[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*H01M 4/86* (2006.01)
*H01M 8/02* (2006.01)
*H01M 8/10* (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580043911.1

[43] 公开日 2008 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 101107738A

[22] 申请日 2005.12.20
[21] 申请号 200580043911.1
[30] 优先权
[32] 2004.12.20 [33] JP [31] 367573/2004
[86] 国际申请 PCT/JP2005/023840 2005.12.20
[87] 国际公布 WO2006/068279 日 2006.6.29
[85] 进入国家阶段日期 2007.6.20
[71] 申请人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县
[72] 发明人 山下隆 中井慎二 大木弘之
小野友裕 陆川政弘

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 刘 慧 杨 青

权利要求书 4 页 说明书 45 页 附图 2 页

[54] 发明名称

# 离子传导性粘合剂、膜电极组件和燃料电池

[57] 摘要

本发明涉及一种用于聚合物电解质燃料电池的膜电解组件的离子传导性粘合剂，该组件包括聚合物电解质膜和粘接到该聚合物电解质膜上的两个气体扩散电极，该膜放置在两个电极之间，其中粘合剂包括嵌段共聚物，该嵌段共聚物包括具有聚合物嵌段(A)和柔性的聚合物嵌段(B)，该聚合物嵌段(A)具有作为主单元的芳族乙烯基化合物单元，它的 α－碳是季碳，并在聚合物嵌段(A)上具有离子传导基团，和其溶液或者悬浮液，以及膜电极组件和聚合物电解质燃料电池。 本发明的离子传导性粘合剂、膜电极组件和聚合物电解质燃料电池是经济的、环保的以及具有良好的可塑性和氧化稳定性。

1. 用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的离子传导性粘合剂，该组件包括聚合物电解质膜和粘接到该聚合物电解质膜上的两个气体扩散电极，该膜放置在两个电极之间，其中粘合剂包括嵌段共聚物，该嵌段共聚物包括聚合物嵌段（A）和柔性的聚合物嵌段（B），该聚合物嵌段（A）具有作为主要单元的芳族乙烯基化合物单元，所述芳族乙烯基化合物单元的α-碳是季碳，并在聚合物嵌段（A）上具有离子传导基团。

2. 根据权利要求 1 的离子传导性粘合剂，其中该离子传导基团是单价的阳离子传导基团或者阴离子传导基团，并且在后者的情况中，该聚合物嵌段（A）具有单价的阴离子传导基团，或者结合多价阴离子传导基团，以交联聚合物嵌段（A）和／或以在聚合物嵌段（A）内交联芳族乙烯基化合物单元。

3. 根据权利要求 1 或者 2 的离子传导性粘合剂，其中其α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元在聚合物嵌段（A）中的百分比大于或等于 50 质量％。

4. 根据权利要求 1 到 3 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该聚合物嵌段（A）和该聚合物嵌段（B）的质量比是 95：5 到 5：95。

5. 根据权利要求 1 到 4 的任一项的离子传导性粘合剂，其中其α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元是这样的芳族乙烯化合物单元，其中结合到α-碳的氢原子被具有 1 到 4 个碳原子的烷基、具有 1 到 4 个碳原子的卤代烷基或者苯基代替。

6. 根据权利要求 1 到 5 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该聚合物嵌段（B）是包括至少一种选自以下单元的聚合物嵌段，所述单元

选自：具有 2 到 8 个碳原子的烯烃单元、具有 5 到 8 个碳原子的环烯单元、具有 7 到 10 个碳原子的乙烯基环烯单元、具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元和具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃单元；和具有 7 到 10 个碳原子的乙烯基环烯单元、具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元和具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯单元，其中在所述单元中，碳－碳双键的部分或者全部被氢化。

7. 根据权利要求 1 到 5 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该聚合物嵌段（B）是包括至少一种以下单元的聚合物嵌段，所述单元选自：具有 2 到 8 个碳原子的烯烃单元和具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元；和具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元，其中碳－碳双键的部分或者全部被氢化。

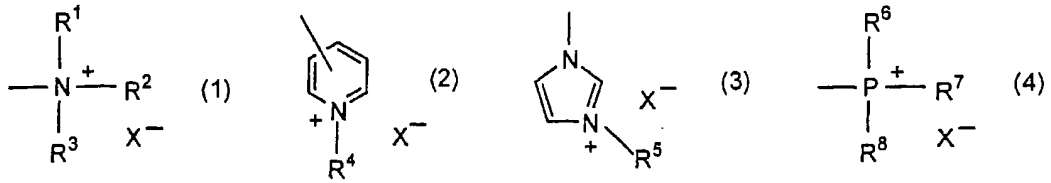
8. 根据权利要求 1 到 5 的任一项的离子传导性粘合剂，其中其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物是 α-甲基苯乙烯单元，并且该聚合物嵌段（B）是包括至少一种以下单元的聚合物嵌段，所述单元选自：具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元和具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元，其中碳－碳双键的部分或者全部被氢化。

9. 根据权利要求 1 到 8 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该离子传导基团是阳离子传导基团，并且该阳离子传导基团是用－$SO_3M$ 或者－$PO_3HM$ 表示的基团，其中 M 表示氢原子、铵离子或者碱金属离子。

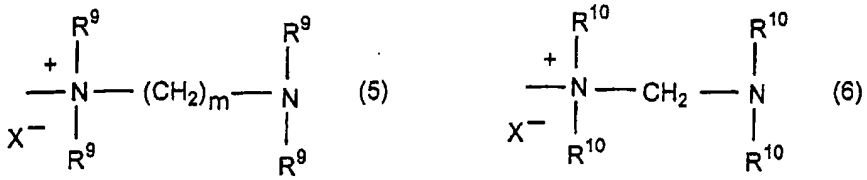
10. 根据权利要求 9 的离子传导性粘合剂，其中在 60℃的自由基稳定性测试中，所述测试通过向将 D-葡萄糖和氯化铁（II）四水合物溶解到 3 质量%的过氧化氢水溶液中而得到的自由基反应试剂中加入嵌段共聚物进行的，10 小时之后该嵌段共聚物的质量保持比例大于或等于 80%。

11. 根据权利要求 1 到 8 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该

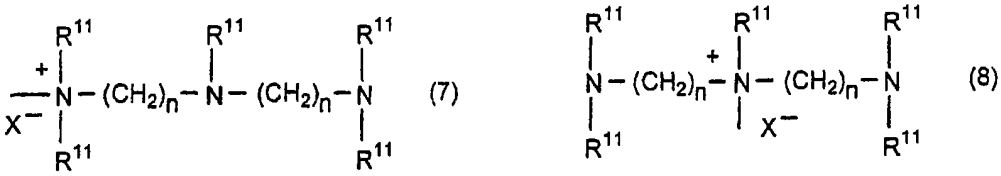
离子传导基团是阴离子传导基团，以及该阴离子传导基团是选自下述基团（1）到（13）中的至少一种：



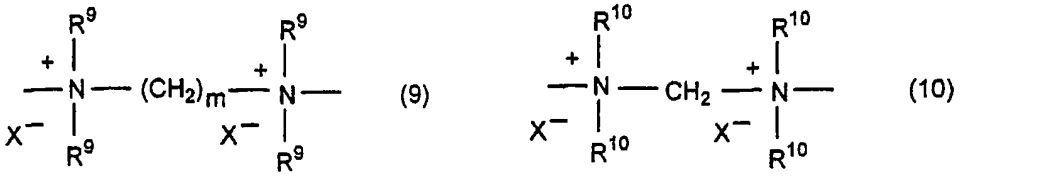
(1) (2) (3) (4)



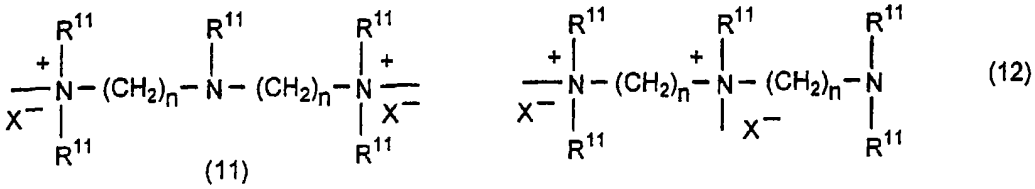
(5) (6)



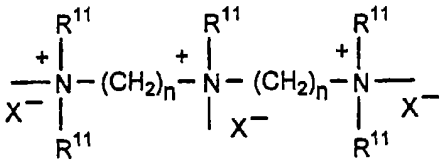
(7) (8)



(9) (10)



(11) (12)



(13)

其中 $R^1$ 到 $R^3$ 分别独立地表示氢原子或者具有 1 到 8 个碳原子的烷基，$R^4$ 到 $R^9$ 以及 $R^{11}$ 分别独立地表示氢原子、甲基或者乙基，$R^{10}$ 表示甲基或者乙基；$X^-$ 表示氢氧根离子或者酸根阴离子，m 表示 2 到 6 的整数，以及 n 表示 2 或者 3。

12. 根据权利要求 11 的离子传导性粘合剂，其中 $R^1$ 到 $R^9$ 以及 $R^{11}$ 是甲基或者乙基，并且 $X^-$ 是氢氧根离子。

13. 根据权利要求 12 的离子传导性粘合剂，其中 $R^1$ 到 $R^{11}$ 是甲基。

14. 根据权利要求 11 到 13 的任一项的离子传导性粘合剂，其中在 60℃的氧化稳定性测试中，该测试是通过向 3 质量%的过氧化氢水溶液中添加嵌段共聚物进行的，10 小时之后该嵌段共聚物的质量保持比例大于或等于 87%。

15. 根据权利要求 1 到 14 的任一项的离子传导性粘合剂，其中该嵌段共聚物的离子交换能力大于或等于 0.30meq/g。

16. 包含根据权利要求 1 到 15 的任一项的离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液。

17. 膜电极组件，其中使用根据权利要求 1 到 15 的任一项的离子传导性粘合剂。

18. 聚合物电解质燃料电池，其中使用根据权利要求 17 的膜电极组件。

# 离子传导性粘合剂、膜电极组件和燃料电池

## 技术领域

本发明涉及用于构成聚合物电解质燃料池的膜电极组件的离子传导性粘合剂、使用该离子传导性粘合剂的膜电极组件和使用该膜电极组件的聚合物电解质燃料电池。

## 背景技术

近年来，作为对于全球环境温和并且无污染的发电系统，燃料电池已经开始引起关注。将燃料电池分成磷酸型、熔融碳酸盐型、固态氧化物型、聚合物电解质型等等。在它们中间，试图将聚合物电解质燃料电池用作电动汽车的电源、便携式设备的电源，并且考虑到在低温下的可加工性、小型化和轻型化等等，进一步用于同时使用电能和热能的家庭热电联合系统中。

一般聚合物电解质燃料电池的构成如下。首先，在具有质子传导性的电解质膜的两侧上分别形成催化剂层，所述催化剂层包括负载于碳粉上的铂族金属催化剂和包括聚合物电解质的离子传导性粘合剂（离子通常是质子）。在催化剂层的外侧，分别形成燃料气体和氧化剂气体可以穿过的气体扩散层比如多孔材料。可使用碳纸、碳布等等作为气体扩散层。催化剂层和气体扩散层的整体组合叫做气体扩散电极，以及其中将一对气体扩散电极粘接到电解质膜上使得催化剂层可以分别面向该电解质膜的结构叫做膜电解质组件（MEA）。在膜电解质组件的两侧上，均设置有具有导电性和气密性的隔离物（separator）。分别在膜电极组件和隔离物的接触部分或者隔离物的内部形成将燃料气体或者氧化气体（如空气）供给到所述电极表面上的气体通道。通过将燃料气体例如氢气体或者甲醇供给到一个电极（燃料电极）并将包含氧的氧化气体例如空气供给到一个电极（氧化电极）而开始产生

能量。也就是，燃料气体在燃料电极上电离形成质子和电子，质子穿过电解质膜并传送到氧化电极，电子经由连接两个电极形成的外部电路传送到氧化电极，并且它们和氧化气体反应形成水。因此，燃料气体的化学能量直接转化成可以利用的电能。

而且，除了这些质子交换型燃料电池之外，还研究了使用阴离子传导膜和阴离子传导性粘合剂（阴离子通常是氢氧根离子）的阴离子交换型燃料电池。已知的是，在阴离子交换型燃料电池中，降低了氧化电极上的过电压，并期望改善能量的效率。而且，据说当使用甲醇作为燃料时，降低了其中甲醇穿过电极之间的电解质膜的甲醇渗透。在这种情况中聚合物电解质燃料电池的构造基本上和质子交换型燃料电池中的相同，除了代替质子传导膜和质子传导性粘合剂，分别使用阴离子传导膜和阴离子传导性粘合剂之外。至于产生电能的机理，氧、水和电子在氧化电极上反应形成氢氧根离子，氢氧根离子穿过阴离子传导膜，并在燃料电极上和氢反应形成水和电子，电子经由连接两个电极形成的外部电路传送到氧化电极，并再次与氧和水反应形成氢氧根离子。因此，燃料气体的化学能量直接转化成能够利用的电能。

在质子交换型燃料电池和阴离子交换型燃料电池中，上述电极反应发生在催化剂表面、燃料气体或者氧化气体和作为聚合物电解质的离子传导性粘合剂的三相边缘，催化剂层作为反应位。离子传导性粘合剂的目的是用于粘接催化剂，并通过调节质子或者氢氧根离子从催化剂层向电解质膜的传送而提高催化剂的使用效率。因此，没有被离子传导性粘合剂覆盖的催化剂颗粒不能参与三相边缘的形成，对于这些颗粒很难对反应起作用。而且，为了得到高效率，用于扩散燃料气体或者氧化气体的包括气孔结构的催化剂层的微小结构设计、催化剂的扩散状态等等，就变得很重要。而且，在气体扩散电极部分，出现了这样的情况，催化剂表面被包含在反应气体中或者在氧化电极形成的水覆盖，并且燃料气体或者氧化气体不能和催化剂表面接触，结果，停止了产生电能，或者存在这样的情况，这些水妨碍燃料气体或者氧

化气体被供给或者排出从而中止了电极反应。因此，要求气体扩散电极部分具有防水性。

至于气体扩散电极和电解质膜的结合，已知的一种方法是通过热压来进行结合。然而，由于仅仅通过热压很难得到良好的结合强度和良好的电接触状态，因此优选通过在气体扩散电极的催化剂层表面上施加离子传导性粘合剂作为粘合树脂以增强气体扩散电极和电解质膜之间的粘合力。在这种施加中，通常使用溶液状态的离子传导性粘合剂。

作为使用在质子交换型燃料电池中的离子传导性粘合剂（阳离子传导性粘合剂），由于其的化学稳定性，通常使用 Nafion（Dupont 公司的注册商标，下文中也同样），这是在 JP-B-2-7398 和 JP-A-3-208260 中提到的全氟磺酸型聚合物。然而，Nafion 是全氟聚合物并且非常昂贵。另外，含氟聚合物包括氟，在合成和处理时有必要考虑到对于环境的影响。

考虑到这些问题，已经研制了代替全氟聚合物的阳离子传导性粘合剂。例如，研究了其中引入离子传导基团例如磺酸根的芳香族工程塑料型树脂。除了芳香工程塑料型树脂之外，已经提出了包括苯乙烯型热塑性弹性体的阳离子传导性粘合剂（JP-A-2002-164055 和 JP-特开平-2000-513484）。例如，提出了磺化的 SEBS（SEBS 是聚苯乙烯-聚（乙烯-丁烯）-聚苯乙烯三嵌段共聚物的缩写），并且公开了它在水中基本不溶，并和电解质膜具有良好的结合强度。

另一方面，作为用于阴离子交换型燃料电池的阴离子传导性粘合剂，已知一种将全氟磺酸型聚合物的磺酸根转化成阴离子交换基的粘合剂。例如，在 JP-A-2000-331693（0026 段）中公开了一种通过共聚合四氟乙烯和 CF2=CFOCF$_2$CF(CF$_3$)O(CF$_2$)$_2$SO$_3$F 并然后使得 N,N,N′-三甲基乙烯二胺在其上产生作用而得到的粘合剂。然而，该离子传导

性粘合剂具有和 Nafion 相同的缺陷。作为另一种阴离子传导性粘合剂，在 JP-A-11-273695（0046 段）中公开了一种阴离子交换树脂，其是通过共聚合（chroromethylating）芳族聚醚砜和芳族聚硫醚砜，然后将得到的化合物胺化而得到的。仍然作为另一种阴离子传导性粘合剂，在 JP-A-2002-367626（0041 和 0045 段）中公开了一种阴离子传导性粘合剂，其是通过将季铵根引入到聚苯乙烯-聚（乙烯-丁烯）-聚苯乙烯三-嵌段共聚物或类似物中而得到的。

发明内容

然而，包括芳香工程塑料型树脂的很多阳离子传导性粘合剂对于水具有强亲和性，并且在电池外面这些阳离子传导性粘合剂本身逐渐被发电过程中包含在反应气体中的湿气或者形成在氧化电极上的水所洗提，电极逐渐被损坏，因此，不能保证足够的工作时间。尽管通过减少引入的阳离子传导基团的量可以使这些阳离子传导性粘合剂尽量少地溶解在水中，但是得到的阳离子传导性粘合剂不能显示出充分的阳离子传导性，并且不能得到更高的功率。尽管还研究了通过引入交联基而变得不溶于水的树脂，但是得到的树脂是在有机溶剂中也不溶，并需要以适当溶剂中的悬浮液使用，并且该悬浮液在催化剂层中具有不良的分散性，因此，很难形成有效的三相边缘。

而且，在用于构成聚合物电解质燃料电池的电极催化剂层的离子传导性粘合剂中，观察到由于在电极反应中的副反应形成的过氧化氢或者衍生自过氧化氢的羟基使得聚合物骨架分解，降低了离子传导性和电池外对离子传导性粘合剂本身的洗提。假设由于 SEBS 在结构中具有不稳定的叔碳，化学稳定性，特别是包括抗自由基（racical resistance）的氧化稳定性是不够的。当我们实际做实验的时候，则显示出它的抗自由基性是不购的。这意味着在发电过程中离子传导性粘合剂的被破坏，因此，可允许操作的时间也受到了限制。

包括含氟聚合物的阴离子传导性粘合剂和 Nafion 具有相同的缺

陷。包括芳族聚醚砜和芳族聚硫醚砜共聚物的阴离子传导性粘合剂具有强的亲水性，并具有和上述芳香工程塑料型阳离子传导性粘合剂相同的缺陷。包括聚苯乙烯-聚（乙烯-丁烯）-聚苯乙烯三嵌段共聚物的阴离子传导性粘合剂和上述有类似骨架的阳离子传导性粘合剂具有相同的缺陷。

因此，当前的状态是还没有提出经济的、不包含氟的并且氧化稳定性良好的离子传导性粘合剂。

本发明的目的在于提供一种离子传导性粘合剂，和使用该离子传导性粘合剂的膜电极组件，以及使用该膜电极组件的聚合物电解质燃料电池，该离子传导性粘合剂是经济的、环保的、可塑性优良的，且进一步具有优良的氧化稳定性并从而具有优良的耐用性。

本发明人致力于解决上述问题的研究，结果他们发现了一种包括聚合物嵌段（A）和柔性的聚合物嵌段（B）作为其组成的嵌段共聚物，该聚合物嵌段(A)具有α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元作为单元，其中聚合物嵌段（A）或者具有单价的阳离子传导基团或者具有单价的阴离子传导基团，或者聚合物嵌段（A）自身和阴离子传导基团结合，所述嵌段共聚物的可塑性优良且氧化性稳定，从而完成了本发明。

即，本发明涉及用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的离子传导性粘合剂该组件由聚合物电解质膜和粘接到该聚合物电解质膜的两个气体扩散电极构成，该聚合物电解质膜放置在两个电极之间的上，其中的粘合剂包括作为其组成的嵌段共聚物，该嵌段共聚物包括具有芳族乙烯基化合物单元作为主要单元（＝主要重复单元）的聚合物嵌段（A），其中该芳族乙烯基化合物的α-碳是季碳，和柔性的聚合物嵌段（B），并在聚合物嵌段（A）上具有离子传导基团。

在上述的嵌段共聚物中，聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）具

有这样的特性，它们进入微相分离中并且聚合物嵌段（A）本身和聚合物嵌段（B）本身分别聚集起来，并且因为聚合物嵌段（A）具有离子传导基团，所以通过聚合物嵌段（A）本身的聚集形成连续的相（离子通道），并充当阳离子（通常是质子）或者阴离子（通常是氢氧根离子）的通路。由于聚合物嵌段（B）的存在，所以嵌段共聚物呈现出弹性并在整体上变得有韧性，在制造膜电极组件和聚合物电解质燃料电池的过程中，改善了可塑性（组件特性、结合特性、紧固特性等等）。柔性聚合物嵌段（B）是由烯烃单元、共轭二烯烃单元等等构成的。其α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元包括以下的芳族乙烯基化合物单元，该芳族乙烯基化合物单元中用烷基、卤代烷基或者苯基等等代替粘接到α-碳的氢原子。离子传导基团结合到聚合物嵌段（A），这对于增强氧化稳定性是必要的。

在本发明中使用的嵌段共聚物中，离子传导基团是单价阳离子传导基团或者阴离子传导基团，在后者的情况中，聚合物嵌段（A）具有单价阴离子传导基团或者结合的多价阴离子传导基团，以便于在聚合物嵌段（A）内部交联聚合物嵌段（A）和／或交联芳族乙烯基化合物单元。

阳离子传导基团包括磺酸根和磷酸根以及它们的盐。阴离子传导基团包括：可以任意被具有 1 到 8 个碳原子的烷基取代的铵根；具有结合到氮原子的甲基或者乙基或者和酸形成盐的吡啶基的吡啶盐基；具有结合到氮原子的甲基或者乙基或者和酸形成盐的咪唑基的咪唑鎓基团；可以任意被甲基或者乙基取代的磷鎓基团；其中乙二胺的两个氮原子中的至少一个是结合点的单价或者二价基团，所述乙二胺中结合到氮原子上的氢原子可以用甲基或者乙基代替；其中三-乙二胺或六-乙二胺的两个氮原子中的至少一个是结合点的单价或者二价基团，所述三-乙二胺或六-乙二胺中结合到氮原子上的氢原子可以用甲基或者乙基代替；其中亚甲基二胺（methylenediamine）的两个氮原子中的至少一个是结合点的单价或者二价基团，所述亚甲基二胺中结合到氮原

子的氢原子可以用甲基或者乙基代替；其中二乙烯（或者双（三亚甲基）三胺的两个氮原子中的至少一个是结合点的单价或者二价基团，所述二乙烯（或者双（三亚甲基）三胺中结合到氮原子的氢原子可以用甲基或者乙基代替；等等。

本发明还涉及包含离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液。本发明还涉及使用该离子传导性粘合剂的膜电极组件和使用该膜电极组件的燃料电池。

附图的简要说明

图 1 是表示用于质子交换型聚合物电解质燃料电池的单电池（实施例 2（3））的电流密度－电池电压图。

图 2 是表示用于阴离子交换型聚合物电解质燃料电池的单电池（实施例 7（2））的电流密度－电池电压图。

图 3 是表示用于阴离子交换型聚合物电解质燃料电池的单电池（实施例 8（2））的电流密度－电池电压图。

优选实施方式

下面具体描述本发明。构成本发明的离子传导性粘合剂的嵌段共聚物具有以下组成：聚合物嵌段（A），其具有芳族乙烯基化合物单元作为它的主要单元（＝主要重复单元），该芳族乙烯基化合物单元的 α-碳是季碳并具有离子传导基团。

所述其中 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物优选是如下的芳族乙烯基化合物，其中结合到 α-碳的氢原子可被具有 1 到 4 个碳原子的烷基（甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等）、具有 1 到 4 个碳原子的卤代烷基（氯甲基、2-氯乙基、3-氯乙基等等）或者苯基代替。作为构成骨架的芳族乙烯基化合物，可以提到的有苯乙烯、乙烯萘、乙烯蒽、乙烯芘、乙烯吡啶等等。可以用 1 到 3 个取代基代替结合到芳族乙烯基化合物的芳香环上的氢原子，并且作为取

代基，可以分别单独提到的有：各自具有 1 到 4 个碳原子的烷基（甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等）、各自具有 1 到 4 个碳原子的卤代烷基（氯甲基、2-氯乙基、3-氯乙基等等）。作为其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物的优选特定例子，可以提到 α-甲基苯乙烯。可以单独地或者两种或者更多种组合地使用其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物。当共聚两种或者更多种时，共聚的形式可以是任意的共聚、嵌段共聚、接枝共聚或者递变共聚。

聚合嵌段（A）可以包含一种或者多种其他单体单元，只要它们不损害本发明的效果。例如，这种其它单体包括：芳族乙烯基化合物［苯乙烯，可以用 1 到 3 个烷基（甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等）替换其结合到苯环上的氢原子的苯乙烯、乙烯萘、乙烯蒽、乙烯芘、乙烯吡啶等等］；具有 4 到 8 个碳原子（特定的例子和后面提到的聚合物嵌段（B）的描述中一样）的共轭二烯烃；具有 2 到 8 个碳原子（特定的例子和后面提到的聚合物嵌段（B）的描述中一样）的烯烃；（甲基）丙烯酸酯（（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯等等）；乙烯基酯（醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等等）；乙烯基醚（甲基乙烯基醚，异丁基乙烯基醚等等）等等。其中 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物与上述其它单体的共聚形式需要是无规共聚。

考虑到赋予最终得到的离子传导性粘合剂以足够的氧化稳定性，聚合物嵌段（A）中其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物的质量百分比优选等于或大于聚合物嵌段（A）的 50%，质量百分比更优选等于或大于聚合物嵌段（A）的 70%，质量百分比仍更优选等于或大于聚合物嵌段（A）的 90%。

根据离子传导性粘合剂的性质和状态、所需的性能、其它的聚合物成分等等适当地选择聚合物嵌段（A）的分子量。当分子量大时，动态特性例如离子传导性粘合剂的拉伸强度往往更大，然而，分子量小

时，离子传导性粘合剂的电阻往往更小，根据所需要的性能适当地选择分子量是重要的。通常，分子量优选在 100～1,000,000 之间选择，并更优选在 1,000~100000 之间选择，作为按照聚苯乙烯的数均分子量。

除了聚合物嵌段（A）之外，在本发明的离子传导性粘合剂中使用的嵌段共聚物还具有柔性聚合物嵌段（B）。聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）具有这样的特性，它们进入微相分离中并且聚合物嵌段（A）本身和聚合物嵌段（B）本身分别聚集起来，并且因为聚合物嵌段（A）具有离子传导基团，所以通过聚合物嵌段（A）本身的聚集形成作为连续相的离子通道，并充当阳离子（通常是质子）或者阴离子（通常是氢氧根离子）的通路。由于聚合物嵌段（B）的存在，所以嵌段共聚物呈现出弹性并在整体上变得有韧性，在制造膜电极组件和聚合物电解质燃料电池的过程中，改善了可塑性（组件特性、结合特性、紧固特性等等）。这种聚合物嵌段（B）就是所谓的橡胶状聚合物嵌段，其玻璃转变点或者软化点是 50℃或者更低，优选 20℃或者更低，更优选 10℃或者更低。

作为能够构成组成柔性聚合物嵌段（B）的该单元（＝重复单元）的单体，可以提及具有 2 到 8 个碳原子的烯烃；具有 5 到 8 个碳原子的环烯；具有 7 到 10 个碳原子的乙烯基环烯；具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃；具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃；具有 7 到 10 个碳原子的乙烯基环烯，其中碳-碳双键的部分或者全部是氢化的；具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃，其中碳-碳双键的部分或者全部是氢化的；具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃，其中碳-碳双键的部分或者全部被氢化；（甲基）丙烯酸酯；乙烯基酯；乙烯基醚等等。这些可以单独地或者两种或者更多种组合地使用。当聚合（共聚合）两种或者更多种时，其形式可以是任意的共聚，嵌段共聚、接枝共聚或者递变共聚。当在（共）聚合中使用的单体具有两个碳-碳双键时，它们中的任意一个可以用于聚合，并且在或者是 1,2－键接或者是 1,4－键接的情况下将是如此，只要玻璃转化点或者软化点等于或小于 50℃即可，对

于 1，2－键接和 1，4－键接之间的比例没有特别限制。

在上面，具有 2 到 8 个碳原子的烯烃包括乙烯、丙烯、1－丁烯、2－丁烯、异丁烯、1－戊烯、2－戊烯、1－己烯、2－己烯、1－庚烯、2－庚烯、1－辛烯、2－辛烯等等；具有 5 到 8 个碳原子的环烯包括环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯等等；具有 7 到 10 的碳原子的乙烯基环烯包括乙烯基环戊烯、乙烯基环己烯、乙烯基环庚烯、乙烯基环辛烯等等；具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯包括 1,3－丁二烯、1,3－戊二烯、异戊二烯、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－庚二烯等等；以及具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃包括环戊二烯、1,3、环己二烯等等。（甲基）丙烯酸酯包括（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸酯丁等等；乙烯基酯包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等等；以及乙烯基醚包括甲基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚等等。

考虑到增强使用本发明离子传导性粘合剂的膜电极组件的发电特性和／或耐热劣化性等，当构成聚合物嵌段（B）的单元具有碳－碳双键时，如乙烯环烯单元、共轭二烯烃单元或者共轭环二烯烃单元，优选氢化大于或等于 30mol％的碳－碳双键，进一步优选氢化大于或等于 50 mol％的碳－碳双键，更进一步优选氢化大于或等于 80 mol％的碳－碳双键。可根据通常使用的方法，例如测量碘价、$^{1}$H-NMR 测量等等的方法计算碳－碳双键的氢化特性。

考虑在制造膜电极组件和聚合物电解质燃料电池中使得要得到的嵌段共聚物具有弹性和良好可塑性，聚合物嵌段（B）优选是包括至少一种选自以下单元的单元的聚合物嵌段，所述单元包括：具有 2 到 8 个碳原子的烯烃单元、具有 5 到 8 个碳原子的环烯单元、具有 7 到 10 的碳原子的乙烯环烯单元、具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元、具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃单元、其中碳－碳双键的部分或

者全部被氢化的具有 7 到 10 的碳原子的乙烯基环烯单元、其中碳－碳双键的部分或者全部被氢化的具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元，以及其中碳－碳双键的部分或者全部被氢化的具有 5 到 8 个碳原子的共轭环二烯烃单元；聚合物嵌段（B）更优选是包括至少一种选自以下单元的单元的聚合物嵌段，所述单元包括：具有 2 到 8 个碳原子的烯烃单元、具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元、以及其中部分或者全部的碳－碳双键被氢化的具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元；以及聚合物嵌段（B）进一步更优选是一种如下的聚合物嵌段，所述嵌段包括至少一种选自具有 2 到 6 个碳原子的烯烃单元、具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元和其中部分或者全部的碳－碳双键被氢化的具有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃单元。在上面，作为具有 2 到 6 个碳原子的烯烃单元的最优选例子是异丁烯单元，共轭二烯烃单元的最优选例子是 1,3－丁二烯单元和 / 或异戊二烯单元。

除了上述的单体单元之外，聚合物嵌段（B）可以包括另一个单体单元，例如芳族乙烯基化合物的单元，比如苯乙烯或者乙烯基萘，或者含卤素的乙烯基化合物，比如氯乙烯，只要它不破坏聚合物嵌段（B）赋予嵌段聚合物弹性的目的。在这种情况中，上述单体与另一种单体的共聚合形式需要是无规共聚合。基于上述单体和另一单体的总量，该另一单体的使用量优选小于 50 质量%，更优选小于 30 质量%，进一步更优选小于 10 质量%。

包括聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物的组成结构没有特别地限制，作为例子可以提及的是，A-B-A 三嵌段共聚物、B-A-B 三嵌段共聚物、A-B-A 三嵌段共聚物或者 B-A-B 三嵌段共聚物和 A-B 二嵌段共聚物的混合物、A-B-A-B 四嵌段共聚物、A-B-A-B-A 五嵌段共聚物、B-A-B-A-B 五嵌段共聚物、$(A-B)_nX$ 星型共聚物（X 表示偶联剂的残基）、$(B-A)_nX$ 星型共聚物（X 表示偶联剂的残基）等等。这些嵌段共聚物可以单独地或者两种或者更多种组合使用。

聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的质量比优选是95：5到5：95，更优选90：10到10：90，以及最优选50：50到10：90。当该质量比是95：5到5：95时，通过微相分离由聚合物嵌段（A）形成的离子通道为圆柱状态或连续相是有利的，并在实践中显示出充分的离子传导性，并且由于憎水聚合物嵌段（B）的比例变得恰当，得到了良好的耐水性，可以避免发电过程中离子传导性粘合剂的流出。

构成本发明的离子传导性粘合剂的嵌段共聚物可以包含不同于聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的另一聚合物嵌段（C）。

只要聚合物嵌段（C）是进入聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的微相分离的组分，对其没有限制。作为能够构成聚合物嵌段（C）的单体，例如可以提及芳族乙烯基化合物［苯乙烯，所述苯乙烯结合到苯环上的氢原子可以被1到3个烷基（甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等）、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基芘等等］、具有4到8个碳原子的共轭二烯烃、具有2到8个碳原子的烯烃、（甲基）丙烯酸酯、乙烯基酯、乙烯基醚等等。在上述中，可以使用具有和聚合物嵌段（B）的描述中提及的相同的特定例子，2到8个碳原子的共轭二烯烃、具有2到8个碳原子的烯烃、（甲基）丙烯酸酯、乙烯酯和乙烯醚。构成聚合物嵌段（C）的单体可以是单个的或者多个的。

当使聚合物嵌段（C）具有从聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）进入到微相分离中的功能、基本上不含离子基团并充当压缩相（cramping phase）时，用于本发明的具有这种聚合物嵌段（C）的嵌段共聚物往往呈现优良的形状并形成在潮湿环境下的稳定性、持久性和动态特性。在这种情况中，作为构成聚合物嵌段（C）的单体的优选例子，可以提及上述芳族乙烯基化合物。通过使聚合物嵌段（C）结晶也可以实现上述的功能。

当芳族乙烯基化合物单元依赖于上述功能时，聚合物嵌段（C）中

的芳族乙烯基化合物单元的比例优选大于或等于聚合物嵌段（C）的 50 质量%，更优选大于或等于 70 质量%，并进一步优选大于或等于 90 质量%。而且，通过和上述相同的观点，理想的是，除了包含在聚合物嵌段（C）中的芳族乙烯基化合物单元之外的单元是无规共聚合的状态。

考虑到聚合物嵌段（C）与聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的微相分离并同时使得它起到压缩相的作用，作为聚合物嵌段（C）特别优选的实施例，可以提及聚苯乙烯嵌段；苯乙烯型嵌段例如聚-p-甲基苯乙烯嵌段或者聚-p-（叔丁基）苯乙烯嵌段；以任意的相互比例使用苯乙烯、p-甲基苯乙烯和 p-（叔丁基）苯乙烯中的两种或者多种的共聚物嵌段；结晶的聚乙烯嵌段；结晶的聚丙烯嵌段等等。

作为用于本发明中的包含聚合物嵌段（C）的情况下的嵌段共聚物的形式，可以提及 A-B-C 三嵌段共聚物、A-B-C-A 四嵌段共聚物、A-B-A-C 四嵌段共聚物、B-A-B-C 四嵌段共聚物、A-B-C-B 四嵌段共聚物、C-A-B-A-C 五嵌段共聚物、C-B-A-B-C 五嵌段共聚物、A-C-B-C-A 五嵌段共聚物、A-C-B-A-C 五嵌段共聚物、A-B-C-A-B 五嵌段共聚物、A-B-C-A-C 五嵌段共聚物、A-B-C-B-C 五嵌段共聚物、A-B-A-B-C 五嵌段共聚物、A-B-A-C-B 五嵌段共聚物、B-A-B-A-C 五嵌段共聚物、B-A-B-C-A 五嵌段共聚物、B-A-B-A-B 五嵌段共聚物等等。

当构成本发明的离子传导性粘合剂的嵌段共聚物包含聚合物嵌段（C）时，嵌段共聚物中的聚合物嵌段（C）的比例优选小于或等于 40 质量%，更优选小于或等于 35 质量%并更进一步优选小于或等于 30 质量%。

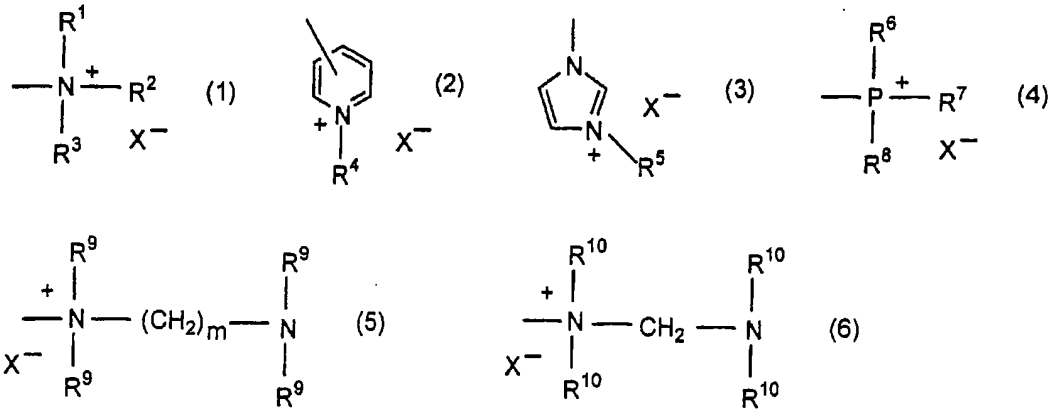
在没有引入离子传导基团的状态下，在本发明中使用的嵌段共聚物的数均分子量没有特别限制，但是作为聚苯乙烯的数均分子量，通常优选为 10,000 到 2,000,000，更优选 15,000 到 1,000,000，并更进一

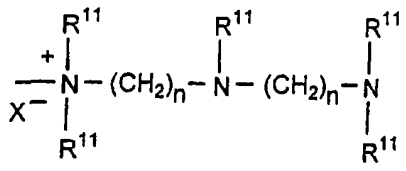
步优选 20,000 到 500,000。

构成本发明的离子传导性粘合剂的嵌段共聚物需要在聚合物嵌段（A）上具有离子传导基团，也就是阳离子传导基团或者阴离子传导基团。当在本发明中提到离子传导性时，阳离子包括质子等，以及阴离子包括氢氧根离子等。

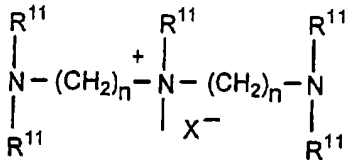
对阳离子传导基团没有特别的限制，只要它们是这样的基团，即使得使用本发明的离子传导性粘合剂制造的膜电极组件可以显示出充分的阳离子传导性，但是首先可以优选使用磺酸根或者磷酸根或者由$-SO_3M$或者$-PO_3HM$表示的它们的盐，其中 M 表示氢原子、铵离子或者碱金属离子。作为离子传导基团，还可以使用羧基或者它的盐。离子传导基团的引入位点是聚合物嵌段（A）的原因是这对于增强整个嵌段共聚物的抗自由基性特别有效。

对阴离子传导基团没有特别的限制，只要它们是这样的基团，即使得使用本发明的离子传导性粘合剂制造的膜电极组件可以显示出充分的阴离子传导性，以及如提到的在下面所示的基团。阴离子传导基团的引入位点是聚合物嵌段（A）的原因是这对于增强整个嵌段共聚物的氧化稳定性特别有效。

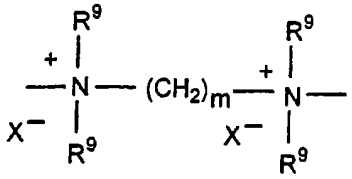




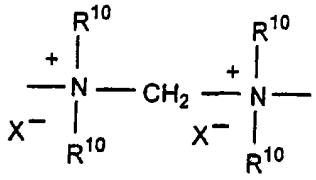
(7)



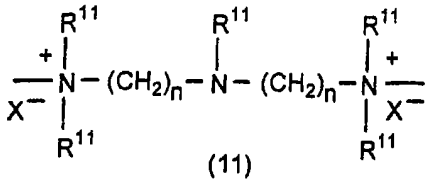
(8)



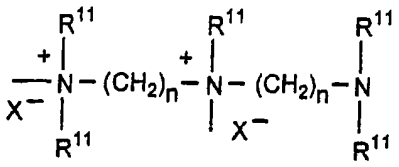
(9)



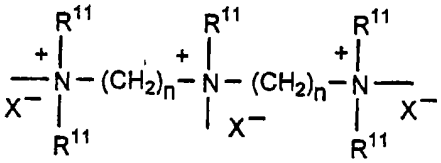
(10)



(11)



(12)



(13)

在上述分子式中，$R^1$到$R^3$分别独立地表示氢原子或者具有1到8个碳原子的烷基，$R^4$到$R^9$以及$R^{11}$分别独立地表示氢原子、甲基或者乙基，$R^{10}$表示甲基或者乙基；$X^-$表示氢氧根离子或者酸根阴离子，m表示2到6的整数，以及n表示2或者3。在上述中，作为具有1到8个碳原子的烷基，可以提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、2-乙基己基等等。作为酸根阴离子，没有特别的限制，例如可以提及卤素离子（尤其是氯离子）、$1/2SO_4^{2-}$、$HSO_4$-、对甲苯磺酸根阴离子等等。

在上述中，为了实现高的阴离子传导性，优选 $R^1$ 到 $R^9$ 以及 $R^{11}$ 是甲基或者乙基，并且 $X^-$ 是氢氧根离子。进一步优选的是 $R^1$ 到 $R^{11}$ 是甲基。

至于将阳离子传导基团引入到聚合物嵌段（A）中的位置，没有特别限制，它们可以或者被引入到其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元中或者被引入到上述的其它单体单元中，但是考虑到抗自由基性的增强，最理想的是将阳离子传导基团引入到其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物中的芳环中。

至于将阴离子传导基团引入到聚合物块（A）中的位置，没有特别限制，它们可以或者被引入到其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物单元中或者被引入到上述的其它单体单元中，但是考虑到氧化稳定性的增强，最理想的是将阴离子传导基团引入到其 α-碳是季碳的芳族乙烯基化合物中的芳环中。在这种情况中，当引入的阴离子传导基团是单价基团例如上述分子式中（1）到（8）的其中一个时，该基团结合到聚合物嵌段（A），但是当它是多价基团例如上述分子式中（9）到（13）的其中一个时，该基团被结合以交联聚合物嵌段（A）自身，或者交联聚合物嵌段（A）中的芳族乙烯基化合物单元自身。

根据得到的嵌段共聚物的所需特性等等，适当地选择引入的离子传导基团的量，但是，通常来说，为了显示充分的离子传导性，以将它用作聚合物电解质燃料电池的离子传导性粘合剂，引入的量优选是这样的量，其使得嵌段共聚物的离子交换能力变为大于或等于0.30meq/g，并更优选这样的量，其使得嵌段共聚物的离子交换能力变为大于或等于 0.40meq/g。至于嵌段共聚物的离子交换能力的上限，由于离子交换能力变得太大，所以出现这样的趋势，亲水性增加并且耐水性变得不够，优选的是离子交换能力小于或等于 0.30meq/g。

在本发明使用的制造嵌段共聚物的工艺主要分成两类工艺。也就

是，它们是（1）包括制造不具有离子传导基团的嵌段共聚物并然后结合离子传导基团的工艺，和（2）包括使用具有离子传导基团的单体制造嵌段共聚物的工艺。

下面描述第一个工艺。

根据构成聚合物嵌段（A）或者（B）的单体的种类、分子量等等，从自由基聚合方法、阴离子聚合方法、阳离子聚合方法、配位聚合方法等等中适当地选择制造聚合物嵌段（A）或者（B）的工艺，但是考虑到工业容易性，优选选择自由基聚合方法、阴离子聚合方法或者阳离子聚合方法。特别地，考虑到聚合物的分子量、分子量分布、结构、结合到由柔性成分构成的聚合物嵌段（B）或者聚合物嵌段（A）的容易性等等，优选所谓的活性聚合方法，并且特别地，优选活性自由基聚合方法、活性阴离子聚合方法或者活性阳离子聚合方法。

作为制造工艺的具体例子，下面描述制造其具有成分为由聚（α-甲基苯乙烯）构成的聚合物嵌段（A）和由聚（共轭二烯烃）构成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物的工艺，以及制造其具有成分为由聚（α-甲基苯乙烯）构成的聚合物嵌段（A）和由聚异丁烯构成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物的工艺。在这种情况中，考虑到工业容易性，分子量、分子量分布、聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）之间结合的容易性等等，优选根据活性阴离子聚合方法或者活性阳离子聚合方法制造这些嵌段共聚物，并可以使用下述的特定合成实施例。

（1）使用二价阴离子引发剂，通过在作为溶剂的四氢呋喃中聚合共轭二烯烃，并然后在－78℃的温度条件下连续聚合 α-甲基苯乙烯，得到 A-B-A 嵌段共聚物的工艺（Macromolecules，(1969)，2(5)，453－458），

（2）使用阴离子引发剂，连续聚合共轭二烯烃，然后进行和偶联剂例如四氯化硅的偶联反应，通过本体聚合α-甲基苯乙烯，得到$(A-B)_nX$

嵌段共聚物的工艺（Kautsch，Gummi，Kunstst，(1984)，37(5)，377－379；Polym. Bull.，12，71－77），

（3）在－30℃到30℃的温度下，使用有机锂化合物作为引发剂，在存在浓度为0.1到10质量％的极性化合物的情况下，通过在非极性溶剂中聚合浓度为5到50质量％的α-甲基苯乙烯，聚合共轭二烯烃和得到的活性聚合物，并然后添加偶联剂，得到A-B-A嵌段共聚物的工艺，

（4）使用有机锂化合物作为引发剂，通过在－30℃到30℃的温度下，在存在浓度为0.1到10质量％的极性化合物的情况下在非极性溶剂中聚合浓度为5到50质量％的α-甲基苯乙烯，聚合共轭二烯烃和得到的活性聚合物，并然后聚合构成聚合物嵌段（C）的单体和得到的由α-甲基苯乙烯聚合物嵌段和共轭二烯烃聚合物嵌段构成的嵌段聚合物的活性聚合物，得到A-B-C嵌段共聚物的工艺，

（5）在－78℃的温度条件下，在存在Lewis酸的情况下，通过使用双官能团的有机卤素化合物在卤代烃和烃的混合溶剂中阳离子聚合异丁烯，加成反应二苯基乙烯，进一步加入Lewis酸，并然后聚合α-甲基苯乙烯，得到A-B-A嵌段共聚物的工艺（Macromolecules，(1995)，28，4893－4898），以及

（6）在－78℃的温度条件下，在Lewis酸存在的情况下，通过使用单官能团的有机卤素化合物，在卤代烃和烃的混合溶剂中聚合α-甲基苯乙烯，进一步加入Lewis酸，聚合异丁烯，并然后进行和偶联剂例如2,2－二［4－（1－苯乙烯基）苯基］丙烷的偶联反应，得到A-B-A嵌段共聚物的工艺（Polym. Bull.，（2000）45，121－128）。

当制造其具有成分为由聚（α-甲基苯乙烯）构成的聚合物嵌段（A）和由共轭二烯烃构成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物时，在上述嵌段共聚物的特定制造工艺中，采用工艺（3）和（4）作为优选工艺，特别地，采用工艺（3）作为进一步优选的工艺。

当制造其具有成分为由聚（α-甲基苯乙烯）构成的聚合物嵌段（A）和由异丁烯构成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物时，采用（5）或者

（6）中所示的已知工艺。

下面描述将离子传导基团结合到得到的嵌段共聚物的工艺。

首先，描述将阳离子传导基团引入到得到的嵌段共聚物中的工艺。

其中，首先，描述将磺酸基团引入到得到的嵌段共聚物中的工艺。可以用公知的磺化方法进行磺化。作为这种方法，可以例举的方法有：在有机溶剂中制备嵌段共聚物的溶液或者悬浮液，并然后添加磺化剂和进行混合的工艺，向嵌段共聚物中直接添加气态磺化剂的工艺。

作为使用的磺化剂，可以例举的有：磺酸、磺酸和脂肪酸酐的混合体系、氯磺酸、氯磺酸和氯化三甲基硅烷的混合体系、三氧化硫、三氧化硫和磷酸三乙酯的混合体系，以及还有由 2,4,6－三甲基苯磺酸表示的芳族有机磺酸等等。另外，作为使用的有机溶剂，可以例举的有：卤代烃例如二氯甲烷、直链脂肪烃例如己烷、环状脂肪烃例如环己烷等等，并且如果必要它们还可以其多个组合中的适当选择使用。

接下来，描述将磷酸根引入得到的嵌段共聚物中的工艺。可以用已知的磷酸化方法进行磷酸化。特别地，例如，可以提及的有以下工艺，所述工艺在有机溶剂中制备嵌段共聚物的溶液或者悬浮液，在存在无水氯化铝的情况下使共聚物和氯甲基醚或类似物反应以将卤甲基引入到芳环中，使得到的共聚物和加入的三氯化磷河无水氯化铝反应，并然后进行水解反应以引入膦酸基团；等等。还可以进一步例举的是以下的工艺，所述工艺向共聚物中加入三氯化磷和无水氯化铝并使它们反应以引入磷化氢基团，并然后用硝酸将磷化氢基团氧化成膦酸基团；等等。

至于磺化或者磷化的程度，理想的是，进行磺化或者磷化直到得到的嵌段共聚物的离子交换能力变为大于或等于 0.30meq/g，尤其是大

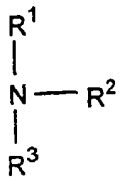
于或等于 0.40meq/g，但是这样离子交换能力小于或等于 0.30meq/g。通过这样，可以得到实际的离子传导特性。可使用分析方法例如酸值滴定方法、红外光谱学、核磁共振光谱（$^1$H-NMR 光谱）或类似方法计算磺化或者磷化的嵌段共聚物的离子交换能力或者嵌段共聚物的聚合物嵌段（A）中的磺化比例或者磷化比例。

第二，描述了一种将阴离子传导基团引入到得到的嵌段共聚物中的方法。可以用已知的方法进行阴离子传导基团的引入。例如，氯甲基化得到的嵌段共聚物，然后和胺或者磷化氢反应，并且如果有必要，用氢氧根离子或者其它的酸根阴离子替换氯离子。

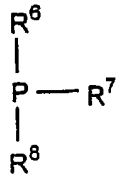
上述提到的氯甲基化方法没有特别限制，可以使用已知的方法。例如，可以使用以下的方法，所述方法将氯甲基试剂和催化剂加入到有机溶剂中的嵌段共聚物的溶液或者悬浮液中，以氯甲基化所述的嵌段共聚物。作为有机溶剂，可以例举的有卤代烃例如三氯甲烷或者二氯乙烷，但是对有机溶剂没有限制。作为氯甲基化试剂，可以使用氯甲基醚、氢氯酸-仲甲醛或类似物，作为催化剂，可以使用氯化锡、氯化锌或类似物。

用于使胺或者磷化氢和氯甲基化的嵌段共聚物反应的方法没有特别限制，可以使用已知的方法。例如，可以使用这样的工艺，将胺或者磷化氢作为以其原本状态或者如果需要的话作为有机溶剂中的溶液加入到得到的有机溶剂中的氯甲基化嵌段共聚物的溶液或者悬浮液中，或者根据已知的方法由溶液或者悬浮液形成的膜中，并从而进行反应。作为制备有机溶剂中的溶液或者悬浮液的有机溶剂，可以例举的有甲醇、丙酮等等，但是有机溶剂不限于此。

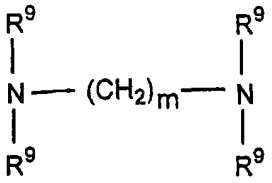
作为胺或者磷化氢，没有特别限制，但是可以优选使用如下面所示的物质。



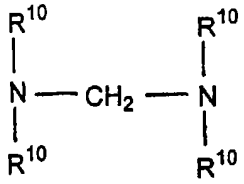
(1)



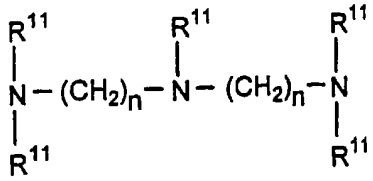
(2)



(3)



(4)



(5)

在上式中，$R^1$到$R^3$，$R^6$到$R^{11}$，m和n具有和上面所定义的相同的含义。也就是，$R^1$到$R^3$分别独立地表示氢原子或者具有1到8个碳原子的烷基，$R^6$到$R^9$以及$R^{11}$分别独立地表示氢原子、甲基或者乙基，$R^{10}$表示甲基或者乙基，m表示2到6的整数，以及n表示2或者3。$R^1$到$R^3$，$R^6$到$R^9$以及$R^{11}$优选分别独立地表示甲基或者乙基，以及$R^1$到$R^3$，$R^6$到$R^9$和$R^{11}$更优选为甲基。

通过氯甲基化的嵌段共聚物和胺或者磷化氢的反应，引入上面提及的阴离子传导基团。当使用单胺（1）或者磷化氢（2）时，将阴离子传导基团引入到聚合物嵌段（A）中，然而，当使用多胺例如二胺（3）或者（4）或者三胺（5）时，认为有时多胺被作为单价阴离子传导基团引入聚合物嵌段（A）中，有时作为多价阴离子传导基团被引入，并交联聚合物嵌段（A）本身和/或在聚合物嵌段（A）内交联芳族乙烯基化合物本身。当$R^1$到$R^3$是具有1到8个碳原子的烷基或者$R^6$到$R^9$以及$R^{11}$是甲基或者乙基时，阴离子传导基团则具有季铵基团或者季鏻基团。

由于引入的阴离子传导基团具有作为酸根阴离子的氯离子，所以如果需要，将氯离子转化成氢氧根离子或者另一种酸根阴离子，优选转化成氢氧根离子。将氯离子转化成另一种离子的方法没有特别限制，可以使用已知的方法。例如，当它转化成氢氧根离子时，可以举例说明以下方法，该方法用引入到氢氧化钠或者氢氧化钾水溶液中的阴离子传导基团浸渍嵌段共聚物。

如已经指出的，引入的阴离子传导基团的量理想地是使嵌段共聚物的离子交换能力变成大于或等于 0.30meq/g 的量，更优选使嵌段共聚物的离子交换能力变成大于或等于 0.40meq/g 的量。这样，可以得到实际的阴离子传导性能。使用分析方法例如酸值滴定方法、红外光谱学、核磁共振光谱（$^1$H-NMR 光谱）等等可以测量引入阴离子传导基团的嵌段共聚物的离子交换能力。

制造用于本发明中使用的嵌段共聚物的第二种工艺是使用至少一种具有离子传导基团的单体制造嵌段共聚物的工艺。

作为具有阳离子传导基团的单体，优选其中离子传导基团结合到芳族乙烯基化合物上的单体。特别地，可以提及的有苯乙烯磺酸、α-烷基苯乙烯磺酸、乙烯萘磺酸、α-烷基乙烯萘磺酸、乙烯蒽磺酸、α-烷基乙烯蒽磺酸、乙烯芘磺酸、α-烷基乙烯芘磺酸、苯乙烯磷酸、α-烷基苯乙烯磷酸、乙烯萘磷酸、α-烷基乙烯萘磷酸、乙烯蒽磷酸、α-烷基乙烯蒽磷酸、乙烯芘磷酸、α-烷基乙烯芘磷酸等等。其中，考虑到工业通用性，特别优选聚合的容易性，像邻、间或者对苯乙烯磺酸和 α-烷基邻、间或者对苯乙烯磺酸。

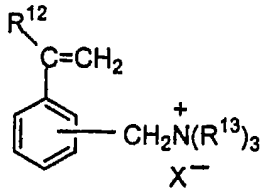
作为具有阳离子传导基团的单体，还可以使用其中离子传导基团结合到共轭二烯烃化合物上的单体。特别地，可以提及 1,3－丁二烯－1－磺酸、1,3－丁二烯－2－磺酸、异戊二烯－1－磺酸、异戊二烯－2

一磺酸、1,3－丁二烯－1－磷酸、1,3－丁二烯－2－磷酸、异戊二烯－1－磷酸、异戊二烯－2－磷酸。

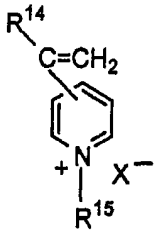
作为具有阳离子传导基团的单体，还可以使用乙烯磺酸、α-烷基乙烯磺酸、乙烯基烷基磺酸、α-烷基乙烯烷基磺酸、乙烯磷酸、α-烷基乙烯磷酸、乙烯烷基磷酸、α-烷基-乙烯烷基磺酸等等。其中，优选乙烯磺酸和乙烯磷酸。

作为具有阳离子传导基团的单体，还可以使用结合有离子传导基团的（甲基）丙烯酸单体。特别地，可提及的有甲基丙烯酸，丙烯酸，2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸等。可以以具有适当金属离子（例如碱金属离子）或者反离子（例如铵离子）的中性盐的形式引入阳离子传导基团。例如，通过使用邻、间或者对苯乙烯磺酸钠或者 α-甲基邻、间或者对苯乙烯磺酸钠制造聚合物，可以引入所需的离子传导基团。也可以使用适当的方法，通过离子交换得到其中磺酸基被转化成盐形式的嵌段共聚物。

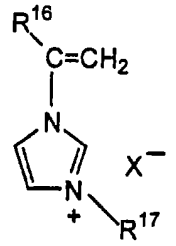
作为具有阴离子传导基团的单体，可以使用如下所示的基团。




(1)




(2)




(3)

在分子式中，$R^{12}$、$R^{14}$和$R^{16}$表示氢原子、具有 1 到 4 个碳原子的

烷基、具有 1 到 4 个碳原子的卤代烷基或者苯基，$R^{13}$ 表示氢原子或者具有 1～8 个碳原子的烷基，$R^{15}$ 和 $R^{17}$ 表示氢原子、甲基或者乙基，$X^-$ 表示氢氧根离子或者酸根阴离子。在上述中，可以提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基等等作为具有 1 到 4 个碳原子的烷基，和氯甲基、氯乙基、氯丙基作为具有 1 到 4 个碳原子的卤代烷基。作为具有 1 到 8 个碳原子的烷基，可以提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、2-乙基己基等等。酸性阴离子没有特别地限制，例如可以提及卤素离子（尤其是氯离子）、$1/2SO4^{2-}$、$HSO_4^-$、对甲苯磺酸盐阴离子等等。作为 $R^{12}$ 到 $R^{17}$，优选甲基或者乙基，并更优选甲基。在上述式（2）中，－C（$R^{14}$）＝$CH_2$ 基团优选结合到 4－或者 2－位。

在具有阴离子传导基团的单体中，首先优选由分子式（1）表示的单体，其中 $R^{13}$ 是甲基或者乙基，特别是甲基。

考虑到电池特性的长期稳定性，对于本发明中所用的阴离子传导基团的嵌段聚合物，在 60℃的自由基稳定性测试中，在 10 个小时之后嵌段共聚物的质量保持比例优选大于或等于 80%，更优选大于或等于 85%，并最优选大于或等于 90%，所述测试是通过向自由基反应试剂中加入嵌段共聚物进行的，该自由基反应试剂是通过在 3 质量%的过氧化氢水溶液中溶解 D 葡萄糖和氯化铁（Ⅱ）的四水化合物得到的 。

另外，考虑到电池特性的长期稳定性，对于用于本发明的具有阴离子传导基团的嵌段共聚物，在 60℃的氧化稳定性测试中，在 10 个小时之后嵌段共聚物的质量保持比例优选大于或等于 87%，更优选大于或等于 90%，所述测试是通过向 3 质量%的过氧化氢水溶液中添加嵌段共聚物进行的。

如果需要，除了本发明中使用的嵌段共聚物之外，本发明的离子传导性粘合剂可以包含软化剂，其范围为不破坏本发明效果的范围。

作为软化剂，有石油型软化剂例如链烷烃一、环烷一或者芳香族一加工油；石蜡；植物油型软化剂；增塑剂等等，并且它们可以单独或者以两种或者更多种组合使用。

如果需要，本发明的离子传导性粘合剂还可以包含不破坏本发明的效果范围内的多种添加剂，例如苯酚型稳定剂、硫磺型稳定剂、磷型稳定及、光稳定剂、抗静电剂、脱模剂、阻燃剂、起泡剂、颜料、染料、增白剂、碳素纤维等等，可以单独地或者两种或者更多种组合使用它们。作为稳定剂的特殊例子，可以提及苯酚型稳定剂例如 2,6 二一叔丁基对甲酚、季戊四醇四［3-（3,5-二-叔丁基-4-羟苯基）丙酸酯］、1,3,5-三甲基-2,4,6 三（3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基）苯、十八烷基-3-（3,5-二-叔丁基-4-羟苯基）丙酸酯、三甘醇二［3-（3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基）丙酸酯］、2,4-二（硫代正辛基）-6-（4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺）-1,3,5-三嗪、2,2-硫代-二亚乙基二［3-（3,5-二-叔丁基-4-羟苯基）丙酸酯］、N、N′-环己烷二（3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺）、3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯甲基磷酸二乙基酯、三-（3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基）异氰脲酸酯和 3,9-二｛2-［3-（3-叔丁基-4-羟基-5-苯甲基）丙酰氧基］-1,1-二甲基乙基｝-2,4,8,10-四氧杂螺［5,5］十一烷；硫磺型稳定剂例如季戊四醇四（3-十二烷基硫代丙酸酯）、二-十八烷基醇 3-3′-硫代二丙酸酯、二月桂基 3-3′-硫代二丙酸酯和 dis-十四烷基（dismyristyl）3,3′-硫代二丙酸酯；磷型稳定剂例如三（壬基苯基）亚磷酸酯、三（2,4-二-叔丁基苯基）亚磷酸酯、二-十八烷基醇季戊四醇二亚磷酸酯、二（2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基）季戊四醇二亚磷酸盐；等等。这些稳定剂可以单独或者以两种或者更多种的组合使用。

如果需要，本发明的离子传导性粘合剂还可以包含不破坏本发明的效果范围内的无机填料。作为填料的特定例子，可以提及滑石、碳酸钙、硅石、玻璃纤维、云母、高岭土、氧化钛、蒙脱石、氧化铝等等。

考虑到离子传导性，本发明的离子传导粘合剂中本发明的嵌段共聚物的含量优选是大于或等于 50 质量%，更优选大于或等于 70%，并还更优选大于或等于 90%。

本发明的离子传导性粘合剂用于构成聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极的催化剂层，或者用于电解质膜和催化剂层之间的结合界面。优选在膜电极组件两侧的电极中使用离子传导性粘合剂，但是还可以只在任意一个电极中使用。

作为制造本发明的离子传导性粘合剂的工艺，将其粘接到装载有催化剂的催化剂支撑物的表面上，并由此将催化剂支撑物本身粘合，并然后将得到的复合物粘合到气体扩散层上或者电解质膜上，可以将催化剂浆料施加在气体扩散层上或者电解质膜上，所述催化剂浆料通过混合离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液和原材料颗粒例如装载有催化剂的导电催化剂支撑物而制得，或者还可以将包含离子传导性粘合剂的溶液浸渍到之前形成的气体扩散电极的催化剂层。

在本发明的离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液中使用的溶剂没有特别的限制，只要它不破坏嵌段共聚物的结构。特别地，可以具体例举的有：卤代烃例如二氯甲烷；芳烃溶剂例如甲苯、二甲苯和苯；直链脂肪烃例如己烷和庚烷；环状脂肪族烃例如环己烷；醚例如四氢呋喃；醇例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇；进一步还可以是：乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等等。这些溶剂可以单独或者以两种或者更多种的组合使用。而且，还可以使用上述提及溶剂的和水组成的混合溶剂，只要其不破坏离子传导性粘合剂的溶解度或者其悬浮体的特性。

如果包含离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液为这样的浓度则是足够的，即该浓度可使得适当的涂层很容易地形成在催化剂层的催化剂表面上，并且该浓度通常优选为 3 到 10 质量%。当浓度太高时，可

能产生这样的情况，其中形成在催化剂表面上的涂层的厚度变得太大，抑制了反应气体扩散到催化剂上，和／或不能形成均匀的催化剂层，降低了催化剂的利用效率，结果降低了燃料的电池的功率。另一方面，当浓度太低时，可能产生这样的情况，其中溶液或者悬浮液的粘性太低，当将它施加到气体扩散层上时，它深度穿透到气体扩散层的内部，抑制了气体的扩散。

作为制造本发明的离子传导性粘合剂的工艺，粘接到催化剂层中的催化剂支撑物的表面上，以粘合催化剂本身，可以提及的工艺有，混合离子传导性粘合剂的粉末和原材料颗粒例如装载有催化剂的导电催化剂支撑物，并将得到的混合物静电施加到气体扩散层上或者电解质膜上。

作为在电解质膜和催化剂层之间的结合界面上使用本发明的离子传导性粘合剂的工艺，可以提及这样的工艺，将离子传导性粘合剂的溶液或者悬浮液施加到电解质膜上或者形成在气体扩散电极中的催化剂层的表面上、将电解质膜和气体扩散电极粘接在一起，如果有必要，通过加压加热将它们粘接在一起；或者是这样的工艺，将离子传导性粘合剂的微细粉末静电施加到电解质膜上形成在气体扩散电极中的催化剂层的表面上、将电解质膜和气体扩散电极粘合在一起，然后在离子传导性粘合剂的软化温度下或者更高的温度下通过加压加热使它们粘接在一起。

当在电解质膜和催化剂层之间的结合界面上使用包含离子传导性粘合剂的溶液时，考虑到确保包含聚合物电解质膜和气体扩散电极之间的粘着力，溶液的浓度优选是 3 到 10 质量%。当该浓度太低时，可能是这样的情况，其中电解质膜和气体扩散电极之间的结合变得不完全。另一方面，当浓度太高时，气体扩散层的表面上的应用变得不充分，和／或降低了注入到元件中的特性。

下面描述使用本发明的离子传导性粘合剂的膜电极组件。至于膜电极组件的制造，没有特别的限制，可以使用已知的工艺。例如，可以提及的工艺是，通过印刷方法或者喷涂法将包含离子传导性粘合剂的催化剂浆料施加到气体扩散层上，并干燥该浆料以形成催化剂层和气体扩散层的结合产物，然后通过热压或类似方法将一对所述的结合产物粘接到电解质膜的两侧上，其中使各催化剂面向内侧；或者这样的工艺，通过印刷方法或者喷涂法将催化剂浆料施加到电解质膜的两侧上，并干燥该浆料以形成催化剂层，然后通过热压或类似方法将气体扩散层压粘到每个催化剂层上。仍然作为另一个制造工艺，存在这样的工艺，将包含离子传导性粘合剂的溶液或悬浮液施加到电解质膜的两侧上和/或一对气体扩散电极中的催化剂层的表面上，将电解质膜和催化剂层的表面粘接在一起，然后通过热压或类似方法使它们粘接在一起。在这种情况中，可以将溶液或者悬浮液施加到电解质膜的任意一侧或者两侧上和催化剂层的表面上。还仍然作为另一种制造工艺，存在这样的工艺，将上述的催化剂浆料施加到膜基材例如由聚四氟乙烯（PTFE）制成的基材上，并干燥该浆料以形成催化剂层，通过在热压下结合将膜基材上的一对催化剂层转移到电解质膜的两侧上，剥离掉膜基材以得到电解质膜和催化剂层的结合产物，然后将气体扩散层压粘到每个催化剂层上。当离子传导基团是阳离子传导基团时，可以以下述状态进行上述工艺，使阳离子传导基团和金属例如 Na 构成盐，并在结合之后通过酸处理恢复质子类型。当离子传导基团是阴离子传导基团时，可以以这种状态进行上述工艺，使阴离子传导基团成为盐例如氯化物，并在结合之后通过碱处理恢复氢氧化物的形式。

在本发明的膜电极组件中，在电极的催化剂层和气体扩散电极和电解质膜的结合界面的至少一个中使用本发明的离子传导性粘合剂。优选在它们两个中均使用离子传导性粘合剂，在这种情况中，燃料电池的抗自由基或者氧化稳定性增强的效果是显著的。

在上述的膜电极组件中，作为使用阳离子传导性粘合剂的构成膜

电极组件的电解质膜，例如可以使用由现有的全氟磺酸聚合物例如“Nafion”（注册商标，由Du Pont 公司生产的）或者“Gore-select”（注册商标，由 Gore 公司生产的）构成的电解质膜、由磺化聚醚砜或者磺化聚醚酮构成的电解质膜、由通过磷酸或者硫磺酸浸渍的聚苯并咪唑构成的电解质膜等等。还可以制成由构成本发明的阳离子传导性粘合剂嵌段共聚物组成的电解质膜。为了进一步增强电解质膜和气体扩散电极之间的粘合性，优选使用由和气体扩散电极中使用的阳离子传导性粘合剂中的聚合物相同的材料构成的电解质膜。

在上述膜电极组件中，作为使用阴离子传导性粘合剂的构成膜电极组件的电解质膜，例如可以使用通过使聚氯甲基苯乙烯和叔胺反应以形成季胺盐而得到的电解质膜，如果需要，将盐转化成氢氧化物的形式；等等。还可以制成由本发明的阴离子传导性粘合剂构成的嵌段共聚物的电解质膜。为了进一步增强电解质膜和气体扩散电极之间的粘合性，优选使用和在气体扩散电极中使用的阴离子传导性粘合剂中的聚合物相同的材料构成的电解质膜。

至于本发明的膜电极组件中的催化剂层的构成材料，对于导电材料／催化剂支撑物没有特别的限制，例如，可提及碳材料。作为碳材料，可以提及碳黑，例如炉法碳黑、槽法炭黑和乙炔黑；活性炭；石墨等等，这些碳材料可以单独或者以两种或者多种混合物使用。作为催化剂金属，可以使用任何金属，只要它是促进燃料例如氢气或者甲醇的氧化反应和氧气的还原反应的金属，例如可以提及铂、金、银、钯、铱、铑、钌、铁、钴、镍、铬、钨、锰等等以及它们的合金例如铂钌合金。其中，在很多情况中使用铂或者铂合金。作为催化剂的金属的颗粒尺寸通常是 10 到 300 埃。因为催化剂的用量很少，考虑到成本，优选在导电材料／催化剂支撑物例如碳上负载这种催化剂。如果需要，可以使催化剂层包含防水剂。作为防水剂，例如可以提及多种热塑性树脂例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯－丁二烯共聚物和聚（醚醚酮）。

膜电极组件的气体扩散层是由具有导电性和透气性的材料构成的，作为材料，例如可以提及由碳纤维例如碳纸或者碳布构成的多孔材料。这种材料可以经受增强防水性的防水处理。

通过上述提及的工艺，通过在具有隔离电极腔室和作为向电极提供气体路径的双重作用的导电隔离物材料之间插入得到的膜电极组件，可以得到聚合物电解质燃料电池。本发明的膜电极组件可以用作聚合物电解质燃料电池的膜电极组件，例如使用氢气作为燃料气体的氢燃料电池、使用通过重整甲醇得到的氢气的甲醇重整燃料电池、使用通过重整天然气得到的氢气的天然气重整燃料电池、使用通过重整汽油得到的氢气的汽油重整燃料电池和其中直接使用甲醇的直接甲醇燃料电池。

使用通过上述工艺得到的膜电极组件的燃料电池在化学稳定性上优异，并具有这样的优点，随着时间的流逝发电功率特性的降低小，并因此可以长期稳定地使用。

实施例

下面通过实施例、比较例和参考例进一步详细地描述本发明，但是本发明不受它们的限制。

参考例 1

由聚（α-甲基苯乙烯）（聚合物嵌段（A））和氢化聚丁二烯（聚合物嵌段（B））构成的嵌段共聚物的制备

以和之前报道的工艺（JP-A-2001-172324）类似的工艺合成聚（α-甲基苯乙烯）－b－聚丁二烯－聚（α-甲基苯乙烯）三段共聚物（下文中缩写为 mSEBmS）。得到的 mSEBmS 的数均分子量（GPC 测量，就聚苯乙烯而言）是 74,000，以及由 $^{1}$H-NMR 测量确定的 1，4－键的含量是 56%，以及还由 $^{1}$H-NMR 测量确定的 α-甲基苯乙烯单元的含量是

28.6 质量%。另外，还借助于 $^1$H-NMR 光谱测量通过成分分析得揭示，基本上没有将 α-甲基苯乙烯共聚合到聚丁二烯嵌段中。

制备环已胺中的合成 mSEBmS 溶液，将该溶液置于其中的空气已经基本被氮气代替的耐压容器中，然后使用 Ni/Al Ziegler 氢化催化剂在氢气氛中 80℃下进行 5 小时的氢化反应，以得到聚（α-甲基苯乙烯）－b－氢化聚丁二烯－聚（α-甲基苯乙烯）三段共聚物（下文中缩写为 HmSEBmS）。通过 $^1$H-NMR 光谱测量计算 HmSEBmS 的氢化比例为 99.8%。

参考例 2

由聚苯乙烯（聚合物嵌段（A））和聚异丁烯（聚合物嵌段（B））构成的嵌段共聚物的制备

根据之前报道的工艺（JP-A-2000-159815）的工艺制备聚苯乙烯－b－聚异丁烯－b－聚 聚苯乙烯三段共聚物（下文中缩写为 SiBuS）。三嵌段共聚物的数均分子量（GPC 测量，就聚苯乙烯而言）是 68,000，以及苯乙烯的含量是 28.0%。

实施例 1

（1）磺化 HmSEBmS 的合成

通过使 25.2ml 乙酸酐和 11.2ml 硫酸在 50.2ml 的二氯甲烷中在 0℃下反应制备硫酸化试剂。分别地，将在参考例 1 中得到的 100g 嵌段共聚物（HmSEBmS）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气氛，加入 1,000ml 二氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，在 20 分钟周期中，逐渐逐滴地添加硫酸化试剂。在 35℃下搅拌 6 个小时之后，在搅拌下将聚合物溶液倒入 2L 的蒸馏水中，以凝固和沉积聚合物。用 90℃的蒸馏水清洗沉积的固体物质 30 分钟，并然后过滤。重复这种清洗和过滤操作，直到洗液的 pH 不再变化，在最后的过滤之后真空干燥该聚合物，以得到磺化的 HmSEBmS。通过 $^1$H-NMR

分析在磺化的 HmSEBmS 中的 α-甲基苯乙烯单元的苯环的磺化比例是 52.3mol%，并且它的离子交换能力是 1.13meq/g。

（2）膜的制造

制备在 THF/MeOH（质量比 8 / 2）中的（1）中得到的磺化 HmSEBmS 的 5 质量%的溶液，并将该溶液以大约 1,600μm 的厚度地浇注在聚四氟乙烯片材上，并在室温下充分干燥，以得到 80μm 厚度的膜。

实施例 2

（1）磺化 HmSEBmS 的合成

通过使 14.5ml 乙酸酐和 6.47ml 硫酸在 28.9ml 的二氯甲烷中在 0℃下反应制备硫酸化试剂。分别地，将在参考例 1 中得到的 100g 嵌段共聚物（HmSEBmS）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气体，添加 1000ml 二氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，在 20 分钟的周期中，逐渐逐滴地添加硫酸化试剂。在 35℃下搅拌 4 个小时之后，在搅拌下将聚合物溶液倒入 2L 的蒸馏水中，以凝固和沉积聚合物。用 90℃的蒸馏水清洗沉积的固体物质 30 分钟，并然后过滤。重复这种清洗和过滤操作，直到洗液的 PH 不再变化，在最后的过滤之后真空干燥该聚合物，以得到磺化的 HmSEBmS。通过 $^1$H-NMR 分析在磺化的 HmSEBmS 中的 α-甲基苯乙烯单元的苯环的磺化比例是 32mol%，并且它的离子交换能力是 0.71meq/g。

（2）膜的制造

以和实施例 1（2）类似的方式制得 80μm 厚度的膜。

（3）聚合物电解质燃料电池的单电池（1M MeOH/空气系统）的制造

根据下述过程制造聚合物电解质燃料电池的电极。将在（1）中得到的磺化 HmSEBmS 的 THF/MeOH 溶液（THF/MeOH＝8：2，4.3 质量

%）和碳负载的 Pt-Ru 合金催化剂混合，以制备均匀分散的浆料。将该浆料均匀地涂敷在经受防水处理的碳纸的一侧上。将得到的涂敷碳纸放置在室温下几个小时，然后在 80℃下减压干燥。将聚四氟乙烯板放置在涂敷了催化剂的一侧上，将得到的复合物放置在两片耐热膜之间、将得到的复合物放置在两个不锈钢板之间和热压（120℃，100kg/cm$^2$，10 分钟）得到的复合物，来制备阳极侧的碳纸电极。分别地，将在（1）中得到的磺化 HmSEBmS 的 THF/MeOH 溶液（THF/MeOH＝8：2，4.3 质量%）和碳负载的 Pt 催化剂混合，然后如在阳极侧的电极中一样进行类似的过程，制备阴极侧的碳纸电极。制备的电极具有下述的含量；阳极：Pt 1.75mg/cm$^2$，Ru 0.88g/cm$^2$，聚合物 1.34 mg/cm$^2$，阴极：Pt 1.19mg/cm$^2$，聚合物 1.63 mg/cm$^2$。

然后，将在（2）中制备的膜（4cm×4cm）放置在阳极侧的碳纸电极和阴极侧的碳纸电极（都是 2.5cm×2.5cm）之间（在每个电极中，去除掉聚四氟乙烯板、耐热膜板和不锈钢板），使得膜和催化剂侧彼此相对，将得到的复合物放置在耐热膜的两板之间、将得到的复合物放置在两个不锈钢板之间，并热压（120℃，100kg/cm$^2$ ，10 分钟）得到的复合物，以构成膜电极组件。

将上述膜电极组件（其中去除掉聚耐热膜板和不锈钢板）放置在还具有提供气体路径作用的两片导电隔离物之间，将隔离物的外侧放置在两片集流体之间，并将得到的复合物放置在两个夹板之间以组装用于聚合物电解质燃料电池的评价电池。在这种连接中，将垫片放置在每个膜电极组件和每个隔离物之间，用于防止对应于不同电极厚度的水平的气体泄漏。

实施例 3

（1）磺化 HmSEBmS 的合成

除了将反应时间变为 1 个小时外，以和实施例 2（1）中相同的磺化条件得到具有不同离子基团含量的磺化 HmSEBmS。$^1$H-NMR 分析在

磺化的 HmSEBmS 中的 α-甲基苯乙烯单元苯环的磺化比例是 21.3mol%，并且它的离子交换能力是 0.49meq/g。

（2）膜的制造

以和实施例 1（2）类似的方式制备 80μm 厚度的膜。

实施例 4

（1）磺化 HmSEBmS 的合成

除了将反应时间变为 10 分钟外，以和实施例 2（1）中相同的磺化条件得到具有不同离子基团含量的磺化 HmSEBmS。$^1$H-NMR 分析在磺化的 HmSEBmS 中的 α-甲基苯乙烯单元苯环的磺化比例是 10.1mol%，并且它的离子交换能力是 0.23meq/g。

（2）膜的制造

以和实施例 1（2）类似的方式制备 80μm 厚度的膜。

实施例 5

以 80：20 的质量比混合实施例 2（1）中合成的磺化 HmSEBmS 和下述比较例 1（1）中合成的磺化 SEBS，然后制备 5 质量%的混合物在 THF/MeOH 中的（质量比 8 / 2）溶液。并将该溶液以大约 1600μm 的厚度浇注在 Teflon 上，并在室温下充分干燥，以得到 80μm 厚度的膜。

实施例 5

以 50：50 的质量比混合实施例 2（1）中合成的磺化 HmSEBmS 和比较例 1（1）中合成的磺化 SEBS，然后制备 5 质量%的混合物在 THF/MeOH 中的（质量比 8 / 2）溶液。然后，以和实施例 5 类似的方式得到 80μm 厚度的膜。

比较例 1

（1）磺化 SEBS 的合成

通过使 16.9ml 乙酸酐和 9.12ml 硫酸在 41.0ml 的二氯甲烷中在 0℃下反应制备硫酸化试剂。分别地，将 100g SEBS（苯乙烯－（乙烯－丁烯）－苯乙烯）嵌段共聚物（KURARAY 有限公司制造的，SEPTON 8007）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气体，添加 1000ml 二氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，在 20 分钟的周期中，逐渐逐滴地添加硫酸化试剂。在 35℃下搅拌 6 个小时之后，在搅拌下将聚合物溶液倒入 2L 的蒸馏水中，以凝固和沉积聚合物。用 90℃的蒸馏水清洗沉积的固体物质 30 分钟，并然后过滤。重复这种清洗和过滤操作，直到洗液的 pH 不再变化，在最后的过滤之后真空干燥该聚合物，以得到磺化的 SEBS。通过 $^1$H-NMR 分析在磺化的 SEBS 中的苯乙烯单元苯环的磺化比例是 28.0mol%，并且它的离子交换能力是 0.73meq/g。

（2）膜的制造

以和实施例 1（2）类似的方式制备 80μm 厚度的膜。

比较例 2

（1）磺化 SiBuS 的合成

通过使 10.9ml 乙酸酐和 4.84ml 硫酸在 17.2ml 的二氯甲烷中在 0℃下反应制备硫酸化试剂。分别地，将 100g 在参考例 2 中得到的嵌段共聚物（SiBuS）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气体，添加 1000ml 二氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，在 20 分钟的周期中，逐渐逐滴地添加硫酸试剂。在 35℃下搅拌 15 个小时之后，在搅拌下将聚合物溶液倒入 2L 的蒸馏水中，以凝固和沉积聚合物。用 90℃的蒸馏水清洗沉积的固体物质 30 分钟，并然后过滤。重复这种清洗和过滤操作，直到洗液的 pH 不再变化，在最后的过滤之后真空干燥该聚合物，以得到磺化的 SiBuS。通过 $^1$H-NMR 分析在磺化

的 SiBuS 中的苯乙烯单元苯环的磺化比例是 29.0mol%，并且它的离子交换能力是 0.74meq/g。

（2）膜的制造

以和实施例 1（2）类似的方式制备 80μm 厚度的膜。

比较例 3

作为全氟碳磺酸聚合物电解质，选择 DuPont 公司的 Nafion 膜（Nafion 112）。膜的厚度大约是 50μm，它的离子交换能力是 0.91meq/g。

对作为阳极传导性粘合剂的实施例 1 到 6 和比较例 1 到 3 的聚合物膜的性能评价的测试

在下述测试中，使用由每个实施例或者比较例中的磺化嵌段共聚物制备的膜或者 Nafion 膜作为样品。

1）离子交换能力的测试

在可以紧密封闭的玻璃容器中称重样品，将过量的氯化钠饱和水溶液添加到其中，并将该混合物搅拌过夜。用 0.01NaOH 标准水溶液（滴定度 f）滴定在该系统中形成的氯化氢（b（ml））。根据下述的方程式计算样品的离子交换能力。

离子交换能力＝（0.01×b×f）／a

2）质子传导性的测量

将 1cm×3cm 的样品放置在两个铂电极之间，并将该复合物放置在户外的电池中。将得到的户外电池放置在恒定温度和恒定湿度的腔室中，将其内部温度和相对湿度分别调整为 80℃和 90%，并在 5 到 13MHz 的频率下测量电池的阻抗的绝对值和相位角，并使用阻抗分析器（HYP4192YA）施加 12mV 的电压。基于得到的数据的 Cole-Cole 曲线进行图形处理，以确定质子的传导性。

3）自由基稳定性测试

将 D-葡萄糖和氯化铁（Ⅱ）的四水合物溶解在 3 质量%的过氧化氢水溶液中，以制备自由基反应试剂。在确认自由基反应试剂的温度保持 60℃恒定之后，加入样品，并允许将反应进行 5 个小时和 10 个小时。然后用蒸馏水充分清洗样品。

4）对燃料电池的单电池的发电特性的评价

评价在实施例 2（3）中制造的聚合物电解质燃料电池的单电池的发电特性。使用 1M MeOH 水溶液作为燃料，并使用空气作为氧化剂。在 MeOH：5cc/min 和空气：500cc/min 的条件下在 60、80 和 100℃的电池温度下进行该测试。

阳极传导性粘合剂的性能测试结果

在表 1 中示出在实施例 1 到 6 和比较例 1 到 3 中制造的膜的质子传导性的测试结果。

通过在表 1 中比较实施例 1 到 3，可以表明质子传导性与磺化比例成正比地增长。在这点上，由于磺化比例很小，所以在实施例 4 中不能测得质子传导性。而且，通过比较实施例 2、比较例 1 和比较例 2，可以表明尽管在聚合物骨架中存在差异但是显示出了相同程度的质子传导性。

在实施例 1 到 6 和比较例 1 到 3 中制造的膜上进行自由基稳定性的测试。在表 2 中示出 5 个小时和 10 个小时之后质量保持比例和离子交换能力保持比例的测试结果。

从表 2 明显可见的是，在实施例 1 到 4 中制造的膜中（磺化的 HmSEBmS），即使在 10 个小时的反应之后，也没有观察到膜的外观的任何变化，并且质量保持比例和离子交换能力保持比例都显示出很高的值，因此膜具有优良的抗自由基性。另一方面，在比较例 1 中制

造的膜中（磺化的 SEBS），观察到膨胀和白色混浊和反应的进展成正比，在 10 个小时的测试之后，每一侧长度的溶胀比例大约是 1.6 倍，并且还可以观察到明显的褶皱。在比较例 2 中制造的膜中（磺化 SiBuS），只存在很小的溶胀，但是可以明显地观察到白色混浊和褶皱，在 10 个小时的反应之后，膜可以保持它的形状并以微细粉末分散到反应溶液中。另外，在实施例 5 和 6 中制造的混合膜中（磺化的 HmSEBmS / 磺化的 SEBS）显示出这样的趋势，即随磺化 SEBS 的比例变高，抗自由基性成比例地降低。原因在于，尽管磺化的 SiBuS 具有抗氧化性优良异的丁烯骨架，认为如在磺化 SEBS 中它仅显示出低的抗自由基性是由于它在聚合物嵌段中具有作为离子通道形成相的叔碳，而猜想自由基容易向其扩散。

另一方面，在使用 Nafion 膜的比较例 3 中，如磺化 HmSEBmS 情况一样没有观察到膜的外表面上的任何变化，但是随着时间它的离子交换能力发生变化，在 10 个小时的反应之后，甚至降低到 79.0%。由于几乎没有质量变化，所以推测该劣化不是由于基本链的分解反应导致的，而是由于磺酸基团的消失引起的。

作为用于实施例 2（3）中制造的聚合物电解质燃料电池的单电池的发电特性，测量电压相对于电流密度的变化。在图 1 中示出了结果。

在 60℃的电池温度和 1MPaG 的燃料供给压力的条件下，单电池的开路电压是 0.53V 以及其最大功率密度是 20mW / $cm^2$。至于电池温度的依赖性，与温度变高成比例地得到更高的功率，在 100℃的电池温度时（燃料供给压力：0.1MPaG）最大功率密度是 43 mW / $cm^2$。

用于聚合物电解质燃料电池的单电池的功率产生特性的结果显示出在实施例 2（3）中得到的聚合物电解质燃料电池的单电池显示了优良的功率产生特性。

表 1

| | 嵌段共聚物的结构 | 磺化比例（mol/St） | 离子交换能力（meq/g） | 质子传导性（S/cm） |
|---|---|---|---|---|
| 实施例 1 | 磺化 HmSEBmS | 52.3 | 1.13 | $2.5\times10^{-2}$ |
| 实施例 2 | 磺化 HmSEBmS | 32.0 | 0.71 | $1.0\times10^{-2}$ |
| 实施例 3 | 磺化 HmSEBmS | 21.3 | 0.49 | $4.0\times10^{-2}$ |
| 实施例 4 | 磺化 HmSEBmS | 10.1 | 0.23 | 不可测量 |
| 实施例 5 | 磺化 HmSEBmS/磺化 SEBS（80/20＝w/w） | — | 0.72 | $1.0\times10^{-2}$ |
| 实施例 6 | 磺化 HmSEBmS 磺化 SEBS（50/50＝w/w） | — | 0.73 | $1.1\times10^{-2}$ |
| 比较例 1 | 磺化 SEBS | 28.0 | 0.73 | $1.2\times10^{-2}$ |
| 比较例 2 | 磺化 SiBuS | 29.0 | 0.74 | $1.2\times10^{-2}$ |
| 比较例 3 | Nadion 112 | — | 0.91 | $1.6\times10^{-1}$ |

表 2

| | 嵌段共聚物的结构 | 5 个小时测试之后 | | 10 个小时测试之后 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 质量保持比例（%） | 离子交换能力保持比例（%） | 质量保持比例（%） | 离子交换能力保持比例（%） |
| 实施例 1 | 磺化 HmSEBmS | 97.3 | 92.1 | 96.9 | 88.4 |
| 实施例 2 | 磺化 HmSEBmS | 99.0 | 95.3 | 97.9 | 90.0 |
| 实施例 3 | 磺化 HmSEBmS | 99.5 | 97.4 | 98.8 | 96.1 |
| 实施例 4 | 磺化 HmSEBmS | 99.8 | 99.0 | 99.5 | 98.5 |
| 实施例 5 | 磺化 HmSEBmS 磺化 SEBS（80/20= w/w） | 94.5 | 85.3 | 93.0 | 79.2 |
| 实施例 6 | 磺化 HmSEBmS 磺化 SEBS（50/50= w/w） | 90.0 | 78.4 | 85.0 | 51.3 |
| 比较例 1 | 磺化 SEBS | 85.1 | 67.8 | 75.6 | 30.4 |
| 比较例 2 | 磺化 SiBuS | 76.9 | 64.2 | 膜分散在反应溶液中 | |
| 比较例 3 | Nadion 112 | 98.9 | 83.3 | 98.4 | 79.0 |

实施例 7

（1）制备具有氢氧化季铵基团的 HmSEBmS

将 100g 在参考例 1 中得到的嵌段共聚物（HmSEBmS）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气体，添加 650ml 三氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，添加 135ml 的氯甲基乙醚和 5.7ml 四氯化锡，并在 35℃下搅拌混合物 9 个小时。然后将得到的

反应溶液添加到 4L 甲醇中，清洗得到的沉淀物并干燥以得到氯甲基化的 HmSEBmS。通过 $^1$H-NMR 分析，氯甲基化的 HmSEBmS 的氯甲基比例是 α-甲基苯乙烯单元的 59.0mol%。

然后，将氯甲基化的 HmSEBmS 溶解在甲苯中，并且将该溶液浇注到聚四氟乙烯板并在室温下充分干燥以得到 70μm 厚的浇注膜。将得到的浇注膜浸在 30%的体积比为 1：1 的三甲胺和丙酮的混合水溶液中在室温下 24 小时，以胺化氯甲基（$-CH_2N^+(CH_3)_3Cl$ 基的形式）。

最后，将胺化的 HmSEBmS 膜浸渍在室温下的 0.5N-NaOH 水溶液中 5 个小时，来进行离子交换从而得到具有氢氧化季铵基团的 HmSEBmS 膜。膜的厚度是 100μm，以及其离子交换能力是 1.26meq/g ，这是使用通过 $^1$H-NMR 测量得到的值计算的。

（2）制造用于聚合物电解质燃料电池的单电池

根据下述过程制造用于聚合物电解质燃料电池的电极。将在（1）中得到的具有氢氧化季铵基团的 HmSEBmS 膜的三氯甲烷 / 异丁醇溶液（三氯甲烷：异丁醇＝7：3，4.3 质量%）和碳负载的 Pt 催化剂混合，以制备均匀分散的浆料。将该浆料均匀地涂敷到经受憎水处理的碳纸的一侧上，并允许将得到的涂敷的碳纸静置几个小时来制造碳纸电极。在制造的电极中 Pt 的负载量和具有氢氧化季铵基的 HmSEBmS 的量分别是 1.0mg/cm$^2$。然后，将在（1）中制备的电极膜（10cm×10cm）放置在两片碳纸电极板（5cm×5cm）之间，使得膜和每个电极的催化剂侧彼此相对，将得到的复合物放置在两片耐热膜之间，将得到的复合物放置在两个不锈钢板之间，并热压得到的复合物（60℃，80kg/cm$^2$，2 分钟）以制成膜电极组件。

将上述制成的膜电极组件（其中去除了耐热膜片和不锈钢板）放置在两片导热隔离物之间，该导热隔离物也具有提供气体的通路的作用，将隔离物的外侧放置在两片集流体之间，并将得到的复合物放置

在两个夹板之间，以组成用于聚合物电解质燃料电池的评价电池。在这种连接中，将垫片放置在每个膜电极组件和每个隔离物之间，用于防止在对应于电极厚度的不同水平的气体泄漏。

实施例 8

（1）制备具有氢氧化季铵基的 HmSEBmS

除了使得实施例 7 中的氯甲基化的反应时间为 20 分钟之外，进行和实施例 7 类似的操作，以得到氯甲基化的 HmSEBmS。通过 $^1$H-NMR 分析，氯甲基化的 HmSEBmS 的氯甲基化比例是 α-甲基苯乙烯单元的 23.0mol%。然后，以和实施例（7）中类似的方式进行胺化和离子交换以得到具有氢氧化季铵基的 HmSEBmS 膜。膜的厚度是 100μm，并基于通过 $^1$H-NMR 测量得到的值计算其离子交换能力是 0.49meq/g。

（2）制造用于聚合物电解质燃料电池的单电池

除了使用具有在上述(1)中制备的具有氢氧化季铵基的 HmSEBmS 膜之外，以和实施例 7（2）中相同的方式制造电极。然后，以和实施例 7（2）类似的方式用实施例 7（1）中制备的膜和电极制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件和评价电池。在制造的电极中 Pt 的负载量和具有氢氧化季铵基的 HmSEBmS 的量分别是 0.95mg/cm$^2$。

比较例 4

（1）制备具有氢氧化季铵基的 SEBS

将 100g SEBS（苯乙烯-（乙烯-丁烯）-苯乙烯）嵌段共聚物（由 KURARAY 公司制造的，“SEPTON 8007”）在配备有搅拌器的玻璃制成的反应容器中真空干燥 1 个小时，用氮气代替反应容器中的内部气体，添加 750ml 三氯甲烷，并将混合物在 35℃下搅拌 2 个小时，以溶解嵌段共聚物。在溶解之后，添加 160ml 的氯甲基乙醚和 6.74ml 氯化锡，并在 35℃下搅拌该混合物 8 个小时。然后，将得到的反应溶液添加到 4L 甲醇中，清洗得到的沉淀物并干燥以得到氯甲基化的 SEBS。通过 $^1$H-NMR 分析，氯甲基化的 SEBS 的氯甲基比例是苯乙烯单元的

55.1mol%。

然后，以和实施例 7（1）类似的方式进行胺化和离子交换，以得到具有氢氧化季铵基的 SEBS 膜。膜的厚度是 100μm，并基于通过 $^1$H-NMR 测量得到的值计算其离子交换能力是 1.31meq/g。

对作为用于聚合物电解质燃料电池的阳极传导性粘合剂的实施例 7 到 8 和比较例 4 的聚合物膜的特性评价的测试

在下述测试 1）和 2）中，使用由各个实施例 7（1）、实施例 8（1）和比较例 4 中的具有氢氧化季铵基的嵌段共聚物的膜作为样品。

1）氢氧根离子传导性的测试

将 1cm×4cm 的样品放置在一对铂电极之间，并将复合物放置在户外的电池中。将得到的户外电池放置在恒定温度和恒定湿度的腔室中，将其内部温度和相对湿度分别调整为 60℃和 90%，并根据交流电阻抗方法测量样品的氢氧根离子的传导性。

2）氧化稳定性测试

将样品加入到 3 质量%的过氧化氢水溶液中，其温度保持为 60℃，并允许将该反应进行 5 个小时和 10 个小时。然后，将该样品浸渍在 0.5N-NaOH 中 1 个小时，然后用蒸馏水充分地清洗并干燥，其后，进行重量检测和离子传导性测试。

3）对燃料电池的单电池的发电特性的评价

评价在实施例 7（2）和实施例 8（2）中制造的聚合物电解质燃料电池的单电池的发电特性。使用潮湿的氢气作为燃料，并使用潮湿的氧气作为氧化剂。在氢气：500cc/min 和氧气：500cc/min 的条件下在 80℃的电池温度下进行该测试。

阳极传导性粘合剂的性能测试结果

在表 3 中示出了在实施例 7（1）、实施例 8（1）和比较例 4 中制备的具有氢氧化季铵基的嵌段共聚物上进行的氢氧根离子传导性测试和氧化稳定性测试的结果。通过在表 3 中实施例 7 和实施例 8 的比较，可以表明氢氧根离子的传导性按照引入的氢氧化季铵基的比例的增长成比例地增长。通过实施例 7 和比较例 4 的比较，可以表明尽管在聚合物骨架中存在差异，但是显示出了相同程度的氢氧根离子传导性。

另外，通过表 3 的结果，表明和由 SEBS 构成的季铵型阴离子交换电解质相比，由本发明中使用的 α-甲基苯乙烯嵌段共聚物构成的季铵型阴离子交换电解质在氧化稳定性测试中具有显著较高的质量保持比例。

作为在实施例 7（2）和实施例 8（2）中制造的聚合物电解质燃料电池的单电池的发电特性，测量电压相对于电流密度的变化。在图 2 和图 3 中给出该结果。

单电池的开路电压分别是大约 1.0V，其最大功率密度分别在实施例 7 中是 145mW / $cm^2$ 和在实施例 8 中是 38 mW / $cm^2$，它表明可以在聚合物燃料电池单元中使用本发明的离子传导性粘合剂。

表 3

| | 离子传导性（S/cm） | 5 个小时测试之后 | | 10 个小时测试之后 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 质量保持比例（%） | 离子传导性（S/cm） | 质量保持比例（%） | 离子传导性（S/cm） |
| 实施例 7 | $1.72\times10^{-2}$ | 98 | $1.70\times10^{-2}$ | 94 | $1.66\times10^{-2}$ |
| 实施例 8 | $6.10\times10^{-3}$ | 100 | $6.10\times10^{-3}$ | 98 | $6.00\times10^{-3}$ |
| 比较例 4 | $1.71\times10^{-2}$ | 90 | $1.30\times10^{-2}$ | 85 | $9.02\times10^{-2}$ |

工业实用性

本发明的离子传导性粘合剂是经济的、环保的、可塑性良好的，

还具有优良的氧化稳定性以及由此的耐用性，因此，适于在膜电极组件和聚合物电解质燃料电池中使用。

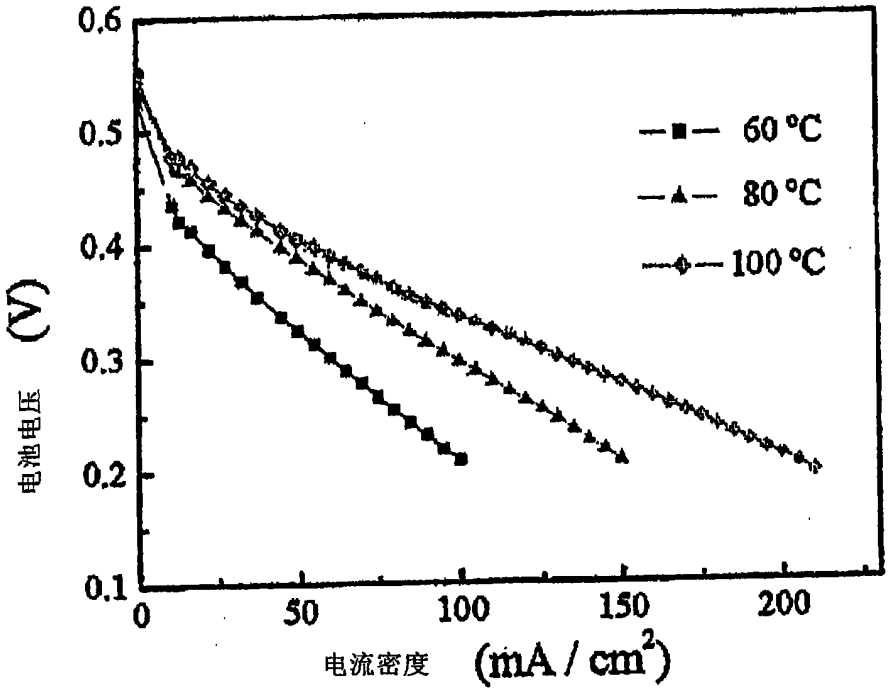

0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
电池电压 (V)
60 °C
80 °C
100 °C
0
50
100
150
200
电流密度 (mA / cm²)

图1

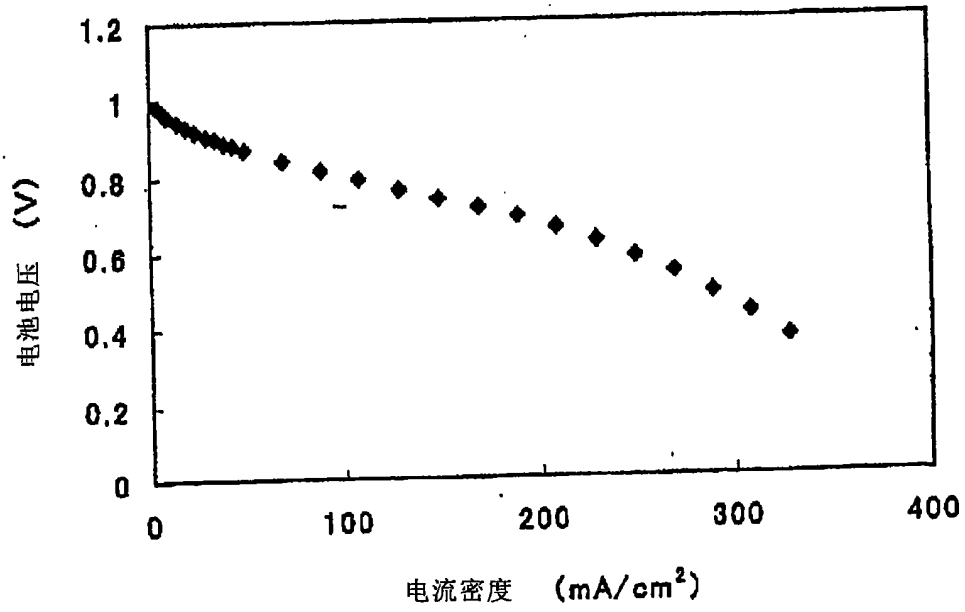

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
电池电压 (V)
0
100
200
300
400
电流密度 (mA/cm²)

图2

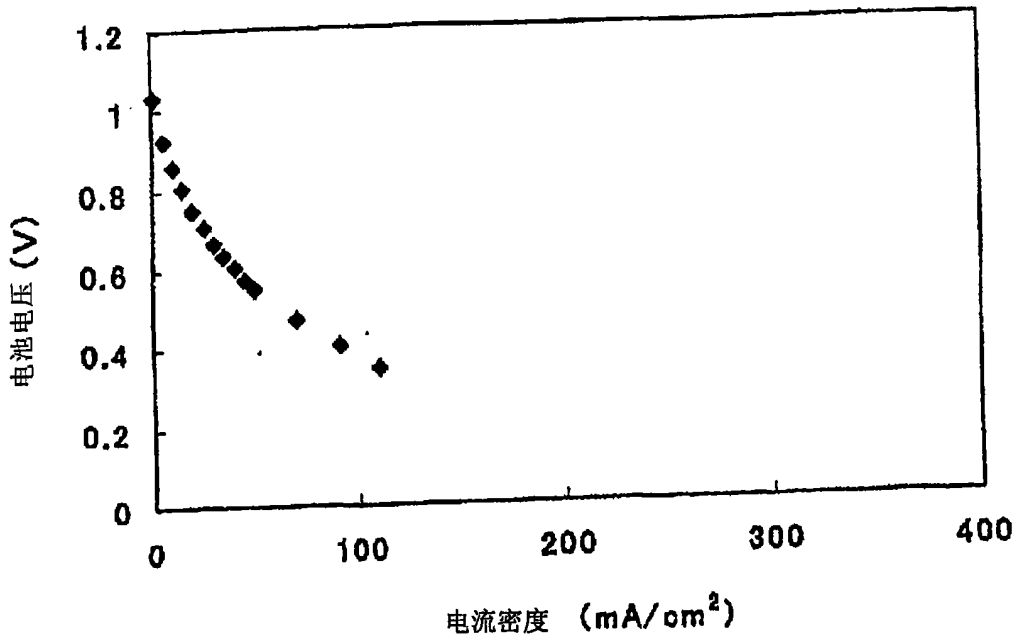



图3