

**發明專利說明書**

PD1071968

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96105035

※申請日期：96.2.12.

※IPC 分類：H01M8/10 (2006.01)

**一、發明名稱：(中文/英文)**

高分子電解質膜、膜-電極接合體及固體高分子型燃料電池

POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE、MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

AND SOLID-POLYMER FUEL CELL

**二、申請人：(共1人)**

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

可樂麗股份有限公司(株式会社クラレ)

KURARAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

和久井康明

WAKUI, YASUAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 號

1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

**三、發明人：(共4人)**

姓名：(中文/英文) ID：

- 1.小野友裕/ONO, TOMOHIRO
- 2.中井慎二/NAKAI, SHINJI
- 3.大木弘之/OGI, HIROYUKI
- 4.仲野武史/NAKANO, TAKESHI

國籍：(中文/英文)

- 1.~4.日本  
Japan

**四、聲明事項：**

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2006/2/13 特願 2006-034682
- 2.日本 2006/2/24 特願 2006-049002
- 3.日本 2006/3/23 特願 2006-080930

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明關於高分子電解質膜，其含有嵌段共聚物當作主成分，該嵌段共聚物係以具有芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A)及用於形成柔軟相的聚合物嵌段(B)當作構成成分，於聚合物嵌段(A)中具有離子傳導性基，該芳香族乙烯系化合物單元之鍵結於 $\alpha$ -碳原子的氫原子係被烷基或可具有取代基的芳基所取代，而且直接鍵結於芳香環的氫原子中的至少1個係被烷基所取代；及使用其的膜-電極接合體；以及固體高分子型燃料電池。

聚合物嵌段(A)可更具有拘束相，且亦可被交聯。該電解質膜係對環境溫和、具有高的離子傳導度及與電極的良好接合性、成形性優異、不易受甲醇的影響之高分子電解質膜，在固體高分子型燃料電池中，尤其在直接型甲醇燃料電池中，發揮優異的性能。

## 六、英文發明摘要：

Polymer electrolyte membrane comprising, as a main component, a block copolymer which comprises, as its constituents, a polymer block (A) having an aromatic vinyl compound unit as a main unit and a polymer block (B) acting as a flexible phase, and has ion-conducting groups on the polymer block (A), in which aromatic vinyl compound unit, at least one of the hydrogen atoms directly bonded to the aromatic ring is replaced with an alkyl group, and the hydrogen atom bonded to the  $\alpha$ -carbon atom can be replaced with an alkyl group or an aryl group optionally having substituent(s); and a membrane electrode assembly (MEA) using the polymer electrolyte membrane and a polymer electrolyte fuel cell using the MEA. The polymer block (A) can have a cramping phase, and/or can be cross-linked. The electrolyte membrane is a polymer electrolyte membrane which is mild to the environment, has high ionic conductivity and good bonding properties to electrodes, and is excellent in moldability and hard for methanol to influence, and shows excellent performance in polymer electrolyte fuel cells, particularly in direct methanol fuel cells.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於固體高分子型燃料電池且較佳是固體高分子型直接型甲醇燃料電池中所用的高分子電解質膜，以及使用該高分子電解質膜的膜-電極接合體及燃料電池。

### 【先前技術】

近年來，作為能量及/或環境問題的根本解決對策，以及作為未來的氫能量時代之中心能量轉換系統，燃料電池技術係被注目。特別地，固體高分子型燃料電池(PEFC；Polymer Electrolyte Fuel Cell)由於可以小型輕量化等的理由，故作為電動汽車用的驅動電源或攜帶機器用的電源之利用，進一步地對同時利用電和熱的家庭配置用的電源機器等的適用係正被檢討著。

固體高分子型燃料電池一般係如下構成。首先，於具有離子傳導性的高分子電解質膜之兩側，分別形成由載有鉑族金屬觸媒的碳粉末和高分子電解質所成的離子傳導性黏結劑之觸媒層。

於各觸媒層的外側，分別形成有用於使燃料氣體及氧化劑氣體各自通氣的多孔性材料之氣體擴散層。作為氣體擴散層，可使用碳紙、碳布等。將觸媒層與氣體擴散層所一體化者稱為氣體擴散電極，而且將以觸媒層面對電解質膜的方式使一對氣體擴散電極分別接合於電解質膜的構造體稱為膜-電極接合體(MEA；Membrane Electrode Assembly)。於該膜-電極接合體的兩側，配置具備導電性

和氣密性的隔板。供應燃料氣體或氧化劑氣體(例如空氣)給電極面的氣體流路係形成在膜-電極接合體與隔板的接觸部分或隔板內。將氫或甲醇等的燃料氣體供應給一側的電極(燃料極)，將含有空氣等的氧之氧化劑氣體供應給另一側的電極(氧極)以作發電。即，在燃料極使燃料離子化而產生質子和電子，質子通過電解質膜，藉由連接兩電極而使電子在外部電路移動而送往氧極，與氧化劑反應而生成水。如此進行，燃料的化學能可直接轉換成電能而被取出。

由於固體高分子型燃料電池朝實用化普及，在性能方面，重要的不僅是高的發電性能，而且可長時間安定的運轉。於固體高分子型燃料電池中，尤其於使用甲醇當作燃料的固體高分子型燃料電池中，運轉中電解質膜的構造，尤其由於離子傳導性基的磺酸基等凝聚而使得所形成的離子傳導性通道之構造容易變化，因此發電特性亦容易變化。故希望一方面具有高的發電性能，而且另一方面不易受甲醇之影響的電解質膜，例如甲醇透過性低的電解質膜或發電前後(於電解質膜中，相當於甲醇溶液浸漬處理前後)的特性，尤其甲醇透過性或離子傳導度等特性之變化小的電解質膜。

固體高分子型燃料電池一般係非固定運轉，而是重複進行起動、運轉、停止者。運轉時雖然高分子電解質膜係在濕潤下，但是停止時濕度容易降低。因此，希望低濕度下(乾燥時)與濕潤時的尺寸變化或力學特性變化小的電解

質膜。又，希望起動後可立刻穩定地運轉等，於動作環境變化時能展現一定的特性之起動性優異的電解質膜。

一般地，作為固體高分子型燃料電池用高分子電解質膜，由於化學安定的理由，而使用全氟磺酸系高分子的納飛翁(Nafion, 杜邦公司的註冊商標，以下同樣)。然而，納飛翁容易被甲醇所透過，於使用甲醇當作燃料的固體高分子型燃料電池中，容易發生甲醇從一個電極側往另一個電極側透過電解質膜的現象(甲醇穿透)，而難以得到充分的性能。又，納飛翁由於乾燥時與濕潤時的力學特性(拉伸特性等)的變化大，故在長期發電試驗中性能有容易降低的傾向。此外，由於納飛翁係氟系聚合物，故在合成及廢棄時必須顧慮環境，而且其係昂貴的。因此，希望新穎電解質膜的開發。

因此，甲醇透過性小的非全氟磺酸系高分子電解質膜已被檢討(專利文獻 1~4 及非專利文獻 1~3)。

專利文獻 1~3 及非專利文獻 1 中所記載的工程塑膠系高分子電解質膜係不同於全氟磺酸系高分子電解質膜，由於不易形成離子通道，故可減低甲醇透過性。然而，膜的電阻有成為高的傾向之缺點，而且當提高離子基導入量以減小膜的電阻時，有容易膨潤的傾向。又，亦已知與電極的接合容易成為不良之缺點，因此，工程塑膠系高分子電解質膜在作為直接型甲醇燃料電池中所使用的電解質膜係未能表現充分的性能，此為現狀。

作為以非氟系聚合物當作基底的高分子電解質膜，亦



有提案藉由將由苯乙炔和橡膠成分所成的嵌段共聚物之聚苯乙炔嵌段磺化，而且以橡膠成分當作基質，以聚苯乙炔嵌段當作離子傳導性通道的電解質膜(非專利文獻 2 和 3 及專利文獻 4)。例如，於非專利文獻 2 中，作為廉價、機械、化學安定的高分子電解質膜，有提案由 SEBS(聚苯乙炔-聚(乙炔-丁炔)-聚苯乙炔三嵌段共聚物的簡稱)的磺化體所成的高分子電解質膜。在專利文獻 4 中，亦記載以由 SEBS 的磺化體所成的高分子電解質膜當作廉價、機械、化學安定的高分子電解質膜。

然而，有記載此等電解質膜在甲醇溶液中會產生構造變化(非專利文獻 2)。此暗示將所得到的電解質膜浸漬於甲醇溶液中而處理時，甲醇透過性、離子傳導度等的特性會有大的變化。我們實際試驗的結果，明瞭此等高分子電解質膜在甲醇溶液浸漬處理前後，甲醇透過性、離子傳導度等的特性變化大，而且乾燥時與濕潤時的力學特性(拉伸特性等)之變化亦大。

此等特性的變化大，係表示使用該膜於燃料電池時，難以長時間安定地運轉。

非專利文獻 3 中所記載的磺化聚苯乙炔-b-聚異丁炔-b-聚苯乙炔三嵌段共聚物(磺化 SiBuS)，與全氟磺酸系高分子電解質膜比較下，雖然甲醇障壁性高，但是尚未得到具有可滿足作為直接型甲醇燃料電池用的性能之電解質膜，此為現狀。

專利文獻 1：特開 2003-288916 號公報

專利文獻 2：特開 2003-331868 號公報

專利文獻 3：特開平 6-93114 號公報

專利文獻 4：特表平 10-503788 號公報

非專利文獻 1：薄膜科學雜誌 197(2003)231

非專利文獻 2：薄膜科學雜誌 217(2003)227

非專利文獻 3：薄膜科學雜誌 214(2003)245

### 【發明內容】

#### 發明所欲解決的問題

本發明之目的為提供具有高的離子傳導度及與電極之良好接合性、不易受甲醇影響的高分子電解質膜，以及使用該電解質膜的膜-電極接合體及固體高分子型燃料電池。

#### 解決問題的手段

本案發明者為了解決上述問題，重複精心的研究，結果發現由特定嵌段共聚物所成或含有其當作主成分的電解質膜係能解決上述問題，而完成本發明。

即，本發明關於含有嵌段共聚物當作主成分的高分子電解質膜，該嵌段共聚物係以具有芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A)及用於形成柔軟相的聚合物嵌段(B)當作構成成分，於聚合物嵌段(A)中具有離子傳導性基，該芳香族乙烯系化合物單元之鍵結於 $\alpha$ -碳原子的氫原子係未取代，或被碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 的芳基所取代，而且直接鍵結於芳香環的氫原子中的至少 1 個係被碳數 1~8 的烷基所取代。將上述本發明的態樣稱作基本態樣。

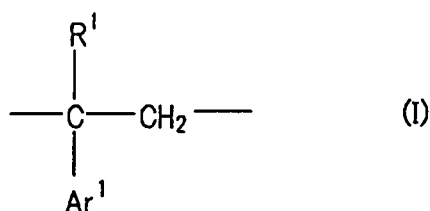
基本態樣的最特徵部分係：於當作聚合物嵌段(A)的重複單元之芳香族乙烯系化合物單元中，直接結合於芳香環的氫原子中至少一個係被碳數 1~8 的烷基所取代。

於上述嵌段共聚物中，聚合物嵌段(A)與聚合物嵌段(B)發生微相分離，具有聚合物嵌段(A)彼此與聚合物嵌段(B)彼此各自集合的性質，聚合物嵌段(A)由於具有離子傳導性基，故藉由聚合物嵌段(A)彼此的集合而形成離子通道，成為質子的通道。又，由於聚合物嵌段(B)的存在，嵌段共聚物全體帶有彈性而且變成柔軟，於膜-電極接合體或固體高分子型燃料電池的製作時，改善成形性(組裝性、接合性、緊固性等)。用於形成柔軟相的聚合物嵌段(B)係由鏈烯單元或共軛二烯單元等所構成。又，離子傳導性基包含磺酸基及膦酸基和其鹽，係鍵結於聚合物嵌段(A)。

本發明包含以下 3 個更具體的態樣。3 個具體態樣係共同享有上述基本態樣的特徵。

(1)上述基本態樣之更具體化者，聚合物嵌段(A)係具有以下述通式(I)

[化 1]



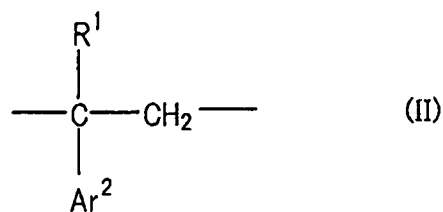
(式中，Ar<sup>1</sup> 表示經 1 個碳數 1~8 的烷基所取代之更可具有 1 或 2 個取代基的碳數 6~14 之芳基，R<sup>1</sup> 表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之

芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A1)之態樣。以下有補捉該態樣的特徵，以如態樣 1(烷基取代)的方式來表現該態樣的情況。

(2)於基本態樣中，聚合物嵌段(A)係為由具有離子傳導性基的聚合物嵌段(A2a)與不具有離子傳導性基的用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)所構成的聚合物嵌段(A2)之態樣。具有聚合物嵌段(A2a)和聚合物嵌段(A2b)以及芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元。

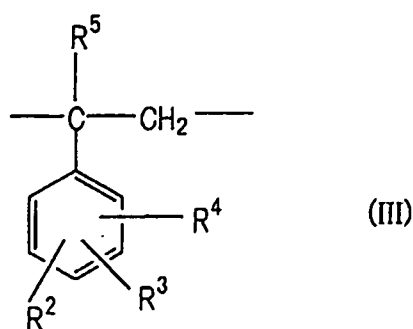
更具體地，於基本態樣中，聚合物嵌段(A)係由具有以下述通式(II)

[化 2]



(式中，Ar<sup>2</sup>表示可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基，R<sup>1</sup>表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2a)及用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)所構成，聚合物嵌段(A2b)係具有以下述通式(III)

[化 3]



(式中， $R^2 \sim R^4$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基，但至少 1 個係碳數 1~8 的烷基， $R^5$  表示氫原子或碳數 1~4 的烷基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2b1)或結晶性聚烯烴嵌段的聚合物嵌段(A2)之態樣。以下有補捉該態樣的特徵，以如態樣 2(拘束相)的方式來表現該態樣的情況。

(3)於(1)的態樣或(2)的態樣中，具離子傳導性基的聚合物嵌段(A)彼此係被交聯著的態樣。交聯係藉由多價胺的交聯法或自由基交聯法等來進行。自由基交聯係對於鍵結於芳香族乙烯系化合物單元的芳香環之烷基的第 1 位置之碳原子所鍵結的氫原子，藉由加熱或自由基而發生拔出，使自由基彼此鍵結等而進行。因此，於該態樣中，鍵結於芳香族乙烯系化合物單元的芳香環之烷基的第 1 位置的碳原子必須鍵結於至少 1 個氫原子。以下有補捉該態樣的特徵，以如態樣 3(交聯)的方式來表現該態樣的情況。

於上述(1)、(2)及(3)中的任一態樣中，聚合物嵌段(B)較佳係以從鏈烯單元、環烯單元、乙烯基環烯單元、共軛二烯單元及環烷二烯單元，以及碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的乙烯基環烯單元、共軛二烯單元及環烷二烯單元所組成族群所選出的單元當作主要重複單元的聚合物嵌段

作為離子傳導性基，可採用磺酸基或膦酸基或其鹽。

本發明尚關於使用上述電解質膜的膜-電極接合體及燃料電池。

### 發明的效果

本發明的高分子電解質膜係對環境溫和、具有高的離子傳導度及與電極的良好接合性、成形性優異、不易受甲醇的影響之高分子電解質膜，在固體高分子型燃料電池中，尤其直接型甲醇燃料電池中發揮優異的性能。

(1)之態樣的高分子電解質膜，特別是具有甲醇透過性低、甲醇障壁性優良之特徵。(2)之態樣的高分子電解質膜，特別是具有乾燥時與濕潤時的尺寸變化或力學特性(拉伸特性等)的變化小、且甲醇溶液浸漬處理前後的甲醇透過性等之特性的變化小之特徵，故可發揮長時間安定的性能。又，由於亦具有即便於乾燥、濕潤的動作環境變化下，也能立刻展現一定的特性之特徵，故起動性亦優異。(3)之態樣的高分子電解質膜，特別是具有甲醇溶液浸漬處理前後的甲醇透過性、離子傳導度等特性的變化小之特徵，故可發揮長時間安定的性能。

### **【實施方式】**

#### 實施發明的最佳形態

以下詳細說明本發明。如上述地，本發明的高分子電解質膜係在其主成分的嵌段共聚物具有特徵，該嵌段共聚物係由聚合物嵌段(A)與聚合物嵌段(B)所構成。於本發明

的上述 3 個態樣中，聚合物嵌段(B)在任一態樣中皆可被共通地使用，但是聚合物嵌段(A)係隨著各態樣而不同。然而，具有共通的特徵為：構成聚合物嵌段(A)之主要重複單元的芳香族乙烯系化合物單元的直接鍵結於芳香環的氫原子中的至少 1 個係被碳數 1~8 的烷基所取代。

### 聚合物嵌段(A)

本發明所使用之構成嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)，係具有芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元，該芳香族乙烯系化合物單元之鍵結於  $\alpha$ -碳原子的氫原子係未取代，或被碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 的芳基所取代，而且直接鍵結於芳香環的氫原子中的至少 1 個係被碳數 1~8 的烷基所取代。聚合物嵌段(A)尚具有離子傳導性基。上述芳香環較佳為碳環狀芳香環，例如是苯環、萘環、蔥環、芘環等。直接鍵結於該芳香環的碳數 1~8 的烷基較佳係碳數 1~6 的烷基，更佳係碳數 1~6 的烷基，而且可為直鏈狀或支鏈狀。該烷基的數目較佳為 1~3。能鍵結於  $\alpha$ -碳原子的碳數 1~4 之烷基亦可為直鏈狀或支鏈狀，作為能鍵結於  $\alpha$ -碳原子的碳數 6~14 之芳基，可舉出苯基、萘基、菲基、蔥基、茛基、聯苯基、芘基等，作為其取代基，可舉出碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基或碳數 1~4 的鹵化烷基等。

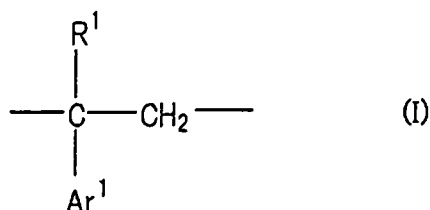
聚合物嵌段(A)之上述定義係成為聚合物嵌段(A)之以下 3 個態樣的上位概念。

### 態樣 1(烷基取代)

上述本發明的基本的態樣之更具體化者，其最特徵的部分為：在聚合物嵌段(A)之作爲重複單元的芳香族乙烯系化合物單元中，直接鍵結於芳香環的氫原子中的至少 1 個係被碳數 1~8 的烷基所取代。態樣 1 的以含有聚合物嵌段(A)的嵌段共聚物當作主成分的高分子電解質膜，特別具有甲醇透過性低、甲醇障壁性優異的特徵。

於該態樣中，聚合物嵌段(A)可定義爲具有以下述通式(I)

[化 4]



(式中，Ar<sup>1</sup> 表示經 1 個碳數 1~8 的烷基所取代之更可具有 1 或 2 個取代基的碳數 6~14 之芳基，R<sup>1</sup> 表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A1)。聚合物嵌段(A1)可以含有僅 1 種或含有 2 種以上的上述芳香族乙烯系化合物單元。

於 Ar<sup>1</sup> 的定義中，作爲碳數 6~14 的芳基，可舉出苯基、萘基、菲基、蔥基、茛基、聯苯基、芘基等，較佳爲苯基及萘基，更佳爲苯基。作爲直接鍵結於該芳基的芳香環之碳數 1~8 的烷基，較佳爲碳數 1~6 的烷基，更佳爲碳數 1~4 的烷基。又，該烷基可爲直鏈狀或支鏈狀，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、新戊基、

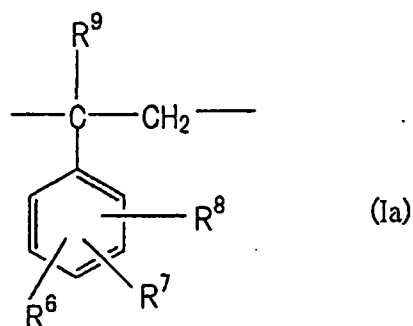


己基、庚基、2-乙基己基等。作為直接鍵結於該芳基的芳香環之其它任意的 1 或 2 個的取代基，可舉出各自獨立地為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基(甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等)、碳數 1~4 的鹵化烷基(氯甲基、2-氯乙基、3-氯丙基等)等。

於  $R^1$  的定義中，作為碳數 1~4 的烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基等，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基。於  $R^1$  的定義中，作為碳數 6~14 的芳基，可舉出與  $Ar^1$  的定義中同樣者，較佳為苯基及萘基，更佳為苯基。作為可取代該芳基的取代基，可舉出各自獨立地為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基(甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等)、碳數 1~4 的鹵化烷基(氯甲基、2-氯乙基、3-氯丙基等)等。作為  $R^1$ ，特佳為氫原子或甲基。

通式 (I) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元較佳係下述通式 (Ia)

[化 5]



(式中， $R^6 \sim R^8$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基，但至少 1 個係碳數 1~4 的烷基， $R^9$  表示氫原子、碳數 1

~ 4 的烷基或苯基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元。

$R^6 \sim R^8$  中的烷基及  $R^9$  中的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基等。

作為給予通式 (Ia) 所表示的單元之芳香族乙烯系化合物的具體例子，可舉出在鄰位 (o)、間位 (m) 或對位 (p) 鍵結有甲基、乙基、丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等的碳數 1~4 的烷基之烷基取代苯乙烯，在鄰位、間位或對位鍵結有甲基、乙基、丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等的碳數 1~4 的烷基之烷基取代  $\alpha$ -甲基苯乙烯等，其中較佳為使用對甲基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、o,p-二甲基苯乙烯、o,p-二甲基苯乙烯等。此等芳香族乙烯系化合物可各單獨地被使用，亦可以 2 種以上的組合使用。使 2 種以上共聚合時的形態可為無規共聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合或遞變 (tapered) 共聚合。

聚合物嵌段 (A1) 亦可含有通式 (I) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元以外的其它芳香族乙烯系化合物單元。作為給予其它芳香族乙烯系化合物單元的芳香族乙烯系化合物，例如可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基萘、 $\alpha$ -甲基乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘等。

使 2 種以上之用於給予通式 (I) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之芳香族乙烯系化合物共聚合時，或使該芳香族乙烯系化合物与其它芳香族乙烯系化合物共聚合時的形態，係可為無規共聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合或遞變共聚合。

聚合物嵌段(A1)，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可含有1種或數種之芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元。作為給予該其它單體單元的單體，例如可舉出碳數4~8的共軛二烯(具體例子係與後述的聚合物嵌段(B)之說明中同樣)、碳數2~8的鏈烯(具體例子係與後述的聚合物嵌段(B)之說明中同樣)、(甲基)丙烯酸酯((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等)、乙烯基酯(醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯基等)、乙烯基醚(甲基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚等)等。芳香族乙烯系化合物與芳香族乙烯系化合物以外的其它單體之共聚合形態必須為無規共聚合。

聚合物嵌段(A1)中之通式(I)所表示的芳香族乙烯系化合物單元，為了形成離子通道及為了抑制甲醇穿透，較佳為佔聚合物嵌段(A1)的10質量%以上，更佳為佔15質量%以上，特佳為佔20質量%以上。又，於聚合物嵌段(A1)中，芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元之含量較佳係50質量%以下，更佳係30質量%以下，特佳係10質量%以下。

聚合物嵌段(A1)的分子量可依照高分子電解質膜的性狀、要求性能、其它聚合物成分等來適當選擇。於分子量小時，高分子電解質膜的拉伸強度等力學特性有變高的傾向，於分子量小時，高分子電解質膜的電阻有變小的傾向，重要的是按照所需要的性能來適當選擇分子量。就聚合物嵌段(A1)的分子量而言，在不導入離子傳導性基的狀態

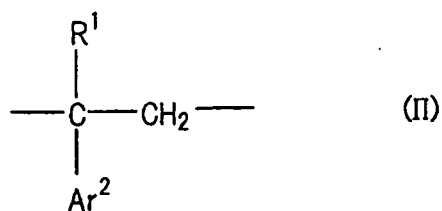
下，聚苯乙烯換算的數量平均分子量通常宜選擇在 100～1,000,000 之間，更佳為選擇在 1,000～100,000 之間。

### 態樣 2(拘束相)

於本發明的態樣 2 中，聚合物嵌段(A)除了具有離子傳導性基的聚合物嵌段(A2a)，亦具有以芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2b1)或結晶性聚烯烴嵌段之用於形成拘束相(用於保持嵌段共聚物的相分離構造之機能的相)的聚合物嵌段(A2b)。如背景技術之項目所述地，固體高分子型燃料電池在運轉時和停止時容易發生濕度變化，故要求該期間之尺寸變化或力學的特性(拉伸強度等)的變化小之高分子電解質膜，而且要求發電前後(於直接甲醇型固體高分子型燃料電池中相當於甲醇溶液浸漬處理前後)的特性，尤其甲醇透過性或離子傳導度等的特性之變化小的高分子電解質膜，但是此等特性通常在長時間的運轉期間會降低。於態樣 2 中，藉由設置用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)，以維持此等特性。

於態樣 2 中，聚合物嵌段(A)係由具有下述通式(II)

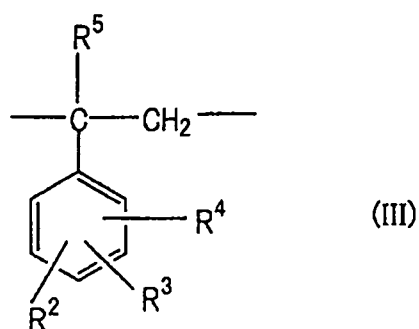
[化 5]



(式中，Ar<sup>2</sup>表示可具有 1～3 個取代基的碳數 6～14 之芳基，R<sup>1</sup>表示氫原子、碳數 1～4 的烷基或可具有 1～3 個取代基的碳數 6～14 之芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單

元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2a)及用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)所構成，聚合物嵌段(A2b)係可定義為具有以下述通式(III)

[化 6]



(式中， $R^2 \sim R^4$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基，但至少 1 個係碳數 1~8 的烷基， $R^5$  表示氫原子或碳數 1~4 的烷基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2b1)或結晶性聚烯烴嵌段的聚合物嵌段(A2)。

於態樣 2 中，使離子傳導性基導入或存在於聚合物嵌段(A2a)中。聚合物嵌段(A2a)可以含有僅 1 種或含有 2 種以上的上述通式(II)所表示的芳香族乙烯系化合物單元，聚合物嵌段(A2b1)可以含有僅 1 種或含有 2 種以上的上述通式(I)所表示的芳香族乙烯系化合物單元。

#### 態樣 2 的聚合物嵌段(A2a)

於通式(III)中的  $Ar^2$  之定義中，作為碳數 6~14 的芳基，可舉出苯基、萘基、菲基、蔥基、茛基、聯苯基、芘基等，較佳為苯基及萘基，更佳為苯基。作為可直接鍵結於該芳基的芳香環之任意的 1~3 個取代基，可舉出各自獨

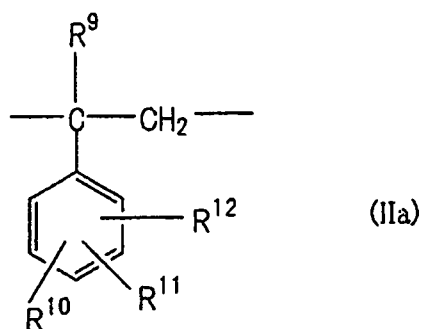
立地為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基(甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等)、碳數 1~4 的鹵化烷基(氯甲基、2-氯乙基、3-氯丙基等)等。

通式(II)中的  $R^1$  係與通式(I)中的  $R^1$  同義，該基所例示的合適例亦同樣。

於通式(III)中的  $R^1$  為碳數 1~4 的烷基時， $Ar^2$  最佳是不具有取代基，但於具有取代基時，取代基的數目較佳為 1 或 2 個，更佳為 1 個。於  $R^1$  為碳數 6~14 的芳基時，該芳基及  $Ar^2$  兩者或一者最佳是不具有取代基，但於兩者皆具有取代基時，取代基的數目較佳為 1 或 2 個，更佳為 1 個。

通式(III)所表示的芳香族乙烯系化合物單元較佳係下述通式(IIIa)

[化 7]



(式中， $R^{10} \sim R^{12}$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基， $R^9$  表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或苯基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元。

$R^{10} \sim R^{12}$  中的烷基及  $R^9$  中的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基等。

於通式 (IIa) 中的  $R^9$  為碳數 1~4 的烷基時， $R^{10} \sim R^{12}$  中的至少一個較佳為氫原子，更佳為至少 2 個係氫原子，最佳為皆是氫原子。

作為給予通式 (II) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之芳香族乙烯系化合物的具體例子，可舉出苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基菲、乙烯基聯苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、1-甲基-1-萘基乙烯、1-甲基-1-聯苯基乙烯等，特佳為苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

給予通式 (II) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之芳香族乙烯系化合物，係可以各單獨地使用，亦可以 2 種以上的組合使用。使 2 種以上共聚合時的形態係可為無規共聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合或遞變共聚合。

聚合物嵌段 (A2a)，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可含有 1 種或數種之芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元。作為給予該其它單體單元的單體，例如碳數 4~8 的共軛二烯 (具體例子係與後述的聚合物嵌段 (B) 之說明中同樣)、碳數 2~8 的鏈烯 (具體例子係與後述的聚合物嵌段 (B) 之說明中同樣)、(甲基)丙烯酸酯 ((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等)、乙烯基酯 (醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)、乙烯基醚 (甲基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚等) 等。芳香族乙烯系化合物與上述其它單體的共聚合形態必須為無規共聚合。

聚合物嵌段 (A2a) 中所含有的通式 (II) 所表示的芳香族

乙烯系化合物單元之比率，從賦予十分的離子傳導性之觀點看，較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 60 莫耳%以上，特佳為 80 莫耳%以上。

聚合物嵌段(A2a)在不導入離子傳導性基的狀態下之分子量，可視高分子電解質的性狀、要求性能、其它聚合物成分等而定來適當選擇，但聚苯乙烯換算的數量平均分子量通常宜選擇在 100~1,000,000 之間，更佳為選擇在 500~100,000 之間。

#### ● 態樣 2 的聚合物嵌段(A2b)

聚合物嵌段(A2b)係具有上述通式(III)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2b1)、或結晶性聚烯烴嵌段。

於通式(III)的  $R^2 \sim R^4$  之定義中，碳數 1~8 的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、己基、1-甲基戊基、庚基、辛基等。於通式(III)的  $R^5$  之定義中，碳數 1~4 的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基等。作為通式(III)所表示的芳香族乙烯系化合物單元之合適的具體例，可舉出對甲基苯乙烯單元、4-第三丁基苯乙烯單元、對甲基- $\alpha$ -甲基苯乙烯單元、4-第三丁基- $\alpha$ -甲基苯乙烯單元等。給予這些芳香族乙烯系化合物單元的芳香族乙烯系化合物係可以各單獨地使用，亦可以 2 種以上的組合使用。使 2 種以上共聚合時的形態係可為無規共



聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合或遞變共聚合。

在不妨礙作為拘束相的機能之範圍內，聚合物嵌段(A2b1)亦可以含有芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元。作為給予其它單體單元的單體，例如可舉出碳數4~8的共軛二烯(具體例子係與前述聚合物嵌段(B)的說明中同樣)、(甲基)丙烯酸酯((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等)、乙烯基酯(醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)、乙烯基醚(甲基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚等)。此時，芳香族乙烯系化合物與其它單體的共聚合形態必須為無規共聚合。

從達成作為拘束相的機能之觀點來看，上述芳香族乙烯系化合物單元較佳為佔聚合物嵌段(A2b1)的50質量%以上，更佳為佔70質量%以上，特佳為佔90質量%以上。

於聚合物嵌段(A2b)由結晶性聚烯烴嵌段所構成時，作為該結晶性聚烯烴嵌段，可舉出結晶性聚乙烯嵌段、結晶性聚丙烯嵌段、結晶性加氫1,4-聚丁二烯嵌段等，此等中最佳為加氫1,4-聚丁二烯嵌段。

從使聚合物嵌段(A2b)與聚合物嵌段(A2a)及聚合物嵌段(B)成微相分離，而且作為拘束相的機能之觀點來看，聚合物嵌段(A2b)的特別合適例子如聚對甲基苯乙烯嵌段、聚對(第三丁基)苯乙烯嵌段、聚對甲基- $\alpha$ -甲基苯乙烯單元、聚4-第三丁基- $\alpha$ -甲基苯乙烯單元等的聚苯乙烯系嵌段；任意相互比例的對甲基苯乙烯、對(第三丁基)苯乙烯、對甲基- $\alpha$ -甲基苯乙烯、4-第三丁基- $\alpha$ -甲基苯乙烯等的烷基取代苯

乙烯的 2 種以上所成的共聚合物嵌段；結晶性加氫 1,4-聚丁二烯；結晶性聚乙烯嵌段；結晶性聚丙烯嵌段等。

又，聚合物嵌段(A2b)，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可藉由習知的方法使交聯。藉由導入交聯，使拘束力變得更高，使乾燥時與濕潤時的尺寸變化及力學特性(拉伸特性)變化、或甲醇溶液處理前後的甲醇透過性等特性變化變得更小。

聚合物嵌段(A2b)的分子量可視高分子電解質膜的性狀、要求性能、其它聚合物成分等而定來適當選擇。於分子量大時，高分子電解質膜的力學特性有變高的傾向，但若過大則嵌段共聚物的成形變困難；於分子量小時，力學特性有變低的傾向，重要的是按照所需要的性能來適當選擇分子量。聚苯乙烯換算的數量平均分子量通常宜選擇在 100~1,000,000 之間，更佳為選擇在 1,000~100,000 之間。

### 態樣 3(交聯)

於本發明的該態樣中，態樣 1 的聚合物嵌段(A1)彼此、或態樣 2 的聚合物嵌段(A2a)彼此係被交聯。該交聯係在分子間及/或分子內進行。該態樣之以嵌段共聚物當作主成分的高分子電解質膜，由於特別具有甲醇溶液浸漬處理前後的甲醇透過性、離子傳導度等特性的變化小之特徵，故可發揮長期間安定的性能。

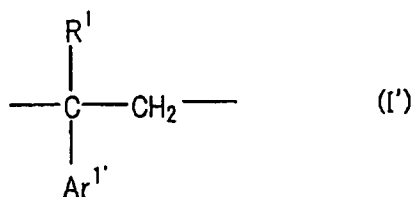
作為交聯手段，有多價胺的交聯法、自由基交聯法等，可以使用任一種，但是由於交聯通常是在高分子電解質

膜的調製之同時或在調製後進行，故在後述高分子電解質膜的調製之說明處說明交聯。惟，於多價胺的交聯時，聚合物嵌段(A1)或聚合物嵌段(A2a)可照前述構造原樣地，但於自由基交聯時，條件加重。即，自由基交聯係如前述地，使鍵結於芳香族乙烯系化合物單元的芳香環之烷基的第1位置之碳原子所鍵結的氫原子，藉由加熱或自由基而發生拔出，使自由基彼此鍵結等而進行。因此，於該態樣中，鍵結於聚合物嵌段(A1)或聚合物嵌段(A2a)的芳香族乙烯系化合物單元的芳香環之烷基的第1位置之碳原子，必須鍵結至少1個氫原子。

#### 與態樣1有關的態樣3

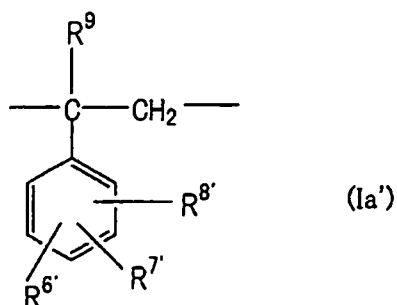
更具體地，於自由基交聯的情況中，態樣1的聚合物嵌段(A1)必須是具有含於上述通式(I)中的下述通式(I')

[化8]



(式中，Ar<sup>1'</sup>表示經1個碳數1~8的烷基所取代之更可具有1或2個取代基的碳數6~14之芳基，但烷基中至少一個係鍵結有至少1個氫原子於第1位置的碳原子，R<sup>1</sup>表示氫原子、碳數1~4的烷基或可具有1~3個取代基的碳數6~14之芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A<sup>1'</sup>)，較佳具有含於上述通式(Ia)中下述通式(Ia')

[化 9]



(式中， $R^{6'}$  ~  $R^{8'}$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 4 的烷基，但至少 1 個係碳數 1 ~ 4 的烷基，而且烷基中至少 1 個係鍵結有至少 1 個氫原子於第 1 位置的碳原子， $R^9$  表示氫原子、碳數 1 ~ 4 的烷基或苯基) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段。

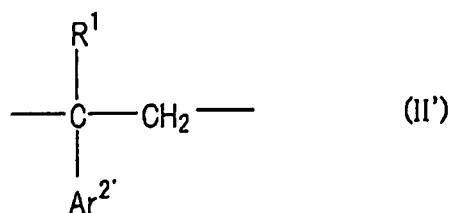
上述  $R^1$  及  $R^9$  分別與通式 (I) 及 (Ia) 中同義。又， $Ar^{1'}$  及其取代基的例示或合適例以及  $R^{6'}$  ~  $R^{8'}$  中的烷基之例示或合適例，亦只要滿足與烷基有關的「烷基中至少 1 個係鍵結有至少 1 個氫原子於第 1 位置的碳原子」的條件，就與  $Ar^1$  及其取代基以及  $R^6$  ~  $R^8$  中諸烷基同樣。

再者，聚合物嵌段 ( $A^{1'}$ ) 係與態樣 1 中的聚合物嵌段 ( $A^1$ ) 完全同樣地，亦可包含通式 (I') 所表示的芳香族乙烯系化合物單元以外的芳香族乙烯系化合物單元或芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元，而且聚合物嵌段 ( $A^{1'}$ ) 中通式 (I') 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之佔有比率亦可與聚合物嵌段 ( $A^1$ ) 中通式 (I) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之佔有比率同樣。又，聚合物嵌段 ( $A^{1'}$ ) 的分子量亦可與聚合物嵌段 ( $A^1$ ) 同樣。

與態樣 2 有關的態樣 3

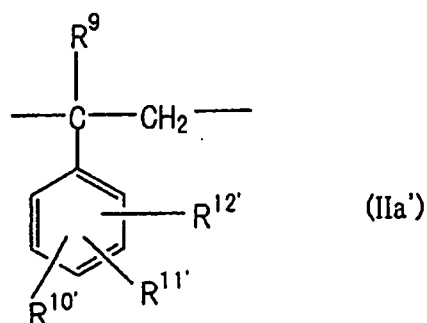
又，於與態樣 2 的關係中，在自由基交聯的情況，態樣 2 的聚合物嵌段 (A2a) 必須是具有含於上述通式 (II) 中的下述通式 (II')

[化 10]



(式中， $\text{Ar}^{2'}$  表示可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基，但該取代基中至少 1 個係鍵結有至少 1 個氫原子於第 1 位置的碳原子之碳數 1~4 的烷基， $\text{R}^1$  表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段 (A2a')，較佳為具有含於上述通式 (IIa) 中下述通式 (IIa')

[化 11]



(式中， $\text{R}^{10'} \sim \text{R}^{12'}$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基， $\text{R}^{10'} \sim \text{R}^{12'}$  中至少 1 個係鍵結有至少 1 個氫原子於第 1 位置的碳原子之碳數 1~4 的烷基， $\text{R}^9$  表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或苯基) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作

主要重複單元的聚合物嵌段。

上述  $R^1$  及  $R^9$  分別與通式 (II) 及 (IIa) 中同義。又， $Ar^2$  及其取代基的例示或合適例以及  $R^{10'} \sim R^{12'}$  中的烷基之例示或合適例，亦只要滿足與烷基有關的「至少 1 個係鍵結有至少 1 個氫原子於第 1 位置的碳原子之碳數 1~4 的烷基」的條件，就與  $Ar^2$  及其取代基以及  $R^{10} \sim R^{12}$  中者同樣。

再者，聚合物嵌段 (A2a') 係完全與態樣 2 中的聚合物嵌段 (A2a) 完全同樣地，亦可包含芳香族乙烯系化合物單元以外的其它單體單元，而且聚合物嵌段 (A2a') 中通式 (II') 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之佔有比率亦可與聚合物嵌段 (A2a) 中通式 (II) 所表示的芳香族乙烯系化合物單元之佔有比率同樣。又，聚合物嵌段 (A2a') 的分子量亦可與聚合物嵌段 (A2a) 同樣。

### 聚合物嵌段 (B)

本發明的高分子電解質膜所使用的嵌段共聚物，除了具有聚合物嵌段 (A)，亦具有用於形成柔軟相的聚合物嵌段 (B)。聚合物嵌段 (A) 與聚合物嵌段 (B) 發生微相分離，聚合物嵌段 (A) 彼此和聚合物嵌段 (B) 彼此具有各自集合的性質，聚合物嵌段 (A) 由於具有離子傳導性基，故藉由聚合物嵌段 (A) 彼此的集合而形成離子通道，成為質子的通道。藉由具有該聚合物嵌段 (B)，嵌段共聚物全體帶有彈性且變成柔軟，於膜-電極接合體或固體高分子型燃料電池的製作時，改善成形性 (組裝性、接合性、緊固性等) 等。此處所言之

用於形成柔軟相的聚合物嵌段(B)，係玻璃轉移點或軟化點為 50°C 以下、較佳 20°C 以下、更佳 10°C 以下之所謂橡膠狀聚合物嵌段。

作為可構成用於形成柔軟相的聚合物嵌段(B)之重複單元的單體，可舉出碳數 2~8 的鏈烯、碳數 5~8 的環烯、碳數 7~10 的乙烯基環烯、碳數 4~8 的共軛二烯及碳數 5~8 的共軛環烷二烯、碳-碳雙鍵中 1 個被加氫的碳數 7~10 之乙烯基環烯、碳-碳雙鍵中 1 個被加氫的碳數 4~8 之共軛二烯、碳-碳雙鍵中 1 個被加氫的碳數 5~8 之共軛環烷二烯、(甲基)丙烯酸酯((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等)、乙烯基酯類(醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)、乙烯基醚類(甲基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚等)等，此等可被單獨使用或以 2 種以上的組合使用。使 2 種以上聚合(共聚)時的形態可為無規共聚、嵌段共聚、接枝共聚或遞變共聚。又，於供用於(共)聚合的單體具有 2 個碳-碳雙鍵時，可使用其任一者於聚合，共軛二烯時可為 1,2-鍵結或 1,4-鍵結，而且玻璃轉移點或軟化點若為 50°C 以下，則 1,2-鍵結與 1,4-鍵結的比例亦沒有特別限制。

構成聚合物嵌段(B)的重複單元，當如乙烯基環烯單元或共軛二烯單元或共軛環烷二烯單元地具有 2 個碳-碳雙鍵時，從使用本發明的高分子電解質膜之膜-電極接合體的發電性能、耐熱劣化性的改善等之觀點看，較佳為該碳-碳雙鍵的 30 莫耳%以上被加氫，更佳為 50 莫耳%以上被加氫，特

佳為 80 莫耳%以上被加氫。碳-碳雙鍵的加氫率，係可藉由一般使用的方法，例如碘價測定法、 $^1\text{H-NMR}$  測定等來算出。

聚合物嵌段(B)，從賦予所得到的嵌段共聚物彈性進而於膜-電極接合體或固體高分子型燃料電池的製作時之良好成形性的觀點來看，較佳是從碳數 2~8 的鏈烯單元、碳數 5~8 的環烯單元、碳數 7~10 的乙烯基環烯單元、碳數 4~8 的共軛二烯單元、碳數 5~8 的共軛環烷二烯單元、碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的碳數 7~10 的乙烯基環烯單元、碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的碳數 4~8 的共軛二烯單元、及碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的碳數 5~8 的共軛環烷二烯單元中所選出的至少 1 種重複單元所構成的聚合物嵌段，更佳是從碳數 2~8 的鏈烯單元、碳數 4~8 的共軛二烯單元、及碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的碳數 4~8 的共軛二烯單元中所選出的至少 1 種重複單元所構成的聚合物嵌段，特佳是從碳數 2~6 的鏈烯單元、碳數 4~8 的共軛二烯單元、及碳-碳雙鍵的一部分或全部被加氫的碳數 4~8 的共軛二烯單元中所選出的至少 1 種重複單元所構成的聚合物嵌段。

作為上述的鏈烯單元，最佳是異丁烯單元，作為共軛二烯單元，最佳是 1,3-丁二烯單元及/或異戊二烯單元。

作為上述碳數 2~8 的鏈烯，可舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、1-庚烯、2-庚烯、1-辛烯、2-辛烯等；作為碳數 5~8 的環



烯，可舉出環戊烯、環己烯、環庚烯及環辛烯；作為碳數 7~10 的乙烯基環烯，可舉出乙烯基環戊烯、乙烯基環己烯、乙烯基環庚烯、乙烯基環辛烯等；作為碳數 4~8 的共軛二烯，可舉出 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、異戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-庚二烯、1,4-庚二烯、3,5-庚二烯等；作為碳數 5~8 的共軛環烷二烯，可舉出環戊二烯、1,3-環己二烯等。

又，聚合物嵌段(B)，除了含有上述單體，在不損害用於賦予嵌段共聚物彈性的聚合物嵌段(B)之目的之範圍內，亦可含有其它單體，例如苯乙烯、乙烯基萘等的芳香族乙烯系化合物；氯乙烯等之含鹵素的乙烯基化合物等。於該情況下，上述單體与其它單體的共聚形態必須為無規共聚。該其它單體的使用量，就相對於上述單體与其它單體的合計而言，較佳係低於 50 質量%，更佳係低於 30 質量%，特佳係低於 10 質量%。

#### 嵌段共聚物中各聚合物體嵌段的排列或比率及嵌段共聚物的分子量

於本發明所使用的嵌段共聚物中，關於聚合物嵌段(A)(含 A1 或 A2a 及 A2b)或聚合物嵌段(B)的排列，各聚合物嵌段可為 1 個或數個，而且，各自的構造或分子量可為相同或不同。再者，聚合物嵌段未必定要以直線狀來連接，某些聚合物嵌段可以為接枝鍵合的形態。此意味本發明所使用的嵌段共聚物包括接枝共聚物。

於本發明的基本態樣或態樣 1 或態樣 1 的交聯(態樣 3)情況中，嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A1)及聚合物嵌段(B)之排列係沒有特別的限制，例如可為 A1-B-A1 型三嵌段共聚物、B-A1-B 型三嵌段共聚物、A1-B-A1 型三嵌段共聚物或 B-A1-B 型三嵌段共聚物與 A1-B 型二嵌段共聚物的混合物、A1-B-A1-B 型四嵌段共聚物、A1-B-A1-B-A1 型五嵌段共聚物、B-A1-B-A1-B 型五嵌段共聚物、(A1-B)<sub>n</sub>X 型星形共聚物(X 表示偶合劑殘基)、(B-A1)<sub>n</sub>X 型星形共聚物(X 表示偶合劑殘基)等。此等嵌段共聚物係可各單獨地被使用，亦可以 2 種以上的組合使用。

於本發明的態樣 2 或態樣 2 的交聯(態樣 3)之情況中，聚合物嵌段(A2a)、聚合物嵌段(A2b)及聚合物嵌段(B)的排列係沒有特別的限定，而且聚合物嵌段(A2a)與聚合物嵌段(A2b)未必定要連結，亦可在其間插入聚合物嵌段(B)。

由聚合物嵌段(A2a)、聚合物嵌段(A2b)及聚合物嵌段(B)所構成的嵌段共聚物之構造，係沒有特別的限定，例如 A2a-B-A2b 型三嵌段共聚物、A2a-B-A2b-A2a 型四嵌段共聚物、A2a-B-A2a-A2b 型四嵌段共聚物、B-A2a-B-A2b 型四嵌段共聚物、A2a-B-A2b-B 型四嵌段共聚物、A2b-B-A2b-A2a 型四嵌段共聚物、A2b-A2a-B-A2a-A2b 型五嵌段共聚物、A2b-B-A2a-B-A2b 型五嵌段共聚物、A2a-A2b-B-A2a-A2b 型五嵌段共聚物、A2a-B-A2b-A2a-B 型五嵌段共聚物、A2a-B-A2b-A2a-A2b 型五嵌段共聚物、A2a-B-A2b-A2a-A2b 型五嵌段共聚物、A2a-B-A2b-

B-A2b 型五嵌段共聚合物、A2a-B-A2a-B-A2b 型五嵌段共聚合物、A2a-B-A2a-A2b-B 型五嵌段共聚合物、B-A2a-B-A2a-A2b 型五嵌段共聚合物、B-A2a-B-A2b-A2a 型五嵌段共聚合物、B-A2a-B-A2b-B 型五嵌段共聚合物、A2b-A2a-A2b-B-A2b 型四嵌段共聚合物等。

於本發明的態樣 2 或態樣 2 的交聯(態樣 3)之場合情況中，聚合物嵌段(A2b)與聚合物嵌段(B)的質量比，從尺寸安定性、形態安定性、耐久性的觀點來看，較佳為 95 : 5 ~ 5 : 95，更佳為 90 : 10 ~ 10 : 90，特佳為 85 : 15 ~ 15 : 85。

於本發明的構成高分子電解質的嵌段共聚合物中，聚合物嵌段(A)(態樣 1 或態樣 1 的交聯(態樣 3)之情況中的聚合物嵌段(A1)，態樣 2 或態樣 2 的交聯(態樣 3)之情況中的聚合物嵌段(A2a)與聚合物嵌段(A2b)之和)與聚合物嵌段(B)的質量比，從賦予柔軟性、彈性進而於膜-電極接合體或固體高分子型燃料電池的製作時之良好成形性的觀點來看，較佳為 90 : 10 ~ 10 : 90，更佳為 85 : 15 ~ 15 : 85，特佳為 80 : 20 ~ 20 : 80。

本發明之構成高分子電解質的嵌段共聚合物，在不導入離子傳導性基的狀態下，其數量平均分子量係沒有特別的限制，但以聚苯乙烯換算的數量平均分子量一般較佳為 10,000 ~ 2,000,000，更佳為 15,000 ~ 1,000,000，特佳為 20,000 ~ 500,000。

離子傳導性基及其導入位置

本發明之構成高分子電解質的嵌段共聚物，在聚合物嵌段(A)中，較佳的態樣係在本發明的態樣1及態樣1的形態下之態樣3的聚合物嵌段(A1)中，在態樣2及態樣2的形態下之態樣3的聚合物嵌段(A2a)中，必須具有離子傳導性基。於本發明中言及離子傳導性時，離子例如是質子等。作為離子傳導性基，只要是能使得用該高分子電解質膜所製作的膜-電極接合體可充分展現離子傳導度的基即可，而沒有特別的限定，其中可使用由 $-SO_3M$ 或 $-PO_3HM$ (式中，M表示氫原子、銨離子或鹼金屬離子)所表示的磺酸基、磷酸基或其鹽。作為離子傳導性基，亦可使用羧基或其鹽。離子傳導性基的導入位置係在聚合物嵌段(A)，因為容易導入離子傳導性基及因為容易形成離子通道。

離子傳導性基向聚合物嵌段(A)(於較佳的態樣中係聚合物嵌段(A1)或聚合物嵌段(A2a))中的導入位置，係沒有特別限制，可導入主要重複單元的芳香族乙烯系化合物單元中，亦可導入前述其它單體單元中。然而，從容易形成離子通道的觀點或從在直接甲醇型固體高分子型燃料電池中抑制甲醇穿透(燃料的甲醇從一個電極側朝向另一個電極側透過電解質膜的現象)的觀點來看，較佳係導入芳香族乙烯系化合物單元的芳香環中。

於本發明中，離子傳導性基實質上係僅存在於聚合物嵌段(A)(於較佳的態樣中係聚合物嵌段(A1)或聚合物嵌段(A2a))。此係因為容易形成離子通道，於態樣2及態樣2之形態下的態樣3中，離子通道的形成係實質限定在聚合

物嵌段(A2a)中，因為藉由使聚合物嵌段(A2b)具有實質上作為拘束層的機能，可大幅抑制長時間發電後的離子通道之構造變化。若構造變化導致離子通道變大時，則甲醇變成容易透過，發電效率亦有變差的傾向。

於本發明中，離子傳導性基實質上僅存在於聚合物嵌段(A)中係意味：於基本的/包括的態樣或態樣 1 或態樣 1 的形態下之態樣 3 中，嵌段共聚物中所存在的離子傳導性基之 95 莫耳%以上係存在於聚合物嵌段(A)或(A1)上，於態樣 2 或態樣 2 的形態下之態樣 3 中，以聚合物嵌段(A2b)由通式(III)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元，於  $R^2 \sim R^4$  的合計碳數為 1~3 的情況中，嵌段共聚物中所存在的離子傳導性基之 60 莫耳%以上、較佳 70 莫耳%以上係存在於聚合物嵌段(A2a)中，以聚合物嵌段(A2b)由通式(III)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元，於  $R^2 \sim R^4$  的合計碳數為 4 以上的情況中，嵌段共聚物中所存在的離子傳導性基之 75 莫耳%以上、較佳 90 莫耳%以上係存在於聚合物嵌段(A2a)中，於聚合物嵌段(A2b)為結晶性聚烯烴嵌段的情況中，95 莫耳%以上係存在於聚合物嵌段(A2a)中。

離子傳導性基的導入量，在決定高分子電解質的性能上係重要的。使用本發明的高分子電解質當作固體高分子型燃料電池中的高分子電解質膜時，為了展現充分的離子傳導性，其量較佳為使得本發明的高分子電解質之離子交換容量成為 0.30meq/g 以上，更佳為成為 0.35meq/g 以上

。就離子交換容量的上限而言，由於離子交換容量過大時則親水性提高，有容易膨潤的傾向，故較佳為 3.0 meq/g 以下。

### 嵌段共聚物的製造方法

本發明所用的嵌段共聚物主要可由以下 2 種製造方法來獲得。即，(1)於製造不具有離子傳導性基的嵌段共聚物後，使離子傳導性基鍵結的方法，(2)使用具有離子傳導性基的單體來製造嵌段共聚物的方法。

#### 稍後使離子傳導性基鍵結之製法

<嵌段共聚物的製法(態樣 1 及態樣 1 的形態下之態樣 3 的情況)>

視構成聚合物嵌段(A1)或(B)的單體之種類、分子量等而定，聚合物嵌段(A1)或(B)的製法係從自由基聚合法、陰離子聚合法、陽離子聚合法、配位聚合法等中適當地選擇，但從工業上的容易性來看，較佳為選擇自由基聚合法、陰離子聚合或陽離子聚合法。特別地，從分子量、分子量分布、聚合物的構造、與聚合物嵌段(B)或(A)的結合容易性等來看，較佳為所謂的活性聚合法，具體地較佳為活性自由基聚合法或活性陰離子聚合法、活性陽離子聚合法。

作為製法的具體例子，茲說明：以對甲基苯乙烯單元等之  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A1)及以丁二烯單元等之共軛二烯單元所成的聚合物嵌段(B)當作成分的嵌段共聚物之製法；以對甲基苯乙烯單元等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合

物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A1)及以異丁烯單元等的鏈烯單元所成的聚合物嵌段(B)當作成分的嵌段共聚物之製法；以  $\alpha$ , $p$ -二甲基苯乙烯單元等的  $\alpha$ -碳為 4 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作主要重複單元的聚合物嵌段(A1)及以丁二烯單元等的共軛二烯單元所成的聚合物嵌段(B)當作成分的嵌段共聚物之製法；及以  $\alpha$ , $p$ -二甲基苯乙烯單元等的  $\alpha$ -碳為 4 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作重複單元的聚合物嵌段(A1)及以異丁烯單元等的鏈烯單元所成的聚合物嵌段(B)當作成分的嵌段共聚物之製法。於此情況下，從工業上的容易性、分子量、分子量分布、聚合物嵌段(A1)與聚合物嵌段(B)的結合容易性等來看，較佳為以活性陰離子聚合法、活性陽離子聚合法來製造，如以下的具體合成例所示。

於藉由陰離子聚合來製造本發明之構成高分子電解質膜的嵌段共聚物時，以對甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作聚合物嵌段(A1)的重複單元之情況中，可以採用/應用

(1)用環己烷溶劑中的陰離子聚合引發劑，在 20~100℃ 的溫度條件下，聚合對甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合物，然後使共軛二烯聚合後，使甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合物逐次聚合以得到 A1-B-A1 型嵌段共聚物的方法，

(2)用環己烷溶劑中的陰離子聚合引發劑，在 20~100℃ 的溫度條件下，聚合對甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香

族乙烯系化合物，然後使共軛二烯聚合後，添加苯甲酸苯酯等的偶合劑，以得到 A1-B-A1 型嵌段共聚物之方法，等習知方法。

藉由陰離子聚合來製造本發明之構成高分子電解質膜的嵌段共聚物時，於以  $\alpha, p$ -二甲基苯乙烯單元等的  $\alpha$ -碳為 4 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作聚合物嵌段 (A1) 的重複單元之情況中，可以依照

(3) 用非極性溶劑中的有機鋰化合物當作引發劑，在 0.1 ~ 10 質量% 的濃度之極性化合物的存在下，於  $-30^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$  的溫度，使 5 ~ 50 質量% 的濃度之  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，使所得到的活性聚合物與共軛二烯聚合後，添加苯甲酸苯酯等的偶合劑，以得到 A1-B-A1 型嵌段共聚物的方法，等之習知方法來製造。

藉由陽離子聚合來製造本發明的構成高分子電解質膜之嵌段共聚物時，於以對甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 3 級碳的芳香族乙烯系化合物單元當作聚合物嵌段 (A1) 的重複單元之情況中，可以依照

(4) 在鹵系/烴系混合溶劑中，於  $-78^{\circ}\text{C}$ ，用 2 官能性鹵化引發劑，在路易士酸的存在，使異丁烯進行陽離子聚合後，使苯乙烯聚合，以得到 A1-B-A1 型嵌段共聚物的方法 (Makromol.Chem., Macromol. Symp.32, 119(1990)) 等之使用苯乙烯的習知方法來製造。

藉由陽離子聚合來製造本發明的構成高分子電解質膜之嵌段共聚物時，於以  $\alpha, p$ -二甲基苯乙烯等的  $\alpha$ -碳為 4 級



碳的芳香族乙烯系化合物單元當作聚合物嵌段(A1)的重複單元之情況中，可以依照

(5)在鹵系/烴系混合溶劑中，於 $-78^{\circ}\text{C}$ ，用2官能性鹵化引發劑，在路易士酸的存在下，使異丁烯進行陽離子聚合後，添加二苯基乙烯，再添加路易士酸後，使 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，以得到A-B-A型嵌段共聚物的方法(Macromolecules, (1995), 28, 4893-4898)等習知方法來製造。

<嵌段共聚物的製法(態樣2及態樣2之形態下的態樣3之情況)>

視構成聚合物嵌段(A2a)、(A2b)或(B)的單體之種類、分子量等而定，聚合物嵌段(A2a)、(A2b)又は(B)的製法係從自由基聚合法、陰離子聚合法、陽離子聚合法、配位聚合法等中適當選擇，但從工業上的容易性來看，較佳為選擇自由基聚合法、陰離子聚合或陽離子聚合法。特別地，從分子量、分子量分布、聚合物的構造、聚合物嵌段(A2a)、(A2b)及(B)的結合容易性等來看，較佳為所謂的活性聚合法，具體地較佳為活性自由基聚合法或活性陰離子聚合法、活性陽離子聚合法。

作為製法的具體例子，茲說明以4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物當作主要重複單元的聚合物嵌段(A2b)、苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯所成的聚合物嵌段(A2a)及以共軛二烯所成的聚合物嵌段(B)當作成分的嵌段共聚物之製法。於該情況下，從工業上的容易性、分子量、分子量分布、聚合物嵌段(A2a)、(B)及(A2b)的結合容易性等來看

，較佳為藉由活性陰離子聚合法、活性陽離子聚合法來製造，如以下的具體合成例所示。

藉由陰離子聚合來製造本發明之構成高分子電解質的嵌段共聚物或接枝共聚物時，可以採用/應用

(1)使用環己烷溶劑中的陰離子聚合引發劑，在 10~100℃ 的溫度條件下，聚合 4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物，然後使共軛二烯、苯乙烯逐次聚合，以得到 A2a-B-A2b 型嵌段共聚物，

(2)使用環己烷溶劑中的陰離子聚合引發劑，在 10~100℃ 的溫度條件下，聚合 4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物，然後使苯乙烯、共軛二烯逐次聚合後，添加苯甲酸苯酯等的偶合劑，以得到 A2b-A2a-B-A2a-A2b 型嵌段共聚物的方法，

(3)環己烷溶劑中的陰離子聚合引發劑，在 10~100℃ 的溫度條件下，使 4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物、共軛二烯、4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物逐次聚合，以製成 A2b-B-A2b 型嵌段共聚物，添加陰離子聚合引發劑系(陰離子聚合引發劑/N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺)，將共軛二烯單元鋰後，使苯乙烯聚合，以得到 A2b-B(-g-A2a)-A2b 型嵌段·接枝共聚物之方法，

(4)用非極性溶劑中的有機鋰化合物當作引發劑，在 0.1~10 質量%的濃度之極性化合物的存在下，於 -30℃~30℃ 的溫度，使 5~50 質量%的濃度之  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，使所得到的活性聚合物與共軛二烯、4-第三丁基苯乙烯等的芳

香族乙烯系化合物進行逐次聚合，以得到 A2a-B-A2b 型嵌段共聚物之方法，

(5)用非極性溶劑中的有機鋰化合物當作引發劑，在 0.1~10 質量%的濃度之極性化合物的存在下，於 -30℃~30℃ 的溫度，使 5~50 質量%的濃度之  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，使所得到的活性聚合物與 4-第三丁基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物、共軛二烯聚合後，添加苯甲酸苯酯等的偶合劑，以得到 A2a-A2b-B-A2b-A2a 型嵌段共聚物之方法等。

藉陽離子聚合來製造本發明的構成高分子電解質的嵌段共聚物時，可以採用/應用

(6)在鹵系/烴系混合溶劑中，於 -78℃，用 2 官能性鹵化引發劑，在路易士酸的存在下，使異丁烯進行陽離子聚合後，使苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯等的苯乙烯衍生物進行逐次聚合，以得到 A2b-A2a-B-A2a-A2b 型嵌段共聚物之方法等。

< 離子傳導性基的導入 >

其次，說明使離子傳導性基鍵結於所得到的嵌段共聚物之方法。

首先，說明將磺酸基導入所得到的嵌段共聚物之方法。磺化係可藉由習知的磺化方法來進行。作為如此的方法，可舉出調製嵌段共聚物的有機溶劑溶液或懸浮液，添加磺化劑及混合之方法，或直接將氣體狀的磺化劑加到嵌段共聚物之方法等。

作為所使用的磺化劑，可舉出硫酸、硫酸與脂肪族酸

酞的混合物系統、氯磺酸、氯磺酸與氯三甲基矽烷的混合物系統、三氧化硫、三氧化硫與磷酸三乙酯的混合物系統，以及 2,4,6-三甲基苯磺酸所代表的芳香族有機磺酸等。又，作為所使用的有機溶劑，可舉出二氯甲烷等的鹵化烴類、己烷等的直鏈狀脂肪族烴類、環己烷等的環狀脂肪族烴類等，視需要可從數個組合中適當地選擇使用。

茲說明於所得到的嵌段共聚物中導入膦酸基之方法。膦化係可藉由習知的膦化方法來進行。具體地，例如調製嵌段共聚物的有機溶劑溶液或懸浮液，在無水氯化鋁的存在下，使該共聚物與氯甲基醚等反應，將氯甲基導入芳香環後，對其添加三氯化磷和無水氯化鋁及使反應，再進行水解反應，以導入膦酸基的方法等。或者，將三氯化磷和水氯化鋁加到該共聚物中及使反應，將次膦酸基導入芳香環後，藉由硝酸將次膦酸基氧化成膦酸基的方法等。

作為磺化或膦化的程度，已如前述，係磺化或膦化以使得本發明的高分子電解質膜之離子交換容量較佳為 0.30meq/g 以上，更佳為 0.35meq/g 以上，但是為 3.0meq/g 以下。藉此可得到實用的離子傳導性能。最終所得到的高分子電解質膜之離子交換容量或已磺化或膦化的嵌段共聚物之離子交換容量，或嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)(態樣 1 或態樣 1 之形態下的態樣 3 中之聚合物嵌段(A1)、態樣 2 或態樣 2 之形態下的態樣 3 中聚合物嵌段(A2a))中的磺化率或膦化率，係可使用酸價滴定法、紅外分光光譜測定、核磁共振光譜( $^1\text{H-NMR}$ 光譜)測定等的分析

手段來算出。

### 用具有離子傳導性基的單體來製造嵌段共聚物之方法

本發明中所用的嵌段共聚物之第 2 製法，係使用具有離子傳導性基的至少一種單體來製造嵌段共聚物之方法。

作為具有離子傳導性基的單體，較佳係在芳香族系乙烯系化合物鍵結有離子傳導性基的單體。具體地，可舉出的鄰、間或對烷基苯乙烯磺酸、 $\alpha$ -烷基-鄰、間或對烷基苯乙烯磺酸、苯乙烯磺酸、 $\alpha$ -烷基-苯乙烯磺酸、 $\alpha$ -烷基-乙炔基萘磺酸、 $\alpha$ -烷基-乙炔基蒽磺酸、 $\alpha$ -烷基-乙炔基芘磺酸、鄰、間或對烷基苯乙烯膦酸、 $\alpha$ -烷基-鄰、間或對烷基苯乙烯膦酸、苯乙烯膦酸、 $\alpha$ -烷基-苯乙烯膦酸、 $\alpha$ -烷基乙炔基萘膦酸、 $\alpha$ -烷基乙炔基蒽膦酸、 $\alpha$ -烷基乙炔基芘膦酸等。

作為含有離子傳導性基的單體，亦可以使用在共軛二烯化合物鍵結有離子傳導性基的單體。具體地，可舉出 1,3-丁二烯-1-磺酸、1,3-丁二烯-2-磺酸、異戊二烯-1-磺酸、異戊二烯-2-磺酸、1,3-丁二烯-1-膦酸、1,3-丁二烯-2-膦酸、異戊二烯-1-膦酸、異戊二烯-2-膦酸等。

作為含有離子傳導性基的單體，也可以使用乙烯基磺酸、 $\alpha$ -烷基乙烯基磺酸、乙烯基烷基磺酸、 $\alpha$ -烷基乙烯基烷基磺酸、乙烯基膦酸、 $\alpha$ -烷基乙烯基膦酸、乙烯基烷基膦酸、 $\alpha$ -烷基乙烯基烷基膦酸等。

作為含有離子傳導性基的單體，更可以使用鍵結有離子傳導性基的(甲基)丙烯酸系單體。具體地，可舉出甲基

丙烯酸、丙烯酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸等。

離子傳導性基可以藉由適當的金屬離子(例如鹼金屬離子)或配對離子(例如銨離子)來中和，以鹽形式導入。例如藉由使用鄰、間或對烷基苯乙烯磺酸鈉、或 $\alpha$ -甲基-鄰、間或對烷基苯乙烯磺酸鈉來製造聚合物，可以導入所欲的離子傳導性基。又，藉由適當的方法作離子交換，可以得到磺酸基成鹽型的嵌段共聚物。

#### 可構成高分子電解質膜的任意成分

本發明的高分子電解質膜，除了本發明所用的嵌段共聚物，在不損害本發明的效果之範圍內，視需要亦可含有軟化劑。作為軟化劑，有石蠟系、環烷系或芳香系的加工油等的石油系軟化劑、石蠟、植物油系軟化劑、可塑劑等，此等可各單獨或以2種以上的組合使用。

於本發明的高分子電解質膜中，在不損害本發明的效果之範圍內，視需要可更含有各種添加劑，例如可各單獨地或以2種以上的組合含有酚系安定劑、硫系安定劑、磷系安定劑、光安定劑、抗靜電劑、脫模劑、難燃劑、發泡劑、顏料、染料、增白劑、碳纖維等。作為安定劑的具體例子，2,6-二-第三丁基-對甲酚、季戊四醇-四[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)苯、十八基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,4-雙-(正辛基硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-1,3,5-三吡、2,2,-硫基-二伸乙基雙[3-

(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫肉桂醯胺)、3,5-二第三丁基-4-羥基-苄基膦酸二乙酯、三-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-異氰尿酸酯、3,9-雙(2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷等的酚系安定劑；季戊四醇四(3-月桂基丙酸酯)、二硬脂基 3,3'-硫基二丙酸酯、二月桂基 3,3'-硫基二丙酸酯、二肉豆蔻基 3,3'-硫基二丙酸酯等的硫系安定劑；亞磷酸三壬基苯酯、三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯等的磷系安定劑等。此等安定劑可各單獨地被用，亦可以 2 種以上的組合使用。

於本發明的高分子電解質膜中，在不損害本發明的效果之範圍內，視需要可更添加無機充填劑。作為該無機充填劑的具體例子，可舉出滑石、碳酸鈣、矽石、玻璃纖維、雲母、高嶺土、氧化鈦、蒙脫石、氧化鋁等。

於本發明的高分子電解質膜中，上述嵌段共聚物的含量，從離子傳導性的觀點來看，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，特佳為 90 質量%以上。

本發明的高分子電解質膜，從作為燃料電池用電解質膜的必要性能、膜強度、處理性等觀點來看，其膜厚較佳為 5~500 $\mu\text{m}$  左右。膜厚若低於 5 $\mu\text{m}$ ，則膜的機械強度或氣體及甲醇等的燃料之遮斷性有成為不足的傾向。相反地，膜厚若超過 500 $\mu\text{m}$  的厚時，則膜的電阻變大，由於不能

展現充分的質子傳導性，故電池的發電特性有變低的傾向。該膜厚更佳為 10~300 $\mu\text{m}$ 。

### 高分子電解質膜的調製方法

關於本發明的高分子電解質膜的調製方法，亦可以採用有關調製的一般方法中之任一種方法。例如，可以使用使本發明的構成高分子電解質膜的嵌段共聚物或該嵌段共聚物及如上述的添加劑與適當溶劑混合，以溶解或懸浮該嵌段共聚物，於 PET、玻璃等的板狀體上流延或使用塗布機或塗覆器等來塗布，在恰當的條件下去除溶劑，以得到具有所欲厚度的電解質膜，或使用熱壓成形、輥壓成形、擠出成形等的習知方法來製膜之方法等。

但是，於本發明的態樣 3 中，嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A1)或聚合物嵌段(A2a)必須進行交聯，該交聯通常係與高分子電解質膜之調製同時或在調製後進行。本發明的高分子電解質膜之調製，例如可以藉由使本發明的構成高分子電解質膜的具有離子傳導性基之嵌段共聚物，以及視需要地，下述說明的自由基引發劑、多官能性單體等的交聯劑，及/或如上述的各種添加劑，與適當的溶劑混合，以溶解或懸浮該嵌段共聚物，於 PET、玻璃等的板狀體上流延或使用塗布機或塗覆器等來塗布，在恰當的條件下去除溶劑，或於將上述混合物熔融、捏合後，藉由熱壓成形、輥壓成形、擠出成形等的習知成形方法來製膜而進行。

又，於所得到的電解質膜層上，亦可重新地塗布相同或不同的嵌段共聚物溶液，及使乾燥而積層化。又，亦可



藉由熱輥壓成形等來壓接如上述所得到之相同或不同的電解質膜彼此以使積層化。

高分子電解質膜之調製時所使用的溶劑，只要不破壞嵌段共聚物的構造，且係可調製能流延或塗布的黏度之溶液即可，而沒有特別的限定。具體地，例如是二氯甲烷等的鹵化烴類，甲苯、二甲苯、苯等的芳香族烴類，己烷、庚烷等的直鏈式脂肪族烴類，環己烷等的環式脂肪族烴類，四氫呋喃等的醚類、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇等的醇類，或此等的混合溶劑等。可依照嵌段共聚物的構成、分子量、離子交換容量等，從上述所例示的溶劑中適當地選擇 1 種或 2 種以上的組合來使用。

又，溶劑去除的條件，只要是在本發明的構成高分子電解質膜的嵌段共聚物之磺酸基等的離子傳導性基會脫落的溫度以下，可完全去除溶劑的條件即可，而可任意地選擇。為了展現所欲的物性，任意地組合數個溫度，或任意地組合通風氣下與真空下等。具體地，例如可為在室溫～60℃左右的真空條件下，預備乾燥數小時後，在 100℃以上的真空條件下，較佳在 100～120℃、12 小時左右的乾燥條件下，去除溶劑之方法，在 60～140℃的通風下，數分鐘～數小時左右的乾燥條件，去除溶劑之方法等，惟不受此等所限定。

### 交聯

於本發明的態樣 3 中，本發明之構成高分子電解質膜的嵌段共聚物之構成成分，即具有離子傳導性基的聚合物

嵌段 (A1) 或 (A2a)，必須被交聯。該交聯係在聚合物嵌段 (A1) 間或 (A2a) 間進行。藉由在聚合物嵌段 (A1) 或 (A2a) 中導入交聯，可以抑制所形成的離子通道之構造變化，提高膜的形態安定性。又，可抑制甲醇溶液浸漬處理前後的離子通道之構造變化，可大幅抑制甲醇透過性、離子傳導度等的特性變化。因此，於固體高分子型燃料電池中，可發揮長時間安定的性能。

作為使交聯的手段，可舉出多價胺的交聯法、自由基交聯法等。在任一方法的情況中，交聯的程度皆是有意地縮小甲醇溶液處理前後的高分子電解質膜之甲醇透過性及離子傳導度的變化之程度。

作為多價胺，只要是 1 分子中具有 2 個以上的 1~3 級胺基者即可，而沒有特別的限制，例如是乙二胺、三亞甲二胺、四亞甲二胺、五亞甲二胺、六亞甲基二胺等的二胺類，亞胺基雙丙胺、二乙三胺等的三胺類等。多價胺的交聯係可藉由離子傳導性基與多價胺得反應來進行。然而，於藉由多價胺來進行交聯時，交聯後的高分子電解質膜之離子交換容量必須滿足所記載的要件。該交聯通常係在常溫進行。

在聚合物電解質膜的調製時係不進行或僅部分地進行多價胺的交聯，而在膜的調製後進行。於該情況下，可以採用將所得膜浸漬於多價胺溶液中以產生交聯反應後，以如膜之調製時所使用的溶劑或水來洗淨，然後使乾燥的方法等。

又，自由基交聯係可以在製造作為聚合物嵌段(A1)或(A2a)之主要重複單元的芳香族乙烯系化合物單元，具有通式(I)所表示的單元或通式(II)所表示的單元、具有離子傳導性基的嵌段共聚物，使用該嵌段共聚物及視需要選用的自由基引發劑等，以如上述地調製高分子電解質膜，或在調製後，藉由加熱來進行。自由基交聯係藉由使在通式(I)之 $Ar^1$ 中所取代的第1位置的碳原子鍵結有至少1個氫原子的碳數1~8的烷基、或在通式(II)之 $Ar^2$ 中所取代的第1位置的碳原子鍵結有至少1個氫原子的碳數1~4的烷基之該氫原子，通過加熱及/或自由基引發劑的分解而產生的自由基，發生拔出，而使自由基彼此鍵結等來進行。作為自由基引發劑，可以使用過硫酸鈉、過硫酸鉀等的過硫酸鹽、偶氮雙異丁腈等的偶氮系化合物；苯甲醯過氧化物、1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷等的過氧化物等，每1莫耳的通式(I)或(II)所表示的單元使用5當量以下，較佳為使用0.01~1當量。又，作為多官能性單體，異氰尿酸三烯丙酯等。該交聯可在60~220℃左右，較佳在80~180℃左右的溫度下，藉由熱壓等來進行。

#### 膜-電極接合體

其次，說明使用本發明的高分子電解質膜之膜-電極接合體。膜-電極接合體的製造係沒有特別的限制，可利用習知的方法，例如有藉由印刷法或噴霧法，將含離子傳導性黏結劑的觸媒糊塗布在氣體擴散層上及使乾燥，而形成觸媒層與氣體擴散層的接合體，接著使2對接合體分別成為

觸媒層內側，利用熱壓機等使接合於高分子電解質膜的兩側之方法，或藉由印刷法或噴霧法，將上述觸媒糊塗布在高分子電解質膜的兩側，使乾燥以形成觸媒層，利用熱壓機等將氣體擴散層壓接在各觸媒層之方法。作為其它製法，有將含有離子傳導性黏結劑的溶液或懸浮液，塗布在高分子電解質膜的兩面及/或2對氣體擴散電極的觸媒層面，貼合電解質膜與觸媒層面，利用熱壓接等使接合的方法。於該情況下，該溶液或懸浮液可塗覆於電解質膜及觸媒層面中任一者，亦可塗覆於兩者。作為其它製法，首先將上述觸媒糊塗布在聚四氟乙烯(PTFE)製等的基材薄膜上，使乾燥以形成觸媒層，接著藉由加熱壓接將2對該基材薄膜上的觸媒層轉印到高分子電解質膜的兩側，剝離基材薄膜，以得到電解質膜與觸媒層的接合體，利用熱壓機將氣體擴散層壓接於各觸媒層之方法。於此等方法中，係在離子傳導性基成為與鈉等的金屬之鹽之的狀態下進行，亦在接合後進行藉由酸處理而使回到質子型的處理。

作為構成上述膜-電極接合體的離子傳導性黏結劑，例如可以使用由納飛翁「Nafion」(註冊商標，杜邦公司製)或「Gore-select」(註冊商標，GORE公司製)等之既存的全氟磺酸系聚合物所成的離子傳導性黏結劑、由磺化聚醚砜或磺化聚醚酮所成的離子傳導性黏結劑、由含浸有磷酸或硫酸的聚苯并咪唑所成的離子傳導性黏結劑等。又，亦可從本發明之構成高分子電解質膜的嵌段共聚物來製作離子傳導性黏結劑。再者，為了更提高高分子電解質膜與氣

體擴散電極的密接性，較佳為使用由與高分子電解質相同或類似材料所形成的離子傳導性黏結劑。

就上述膜-電極接合體的觸媒層之構成材料而言，導電材/觸媒載體係沒有特別的限制，例如可為碳材料。作為碳材料，例如可為爐黑、通道黑、乙炔黑等的碳黑、活性碳、石墨等，此等可被單獨地或以 2 種以上混合來使用。作為觸媒金屬，只要是能促進氫或甲醇等的燃料之氧化反應及氧的還原反應的金屬即可，例如可舉出鉑、金、銀、鈮、銥、銻、鈦、鐵、鈷、鎳、鉻、鎢、錳、鈮等、或其合金，例如鉑-鈦合金。其中，鉑或鉑合金在許多情況中被使用。成為觸媒的金屬之粒徑，通常為 10~300 埃。當此等觸媒載於碳等的導電材/觸媒載體時，觸媒使用量係有利於低成本。又，於觸媒層中，視需要亦可含有撥水劑。作為撥水劑，例如可舉出聚四氟乙烯、聚偏二氟二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚醚醚酮等的各種熱塑性樹脂。

上述膜-電極接合體的氣體擴散層係由具備導電性及氣體透過性的材料所構成，該材料例如是由碳紙或碳布等的碳纖維所成的多孔性材料。又，於該材料中，為了提高撥水性，可施予撥水化處理。

藉由將如上述方法所得到的膜-電極接合體，插入兼具有極室分離與對電極的氣體供給流路之角色的導電性隔離材之間，可得到固體高分子型燃料電池。本發明的膜-電極接合體係可使用作為以氫用當作燃料氣體的純氫型、用將甲醇改質而得到的氫之甲醇改質型、用將天然氣體改質而

得到的氫之天然氣體改質型、用將汽油改質而得到的氫之汽油改質型、直接使用甲醇的直接甲醇型等之固體高分子型燃料電池用膜-電極接合體。

用本發明的高分子電解質膜之燃料電池，在經濟上係對環境溫和，具有高的離子傳導度，同時具有不受甲醇影響的特性，發揮作為固體高分子型燃料電池、尤其直接型甲醇燃料電池的優異發電性能。

用(1)之態樣的高分子電解質膜之燃料電池，特別是甲醇障壁性優異。(2)之態樣的高分子電解質膜，特別是具有乾燥時與濕潤時的尺寸安定性及力學特性(拉伸特性等)的變化小，甲醇溶液浸漬處理前後的甲醇透過性、離子傳導度等特性的變化小之特徵。用該膜的燃料電池，特別是耐久性優異，可長時間安定地驅動。又，於乾燥、濕潤的動作環境之變化時，由於亦具有能立刻表現一定特性的特徵，故起動性亦優異。(3)之態樣的高分子電解質膜，特別是具有甲醇溶液浸漬處理前後的甲醇透過性、離子傳導度等特性的變化小之特徵，尤其耐久性優異，可長時間安定地驅動。

#### 實施例

以下更具體說明本發明，其顯示參考例、實施例及比較例、以及作為固體高分子型燃料電池用電解質膜的性能試驗(離子交換容量、膜強度、膜的離子傳導度、膜的電阻和膜的甲醇透過速度及燃料電池用單電池的輸出性能)以及其結果，惟本發明不受此等所限定。

態樣 1(烷基取代)

## &lt; 參考例 1-1 &gt;

由聚(對甲基苯乙烯)(聚合物嵌段(A))與加氫聚丁二烯(聚合物嵌段(B))所成的嵌段共聚物之製造

於合成聚合物嵌段(A)時，使用對甲基苯乙烯當作芳香族乙烯系化合物(a)，於合成聚合物嵌段(B)時，使用丁二烯，藉由與發表過的方法(特開 2005-281373 號公報)同樣的方法，合成聚(對甲基苯乙烯)-b-聚丁二烯-b-聚(對甲基苯乙烯)(以下簡稱 pmSBpmS)。所得到的 pmSBpmS 之數量平均分子量係 78000，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 58.5%，對甲基苯乙烯單元的含量係 30 質量%。

調製所合成的 pmSBpmS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒(Ziegler)系加氫觸媒，於氫氣氛下，在 50°C 進行 7 小時的加氫反應，而得到聚(對甲基苯乙烯)-b-水添聚丁二烯-b-聚(對甲基苯乙烯)三嵌段共聚物(以下簡稱 pmSEBpmS)。所得到的 pmSEBpmS 之加氫率，根據  $^1\text{H-NMR}$  光譜測定來算出時係 99.7%。

## &lt; 參考例 1-2 &gt;

由聚(苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯)(聚合物嵌段(A))與加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))所成的嵌段共聚物之製造

於合成聚合物嵌段(A)時，作為芳香族乙烯系化合物(a)的 4-第三丁基苯乙烯與作其它芳香族乙烯系化合物的苯乙烯係以 50/50 的質量比混合使用，於合成聚合物嵌段(B)時

，使用異戊二烯，藉由與發表過的方法(特開 2005-281373 號公報)同樣的方法，合成聚(苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯)-b-聚異戊二烯-b-聚(苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯)(以下簡稱(S/tBS)I(S/tBS))。所得到的(S/tBS)I(S/tBS)之數量平均分子量係 51800，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.0%，苯乙烯單元的含量係 15.6 質量%，4-第三丁基苯乙烯單元的含量係 15.6 質量%。

除了使用所合成的(S/tBS)I(S/tBS)，進行 9 小時的加氫反應以外，係與參考例 1 同樣地作，得到加氫率 99.9%的聚(苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯)-b-加氫聚異戊二烯-b-聚(苯乙烯/4-第三丁基苯乙烯)三嵌段共聚物(以下簡稱(S/tBS)EP(S/tBS))。

#### < 實施例 1-1 >

##### (1) 磺化 pmSEBpmS 的合成

將 51 克參考例 1-1 所得到的嵌段共聚物(pmSEBpmS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 658ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 18.9ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 9.40ml 的醋酸酐與 4.20ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35℃ 攪拌 6 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到



磺化 pmSEBpmS。所得到的磺化 pmSEBpmS 之對甲基苯乙烯單元的苯環之磺化率，根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 29 莫耳%。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 pmSEBpmS 之 5 質量%的 THF 溶液，在聚四氟乙烯片上流延約  $1000\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，得到厚度  $52\mu\text{m}$  的膜。

< 實施例 1-2 >

## (1) 磺化 (S/tBS)EP(S/tBS) 的合成

將 30 克參考例 1-2 所得到的嵌段共聚物 ((S/tBS)EP(S/tBS))，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 30ml 的二氯甲烷，在  $35^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 11.1ml 的二氯甲烷中，在  $0^\circ\text{C}$  將由 5.53ml 的醋酸酐與 2.47ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於  $35^\circ\text{C}$  攪拌 6 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以  $90^\circ\text{C}$  的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 (S/tBS)EP(S/tBS)。所得到的磺化 (S/tBS)EP(S/tBS) 之苯環的磺化率，根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 31.0 莫耳%。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 (S/tBS)EP(S/tBS) 之 23 質量%的甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄

膜 [東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」] 上，塗布約 450 $\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，而得到厚度 49 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 1-1 >

#### (1) 磺化 SEBS 的合成

於 34.2ml 的二氯甲烷中，在 0 $^{\circ}\text{C}$  使 17.1ml 的醋酸酐與 7.64ml 的硫酸反應以調製磺化試藥。另一方面，將 100 克 SEBS(苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯)嵌段共聚物 [可樂麗公司製「Septon 8007」]，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 1000ml 的二氯甲烷，在 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 4 小時以使溶解。溶解後，將磺化試藥費 5 分鐘徐徐滴下。於 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 5 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90 $^{\circ}\text{C}$  的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 SEBS。所得到的磺化 SEBS 之苯乙烯單元的苯環之磺化率，根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 29.0 莫耳%。

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 SEBS 之 5 質量%的 THF 溶液，在聚四氟乙烯片上流延約 1000 $\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，而得到厚度 52 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 1-2 >

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製比較例 1-1 之(1)所得到的磺化 SEBS 之 18 質量%的甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[(公司)東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 550 $\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，而得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 1-3 >

全氟碳磺酸系高分子電解質膜

作為全氟碳磺酸系高分子電解質膜，選擇 DuPont 公司的納飛翁薄膜(Nafion 117)。

< 作為實施例 1-1 及 1-2 以及比較例 1-1~1-3 的高分子膜的固體高分子型燃料電池用電解質膜之性能試驗 >

於以下 1)~3)的試驗中，試料係使用由各實施例或比較例所得到的磺化嵌段共聚物所調製的膜或納飛翁膜。

1)離子交換容量的測定

於可密閉的玻璃容器中秤量試料(a(g))，於其中添加過量的氯化鈉飽和水溶液，攪拌一夜。以酚酞液當作指示劑，藉由 0.01N 的 NaOH 標準水溶液(力價 f)來滴定(b(ml))系內所發生的氯化氫。離子交換容量係藉由下式來求得。

$$\text{離子交換容量 (meq/g)} = (0.01 \times b \times f) / a$$

2)膜的電阻之測定

以一對鉑電極夾住 1cm $\times$ 4cm 的試料，安裝於開放系電池。將測定用電池設置於已調節到溫度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 90%的恒溫恒濕器內，藉由交流阻抗法來測定膜的電阻。

3)甲醇透過速度

將電解質膜夾入 H 型電池，在電池的一側注入 55ml 的 10M(莫耳/升)的甲醇水溶液，在另一方的電池中注入 55ml 的純水，在 25°C 邊攪拌邊用氣相層析術來測定通過電解質膜而擴散到純水中的甲醇量，以算出甲醇透過速度(電解質膜的面積係 4.5 cm<sup>2</sup>)。

< 作為高分子電解質膜的性能試驗之結果 >

測定實施例 1-1 和 1-2 及比較例 1-1 和 1-2 所製作的膜、以及比較例 1-3 的納飛翁膜之電阻及 10M 甲醇水溶液的甲醇透過速度，表 1 中顯示結果。

[表 1]

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	磺化率 (莫耳%/ 苯環)	離子交換 容量 (meq/g)	膜的電阻 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) (60°C、90%)	甲醇透過速度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )
實施例 1-1	52	29	0.70	99	46.6
實施例 1-2	49	31.0	0.72	109	29.4
比較例 1-1	52	29.0	0.75	95	93.8
比較例 1-2	50	29.0	0.75	117	67.0
比較例 1-3	175	—	0.91	213	78.5

由實施例 1-1 及 1-2 和比較例 1-1 及 1-2 的比較可明瞭，直接鍵結於苯環的氫原子被烷基取代的情況，當與未取代的情況比較下，雖然膜的電阻沒有變大，但是可大幅抑制甲醇透過性。於經烷基取代的苯乙烯衍生物之情況，當與苯乙烯比較下，由於疏水性提高，故聚合物嵌段(A)所形成的離子通道內的疏水性變高，甲醇透過速度變小。

又，由實施例 1-1 及 1-2 和比較例 1-3 的比較可明瞭，

本發明之態樣 1 的高分子電解質膜，當與燃料電池用的電解質膜之代表例的納飛翁膜比較下，膜的電阻和甲醇透過性皆大幅降低。

因此，本發明之態樣 1 的高分子電解質膜，可說是非常適用作為固體高分子型燃料電池用高分子電解質膜，尤其直接型甲醇燃料電池用高分子電解質膜。

### 態樣 2(拘束相)

#### < 參考例 2-1 >

由聚苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙烯)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 1000mL 的茄形燒瓶內，投入 456ml 的脫水環己烷及 4.6ml 的第二丁基鋰(1.3M-環己烷溶液)後，依序添加 24.7ml 的 4-第三丁基苯乙烯、15.8ml 的苯乙烯及 79.4ml 的異戊二烯，在 30°C 使聚合，接著添加 27.3ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(以下簡稱 tBSSIStBS)。所得到的 tBSSIStBS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙烯換算)係 56600，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.2%，苯乙烯單元的含量係 13 質量%，4-第三丁基苯乙烯單元的含量係 28 質量%。

調製所合成的 tBSSIStBS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加

氫觸媒，於氫氣氛下，在 50°C 進行 12 小時的加氫反應，而得到聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-加氫聚異戊二烯-b-聚苯乙炔-b-聚(4-第三丁基苯乙炔)(以下簡稱 tBSSEPStBS)。所得到的 tBSSEPStBS 之加氫率，根據 <sup>1</sup>H-NMR 光譜測定來算出時係 99.9%。

< 參考例 2-2 >

由聚苯乙炔(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙炔)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 1000mL 的茄形燒瓶內，投入 152ml 的脫水環己烷及 1.00ml 的第二丁基鋰(1.3M-環己烷溶液)後，依序添加 5.14ml 的 4-第三丁基苯乙炔、4.95ml 的苯乙炔及 30.9ml 的異戊二烯，在 30°C 使逐次聚合，接著添加 6.00ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙炔-b-聚(4-第三丁基苯乙炔)(tBSSISStBS)。所得到的 tBSSISStBS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙炔換算)係 80750，根據 <sup>1</sup>H-NMR 測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.2%，苯乙炔單元的含量係 15.0 質量%，4-第三丁基苯乙炔單元的含量係 15.0 質量%。

調製所合成的 tBSSISStBS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加氫觸媒，於氫氣氛下，在 50°C 進行 10 小時的加氫反應，而得到聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-加氫聚異戊二

烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSEPS<sub>t</sub>BS)。所得到的 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之加氫率，根據 <sup>1</sup>H-NMR 光譜測定來算出時係 99.3%。

< 參考例 2-3 >

由聚苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙烯)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 2000mL 的茄形燒瓶內，投入 1010ml 的脫水環己烷及 6.8ml 的第二丁基鋰(1.3M-環己烷溶液)後，依序添加 45.7ml 的 4-第三丁基苯乙烯、44.0ml 的苯乙烯及 177ml 的異戊二烯，在 30℃ 使逐次聚合，接著添加 39.5ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSIS<sub>t</sub>BS)。所得到的 tBSSIS<sub>t</sub>BS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙烯換算)係 71560，根據 <sup>1</sup>H-NMR 測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.0%，苯乙烯單元的含量係 19.0 質量%，4-第三丁基苯乙烯單元的含量係 21.0 質量%。

調製所合成的 tBSSIS<sub>t</sub>BS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加氫觸媒，於氫氣氛下，在 50℃ 進行 8 小時的加氫反應，而得到聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-加氫聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSEPS<sub>t</sub>BS)。所得到的 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之加氫率，根據 <sup>1</sup>H-NMR 光譜測定來

算出時係 99.0%。

< 參考例 2-4 >

由聚苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))和加氫聚丁二烯(聚合物嵌段(B))所成的嵌段共聚物(SEBS)之製造

於聚合聚合物嵌段(A2a)時，使用苯乙烯當作芳香族乙烯系化合物，於聚合聚合物嵌段(B)時，使用丁二烯，藉由與發表過的方法(特開平 2005-281373)同樣的方法，合成聚苯乙烯-b-聚丁二烯-b-聚苯乙烯(以下簡稱 SBS)。所得到的 SBS 之數量平均分子量係 69700，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 60.4%，苯乙烯單元的含量係 39.6 質量%。

除了使用所合成的 SBS，在 50°C 進行 7 小時的氫添加反應以外，係與參考例 2-1 同樣地作，而得到加氫率 99.7%的聚苯乙烯-b-加氫聚丁二烯-b-聚苯乙烯(以下簡稱 SEBS)。

< 參考例 2-5 >

由聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))和加氫聚丁二烯(聚合物嵌段(B))所成的嵌段共聚物(mSEBmS)之製造

藉由與發表過的方法(WO 02/40611 號)同樣的方法，合成聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯-b-聚丁二烯-b-聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯型三嵌段共聚物(以下簡稱 mSBmS)。所得到的 mSBmS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙烯換算)係 80590，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 58.9%， $\alpha$ -甲基苯乙烯單元的含量係 28.7 質量%。又，於聚丁二烯嵌段中， $\alpha$ -甲基



苯乙烯係實質未被共聚合，此可由  $^1\text{H-NMR}$  光譜測定的組成分析所清楚瞭解。

除了使用所合成的 mSBmS，在  $80^\circ\text{C}$  進行 5 小時的加氫反應以外，係與參考例 2-1 同樣地作，而得到加氫率 99.7% 的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯-b-加氫聚丁二烯-b-聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯型三嵌段共聚物(以下簡稱 mSEBmS)。

< 參考例 2-6 >

由聚苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙烯)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 1000mL 的茄形燒瓶內，投入 479ml 的脫水環己烷及 3.3ml 的第二丁基鋰(1.3M-環己烷溶液)後，依序添加 47.1ml 的 4-第三丁基苯乙烯、12.9ml 的苯乙烯及 60.6ml 的異戊二烯，在  $30^\circ\text{C}$  使逐次聚合，接著添加 19.1ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSIStBS)。所得到的 tBSSIStBS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙烯換算)係 65700，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 94.0%，苯乙烯單元的含量係 13.4 質量%，4-第三丁基苯乙烯單元的含量係 43.5 質量%。

調製所合成的 tBSSIStBS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加氫觸媒，於氫氣氛下，在  $50^\circ\text{C}$  進行 12 小時的加氫反應，

而得到聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-加氫聚異戊二烯-b-聚苯乙炔-b-聚(4-第三丁基苯乙炔)(tBSSEPStBS)。所得到的 tBSSEPStBS 之加氫率，根據  $^1\text{H-NMR}$  光譜測定來算出時係 99.9%。

< 參考例 2-7 >

由聚苯乙炔(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙炔)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 1000mL 的茄形燒瓶內，投入 480ml 的脫水環己烷 480ml 及 4.8ml 的第二丁基鋰(1.3M-環己烷溶液)後，依序添加 43.9ml 的 4-第三丁基苯乙炔、18.6ml 的苯乙炔及 56.4ml 的異戊二烯，在 30℃ 使逐次聚合，接著添加 24.8ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙炔-b-聚(4-第三丁基苯乙炔)(tBSSISStBS)。所得到的 tBSSISStBS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙炔換算)係 47800，根據  $^1\text{H-NMR}$  測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.1%，苯乙炔單元的含量係 18.1 質量%，4-第三丁基苯乙炔單元的含量係 41.3 質量%。

調製所合成的 tBSSISStBS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加氫觸媒，於氫氣氛下，在 50℃ 進行 12 小時的加氫反應，而得到聚(4-第三丁基苯乙炔)-b-聚苯乙炔-b-加氫聚異戊二烯-b-聚苯乙炔-b-聚(4-第三丁基苯乙炔)(tBSSEPStBS)。所

得到的 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之加氫率，根據 <sup>1</sup>H-NMR 光譜測定來算出時係 99.9%。

< 參考例 2-8 >

由聚苯乙烯(聚合物嵌段(A2a))、加氫聚異戊二烯(聚合物嵌段(B))及聚(4-第三丁基苯乙烯)(聚合物嵌段(A2b))所成的嵌段共聚物之製造

於 1400mL 的高壓釜內，投入 512ml 的脫水環己烷及 3.25ml 的第二丁基鋰(0.8M-環己烷溶液)後，依序添加 39.1ml 的 4-第三丁基苯乙烯、12.1ml 的苯乙烯及 57.1ml 的異戊二烯，在 30℃ 使逐次聚合，接著添加 10.4ml 的苯甲酸苯酯之 3 質量%環己烷溶液以使偶合，而合成聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSIS<sub>t</sub>BS)。所得到的 tBSSIS<sub>t</sub>BS 之數量平均分子量(GPC 測定、聚苯乙烯換算)係 103900，根據 <sup>1</sup>H-NMR 測定所求得的 1,4-鍵結量係 94.0%，苯乙烯單元的含量係 12.3 質量%，4-第三丁基苯乙烯單元的含量係 40.5 質量%。

調製所合成的 tBSSIS<sub>t</sub>BS 之環己烷溶液，投入已充分進行氮氣置換的耐壓容器後，使用 Ni/Al 系的齊格勒系加氫觸媒，於氫氣氛下，在 50℃ 進行 12 小時的加氫反應，而得到聚(4-第三丁基苯乙烯)-b-聚苯乙烯-b-加氫聚異戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚(4-第三丁基苯乙烯)(tBSSEPS<sub>t</sub>BS)。所得到的 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之加氫率，根據 <sup>1</sup>H-NMR 光譜測定來算出時係 99.9%。

## < 實施例 2-1 >

### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 15 克參考例 2-1 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPStBS) ，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 150ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 6.4ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 3.2ml 的醋酸酐與 1.4ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35℃ 攪拌 12 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 63.9 莫耳%，離子交換容量係 0.76 meq/g。

### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製 (1) 所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 25 質量% 甲苯/異丁醇 (質量比 8/2) 溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜 [(公司) 東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」] 上，塗布約 350  $\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，而得到厚度 50  $\mu\text{m}$  的膜。

### (3) 固體高分子型燃料電池用單電池的製作

藉由以下程序來製作固體高分子型燃料電池用的電極

。對載有 Pt-Ru 合金觸媒的碳，添加及混合 Nafion 的 5 質量%甲醇溶液，以使得 Pt-Ru 合金與 Nafion 的質量比成爲 2：1，調製均勻分散的糊。將該糊塗布在轉印片上，使 24 小時乾燥，以製作陽極側的觸媒片。又，對載有 Pt 觸媒的碳，添加及混合低級醇與水之混合溶劑中的 Nafion 之 5 質量%溶液，以使得 Pt 觸媒與 Nafion 的質量比成爲 2：1，調製均勻分散的糊，藉由與陽極側同樣的方法來製作陰極側的觸媒片。以各膜與觸媒面成爲面對面的方式，用上述 2 種觸媒片來夾住(2)所製作的燃料電池用電解質膜，依順序以 2 張耐熱性薄膜及 2 張不銹鋼板來夾住其外側，藉由熱壓機(150℃、100kg/cm<sup>2</sup>、10 分鐘)，使膜與觸媒片接合。最後，取下不銹鋼板及耐熱性薄膜，剝離轉印片以製作膜-電極接合體。接著，以 2 張碳紙來夾住所製作的膜-電極接合體，以 2 片兼具氣體供給流路角色的導電性隔板夾住其外側，再以 2 片集電板及 2 片壓板夾住其外側以製作固體高分子型燃料電池用的評價電池。

#### < 實施例 2-2 >

##### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 15 克參考例 2-1 所得到的嵌段共聚物(tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 150ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 12.8ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 6.4ml 的醋酸酐與 2.8ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35℃ 攪拌 24 小時後，在 1

升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 99.5 莫耳%，離子交換容量係 1.15 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

藉由與實施例 2-1 之 (2) 同樣的操作，得到厚度 50  $\mu\text{m}$  的膜。

### < 實施例 2-3 >

#### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 15 克參考例 2-3 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 150 ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 7.6 ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 3.8 ml 的醋酸酐與 1.6 ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35℃ 攪拌 12 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁

基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 57.0 莫耳%，離子交換容量係 0.97 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 5 質量% THF 溶液，在聚四氟乙烯片上流延約 1000  $\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，得到厚度 50  $\mu\text{m}$  的膜。

### < 實施例 2-4 >

## (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 15 克參考例 2-2 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 150 ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 6.1 ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 3.0 ml 的醋酸酐與 1.3 ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 20 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 87.2 莫耳%，離子交換容量係 1.12 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的操作，得到厚度 50 $\mu$ m 的膜。

#### < 實施例 2-5 >

##### (1)磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 15 克參考例 2-3 所得到的嵌段共聚物(tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 150ml 的二氯甲烷，在 35 $^{\circ}$ C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 18.1ml 的二氯甲烷中，在 0 $^{\circ}$ C 將由 9.0ml 的醋酸酐與 3.9ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35 $^{\circ}$ C 攪拌 24 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90 $^{\circ}$ C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 99.1 莫耳%，離子交換容量係 1.60 meq/g。

##### (2)燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的操作，得到厚度 50 $\mu$ m 的膜。

#### < 實施例 2-6 >

##### (2)燃料電池用電解質膜的製作

除了使用實施例 2-5 之(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之



5 質量%的甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的操作，得到厚度 50 $\mu\text{m}$ 的膜。

### < 實施例 2-7 >

#### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 50 克參考例 2-6 所得到的嵌段共聚物(tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 49.5ml 的二氯甲烷中，在 0 $^{\circ}\text{C}$ 將由 24.8ml 的醋酸酐與 10.7ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌 72 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 91.0 莫耳%，離子交換容量係 1.05meq/g。

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 25 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 200 $\mu\text{m}$ 的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 31 $\mu\text{m}$ 的膜。

### < 實施例 2-8 >

#### (1) 磺化 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 的合成

將 50 克參考例 2-6 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPS<sub>t</sub>BS) ，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 16.9ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 8.4ml 的醋酸酐與 3.7ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35℃ 攪拌 4 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPS<sub>t</sub>BS。所得到的磺化 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據 <sup>1</sup>H-NMR 的分析係 46.0 莫耳%，離子交換容量係 0.56meq/g。

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 之 30 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 150μm 的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80℃ 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 29μm 的膜。

### < 實施例 2-9 >

#### (1) 磺化 tBSSEPS<sub>t</sub>BS 的合成

將 50 克參考例 2-7 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPStBS) ，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 67.0ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 33.5ml 的醋酸酐與 14.5ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 72 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 100 莫耳%，離子交換容量係 1.52 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 28 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 150 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80°C 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 27 $\mu\text{m}$  的膜。

### < 實施例 2-10 >

#### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 50 克參考例 2-7 所得到的嵌段共聚物 (tBSSEPStBS) ，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥

，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 13.4ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 6.7ml 的醋酸酐與 2.9ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 4 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 30.0 莫耳%，離子交換容量係 0.50 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 35 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 100 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80°C 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 31 $\mu\text{m}$  的膜。

### < 實施例 2-11 >

#### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 50 克參考例 2-8 所得到的嵌段共聚物(tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 44.8ml 的二氯甲烷中，在

0°C 將由 22.4ml 的醋酸酐與 9.7ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 72 小時後，在 1 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 100 莫耳%，離子交換容量係 1.09 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 的 15 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 350 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80°C 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 29 $\mu\text{m}$  的膜。

### < 實施例 2-12 >

#### (1) 磺化 tBSSEPStBS 的合成

將 50 克參考例 2-8 所得到的嵌段共聚物(tBSSEPStBS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 500ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 15.7ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 7.9ml 的醋酸酐與 3.4ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 4 小時後，在 1 升

的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 tBSSEPStBS。所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 4-第三丁基苯乙烯單元係未被磺化，僅苯乙烯單元被磺化。苯乙烯單元中的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 49.6 莫耳%，離子交換容量係 0.55 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 tBSSEPStBS 之 17.5 質量%的甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 300 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80°C 使乾燥 3 分鐘，得到厚度 32 $\mu\text{m}$  的膜。

### < 比較例 2-1 >

#### (1) 磺化 SEBS 的合成

於 34.9 ml 的二氯甲烷中，在 0°C 使 17.5 ml 的醋酸酐與 7.6 ml 的硫酸反應以調製磺化試藥。另一方面，將 100 克 SEBS(苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯)嵌段共聚物[可樂麗公司製「Septon 8007」]，在攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 1000 ml 的二氯甲烷，於 35°C 攪拌 4 小時以使溶解。溶解後，費 5 分鐘徐徐滴下磺化試藥。於 35°C 攪拌 4.5 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出

。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化磺化 SEBS。所得到的磺化 SEBS 之苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 26.1 莫耳%，離子交換容量係 0.68 meq/g。

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的磺化 SEBS 以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的方法，得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 2-2 >

#### (1) 磺化 SEPS 的合成

除了使用 SEPS(苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯)嵌段共聚物[可樂麗公司製「Septon 2002」]，使反應時間成爲 6 小時以外，係在與比較例 2-1 之(1)同樣的條件下得到磺化 SEPS。所得到的磺化 SEPS 之苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 32.5 莫耳%，離子交換容量係 0.84 meq/g。

#### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 SEPS 之 22 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 450 $\mu\text{m}$  的厚度，於室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，而得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 2-3 >

### (1) 磺化 SEBS 的合成

將 30 克參考例 2-4 所得到的 SEBS，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 300ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 4 小時以使溶解。於 13.4ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 6.7ml 的醋酸酐與 2.9ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 5 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 SEBS。所得到的磺化 SEBS 之苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 27.4 莫耳%，離子交換容量係 0.94 meq/g。

### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的磺化 SEBS 以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的方法，得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 2-4 >

### (1) 磺化 SEBS 的合成

將 30 克參考例 2-4 所得到的 SEBS，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 300ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 4 小時以使溶解。於 29.1ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 14.6ml 的醋酸酐與 6.3ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 5 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注



入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 SEBS。所得到的磺化 SEBS 之苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 50.0 莫耳%，離子交換容量係 1.61 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的磺化 SEBS 以外，係藉由與實施例 2-3 之(2)同樣的方法，得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

### < 比較例 2-5 >

#### (1) 磺化 mSEBmS 的合成

將 100 克參考例 2-5 所得到的嵌段共聚物 (mSEBmS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 1000ml 的二氯甲烷，在 35°C 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 41.8ml 的二氯甲烷中，在 0°C 將由 21.0ml 的醋酸酐與 9.34ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35°C 攪拌 1 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90°C 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 mSEBmS。所得到的磺化 mSEBmS 之  $\alpha$ -甲基苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 31.4 莫耳%，離子交換容量係 0.70 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了使用(1)所得到的 mSEBmS 之 18 質量%環己烷/異丙醇(質量比 7/3)溶液，塗布約 550 $\mu\text{m}$  之厚度以外，係藉由與實施例 2-1 之(1)同樣的方法，得到厚度 50 $\mu\text{m}$  的膜。

< 比較例 2-6 >

作為全氟碳磺酸系高分子電解質膜，選擇杜邦公司的納飛翁薄膜(Nafion 117)。

< 比較例 2-7 >

## (1) 磺化 mSEBmS 的合成

將 90 克參考例 2-5 所得到的嵌段共聚物(mSEBmS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 816ml 的二氯甲烷，在 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 18.9ml 的二氯甲烷中，在 0 $^{\circ}\text{C}$  將由 9.40ml 的醋酸酐與 4.20ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 4 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90 $^{\circ}\text{C}$  的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 mSEBmS。所得到的磺化 mSEBmS 之  $\alpha$ -甲基苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 22.5 莫耳%，離子交換容量係 0.49 meq/g。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到磺化 mSEBmS 之 17.5 質量%甲苯/異丁醇

(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 300 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80 $^{\circ}\text{C}$  使乾燥 3 分鐘，得到厚度 30 $\mu\text{m}$  的膜。

#### < 比較例 2-8 >

##### (1) 磺化 mSEBmS 的合成

將 35.5 克參考例 2-5 所得到的嵌段共聚物 (mSEBmS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 300ml 的二氯甲烷，在 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 14.7ml 的二氯甲烷中，在 0 $^{\circ}\text{C}$  將由 7.30ml 的醋酸酐與 3.30ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，費 5 分鐘徐徐滴下。於 35 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 7 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90 $^{\circ}\text{C}$  的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 mSEBmS。所得到的磺化 mSEBmS 之  $\alpha$ -甲基苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 50.5 莫耳%，離子交換容量係 1.06 meq/g。

##### (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 mSEBmS 之 16.5 質量% 甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約 300 $\mu\text{m}$  的厚度，藉由熱風乾燥機，在 80 $^{\circ}\text{C}$  使乾燥 3 分鐘，得到厚

度  $30\mu\text{m}$  的膜。

< 實施例 2-1~2-12 及比較例 2-1~2-8 的高分子電解質膜之作爲固體高分子型燃料電池用電解質膜的性能試驗 >

於以下 2)~7)的試驗中，試料係使用由各實施例或比較例所得到的磺化嵌段共聚物所調製的膜或納飛翁膜。於 1)的試驗中，試料係使用由各實施例或比較例所得到的磺化嵌段共聚物或納飛翁膜。

#### 1)離子交換容量的測定

與態樣 1(烷基取代)中同樣

#### 2)膜強度的測定

將試料成形爲啞鈴狀，對於在  $23^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 50%下經保管 24 小時以上的試料(乾試料)、及在  $23^{\circ}\text{C}$ 、水中經保管 24 小時以上的試料(濕試料)，在拉伸速度  $500\text{mm}/\text{分鐘}$ 的條件下，測定斷裂強度。

#### 3)膜的離子傳導度之測定

以一對鉑電極夾住  $1\text{cm}\times 4\text{cm}$  的試料，安裝於開放系電池。將測定用電池設置於已調節到溫度  $60^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 90%的恒溫恒濕器內，或設置於溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的水中，藉由交流阻抗法來測定膜的離子傳導度。

#### 4)膜的離子傳導度之安定性試驗

以一對鉑電極夾住  $1\text{cm}\times 4\text{cm}$  的試料，安裝於開放系電池。將測定用電池設置於已調節到溫度  $40^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 50%的恒溫恒濕器內後，藉由交流阻抗法來測定膜的離子傳導度。接著，將測定用電池設置於溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的水中，藉

由交流阻抗法來經時地測定膜的電阻及離子傳導度，以 1 分鐘的離子傳導度之變化率成爲 1% 以下的時期當作安定化時間。

#### 5) 線膨脹率的測定

將試料在 23℃、相對濕度 50% 下保管 12 小時後，切取 1 cm × 4 cm 片，在 10M-MeOH 水溶液中浸漬 4 小時後，計測試驗片之長邊方向的長度  $b(\text{cm})$ ，依照下式求得線膨脹率。

$$\text{線膨脹率}(\%) = (b - 4) / 4 \times 100$$

#### 6) 甲醇透過速度的測定

將電解質膜夾入 H 型電池，在電池的一側注入 55 ml 的 3M (莫耳 / 升) 的甲醇水溶液，在另一方的電池中注入 55 ml 的純水，在 25℃ 邊攪拌邊用氣相層析術來測定通過電解質膜而擴散到純水中的甲醇量，以算出甲醇透過速度 (電解質膜的面積係 4.5 cm<sup>2</sup>)。

#### 7) 燃料電池用單電池的輸出性能之評價

對於由實施例 2-1 之 (3) 所製成的固體高分子型燃料電池用單電池，作輸出性能的評價。燃料係使用 1M-MeOH 水溶液，氧化劑係使用空氣。在 MeOH:1.8 cc/min、空氣:250 cc/min 的條件下，於電池溫度 60℃ 作試驗。

< 作為高分子電解質膜的性能試驗之結果 >

表 2 中顯示實施例 2-1 ~ 2-6、及比較例 2-1 ~ 2-4 和 2-7 ~ 2-8 所製作的膜、及比較例 2-6 的納飛翁膜之離子傳導度 (恒溫恒濕器內)、線膨脹率及斷裂強度。又，表 3 中顯

示實施例 2-7 ~ 2-12 所製作的膜之離子傳導度(水中)、線膨張率及斷裂強度。表 2 及表 3 中的保持率(%)以 $[(\text{濕試料的斷裂強度 (MPa)})/(\text{乾試料的斷裂強度 (MPa)})] \times 100$  來算出。

[表 2]

	嵌段組成 A2a/B/A2b (質量比)	磺化率 (莫耳%/苯 環)	離子 交換容量 (meq/g)	離子傳導度 (90%、60°C) (S/cm)	線膨脹率 (%)	斷裂強度		
						乾 (MPa)	濕 (MPa)	保持率 (%)
實施例 2-1	13/59/28	64	0.76	0.056	1.5	20.0	18.3	92
實施例 2-2	13/59/28	100	1.15	0.110	5.0	19.0	16.5	87
實施例 2-3	19/60/21	57	0.97	0.066	7.5	24.4	23.5	96
實施例 2-4	15/70/15	87	1.12	0.099	8.8	23.4	18.5	79
實施例 2-5	19/60/21	99	1.60	0.160	21	14.7	5.80	40
實施例 2-6	19/60/21	99	1.60	0.180	21	14.5	7.11	49
比較例 2-1	29/71/-	26	0.68	0.061	13	31.7	20.4	64
比較例 2-2	29/71/-	33	0.84	0.099	10	26.6	5.30	20
比較例 2-3	40/60/-	27	0.94	0.069	16	26.9	12.3	46
比較例 2-4	40/60/-	50	1.61	0.120	30	23.0	4.20	18
比較例 2-6	-	-	0.91	0.082	20	35.0	24.0	69
比較例 2-7	29/71/-	23	0.49	0.020	2.0	12.0	9.10	76
比較例 2-8	29/71/-	51	1.06	0.090	14	17.0	11.0	65

[表 3]

	嵌段組成 A2a/B/A2b (質量比)	磺化率 (莫耳%/苯 環)	離子 交換容量 (meq/g)	離子傳導度 (40°C、水中) (S/cm)	線膨脹率 (%)	斷裂強度		
						乾 (MPa)	濕 (MPa)	保持率 (%)
實施例 2-7	13/43/44	91	1.05	0.055	3.5	14.1	13.3	94
實施例 2-8	13/43/44	46	0.56	0.027	0.50	16.7	14.6	87
實施例 2-9	18/41/41	100	1.52	0.100	5.8	10.5	7.7	73
實施例 2-10	18/41/41	30	0.50	0.017	0.50	15.2	14.7	97
實施例 2-11	12/47/41	100	1.09	0.062	3.5	17.6	16.4	93
實施例 2-12	12/47/41	50	0.55	0.020	0.90	26.4	23.9	91
比較例 2-7	29/71/-	23	0.49	0.008	2.0	12.0	9.10	76
比較例 2-8	29/71/-	51	1.06	0.077	14	17.0	11.0	65



由表 2 可明瞭，與比較例 2-1~2-4 之由不具有拘束相的嵌段共聚物所作成的膜、及比較例 2-6 的燃料電池用的電解質膜之代表例的納飛翁膜比較下，存在有用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)之實施例 2-1~2-6 的高分子電解質膜，在離子傳導度及/或離子交換容量為同等的情況下，濕時對乾時的斷裂強度之保持率係被大幅改善，尺寸變化之指標的線膨脹率亦可被大幅減低減。

又，就表 3 之如實施例 2-7~2-12 地加大拘束相的重量分率之高分子電解質膜而言，從與比較例 2-7 及 2-8 的比較可明瞭，在離子傳導度及/或離子交換容量為同等的情況下，斷裂強度的保持率及線膨脹率皆被進一步地改善。

關於實施例 2-1 和 2-7~2-12 及比較例 2-1、2-5、2-7 和 2-8 所製作的膜之離子傳導度和線膨脹率及該膜，以及關於該膜在 10M(莫耳/升)的甲醇水溶液中於室溫下浸漬 68 小時、接著經純水充分洗淨後的該膜，表 4 中顯示 3M 甲醇水溶液的甲醇透過速度之測定結果。表 4 中的甲醇透過速度之變化率(%)係以  $[(10\text{M 甲醇水溶液處理後的 } 3\text{M 甲醇水溶液之甲醇透過速度})(\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) / (10\text{M 甲醇水溶液處理前的 } 3\text{M 甲醇水溶液之甲醇透過速度})(\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})] \times 100$  來算出。

[表 4]

	離子交換容量 (meq/g)	離子傳導度 (40°C、水中) (S/cm)	線膨脹率 (%)	3M 甲醇透過速度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )		
				10M 甲醇 水溶液處理前	10M 甲醇 水溶液處理後	變化率 (%)
實施例 2-1	0.76	0.050	1.5	8.60	14.0	163
實施例 2-7	1.05	0.055	3.5	14.8	17.5	118
實施例 2-8	0.56	0.027	0.50	5.62	8.39	149
實施例 2-9	1.52	0.100	5.8	26.1	27.8	107
實施例 2-10	0.50	0.017	0.50	3.17	6.57	207
實施例 2-11	1.09	0.062	3.5	20.6	23.0	111
實施例 2-12	0.55	0.020	0.9	5.42	7.91	146
比較例 2-1	0.68	0.055	13	15.0	67.0	447
比較例 2-5	0.70	0.035	2.5	6.00	31.0	517
比較例 2-7	0.49	0.008	2.0	1.28	9.07	709
比較例 2-8	1.06	0.077	14	22.9	38.6	168

由表 4 可明瞭，就比較例 2-1、2-5、2-7 和 2-8 之由不具有拘束相的嵌段共聚物所製作的電解質膜而言，線膨脹率與 10M 甲醇水溶液處理後的膜之甲醇透過速度的變化率係難以同時保持低，相對於此，就實施例 2-1 及 2-7~2-12 由具有用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)之嵌段共聚物所製作的電解質膜而言，在離子傳導度及/或離子交換容量為同等的情況下，線膨脹率與處理後的膜之甲醇透過速度的變化率係可同時保持低。

於實施例 2-7、2-9 和 2-10 及比較例 2-7 和 2-8 所製作的膜之環境從乾燥狀態(40℃、相對濕度 50%)變化成濕潤狀態(40℃、水中)的情況，表 5 中顯示膜的離子傳導度之安定化時間的測定結果。

[表 5]

	離子交換容量 (meq/g)	離子傳導度 (40℃、水中) (S/cm)	安定化時間 (分鐘)
實施例 2-7	1.05	0.055	8
實施例 2-9	1.52	0.100	3
實施例 2-10	0.50	0.017	8
比較例 2-7	0.49	0.008	15
比較例 2-8	1.06	0.077	20

由表 5 可明瞭，與比較例 2-7 和 2-8 比較下，實施例 2-7、2-9 及 2-10 之由具有用於形成拘束相的聚合物嵌段(A2b)之嵌段共聚物所作成的電解質膜，係可大幅縮短離子傳導度之安定所需要的時間。

根據這些結果，可明瞭本發明的態樣 2 之高分子電解質膜在作為固體高分子型燃料電池用高分子電解質膜時，係耐久性優異，長時間運轉時可安定地使用，而且起動性亦優異。

作為實施例 2-1 之(3)所製作的固體高分子型燃料電池用單電池之發電特性，測定對電流密度的電壓變化。第 1 圖中顯示結果。單電池的開路電壓係 0.68V，最高輸出密度係  $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，明顯地適用作為固體高分子型燃料電池用高分子電解質膜，尤其作為直接型甲醇燃料電池用高分子電解質膜。

又，於將發電試驗後的單電池解體時，在其膜-電極接合體中完全沒有見到剝離等，可知接合性亦優異。

### 態樣 3(交聯)

#### < 實施例 3-1 >

##### (1) 磺化 pmSEBpmS 的合成

將 51 克參考例 1 所得到的嵌段共聚物 (pmSEBpmS)，在附攪拌機的玻璃製反應容器中進行 1 小時的真空乾燥，接著作氮氣置換後，添加 658ml 的二氯甲烷，在 35℃ 攪拌 2 小時以使溶解。溶解後，於 18.9ml 的二氯甲烷中，在 0℃ 將由 9.40ml 的醋酸酐與 4.20ml 的硫酸所反應而得之磺化試藥，在 35℃ 攪拌 7 小時後，在 2 升的蒸餾水中邊攪拌邊注入聚合物溶液，使聚合物凝固析出。所析出的固體成分以 90℃ 的蒸餾水洗淨 30 分鐘，接著過濾。重複該洗淨及過濾的操作，直到洗淨水的 pH 沒有變化為止，最後對

所濾集的聚合物進行真空乾燥，得到磺化 pmSEBpmS。所得到的磺化 pmSEBpmS 之對甲基苯乙烯單元的苯環之磺化率根據  $^1\text{H-NMR}$  的分析係 33 莫耳%，離子交換容量係  $0.75\text{ meq/g}$ 。

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

調製(1)所得到的磺化 pmSEBpmS 之 18 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，在經脫模處理過的 PET 薄膜[(公司)東洋紡公司製「東洋紡酯薄膜 K1504」]上，塗布約  $550\mu\text{m}$  的厚度，在室溫使充分乾燥後，使充分真空乾燥，得到厚度  $50\mu\text{m}$  的膜。將所得到的膜在  $130^\circ\text{C}$ 、 $1\text{MPa}$  的壓力下進行 5 分鐘的熱壓，而得到膜。將該膜加到磺化 pmSEBpmS 的良溶劑之 THF 中，使成爲 3 質量%，結果膜膨潤，但沒有溶解。

### < 實施例 3-2 >

## (2) 燃料電池用電解質膜的製作

除了調製實施例 3-1 之(1)所得到的磺化 pmSEBpmS 之 18 質量%甲苯/異丁醇(質量比 8/2)溶液，對於 4-甲基而言添加 0.1 莫耳當量的 1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷(商品名：Perhexa C；(公司)日本油脂製)以調製溶液以外，係與實施例 3-1 之(2)同樣地作而得到膜。就熱壓處理前的膜而言，可製作在磺化 pmSEBpmS 之良溶劑的 THF 中之 3 質量%溶液，但就熱壓處理後的膜而言，則膜膨潤，但沒有溶解。

### < 比較例 3-1 >

## (2)燃料電池用電解質膜的製作

除了不進行熱壓以外，係藉由與實施例 3-1 之(2)同樣的操作，得到厚度  $50\mu\text{m}$  的膜。將該膜加到 THF 中，使成爲 3 質量%，結果溶解了。

< 比較例 3-2 >

## (2)燃料電池用電解質膜的製作

除了使用比較例 1-1 之(1)所得到的磺化 SEBS 以外，係藉由與比較例 3-1 之(2)同樣的方法，得到厚度  $50\mu\text{m}$  的膜。所得到的膜溶解在 THF 中。於下述所示的性能試驗中，使用該膜。又，將該膜經與實施例 3-1 之(2)同樣熱壓處理而成膜加到 THF 中，使成爲 3 質量%，結果溶解了。

比較例 3-1 之沒有進行熱壓處理的膜會溶解在 THF 中，相對地實施例 3-1 的熱壓處理膜係不溶解於 THF 中但膨潤，故確認已進行交聯。又，於比較例 3-2 中，對聚合物嵌段(A1)爲由苯乙烯單元所構成者的膜進行熱壓處理時，會溶解在 THF 中，因此確認於實施例 3-1 中，由甲基苯乙烯單元所構成的聚合物嵌段(A1)係被交聯。

< 實施例 3-1 和 3-2 及比較例 3-1 和 3-2 的高分子電解質膜之作爲固體高分子型燃料電池用電解質膜的性能試驗 >

於以下 1)的試驗中，試料係使用實施例 3-1 之(1)或比較例 3-2 之(1)所得到的磺化嵌段共聚物。於以下 2)和 3)的試驗中，試料係使用各實施例或比較例之(2)所得的由磺化嵌段共聚物所調製的膜、及該膜在 10M(莫耳/升)的甲醇水溶液中於室溫下浸漬 12 小時後以純水充分洗淨的膜。

## 1) 離子交換容量

與態樣 1(烷基取代)中同樣

## 2) 離子傳導度

以一對鉑電極夾住  $1\text{cm} \times 4\text{cm}$  的試料，安裝於開放系電池。將測定用電池設置於已調節到溫度  $60^\circ\text{C}$ 、相對濕度 90% 的恒溫恒濕器內，藉由交流阻抗法來測定膜的離子傳導度。

## 3) 甲醇透過速度

與態樣 2(拘束相)中同樣

< 作為高分子電解質膜的性能試驗之結果 >

表 6 中顯示結果。

[表 6]

	3M 甲醇透過速度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )			離子傳導度 (S/cm)		
	10M 甲醇 水溶液處 理前	10M 甲醇 水溶液處 理後	變化率 (%)	10M 甲醇 水溶液處 理前	10M 甲醇 水溶液處 理後	變化率 (%)
實施例 3-1	12.2	24.2	198	0.0610	0.0533	87
實施例 3-2	11.0	22.2	202	0.0651	0.0571	88
比較例 3-1	16.8	51.0	304	0.0750	0.0701	93
比較例 3-2	17.0	60.0	353	0.0470	0.0600	128

由表 6 可明瞭，關於 10M 甲醇水溶液的膜處理前後之特性，尤其就 3M 甲醇透過速度容易變化而言，若為比較例 3-1 和 3-2 之聚合物嵌段(A1)沒有交聯的膜，則處理後的膜之甲醇透過速度係大幅變大，相對地若為實施例 3-1

和 3-2 之聚合物嵌段(A1)被交聯的膜，則膜處理後的甲醇透過速度之變化係被大幅抑制。茲判斷藉由交聯可抑制聚合物嵌段(A1)所形成的離子通道之構造變化，而大幅抑制甲醇透過速度等的特性之變化。

由這些結果可明瞭，本發明之態樣 3 的高分子電解質膜，在以甲醇當作燃料的固體高分子型燃料電池中，於長時間運轉時係可安定的使用，進而耐久性優異，非常適用於固體高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖表示固體高分子型燃料電池用單電池之電流密度-輸出電壓的圖(實施例 2-1(3))。

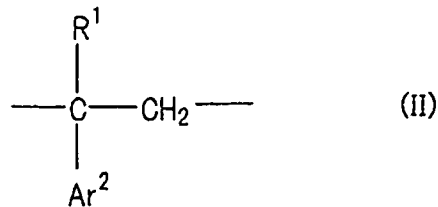


作 6 月 5 日修正本

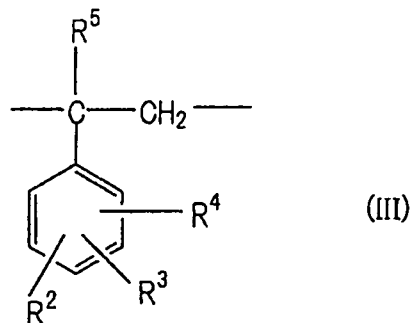
第 096105035 號「高分子電解質膜、膜-電極接合體及固體高分子型燃料電池」專利案

## 十、申請專利範圍：

1. 一種高分子電解質膜，其含有嵌段共聚物，該嵌段共聚物係以聚合物嵌段(A)及聚合物嵌段(B)當作構成成分，於聚合物嵌段(A)中具有離子傳導性基，聚合物嵌段(A)係由以下述通式(II)



(式中，Ar<sup>2</sup>表示可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基，R<sup>1</sup>表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或可具有 1~3 個取代基的碳數 6~14 之芳基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作重複單元的聚合物嵌段(A2a)及以下述通式(III)



(式中，R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>各自獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基，但至少 1 個係碳數 1~8 的烷基，R<sup>5</sup>表示氫原子或碳數 1~4 的烷基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元當作

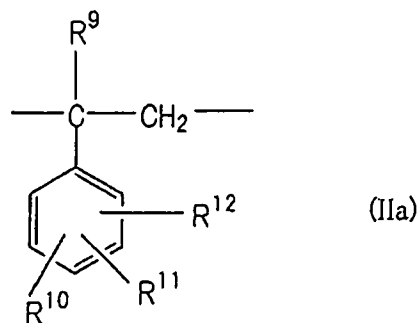
重複單元的聚合物嵌段(A2b)所構成；

聚合物嵌段(B)係具有以碳-碳雙鍵之一部分或全部被加氫之碳數為4~8的共軛二烯單元當作重複單元之聚合物嵌段；

而該離子傳導性基存在於聚合物嵌段(A2a)上，該離子傳導性基為以-SO<sub>3</sub>M基或-PO<sub>3</sub>HM(式中，M表示氫原子、銨根離子或鹼金屬離子)所示之基；

在該高分子電解質膜中之該嵌段聚合物的含量為90質量%以上。

- 2.如申請專利範圍第1項之電解質膜，其中通式(II)所表示的芳香族乙烯系化合物單元係下述通式(IIa)



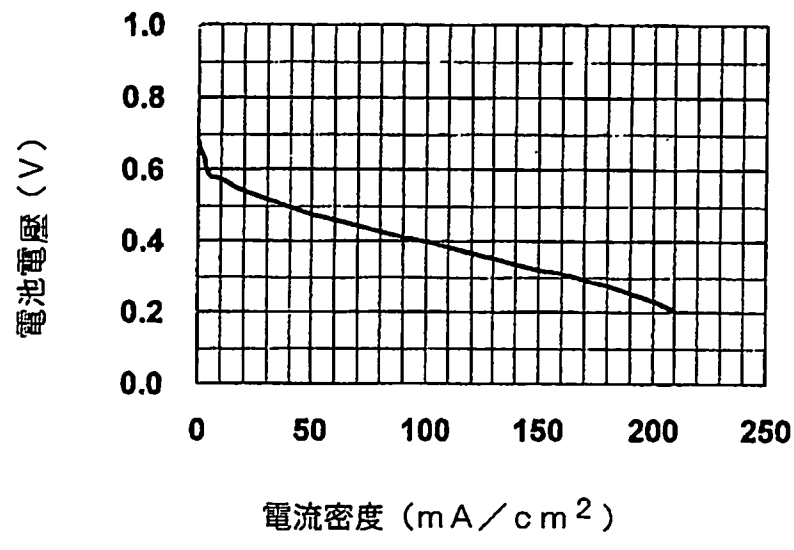
(式中，R<sup>10</sup>~R<sup>12</sup>各自獨立地表示氫原子或碳數1~4的烷基，R<sup>9</sup>表示氫原子、碳數1~4的烷基或苯基)所表示的芳香族乙烯系化合物單元。

- 3.如申請專利範圍第1或2項之電解質膜，其中聚合物嵌段(A2b)與聚合物嵌段(B)的質量比係95:5~5:95。
- 4.如申請專利範圍第1或2項之電解質膜，其中聚合物嵌段(A2a)及聚合物嵌段(A2b)之合計與聚合物嵌段(B)的質量比係90:10~10:90。
- 5.如申請專利範圍第1或2項之電解質膜，其中聚合物嵌

段(A2a)被交聯。

6. 如申請專利範圍第 5 項之電解質膜，其中交聯係熱交聯，上述通式(II)中的  $Ar^2$  係經 1 個在第 1 位置的碳原子鍵結有至少 1 個氫原子的碳數 1~8 之烷基所取代而更可具有 1 或 2 個取代基的碳數 6~14 之芳基。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質膜，其中通式(III)的該芳香族乙烯系化合物單元係對甲基苯乙烯單元或 4-第三丁基苯乙烯單元。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質膜，其中離子交換容量係 0.30 meq/g 以上。
9. 一種膜-電極接合體，其使用如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之電解質膜。
10. 一種固體高分子型燃料電池，其使用如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之電解質膜。

十一、圖式：



第1圖