

(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
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065460 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071088
- (22) 国際出願日: 2010年11月26日(26.11.2010)
- (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 2009-271018 2009年11月30日(30.11.2009) 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]; 〒7100801 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): 山下 竹友(YAMASHITA, Taketomo) [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). 清水 和哉(SHIMIZU, Kazuya) [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). 久保 敬次(KUBO, Keiji) [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). 須郷 望(SUGOH, Nozomu) [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).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE, POLYMER ELECTROLYTE FILM, FILM-ELECTRODE ASSEMBLY, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質、高分子電解質膜、膜一電極接合体及び固体高分子型燃料電池

(57) Abstract: Disclosed are: a polymer electrolyte which has high ion conductivity even when placed under low-moisture conditions, is swollen with water to a less extent, and can serve as an alternate for fluorine-containing polymer electrolytes such as Nafion; and a polymer electrolyte film, a film-electrode assembly and a solid polymer fuel cell each produced by using the polymer electrolyte. Specifically disclosed are: a polymer electrolyte comprising a block copolymer composed of at least an aromatic vinyl polymer block (A) and an aliphatic vinyl polymer block (B) as constituents, and characterized in that the content of an ion-conducting group in the aromatic vinyl polymer block (A) is 1.5 to 3.0 groups per repeating unit and the rubber polymer block (B) has no ion-conducting group; and a polymer electrolyte film, a film-electrode assembly and a solid polymer fuel cell, each of which is produced using the polymer electrolyte.

(57) 要約: ナフイオンなどのフッ素系高分子電解質に代わる、低湿度状態でも高いイオン伝導性を示し、かつ、水による膨潤が少ない高分子電解質と、これからなる高分子電解質膜、膜一電極接合体、固体高分子型燃料電池の提供。少なくとも芳香族ビニル系重合体ブロック(A)と脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)とを構成成分とするブロック共重合体であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロック(A)における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が1.5~3.0個であって、前記ゴム系重合体ブロック(B)がイオン伝導性基を有しないことを特徴とする高分子電解質と、これからなる高分子電解質膜、膜一電極接合体、固体高分子型燃料電池を提供する。

WO 2011/065460 A1

明 細 書

発明の名称：

高分子電解質、高分子電解質膜、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、低湿度下でのイオン伝導性に優れ、かつ、水による膨潤が少ない高分子電解質、該高分子電解質からなる高分子電解質膜、なら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、燃料電池技術は、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、柱の1つに数えられている。特に固体高分子型燃料電池（PEFC；Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、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、さらに電気と熱を同時利用する家庭据置き用の電源機器などへの適用が検討されている。また燃料として水素を用いるものは、出力、経済性などの観点から幅広い用途展開が期待されている。

[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。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配置される。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配置される。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、また一对のガス拡散電極をそれぞれ触媒層が高分子電解質膜と向かい合うように高分子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）に燃料ガスを供給し、他方の電極（酸素極）に酸素を含有する酸化剤ガス（空気など）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、プロトンは高分子電解質膜を透過して、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、それぞれ酸素極に到達し、酸化剤ガス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] これらの固体高分子型燃料電池は、上記のような一般的用途では、連続運転ではなく、起動、運転、停止を繰り返す断続運転を行うのが通常である。運転時には高分子電解質膜は湿潤下にあるが、停止時には膜の湿度低下が起こる。このため、起動時に速やかに性能を発揮するために、低湿度下でも高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜が望まれている。

[0005] 一般的に、固体高分子型燃料電池用の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（N a f i o n、デュポン社の登録商標。以下同様）が用いられている。しかしながら、ナフィオンは低湿度下におけるイオン伝導性に優れている反面、長期使用時や廃棄時に分解物として環境に悪影響を及ぼすフッ素系化合物が発生する可能性がある。また、燃料透過性が高い、高価であるなどの欠点も有しているため、代替材料が求められていた。

[0006] そこで近年、ナフィオンなどのパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子に代わる材料として炭化水素系材料が提案されている。具体的にはポリエーテルサルホン（P E S）やポリエーテルエーテルケトン（P E E K）に代表されるエンジニアリングプラスチック系ポリマーにスルホン酸基などのイオン伝導性基を導入した材料である。

[0007] 例えば、特許文献 1 には P E S のスルホン化物が提案されている。このような材料はフッ素が含まれていないため、たとえ材料の劣化が起こってもフ

ッ素系化合物は全く発生しない。また、イオン伝導性基導入や製膜などの製造技術的課題があるものの、原料高分子自体はパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子に比べて、価格的にも有利である。

[0008] しかしながらこれらエンジニアリングプラスチック系ポリマーを用いた高分子電解質はイオン伝導性基が分子内に均一に分散しているため、イオン伝導性基の密度が低くなり、高いイオン伝導性を達成することは困難である。

[0009] イオン伝導性基密度の高いイオンチャンネルを形成する目的で、イオン伝導性基が導入された重合体ブロックとイオン伝導性基が導入されていない重合体ブロックを有する変性PESのスルホン化物も提案されている（特許文献2参照）が、縮合系ポリマーであるため合成時に繰り返し単位の交換反応が起こり、ブロック構造が崩れることで、相分離構造が得られず、十分なイオンチャンネルの形成ができない。

[0010] 一方、特許文献3記載の高分子電解質膜は芳香族ビニル系重合体ブロックと脂肪族ビニル系重合体ブロックを有するブロックポリマーからなり、これらは上記のような繰り返し単位の交換反応は起きないのでブロック構造は保持される。したがって、ブロックポリマー特有の相分離構造によってイオンチャンネルを形成することができる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平10-045913号公報

特許文献2：特開平13-250567号公報

特許文献3：特開2006-210326号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら芳香族ビニル系重合体ブロックと脂肪族ビニル系重合体ブロックを有するブロックポリマーからなる高分子電解質膜は、低湿度状態では性能が不十分であり、イオン交換容量を高くしても性能には限界があった。

したがって、低湿度状態で十分なイオン伝導性が確保できないのが実態であった。

また、該高分子電解質膜を固体高分子型燃料電池に用いる場合には、固体高分子型燃料電池の発電中に高分子電解質膜と接する水による膨潤が少ないという特性も望まれる。高分子電解質膜が膨潤により変形すると、膜－電極接合体において、高分子電解質膜の電極からの剥離などが起こりやすくなる。また、前述した固体高分子型燃料電池の断続運転において、高分子電解質膜の著しい形状変化、ひいては破壊などが生じ、長期耐久性に悪影響を及ぼす可能性がある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、少なくとも芳香族ビニル系重合体ブロック（Ａ）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（Ｂ）とを構成成分とするブロック共重合体であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロック（Ａ）における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が１．５～３．０個であって、前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（Ｂ）がイオン伝導性基を有しないことを特徴とする高分子電解質を提供することで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、請求項１に記載の発明は、
少なくとも芳香族ビニル系重合体ブロック（Ａ）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（Ｂ）とを構成成分とするブロック共重合体からなる高分子電解質であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロック（Ａ）における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が１．５～３．０個であって、前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（Ｂ）がイオン伝導性基を有しないことを特徴とする高分子電解質に関する。

[0015] また請求項２に記載の発明は、
前記芳香族ビニル系重合体ブロック（Ａ）が前記高分子電解質の５～５０重量％を占めることを特徴とする請求項１に記載の高分子電解質に関する。

[0016] また請求項３に記載の発明は、

前記芳香族ビニル系重合体ブロック（A） 1 g あたりのイオン伝導性基含有量が 4.8 meq/g 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質に関する。

[0017] また請求項 4 に記載の発明は、

前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）が、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カン単位、炭素数 7～10 のビニルシクロアルケン単位、炭素数 4～8 の共役ジエン単位及び炭素数 5～8 の共役シクロアルカジエン単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を主成分とするゴム状重合体ブロックであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質に関する。

[0018] また請求項 5 に記載の発明は、

前記イオン伝導性基がプロトン伝導性基であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質に関する。

[0019] また請求項 6 に記載の発明は、

主としてイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（C）を構成成分として 20～60 重量%含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質に関する。

[0020] また請求項 7 に記載の発明は、

前記芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の主たる繰り返し単位である前記芳香族ビニル系化合物単位は 1～3 個の炭素数 1～8 の炭化水素基を芳香環上に有する置換芳香族ビニル系化合物単位であることを特徴とする請求項 6 に記載の高分子電解質に関する。

[0021] また請求項 8 に記載の発明は、

請求項 1 に記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜に関する。

[0022] また請求項 9 に記載の発明は、

少なくとも請求項 8 に記載の高分子電解質膜と電極層との複層構造である膜－電極接合体に関する。

[0023] また請求項 10 に記載の発明は、

請求項 9 に記載の膜－電極接合体を備える固体高分子型燃料電池に関する。

発明の効果

- [0024] 本発明の高分子電解質であるブロック共重合体において、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）とはミクロ相分離を起こし、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）同士と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）同士とがそれぞれ集合する性質があり、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）はイオン伝導性基を有するので芳香族ビニル系重合体ブロック（A）同士の集合によりイオンチャンネルが形成され、プロトン等のイオンの通り道となる。
- [0025] なおここで、「ミクロ相分離」とは微視的な意味での相分離を意味し、より詳しくは形成されるドメインサイズが可視光の波長（3800～7800 Å）以下である相分離を意味するものとする。
- [0026] 前記芳香族ビニル系重合体ブロック（A）における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が 1.5～3.0 個であって、前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）がイオン伝導性基を有しないことで、該イオンチャンネルは高密度でイオン伝導性基が存在する。
- [0027] この結果、本発明の高分子電解質からなる高分子電解質膜は、相分離が顕著に起こり、イオン伝導性が高くなり、特に低湿度下における高いイオン伝導性を有し、該高分子電解質膜を含んでなる膜－電極接合体は固体高分子型燃料電池に用いることで、低湿度下においても高い出力特性を得ることが可能であり、また水による膨潤も少なく、電極との接合性にも優れる。

発明を実施するための形態

- [0028] 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を構成するブロック共重合体は、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）を構成成分とする。該芳香族ビニル系重合体ブロック（A）は芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰り返し単位とし、かつ、繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が 1.5～3.0 個であるが、高分子電解質の要求性能等によって適宜選択される。イオン伝導性の観点からは 1

7個以上であることが好ましく、スルホン酸基の導入のしやすさの観点からは1.5個～2.0個であることが好ましい。

[0029] ここで、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）の繰り返し単位である芳香族ビニル系化合物単位とは、芳香族ビニル系化合物の重合によって形成できる構造である。該芳香族ビニル系化合物とは、少なくとも1つの芳香環と、少なくとも一つの芳香環上の炭素原子に直結する付加重合性炭素二重結合を含む官能基を少なくとも1つ有する化合物を指す。

[0030] 例えばベンゼン環などの芳香環上の水素をビニル基、1-アルキルエテニル基（例えばイソプロペニル基）、1-アリールエテニル基などの置換基で置換した化合物が挙げられる。具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、ジフェニルエチレンが挙げられる。

[0031] また、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）の繰り返し単位である芳香族ビニル系化合物単位を形成できる芳香族ビニル系化合物は芳香環を形成する炭素原子を10以上有することが好ましい。例えば、ベンゼン環などの炭素数10以下の芳香環を複数有する化合物、該炭素数10以下の芳香環が縮合した縮合環を有する化合物が挙げられる。

[0032] ベンゼン環を複数有する芳香族ビニル系化合物の例としては、ビニルビフェニル、ビニルターフェニル、フェノキシスチレン、ジフェニルエチレンが挙げられる。

[0033] また前記縮合環としては、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピレン環、クリセン環、フルオレン環が挙げられる。これら芳香族ビニル系化合物の具体例として、ビニルナフタレン、ビニルフェナントレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、ビニルクリセンビニルフルオレンが挙げられる。

[0034] 中でも繰り返し単位の分子量が小さく、構造がコンパクトなことからイオンチャンネルの高密度化に有利であるという点で、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、ビニルターフェニルが好ましく、イオン伝導性基の導入しやすさからビニルビフェニルがより一層好ましい。

- [0035] 芳香族ビニル系化合物単位の平均分子量は、400以下であることが好ましく、300以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましい。該平均分子量は繰り返し単位の芳香族ビニル化合物単位がイオン伝導性基を有する場合は芳香族ビニル系重合体ブロックの全てのイオン伝導性基を水素に置換した重合体ブロック（すなわち対応するイオン伝導性基を有しない重合体ブロック）を想定して算出する。繰り返し単位の平均分子量が大きすぎるとイオンチャンネルの密度が低下する場合があります、好ましくない。
- [0036] 芳香族ビニル系化合物を重合して芳香族ビニル系重合体ブロック（A）とする場合、芳香族ビニル系化合物は、2種以上組み合わせて使用してもよい。これらの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。
- [0037] また、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）は発明の効果を損なわない範囲内で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。かかる他の単量体単位を構成できる単量体としては、例えば、炭素数4～8の共役ジエン（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）、炭素数2～8のアルケン（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）、（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。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ことが望ましい。
- [0038] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）が前記高分子電解質の5～50重量%を占めることが、高分子電解質膜がイオン伝導性と耐水性を両立させる上

で、好ましい。イオン伝導度の観点からは35～50重量%を占めることがより好ましく、耐水性の観点からは5～25重量%を占めることがより好ましく、イオン伝導度と耐水性を両立させるためには20～40重量%を占めることがより好ましい。

[0039] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）は芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰り返し単位とすることで、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）とのミクロ相分離を起こす上で有利であり、この結果イオン伝導性を高めることができる。該芳香族ビニル系化合物単位が主たる繰り返し単位であるとは、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）の80重量%を超えて占めることであり、十分なイオン伝導性を付与するために、90重量%以上を占めることがより好ましく、95重量%以上を占めることがより一層好ましい。80重量%を下回ると、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が少なくなり、イオン伝導性基の密度も低下するため、本発明の効果が得られなくなる場合がある。ここで該重量割合は芳香族ビニル系重合体ブロックの全てのイオン伝導性基を水素に置換した重合体ブロック（すなわち対応するイオン伝導性基を有しない重合体ブロック）を想定して算出する。

[0040] このように本発明で言う芳香族ビニル系重合体ブロック（A）とは同種のモノマーが連続して主鎖を構成するものだけでなく、芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰り返し単位とし、均一な相を形成できるものであれば含む。なお、相の観察は透過型電子顕微鏡（TEM）で行うことができる。すなわち、高分子電解質より作製した高分子電解質膜をエポキシ樹脂で包埋した後、クライオウルトラミクロトームを用いて厚さ約90nmの超薄切片を作製し、この超薄切片を酢酸鉛で染色することで、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）を観察することができる。

[0041] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）1つあたりの分子量は、高分子電解質の性状、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、得られる高分子電解質膜の力学特性が高くなる傾向にあるが、

大きすぎるとブロック共重合体の成形、製膜が困難になり、分子量が小さい場合、ミクロ相分離構造、ひいては、イオンチャンネルを形成しにくくなるため、イオン伝導性、力学特性が低下する傾向にあることから、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。

[0042] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）1つあたりの分子量は、イオン伝導性基を水素に置換した構造（すなわち対応するイオン伝導性基を有しないブロック共重合体）として計算すると標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、1,000～1,000,000の間から選択され、2,000～250,000の範囲から選択されるのが好ましく、3,000～100,000の間から選択されるのがより好ましく、4,000～50,000の間から選択されるのがさらに好ましく、5,000～25,000の間から選択されるのが特に好ましい。また、製膜時の溶液調製のしやすさ、および製膜性の観点から、5,000～10,000の間から選択されるのが好ましい。

[0043] また、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）は、本発明の効果を損なわない範囲内で公知の方法により架橋されていてもよい。架橋を導入することにより、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）が形成するイオンチャンネル相が膨潤しにくくなり、乾燥時と湿潤時の力学特性（引張特性等）の変化などが更に小さくなる傾向にある。

[0044] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）1gあたりのイオン伝導性基のモル数（AブロックIEC）は、本発明の効果を発現するために、4.8meq/g以上であることが好ましく、5.1meq/g以上がさらに好ましく、5.6meq/g以上であることがより一層好ましい。

[0045] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）が有するイオン伝導性基としては特に限定はなく、イオン伝導性を有する官能基を用いることが出来、アニオンおよび／またはカチオンとの親和性が高いもの、特に官能基の一部がイオンとして解離しやすいものが好適であり、例えばスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、4級アンモニウム塩、ピリジンの4級塩などが挙げられる。

。特にプロトン伝導性基または該プロトン伝導性基のプロトンを他のイオンと交換した塩はプロトン伝導性に優れ、例えばスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基並びにそれらの塩などが挙げられる。イオン伝導性、導入しやすさ、価格などの観点からスルホン酸基及びホスホン酸基並びにそれらの塩が好適に用いられる。イオン伝導性基の種類や濃度を適宜選択することでイオン交換容量を調節することができる。

[0046] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）中におけるイオン伝導性基の位置については特に制限はないが、イオン伝導性基導入の容易さから、芳香族ビニル系化合物単位の芳香環上に導入するのが好ましい。

[0047] また、本発明の高分子電解質を構成するブロック共重合体は、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）を構成成分とする。該脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）は脂肪族ビニル系化合物単位を主たる繰返し単位とし、かつ、イオン伝導性基を有しない。

[0048] ここで、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の主たる繰返し単位である脂肪族ビニル系化合物単位とは、脂肪族ビニル系化合物の重合によって形成できる構造である。該脂肪族ビニル系化合物とは、少なくとも一つの芳香環を構成しない炭素原子に直結する付加重合性炭素二重結合を含む官能基を少なくとも1つ有する化合物を指す。

[0049] 前記脂肪族ビニル系化合物単位としては、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カン単位、炭素数7～10のビニルシクロアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位及び炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位が挙げられる。これらの群から選ばれる繰返し単位は単独または2種以上組み合わせて用いてもよい。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、重合に供する単量体が炭素－炭素二重結合を複数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複数種の重合可能な位置（例えば1，3－ジエンの1，2－結合、3，4－結合、1，4－結合

による重合)があるが、特に限定はなく、その割合(例えば1, 2-結合と1, 4-結合との割合)にも特に制限はない。

[0050] このような単量体単位を構成する単量体のうち、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-オクテンなど、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、シクロヘプテンおよびシクロオクテンなど、炭素数7~10のビニルシクロアルカンとしてはビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタンなど、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、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-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエンなど、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などがそれぞれ挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] 脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)を形成するための単量体が、ビニルシクロアルケンや共役ジエンや共役シクロアルカジエンである場合のように炭素-炭素二重結合を複数有している場合には、重合後の繰り返し単位は炭素-炭素二重結合を有するが、更にこれを飽和させた構造を繰り返し単位とすることもできる。これは上記単量体を重合させた場合は残留した炭素-炭素二重結合を水素添加することで得られる。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た構造であることが好ましく、50モル%以上が水素添加された構造であることがより好ましく、80モル%以上が水素添加された構造であることがより一層好ましい。炭

素－炭素二重結合の存在率（または水素添加率）は、一般に用いられている方法、例えば、ヨウ素価測定法、 ^1H -NMR測定等によって算出することができる。

[0052] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（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あ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の共役ジエン単位及び炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位よりなる群から選ばれる少なくとも一種の繰り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3～6のアルケン単位、炭素数4～6の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰り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4～5のアルケン単位、炭素数4～5の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも1種の繰り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好ましいのはイソブテン単位、1，3－ブタジエン単位の二重結合を飽和した構造単位（1－ブテン単位、2－ブテン単位）、イソプレン単位の二重結合を飽和した構造単位（2－メチルー1－ブテン単位、3－メチルー1－ブテン単位、2－メチルー2－ブテン単位）であり、特に柔軟性の高さから1，3－ブタジエン単位の二重結合を飽和した構造単位（1－ブテン単位、2－ブテン単位）、イソプレン単位の二重結合を飽和した構造単位（2－メチルー1－ブテン単位、3－メチルー1－ブテン単位、2－メチルー2－ブテン単位）が、最も好ましい。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、イソプレン単位である。

[0053] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）は脂肪族ビニル系化合物単位が主たる繰り返し単位であり、すなわち、脂肪族ビニル系化合物単位が50重量%を超えており、70重量%を超えていることが好ましく、90重量%を超えていることがより好ましい。

[0054] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）は、上記繰り返し単位以外に、ブロ

ック共重合体に弾力性を与えるという脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の目的を損なわない範囲で他の繰り返し単位、例えばスチレン単位、ビニルナフタレン単位等の芳香族ビニル系化合物単位、塩化ビニル単位等のハロゲン含有ビニル化合物単位、炭素数1～12の側鎖を有するアクリル酸エステル単位、ならびに炭素数1～12の側鎖を有するメタクリル酸エステル単位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望ましい。かかる他の単量体の使用量は、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の50重量%未満であり、30重量%未満であるのがより好ましく、10重量%未満であるのがより一層好ましい。

[0055] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）をゴム状重合体ブロックとした場合、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。ここでいうゴム状重合体ブロックとはガラス転移点あるいは軟化点が30℃以下、好ましくは20℃以下、より好ましくは10℃以下の重合体ブロックを意味する。

[0056] 重合体ブロック（B）をゴム状重合体ブロックとする上では、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カン単位、炭素数7～10のビニルシクロアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位及び炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主成分とすることが好ましく、炭素数2～5のアルケン単位、炭素数4～5の共役ジエン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主成分とすることがより好ましい。

[0057] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）1つあたりの分子量は、高分子電解質の性状、要求性能、他の重合体成分等によって適宜選択される。標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、1,000～1,000,000の間から選択され、5,000～500,000の範囲から選択されるのが好ましく、10,000～200,000の間から選択されるのがより好

ましい。また、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）をゴム状重合体ブロックとした場合、成形性、および柔軟性を両立する観点から、15,000～120,000の間から選択されるのが特に好ましい。

[0058] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）はイオン伝導性基を有さない。ここでイオン伝導性基を有さないとは実質的にイオン伝導性を有さない程度であることを意味しており、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）とのミクロ相分離性を高める上では、例えば繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が0.1以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましく、全く有さないことが最も好ましい。但し製造上、繰り返し単位あたり0.001～0.05程度のイオン伝導性基を含有する方が有利な場合がある。

[0059] 脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）は疎水性であることで芳香族ビニル系重合体ブロック（A）との相分離が良好に起こるので好ましい。例えば水酸基、アミノ基などの親水性基を実質的に有さないことが好ましく、エステル基などの極性基を実質的に有さないことも好ましい。

[0060] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）とを構成成分とするブロック共重合体のブロック構造は特に限定されないが、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）は複数あることが望ましく、少なくとも1つの脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の両端は、ブロック共重合体の末端でないことが望ましい。例としてA-B-A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)_nX型共重合体（Xはカップリング成分を表す）、(B-A)_nX型共重合体（Xはカップリング成分を表す）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。ここでブロック共重合体が芳香族ビニル系重合体ブロック（A）及び／又は脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）を複数有する場合は、これらのブ

ロックは同じであっても異なっても良い。

[0061] 本発明の高分子電解質を構成するブロック共重合体において、該ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル系重合体ブロック（A）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）との重量比は得られるブロック共重合体の要求性能によって適宜選択されるが、イオン伝導度の観点からは95：5～55：45であるのが好ましく、耐水性の観点からは45：55～5：95が好ましく、イオン伝導度と耐水性を両立させるためには60：40～40：60が好ましい。この重量比が95：5～5：95である場合には、ミクロ相分離により芳香族ビニル系重合体ブロック（A）の形成するイオンチャンネルがシリンド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、また疎水性である脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の割合が適切となって優れた耐水性が発現する。なお、ここで上記重量比は、ブロック共重合体の全てのイオン伝導性基を水素に置換した重合体ブロックを想定して算出する。

[0062] 本発明で使用するブロック共重合体は、一部にグラフト結合を含むものも包含する。一部にグラフト結合を含むブロック共重合体としては、構成する重合体ブロックの一部がブロック共重合体の主たる構造（例えば主鎖）にグラフト結合したものなどが挙げられる。

[0063] 本発明で用いるブロック共重合体の数平均分子量は特に制限されないが、イオン伝導性基を考慮しない数平均分子量は標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、10,000～1,000,000が好ましく、15,000～700,000がより好ましく、20,000～500,000がより一層好ましい。

[0064] 本発明の高分子電解質を構成するブロック共重合体は芳香族ビニル系重合体ブロック（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、該高分子電解質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。芳香族ビニル系重合体ブロック（A）がイオン伝導性基を有することで、高分子電解質の耐ラジカル性を向上させるのに特に有効である。

[0065] イオン伝導性基の導入量は、得られるブロック共重合体の要求性能等によって適宜選択されるが、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、通常、ブロック共重合体のイオン交換容量（全体IEC）が 0.40 meq/g 以上となるような量であることが好ましく、 0.50 meq/g 以上となるような量であることがより好ましく、 0.60 meq/g 以上となるような量であることが更に好ましい。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、 4.5 meq/g 以下であるのが好ましく、 4.0 meq/g 以下であるのがより好ましく、 3.5 meq/g 以下であるのが更に好ましい。

[0066] 本発明で用いるブロック共重合体は主としてイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（C）を含んでいても良い。

[0067] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）が前記高分子電解質の20～60重量%を占めることによって、膜として使用する時の機械的強度に優れ、好ましい。より好ましくは23～50重量%を占めることであり、更に好ましくは25～40重量%を占めることである。

[0068] 主としてイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（C）とは、芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰り返し単位とする重合体ブロックである。該重合体ブロックは高分子電解質の成形体（例えば高分子電解質膜）の形状安定性を優れた

ものとする。したがって脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）がゴム状重合体ブロックである場合は特に有用である。芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）、脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）のいずれとも相分離して拘束相を形成することが好ましい。すなわちイオン伝導性を有しない芳香族ビニル系重合体ブロック（C）が独立した相を形成するのでより形状安定性が優れたものとなる。

[0069] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は主としてイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とする。ここで主としてイオン伝導性基を有さない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とするとは芳香族ビニル系重合体ブロック（C）が実質的にイオン伝導性を有さない程度であることを意味しており、例えば芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が0.1以下、より好ましくは0.01以下であり、最も好ましくは全く有さないことである。または芳香族ビニル系重合体ブロック（A）の有するイオン伝導性基に対して1/10以下であることが好ましく、1/20であることがより好ましく、1/100以下であることが更に好ましい。この結果、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は実質的にイオン伝導性を有しなくなり、イオンチャンネルを形成する芳香族ビニル系重合体ブロック（A）との相分離が良好に発現するので、効率よいイオン伝導を行うことができる。

[0070] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は疎水性であることで芳香族ビニル系重合体ブロック（A）との相分離が良好に起こるので好ましい。例えば水酸基、アミノ基などの親水性基を実質的に有さないことが好ましく、エステル基などの極性基を実質的に有さないことも好ましい。

[0071] ここで、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の主たる繰り返し単位である芳香族ビニル系化合物単位とは、芳香族ビニル系化合物の重合によって形成できる構造である。該芳香族ビニル系化合物とは、少なくとも1つの芳香環と、少なくとも一つの芳香環上の炭素原子に直結する付加重合性炭素二重結合を含む官能基を少なくとも1つ有する化合物を指す。

[0072] 上記の芳香族ビニル系化合物が有する芳香環は炭素環式芳香環であるのが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等が挙げられる。これら芳香族ビニル系化合物としては、芳香族ビニル系化合物単位は1～3個の炭素数1～8の炭化水素基を芳香環上に有する置換芳香族ビニル系化合物単位であることが望ましい。例えば、芳香環上の水素をビニル基、1-アルキルエチニル基（例えばイソプロペニル基）、1-アリールエチニル基などの置換基で置換した化合物が挙げられる。例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-イソブチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-n-オクチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、 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（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、sec-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）又はフェニル基で置換された芳香族ビニル系化合物（具体的には、 α -メチルスチレン、 α , 4-ジメチルスチレン、 α -メチルー4-エチルスチレン、 α -メチルー4-t-ブチルスチレン、 α -メチルー4-イソプロピルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン等）が挙げられる。

[0073] これらは1種又は2種以上組み合わせて使用できるが、中でも4-t-ブチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、 α -メチルー4-t-ブチルスチレン、 α -メチルー4-イソプロピルスチレンが好ましい。これらの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。

[0074] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は、本発明の効果を損なわない範囲

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（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）、炭素数2～8のアルケン（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）、（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。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ことが望ましい。

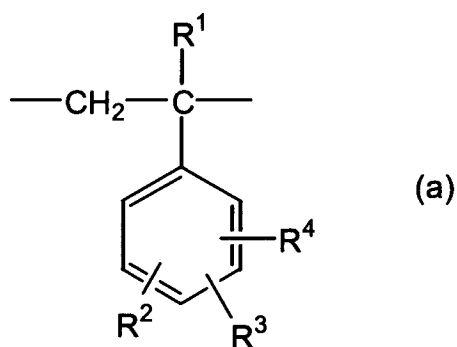
[0075] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）はブロック共重合体の60重量%以下の範囲で用いることが好ましく、50重量%以下の範囲で用いることがより好ましく、40重量%以下の範囲で用いることがより好ましい。

[0076] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）と芳香族ビニル系重合体ブロック（A）との比率に特に限定はないが、イオン伝導性基を導入する前の単量体単位の比率として、85：15～0：100の範囲であることが好ましく、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）による機械的強度と、高いイオン伝導性を両立する上では、65：35～20：80の範囲であることが好ましく、55：45～35：65の範囲であることがより好ましく、45：55～35：65の範囲であることがさらに好ましい。

[0077] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）は、下記の一般式（a）で表される芳香族ビニル系化合物単位を主たる繰り返し単位として有する重合体ブロックから構成されていてもよい。一般式（a）のR¹で表される炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、メチル基、エチル基、プロピル

基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。一般式 (a) の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ～ 8 のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。一般式 (a) で表される芳香族ビニル系化合物単位の好適な具体例としては、4-メチルスチレン単位、4-*tert*-ブチルスチレン単位、 α , 4-ジメチルスチレン単位、 α -メチル-4-*tert*-ブチルスチレン単位等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。これら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。

[0078] [化1]



（式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表すが、少なくとも 1 つは炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す）

[0079] 本発明の高分子電解質の製造方法の一つとして、イオン伝導性基を有しないブロック共重合体を製造後、イオン伝導性基を導入する方法が挙げられる。例えばイオン伝導性基としてスルホン酸基を導入する場合、ポリスチレン

のスルホン化反応は芳香環のパラ位に優先的に起こるので、芳香族ビニル系重合体ブロックの主たる繰返し単位が上記 4-メチルスチレン単位、4-tert-ブチルスチレン単位、 α , 4-ジメチルスチレン単位、 α -メチル-4-tert-ブチルスチレン単位等、4位（パラ位）が置換されたスチレン構造である場合、対応する芳香族ビニル系重合体ブロックへのスルホン化反応は起こりにくくなる（スルホン化の反応速度が低下、または完全に反応が進行しない）。このため芳香族ビニル系重合体ブロックにスルホン酸基が導入されにくくなり、該芳香族ビニル系重合体ブロックをイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル化合物単位とする上で有利である。特に4位が嵩高い置換基で置換された構造である場合一層有利であり、該置換基としてはイソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられ、4-tert-ブチルスチレン単位がより有利である。このように、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）をイオン伝導性基の導入が起こりにくい芳香族ビニル系化合物（例えば置換芳香族ビニル系化合物）の重合によって得ること、少なくとも芳香族ビニル系重合体ブロック（A）を構成するための芳香族ビニル系化合物（例えば無置換芳香族ビニル系化合物）よりも十分イオン伝導性基導入反応の反応性が低いモノマーを用いることが、イオン伝導性基を有しないブロック共重合体を製造後、イオン伝導性基を導入する方法によって本発明の高分子電解質を製造する上で有利である。

[0080] ブロック共重合体にイオン伝導性基を導入する方法で本発明の高分子電解質を製造する場合、イオン伝導性基導入前のブロック共重合体において、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）に相当する芳香族ビニル系重合体ブロックは、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）に相当する芳香族ビニル系重合体ブロックに比べて非常にイオン伝導性基が導入されにくく、このため、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）のイオン伝導性基導入率が、あらゆる場合において芳香族ビニル系重合体ブロック（C）よりも有意に高い。芳香族ビニル系重合体ブロック（A）のイオン伝導性基は、ブロック共重合体の全イオン伝導性基の少なくとも85%以上を占めることが好ましく、90%以

上を占めることがより好ましく、95%以上を占めることが更に好ましい。

[0081] 拘束相としての機能を果たす観点から、上記した芳香族ビニル系化合物単位は、芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の主たる繰返し単位であり、50重量%を超えている。また70重量%以上を占めることがより好ましく、90重量%以上を占めることがより一層好ましい。

[0082] 芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の分子量は、高分子電解質の性状、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、高分子電解質の力学特性が高くなる傾向にあるが、大きすぎるとブロック共重合体の成形、製膜が困難になり、分子量が小さい場合、力学特性が低くなる傾向にあり、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。標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、800～500,000の間から選択されるのが好ましく、2,000～150,000の間から選択されるのがより好ましく、3,000～50,000の間から選択されるのがさらに好ましい。

[0083] 本発明で用いるブロック共重合体が芳香族ビニル系重合体ブロック（C）、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）及び脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）から構成される場合、該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-C-Aテトラブロック共重合体、B-A-B-Cテトラブロック共重合体、A-B-C-Bテトラブロック共重合体、C-B-C-Aテトラブロック共重合体、A-B-A-Cテトラブロック共重合体、A-C-B-C-Aペンタブロック共重合体、C-A-B-A-Cペンタブロック共重合体、A-C-B-C-Aペンタブロック共重合体、C-B-A-B-Cペンタブロック共重合体、A-B-C-A-Bペンタブロック共重合体、A-B-C-A-Cペンタブロック共重合体、A-B-C-B-Cペンタブロック共重合体、A-B-A-B-Cペンタブロック共重合体、A-B-A-C-Bペンタブロック共重合体、B-A-B-A-Cペンタブロック共重合体、B-A-B-C-Aペンタブロック共重合体、B-A-B-C-Bペンタブロック共重合体、C-A-C-B-Cペンタブロック共重合体

等が挙げられる。拘束性の観点から、Cブロックを複数有することが好ましく、特に両端にCブロックを有することが好ましい。また、本発明の高分子電解質を乳化させて用いる場合は、乳化液の調製し易さの観点から、Aブロックを両端に有することが好ましい。また有機溶媒への溶解性、分散性の観点からC-A-C-B-Cペンタブロック共重合体が望ましい。

[0084] 本発明で使用するブロック共重合体は、一部にグラフト結合を含むものも包含する。一部にグラフト結合を含むブロック共重合体としては、構成する重合体ブロックの一部がブロック共重合体の主たる部分（例えば主鎖）にグラフト結合したものなどが挙げられる。

[0085] 本発明で用いられる高分子電解質におけるブロック共重合体の製造方法に関しては、特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、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が好ましい。以下、該イオン伝導性基を有さないブロック共重合体における芳香族ビニル系重合体ブロック（A）に相当するイオン伝導性基を有さない重合体ブロックを芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'として、説明する。

[0086] 芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'又は脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）を構成する単量体の種類、分子量等によって、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'又は脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）の製造方法は、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、カチオン重合法が好ましく選択される。特に、分子量制御、分子量分布制御、重合体構造制御、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）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、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。

[0087] 製造方法の具体例として、4-ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を主たる繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'及び

共役ジエンからなる脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体の製造方法について述べる。

この場合、工業的容易さ、分子量、分子量分布、芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'と脂肪族ビニル系重合体ブロック（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。

[0088] （１）トルエン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、１０～４０℃の温度条件下で、４－ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を重合し、その後共役ジエン、４－ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を逐次重合させ、A'－B－A'型ブロック共重合体を得る方法。

[0089] （２）トルエン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、１０～４０℃の温度条件下で、４－ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を重合し、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。

[0090] 製造方法の具体例として、４－*tert*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を主たる繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（C）、４－ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を主たる繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（A）'及び共役ジエンからなる重合体ブロック（B）を構成成分とするブロック共重合体の製造方法について述べる。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（C）、（B）及び（A）'の結合の容易さ等からリビングアニオン重合法が好ましく、次のような具体的な合成例が挙げられ、採用／応用することができる。

[0091] （３）トルエン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、１０～４０℃の温度条件下で、４－*tert*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を重合し、その後共役ジエン、４－ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物を逐次重合させC－B－A'型ブロック共重合体を得る方法。

[0092] （４）トルエン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、１０～４０℃の温度

条件下で、4-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を重合し、その後4-ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物、共役ジエンを逐次重合させた後、安息香酸フェニル等のカップリング剤を添加してC-A'-B-A'-C型ブロック共重合体を得る方法。

[0093] (5) トルエン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、10～40℃の温度条件下で、4-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を重合し、その後4-ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物、共役ジエン、4-ビニルビフェニル等の芳香族ビニル系化合物、4-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を逐次重合させC-A'-B-A'-C型ブロック共重合体を得る方法。

[0094] このようにして製造されたブロック共重合体は、脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)を構成する炭素数4～8の共役ジエン単位の二重結合の水素添加反応に供される。該水素添加反応の方法としては、アニオン重合等で得られたブロック共重合体の溶液を耐圧容器に仕込み、Ni/AI系等のZiegler系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において水素添加反応を行う方法を例示できる。

[0095] 次に、得られたブロック共重合体にイオン伝導性基を結合させる方法について述べる。

[0096] まず、得られた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。

[0097] 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み合わせから、適宜選択して使用してもよい。

[0098] 得られたブロック共重合体のスルホン化物を含む反応溶液から、スルホン化物を固形物として取り出す方法としては、水中に反応溶液を注ぎスルホン化物を沈殿させた後に溶媒を常圧留去する方法や、反応溶液中に停止剤の水を徐々に添加し懸濁せしめ、スルホン化物を析出させた後に溶媒を常圧留去する方法などが挙げられるが、スルホン化物が微分散化し、その後の水での洗浄効率が上がる観点から、反応溶液中に停止剤の水を徐々に添加し、懸濁せしめ、スルホン化物を析出させる方法が好適に用いられる。

[0099] 次に、得られた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、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。

[0100] スルホン化又はホスホン化の程度としては、すでに述べたごとく、ブロック共重合体のイオン交換容量が好ましくは 0.40 meq/g 以上、より好ましくは 0.50 meq/g 以上、さらに好ましくは 0.60 meq/g 以上であり、一方で、好ましくは 4.5 meq/g 以下、より好ましくは 4.0 meq/g 以下、さらに好ましくは 3.5 meq/g 以下であるようにスルホン化またはホスホン化されることが望ましい。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芳香族ビニル系化合物中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（ ^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。

[0101] 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、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。

[0102] 本発明の高分子電解質は、本発明の効果を損なわない限り、各種添加剤、例えば、軟化剤、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良い。

[0103] 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、可塑剤等が挙げられる。

[0104] 安定剤は、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤等を包含し、具体例としては、2, 6-ジ-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-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-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロジナミド)、3, 5-ジ-*t*-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-*t*-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-*t*-

ブチルー 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トetra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-ブチルー 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が挙げられる。

[0105] 本発明の高分子電解質におけるブロック共重合体の含有量は、イオン伝導性の観点から、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがより一層好ましい。

[0106] 固体高分子型燃料電池用途などに好適な本発明の高分子電解質膜は、膜抵抗、膜強度、ハンドリング性等の観点から、その膜厚が5~300 μm 程度であることが好ましく、6~200 μm 程度であることがより好ましく、7~100 μm 程度であることがさらに好ましい。膜抵抗を低くしたい場合には7~30 μm 、膜抵抗を低く保ち膜強度を持たせる場合には、20~60 μm 、膜強度を重視する場合には50~100 μm が好ましい。

[0107] 該高分子電解質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が、例えば、高分子電解質膜を構成するブロック共重合体又は該ブロック共重合体及び上記したような添加剤を適当な溶媒と混合して、5重量%以上の該ブロック共重合体の溶液又は懸濁液又は乳化液を調製した後、離型処理済みのPETフィルム等に、コーターやアプリケーションター等を用いて塗布した後、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高分子電解質膜を得る溶液塗工方法や、ポリテトラフルオロエチレンシート等に5重量%以下の該ブロック共重合体の溶液又は懸濁液又は乳化液をキャストした後、1~数日かけて溶媒を徐々に除去す

ることによって、所望の厚みを有する高分子電解質膜を得るキャスト法や、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成膜する方法などを用いることができるが、良好な強度と柔軟性を有する高分子電解質膜を調整しやすい観点から、溶液塗工方法が好適に用いられる。

[0108] また、得られた高分子電解質膜層の上に、新たに、同じまたは異なるブロック共重合体溶液を塗布して乾燥することにより積層化させてもよい。また、上記のようにして得られた、同じまたは異なる高分子電解質膜同士を熱ロール成形等で圧着させて積層化させてもよい。

[0109] 高分子電解質膜を均一溶液系で調整する場合に使用する溶媒は、ブロック共重合体の構造を破壊することなく、溶液塗工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、クロロベンゼ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、イソプロピルアルコール、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が例示できる。ブロック共重合体の構成、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種以上の組み合わせを適宜選択し使用することができるが、特に良好な強度と柔軟性を有する高分子電解質膜を調整しやすい観点から、トルエンとイソブチルアルコールの混合溶媒、トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソプロピルアルコールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソブチルアルコールの混合溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノールの混合溶媒、クロロベンゼンが好ましく、特に、トルエンとイソブチルアルコールの混合溶媒、トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶媒、クロロベンゼンが好ましい。

[0110] 次に、高分子電解質膜を乳化液系で調整する場合について述べる。イオン伝導性基を有する芳香族ビニル系重合体ブロック（A）が親水性、脂肪族ビ

ニル系重合体ブロック（B）が疎水性であるため保護コロイド形成能があり、界面活性剤を使用することなく乳化液を得ることができる。また、水などの極性溶媒を使用することで、極性の高いイオン伝導性基を外殻に有する粒子を容易に製造することができる。

[0111] 上記乳化液を作成する方法としては公知の方法を用いることができるが、分散粒径の分布を狭くできる点で転相乳化法を応用するのが好ましい。即ち、該ブロックポリマーを適当な有機溶剤に溶解した液を乳化機などで攪拌しながら水等の極性溶剤を加えていく。初期は有機溶剤系の中に水などの極性溶剤が粒子として分散している状態にあるが、極性溶剤がある量を超えると共連続状態となり、急激に粘度が上昇する。さらに極性溶剤を添加すると極性溶剤が連続相、有機溶媒が微粒子となり、粘度は急激に低下する。この方法を用いることで、分散粒径の揃った乳化液を得ることができる。

[0112] 乳化液の分散粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える大粒径である場合、粒子内でブロックポリマーが相分離した構造となり、全てのイオン伝導性基が外殻に出てきていないため、イオン伝導性基を有効に使用することができない。したがって、ブロックポリマーを用いる場合には用いるポリマーの分子量やブロックの比率にもよるが、平均分散粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで微粒子化するのが望ましい。多くの場合、上記プレ乳化での平均分散粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるため、さらなる微分散化が必要となる。微分散化の手法としては公知の方法を用いることができるが、不純物混入防止の観点でボールミルにおける粉碎用のボールのようなメディアを使用しない方法が好ましい。具体例としては高圧衝突法などが挙げられる。

[0113] また、溶液塗工方法における溶媒除去の条件は、ブロック共重合体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、 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の熱風乾燥にて4分以上かけて溶媒を除去する方法や、 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 程度の熱風乾燥にて2～

4分にて溶媒を除去する方法や、25℃程度で1～3時間程度、予備乾燥させた後、100℃程度の熱風乾燥にて数分かけて乾燥する方法や、25℃程度で1～3時間程度、予備乾燥させた後、25～40℃程度の雰囲気下、真空乾燥にて1～12時間程度乾燥する方法などが挙げられる。良好な強度と柔軟性を有する高分子電解質膜を調製しやすい観点から、60～100℃程度の熱風乾燥にて4分以上かけて溶媒を除去する方法や、25℃程度で1～3時間程度、予備乾燥させた後、100℃程度の熱風乾燥にて数分かけて乾燥する方法や、25℃程度で1～3時間程度、予備乾燥させた後、25～40℃程度の雰囲気下、真空乾燥にて1～12時間程度乾燥する方法などが好適に用いられる。

[0114] 次に、本発明の高分子電解質より作製した高分子電解質膜を用いた本発明の膜－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1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。さらに別の製造方法として、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1対のガス拡散電極の触媒層面に塗布し、高分子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高分子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。さらに他の製造方法として、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、1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高分子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、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。

[0115] 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、高分子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、高分子電解質膜を構成する高分子電解質と同種の材料、より好ましくは同一の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。高分子電解質膜が複層構造など複数の材料からなる場合、高分子電解質膜のガス拡散電極と接する面を構成する高分子電解質、または該面の主たる構成成分である高分子電解質と同種の材料、より好ましくは同一の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。

[0116] 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。

[0117] 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、撥水処理を施してもよい。

[0118] 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。

[0119] 本発明の高分子電解質からなる高分子電解質膜は、低湿度下における高いプロトン伝導性を有し、低抵抗を示し、該高分子電解質膜を含んでなる膜－電極接合体は水素を燃料とする固体高分子型燃料電池に用いることで、低湿度下においても高い出力特性を得ることが可能であり、また、水による膨潤が少なく、電極との接合性にも優れる。

実施例

[0120] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0121] (ブロック共重合体のイオン交換容量の測定方法)

試料を密閉できるガラス容器中にブロック共重合体を秤量（秤量値 a (g)）し、過剰量の塩化ナトリウム飽和水溶液（ $(300 \sim 500) \times a$ (ml)）を添加して12時間攪拌した。フェノールフタレインを指示薬として、水中に発生した塩化水素を0.01規定のNaOH標準水溶液（力価 f ）にて滴定（滴定量 b (ml)）した。

イオン交換容量は次式により求めた。

$$\text{イオン交換容量 (meq/g)} = (0.01 \times b \times f) / a$$

[0122] （ブロック共重合体の数平均分子量の測定方法）

数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により下記の条件で測定した。

装置：東ソー（株）製、商品名：HLC-8220GPC

溶離液：THF

カラム：東ソー（株）製、商品名：TSK-GEL（TSKgel G3000HxL（内径7.6mm、有効長30cm）を1本、TSKgel Super Multipore HZ-M（内径4.6mm、有効長15cm）を2本の計3本を直列で接続）

カラム温度：40℃

検出器：RI

送液量：0.35ml/分

数平均分子量計算：標準ポリスチレン換算

[0123] <参考例1>

（ポリ（4-ビニルビフェニル）、水添ポリイソプレン及びポリ（4-tert-ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造）

1000mLオートクレーブに、脱水トルエン435ml及びsec-ブチルリチウム（1.05M-シクロヘキサン溶液）1.71mlを仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン7.6ml、4-ビニルビフェニル25.3g、4-tert-ブチルスチレン7.1ml、イソプレン26.4ml、4-tert-ブチルスチレン6.6mlを逐次添加し、40℃で逐次

重合させることにより、ポリ（４-tert-ブチルスチレン）-b-ポリ（４-ビニルビフェニル）-b-ポリ（４-tert-ブチルスチレン）-b-ポリイソプレン-b-ポリ（４-tert-ブチルスチレン）（以下、tBSVBtBSItBSと略記する）を合成した。得られたtBSVBtBSItBSの数平均分子量（GPC測定、標準ポリスチレン換算）は35,000であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は93.0%、４-ビニルビフェニル単位の含有量は36.6重量%、４-tert-ブチルスチレン単位の含有量は30.4重量%であった。

[0124] 合成したtBSVBtBSItBS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70℃で8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（４-ビニルビフェニル）-b-ポリ（４-tert-ブチルスチレン）-b-水添ポリイソプレン-b-ポリ（４-tert-ブチルスチレン）（以下、tBSVBtBSEPtBSと略記する）を得た。得られたtBSVBtBSEPtBSの水素添加率を¹H-NMRスペクトル測定により算出したところ、ポリイソプレンの二重結合に由来するピークは検出されなかった。

[0125] <参考例2>

（ポリ（４-ビニルビフェニル）、水添ポリイソプレン及びポリ（４-tert-ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造）

1000mLオートクレーブに、脱水トルエン435mL及びsec-ブチルリチウム（1.20M-シクロヘキサン溶液）1.0mLを仕込んだ後、４-tert-ブチルスチレン10.3mL、４-ビニルビフェニル22.8g、イソプレン36.8mLを添加し、40℃で重合させ、安息香酸フェニル137mgを添加し、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（４-ビニルビフェニル）-b-ポリイソプレン-b-ポリ（４-ビニルビフェニル）-b-ポリ（４-tert-ブチルスチレン）（以下、tBSVBIVBtBSと略記する）を合成し

た。得られた t B S V B I V B t B S の数平均分子量（GPC測定、標準ポリスチレン換算）は 158,000 であり、¹H-NMR 測定から求めた 1,4-結合量は 94.0%、4-ビニルビフェニル単位の含有量は 33.9 重量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は 22.0 重量%であった。

[0126] 合成した t B S V B I V B 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 70°C で 8 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（4-ビニルビフェニル）-b-水添ポリイソプレン-b-ポリ（4-ビニルビフェニル）-b-ポリ（4-tert-ブチルスチレン）（以下、t B S V B E P V B t B S と略記する）を得た。得られた t B S V B E P V B t B S の水素添加率を¹H-NMR スペクトル測定により算出したところ、ポリイソプレンの二重結合に由来するピークは検出されなかった。

[0127] <参考例 3>

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

1400 mL オートクレーブに、脱水シクロヘキサン 820 mL 及び sec-ブチルリチウム（1.25 M-シクロヘキサン溶液）1.7 mL を仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン 19.8 mL、スチレン 27.7 mL を逐次添加し、50°C で逐次重合させ、次いでイソプレン 80.4 mL、スチレン 26.6 mL、及び 4-tert-ブチルスチレン 18.1 mL を逐次添加し、60°C で逐次重合させることにより、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、標準ポリスチレン換算）は 86,000 であり、¹H-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 32.

9重量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は29.8重量%であった。

[0128] 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/AI系のZiegler系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において70℃で8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¹H-NMRスペクトル測定により算出したところ、ポリイソプレンの二重結合に由来するピークは検出されなかった。

[0129] <参考例4>

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

1400mLオートクレーブに、脱水シクロヘキサン768mL及びsec-ブチルリチウム(1.25M-シクロヘキサン溶液)1.76mLを仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン60.7mL、スチレン55.6mLを逐次添加し、50℃で逐次重合させ、次いでイソプレン202mL、スチレン54.1mL、及び4-tert-ブチルスチレン56.7mLを逐次添加し、60℃で逐次重合させることにより、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、標準ポリスチレン換算)は72,000であり、¹H-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29.4重量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は30.0重量%であった。

[0130] 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/AI系のZiegler系水素

添加触媒を用いて、水素雰囲気下において70℃で8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¹H-NMRスペクトル測定により算出したところ、ポリイソプレンの二重結合に由来するピークは検出されなかった。

[0131] <参考例5>

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

1400mLオートクレーブに、脱水シクロヘキサン593mL及びsec-ブチルリチウム(1.00M-シクロヘキサン溶液)2.9mLを仕込んだ後、4-tert-ブチルスチレン22.9mL、スチレン32.6mLを逐次添加し、50℃で逐次重合させ、次いでイソプレン59.0mL、スチレン29.3mL、及び4-tert-ブチルスチレン20.3mLを逐次添加し、60℃で逐次重合させることにより、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、標準ポリスチレン換算)は64,000であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は94.2%、スチレン単位の含有量は41.2重量%、4-tert-ブチルスチレン単位の含有量は29.4重量%であった。

[0132] 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70℃で8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tBS

SEPS tBSの水素添加率を¹H-NMRスペクトル測定により算出したところ、ポリイソプレンの二重結合に由来するピークは検出されなかった。

[0133] <製造例 1>

(主としてスルホン化4-ビニルビフェニル単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック(A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)及び主として4-tert-ブチルスチレンからなる芳香族ビニル系重合体ブロック(C)からなるブロック共重合体(スルホン化tBSVBtBSEPtBS)の合成)

参考例1で得られたブロック共重合体(tBSVBtBSEPtBS) 5 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200 mlを加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン50 ml、クロロスルホン酸3.5 mlの混合溶液を、30分かけて徐々に滴下した。室温にて40時間攪拌後、停止剤としての蒸留水を10 ml添加した。その後、攪拌下、250 mlの蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を1 L添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明の高分子電解質であるスルホン化tBSVBtBSEPtBSを得た。得られたスルホン化tBSVBtBSEPtBSのスルホン酸基を有する芳香族ビニル系重合体ブロック(A)であるスルホン酸基変性した4-ビニルビフェニル単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は滴定から1.96個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は3.0 meq/gであった。

[0134] <製造例 2>

(主としてスルホン化4-ビニルビフェニル単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック(A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)及び主として4-tert-ブチルスチレン単位から

なる芳香族ビニル系重合体ブロック（C）からなるブロック共重合体（スルホン化 t B S V B t B S E P t B S）の合成）

参考例 1 で得られたブロック共重合体（t B S V B t B S E P t B S）5 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 200 ml を加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 50 ml、クロロスルホン酸 2.8 ml の混合溶液を、30 分かけて徐々に滴下した。室温にて 7 時間攪拌後、停止剤としての蒸留水を 10 ml 添加した。その後、攪拌下、250 ml の蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を 1 L 添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明の高分子電解質であるスルホン化 t B S V B t B S E P t B S を得た。得られたスルホン化 t B S V B t B S E P t B S の芳香族ビニル系重合体ブロック（A）であるスルホン酸基変性した 4-ビニルビフェニル単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は滴定から 1.76 個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は 2.77 meq/g であった。

[0135] <製造例 3>

（主としてスルホン化 4-ビニルビフェニル単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック（A）、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）及び主として 4-tert-ブチルスチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック（C）からなるブロック共重合体（スルホン化 t B S V B E P V B t B S）の合成）

参考例 2 で得られたブロック共重合体（t B S V B E P V B t B S）5 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 180 ml を加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 40 ml、クロロスルホン酸 2.8 ml の混合溶液を

、30分かけて徐々に滴下した。室温にて4時間攪拌後、停止剤としての蒸留水を10ml添加した。その後、攪拌下、220mlの蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を1L添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明の高分子電解質であるスルホン化tBSVBEPVBtBSを得た。得られたスルホン化tBSVBEPVBtBSの芳香族ビニル系重合体ブロック(A)であるスルホン酸基変性した4-ビニルビフェニル単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は滴定から1.54個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は2.33meq/gであった。

[0136] <製造例4>

(主としてスルホン化スチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック(A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック(B)及び主として4-tert-ブチルスチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック(C)からなるブロック共重合体(スルホン化tBSSSEPS tBS)の合成)

参考例3で得られたブロック共重合体(tBSSSEPS tBS)40g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、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン123ml中、0℃にて無水酢酸61.4mlと硫酸27.5ml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。室温にて72時間攪拌後、停止剤の蒸留水を20ml添加した。その後、0.7Lの蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を1.3L添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明に属しない高分子電解質であるスルホン化 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 のスルホン酸基変性したスチレン単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は¹H-NMR分析から 1.00 個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は 2.52 meq/g であった。

[0137] <製造例 5>

(主としてスルホン化スチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック (B) 及び主として 4-tert-ブチルスチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (C) からなるブロック共重合体 (スルホン化 t B S S E P S t B S) の合成)

参考例 3 で得られたブロック共重合体 (t B S S E P S t B S) 40 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 452 ml を加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 111 ml 中、0℃にて無水酢酸 55.5 ml と硫酸 24.8 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。室温にて 72 時間攪拌後、停止剤の蒸留水を 20 ml 添加した。その後、0.7 L の蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を 1.3 L 添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明に属しない高分子電解質であるスルホン化 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 のスルホン酸基変性したスチレン単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は¹H-NMR分析から 1.00 個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は 2.30 meq/g であった。

[0138] <製造例 6>

(主としてスルホン化 4-ビニルビフェニル単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック (B) 及び主として 4-tert-ブチルスチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (C) からなるブロック共重合体 (スルホン化 tBSVBtBSEP tBS) の合成)

参考例 1 で得られたブロック共重合体 (tBSVBtBSEP tBS) 5 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 200 ml を加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 50 ml、クロロスルホン酸 2.8 ml の混合溶液を、30 分かけて徐々に滴下した。室温にて 7 時間攪拌後、停止剤としての蒸留水を 10 ml 添加した。その後、攪拌下、250 ml の蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を 1 L 添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明に属しない高分子電解質であるスルホン化 tBSVBtBSEP tBS を得た。得られたスルホン化 tBSVBtBSEP tBS のスルホン酸基変性した 4-ビニルビフェニル単位のベンゼン環を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は滴定から 1.30 個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は 2.17 meq/g であった。

[0139] <製造例 7>

(主としてスルホン化スチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (A)、主として水添イソプレン単位からなる脂肪族ビニル系重合体ブロック (B) 及び主として 4-tert-ブチルスチレン単位からなる芳香族ビニル系重合体ブロック (C) からなるブロック共重合体 (スルホン化 tBSSEPS tBS) 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) 40 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 540 ml を加え、室温にて攪拌して溶解させた。溶解後、塩化メチレン 44.5 ml 中、0℃にて無水酢酸 89.0 ml と硫酸 51.8 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。室温にて 72 時間攪拌後、停止剤の蒸留水を 20 ml 添加した。その後、0.6 L の蒸留水を重合体溶液にゆっくり注ぎ、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を 1.3 L 添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。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本発明に属しない高分子電解質であるスルホン化 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 のスルホン酸基変性したスチレン単位を含む重合体ブロックの繰り返し単位あたりのスルホン酸基含有量は¹H-NMR 分析から 1.00 個であり、該高分子電解質のイオン交換容量は 2.99 meq/g であった。

[0140] <実施例 1>

(高分子電解質膜の作製)

製造例 1 で得られたスルホン化 t B S V B t B S E P t B S (イオン交換容量 3.0 meq/g) の 25 重量%のトルエン/イソブチルアルコール (重量比 6/4) 溶液を調製し、離型処理済み 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 250 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、100℃、4 分間乾燥させることで、厚さ 35 μm の膜を得た。

[0141] <実施例 2>

(高分子電解質膜の作製)

製造例 2 で得られたスルホン化 t B S V B t B S E P t B S (イオン交換容量 2.77 meq/g) の 30 重量%のトルエン/イソブチルアルコール

(重量比6/4)溶液を調製し、離型処理済み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 μ mの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、100℃、4分間乾燥させることで、厚さ20 μ mの膜を得た。

[0142] <実施例3>

(高分子電解質膜の作製)

製造例3で得られたスルホン化tBSVBEPVBtBS(イオン交換容量2.33meq/g)の1重量%のクロロベンゼン溶液を調製し、ポリテトラフルオロエチレンシートで作製した容器にキャストした後、1~数日かけて溶媒を徐々に除去することによって、厚さ29 μ mの膜を得た。

[0143] <比較例1>

(高分子電解質膜の作製)

製造例4で得られたスルホン化tBSSEPS tBSの18重量%のトルエン/イソプロピルアルコール(重量比5/5)溶液を調製し、離型処理済み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350 μ mの厚みでコートし、100℃で4分乾燥後、PETフィルムから剥離することで、厚さ30 μ mの膜を得た。

[0144] <比較例2>

(高分子電解質膜の作製)

製造例5で得られたスルホン化tBSSEPS tBSの19重量%のトルエン/イソプロピルアルコール(重量比5/5)溶液を調製し、離型処理済み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350 μ mの厚みでコートし、100℃で4分乾燥後、PETフィルムから剥離することで、厚さ31 μ mの膜を得た。

[0145] <比較例3>

(高分子電解質膜の作製)

製造例6で得られたスルホン化tBSVBtBSEP tBS(イオン交換容量2.17meq/g)の30重量%のトルエン/イソブチルアルコール

(重量比 6 / 4) 溶液を調製し、離型処理済み PET フィルム [(株) 東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」] 上に約 250 μm の厚みでコートし、熱風乾燥機にて、100℃、4 分間乾燥させることで、厚さ 33 μm の膜を得た。

[0146] < 比較例 4 >

(高分子電解質膜の作製)

製造例 7 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 2 . 99 meq / g) の 18 重量%のトルエン/イソプロピルアルコール (重量比 5 / 5) 溶液を調製し、離型処理済み PET フィルム [(株) 東洋紡製「東洋紡エステルフィルム K 1 5 0 4」] 上に約 350 μm の厚みでコートし、100℃で 4 分乾燥後、PET フィルムから剥離することで、厚さ 30 μm の膜を得た。

[0147] (実施例及び比較例の高分子電解質膜の性能試験及びその結果)

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なる高分子電解質膜の性能試験を以下のように行った。

[0148] (イオン伝導度の測定)

1 cm × 4 cm の高分子電解質膜を 1 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 80℃及び相対湿度 30% 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上記膜のイオン伝導度を測定した。

[0149] (線膨張率の測定)

1 cm × 4 cm の試料を室温で 4 時間蒸留水に浸漬した後に、長手方向の長さ (x) を計測し、以下の式により算出した。

$$\text{線膨張率 (\%)} = (x - 4) / 4 \times 100$$

[0150] 実施例 1 ~ 3 と比較例 1 ~ 4 で用いた高分子電解質、及び、作製した高分子電解質膜に関するイオン伝導度及び線膨張率の測定結果を表 1 に示す。

[0151]

[表1]

表1

	高分子電解質	(A) の繰り返し単位あたりのイオン伝導性基 (個)	高分子電解質中の (A) (重量%)	(A) 1gあたりのイオン伝導性基含有量 (meq/g)	イオン交換容量 (meq/g)	イオン伝導度 (S/cm) (相対湿度30%)	線膨張率 (%) (室温、水中4時間)
実施例1	スルホン化 tBSVBtBSEPtBS	1.96	36.3	5.82	3.00	1.2×10^{-2}	52
実施例2	スルホン化 tBSVBtBSEPtBS	1.76	36.3	5.48	2.77	1.0×10^{-2}	43
実施例3	スルホン化 tBSVBEPVBtBS	1.54	33.5	5.08	2.33	8.7×10^{-3}	30
比較例1	スルホン化 tBSSEPS tBS	1.00	32.9	5.43	2.52	7.0×10^{-3}	41
比較例2	スルホン化 tBSSEPS tBS	1.00	29.3	5.43	2.30	6.0×10^{-3}	33
比較例3	スルホン化 tBSVBtBSEPtBS	1.30	36.3	4.58	2.17	4.8×10^{-3}	29
比較例4	スルホン化 tBSSEPS tBS	1.00	40.9	5.43	2.99	1.0×10^{-2}	65

[0152] 実施例1と比較例4を比較すると、ほぼ同じイオン交換容量であっても実施例1の方がイオン伝導度が高く、線膨張率が低いことが分かる。すなわち、本発明の高分子電解質膜はイオン伝導性が高く、水中での形状安定性も高い。実施例3と比較例2の比較でも同様のことが言える。

また、同程度のイオン伝導度を示す実施例2と比較例4を比較すると、実施例2の方がはるかに線膨張率が低く、水中での形状安定性に優れる。

[0153] 上記試験の結果から、本発明の高分子電解質からなる高分子電解質膜は、低湿度下におけるイオン伝導性に優れるため、これを用いた膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池の低湿度下における出力特性も優れると言える。また、該高分子電解質膜は水による膨潤が少なく、水中での形状安定性が良好である。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の高分子電解質、これからなる高分子電解質膜を用いることにより、低湿度下における出力特性に優れた膜－電極接合体、及び固体高分子型燃料電池を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも芳香族ビニル系重合体ブロック（A）と脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）とを構成成分とするブロック共重合体からなる高分子電解質であって、前記芳香族ビニル系重合体ブロック（A）における繰り返し単位あたりのイオン伝導性基含有量が1.5～3.0個であって、前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）がイオン伝導性基を有しないことを特徴とする高分子電解質。
- [請求項2] 前記芳香族ビニル系重合体ブロック（A）が前記高分子電解質の5～50重量%を占めることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項3] 前記芳香族ビニル系重合体ブロック（A）1gあたりのイオン伝導性基含有量が4.8 meq/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項4] 前記脂肪族ビニル系重合体ブロック（B）が、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カン単位、炭素数7～10のビニルシクロアルケン単位、炭素数4～8の共役ジエン単位及び炭素数5～8の共役シクロアルカジエン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主成分とするゴム状重合体ブロックであることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項5] 前記イオン伝導性基がプロトン伝導性基であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項6] 主としてイオン伝導性基を有しない芳香族ビニル系化合物単位を繰り返し単位とする芳香族ビニル系重合体ブロック（C）を構成成分として20～60重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項7] 前記芳香族ビニル系重合体ブロック（C）の主たる繰り返し単位である前記芳香族ビニル系化合物単位は1～3個の炭素数1～8の炭化

水素基を芳香環上に有する置換芳香族ビニル系化合物単位であることを特徴とする請求項 6 に記載の高分子電解質。

[請求項 8] 請求項 1 に記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。

[請求項 9] 請求項 8 に記載の高分子電解質膜と電極層との複層構造である膜－電極接合体。

[請求項 10] 請求項 9 に記載の膜－電極接合体を備える固体高分子型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01B1/06(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, H01B1/06, 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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-210326 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0035] to [0038] & US 2009/0123804 A1 & EP 1840993 A1 & WO 2006/070929 A1 & KR 10-2007-0089961 A & CN 101111959 A	1-10
Y	WO 2008/149815 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraph [0060] & US 2010/0159353 A & EP 2157646 A1 & CN 101682048 A & KR 10-2010-0036282 A	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
22 December, 2010 (22.12.10)Date of mailing of the international search report
11 January, 2011 (11.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/094185 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; paragraphs [0089] to [0093] & US 2010/0167159 A & EP 1986257 A1 & KR 10-2008-0093052 A & CN 101385173 A	1-10
Y	WO 2009/098982 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0034] to [0037] & EP 2242137 A & KR 10-2010-0103889 A	1-10
Y	JP 2001-250567 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September 2001 (14.09.2001), paragraphs [0003], [0008] & US 2001/0041279 A1 & EP 1113517 A2	1-10
Y	JP 2005-246800 A (JSR Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraphs [0017] to [0029], [0095] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01B1/06(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（I P C））

Int.Cl. H01M8/02, H01B1/06, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
Y	JP 2006-210326 A（株式会社クラレ）2006.08.10, 【特許請求の範囲】，【0035】－【0038】 & US 2009/0123804 A1 & EP 1840993 A1 & WO 2006/070929 A1 & KR 10-2007-0089961 A & CN 101111959 A	1-10
Y	WO 2008/149815 A1（株式会社クラレ）2008.12.11, 請求の範囲，【0060】 & US 2010/0159353 A & EP 2157646 A1 & CN 101682048 A & KR 10-2010-0036282 A	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

2 2 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

4 X

4 4 9 0

▲高▼橋 真由

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/094185 A1 (株式会社クラレ) 2007. 08. 23, 請求の範囲, 【0089】 - 【0093】 & US 2010/0167159 A & EP 1986257 A1 & KR 10-2008-0093052 A & CN 101385173 A 他	1-10
Y	WO 2009/098982 A1 (株式会社クラレ) 2009. 08. 13, 請求の範囲, 【0034】 - 【0037】 & EP 2242137 A & KR 10-2010-0103889 A	1-10
Y	JP 2001-250567 A (住友化学工業株式会社) 2001. 09. 14, 【0003】 , 【0008】 & US 2001/0041279 A1 & EP 1113517 A2 他	1-10
Y	JP 2005-246800 A (J S R株式会社) 2005. 09. 15, 【0017】 - 【0029】 , 【0095】 (ファミリーなし)	1-10