6	3
実施例 1 1	0. 3 8 5	5	2
比較例 1	0. 0 4 2	8	4 5
比較例 2	0. 2 1 3	1 0	1 8
比較例 3	0. 8 3 3	1 0	3
比較例 4	1. 2 5 0	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。

10

20

30

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４１番地株式会社クラレ内
- (72)発明者 楠藤 健
岡山県倉敷市酒津１６２１番地株式会社クラレ内
- (72)発明者 藤原 直樹
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

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開２００５－０５４１７０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２７３８９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１８６７６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１８９１１３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３２９０６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９９９３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２５０５６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

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