



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948889 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098103050

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08L65/02 (2006.01)

C08G61/00 (2006.01)

C08J5/22 (2006.01)

H01B1/06 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

H01M8/02 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/01

日本

2008-022614

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：山下恭弘 YAMASHITA, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

高分子電解質組成物與其製造方法、及燃料電池

(57)摘要

本發明係關於高分子電解質組成物，其係含有由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑、與含有具有離子交換基之嵌段及實質上不具有離子交換基之嵌段的嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質組成物；前述混合溶劑為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，係前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且為前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948889 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098103050

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08L65/02 (2006.01)

C08G61/00 (2006.01)

C08J5/22 (2006.01)

H01B1/06 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

H01M8/02 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/01

日本

2008-022614

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：山下恭弘 YAMASHITA, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

高分子電解質組成物與其製造方法、及燃料電池

(57)摘要

本發明係關於高分子電解質組成物，其係含有由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑、與含有具有離子交換基之嵌段及實質上不具有離子交換基之嵌段的嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質組成物；前述混合溶劑為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，係前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且為前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於高分子電解質組成物與其製造方法、及使用該高分子電解質組成物而成的高分子電解質膜、固體高分子形燃料電池。

【先前技術】

固體高分子形燃料電池（以下，依情況亦稱為「燃料電池」），係藉由燃料氣體（可列舉例如氫）與氧的化學性反應而發電之發電裝置，作為次世代能量之一於電氣機器產業或汽車產業等之領域受到極大的期待。燃料電池係以 2 層的觸媒層、與此等 2 層的觸媒層所挾持的隔膜（高分子電解質膜）作為基本單元所構成。作為典型的燃料電池，簡單地說明使用氫作為燃料氣體之燃料電池的發電機構，於一方的觸媒層使氫離子化而生成氫離子，所生成的氫離子通過隔膜，傳導至另一方的觸媒層（離子傳導），在此與氧反應而形成水。此時，2 層的觸媒層連接於外部電路，則電流流動而對外部電路供給電力。隔膜的離子傳導，因為是藉由通過隔膜中所具有的親水性通道而離子隨著水的移動一起移動而表現，為了有效率地表現離子傳導，必須使隔膜呈濕潤狀態。藉由如此的發電機構，構成燃料電池之隔膜，隨著該燃料電池的起動・停止，其濕潤狀態變化。如上述隔膜的濕潤狀態變化，則隔膜因為吸水・乾燥而交互發生膨潤與收縮，而發生隔膜與觸媒層的界面

受到微視的破壞之不佳狀況。此外，嚴重時亦與燃料電池的故障有關。故，作為燃料電池所使用的隔膜，係尋求藉由可更降低隨著吸水乾燥所產生的膨潤收縮（吸水尺寸變化）程度的少吸水率，而可有效率地表現出離子傳導性者。

作為燃料電池的隔膜所使用的高分子電解質，取代先前技術的氟系高分子電解質之便宜、且耐熱性優異的烴系高分子電解質，近年來受到注目。

此烴系高分子電解質之中，又以含有具有離子交換基之嵌段（以下，依情況亦稱為「親水性嵌段」）、與實質上不具有離子交換基之嵌段（以下，依情況亦稱為「疏水性嵌段」）之嵌段共聚物型高分子電解質，因為形成由化學性質互相不同的嵌段間的抗拒所產生的相分離結構，藉由控制該相分離結構，有效率地於高分子電解質膜中形成前述親水性通道，而進行了各種檢討。

該相關的檢討，使用溶液流延法而由嵌段共聚物型高分子電解質製造高分子電解質膜之過程中，嘗試藉由對前述溶液流延法所使用的流延溶劑（含有嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質溶液的溶劑）進行各種變更，來控制相分離結構。

例如特開 2005-194517 號公報中，揭示藉由使用含有親水性嵌段及疏水性嵌段皆以主鏈骨架為芳香環進行共價鍵結之嵌段共聚物高分子電解質、與不與該親水性嵌段相互作用的溶劑的高分子電解質溶液之溶液流延法，可製造

親水性嵌段形成連續相之高分子電解質膜，此高分子電解質膜係即使於低濕度下、低溫下亦表現出優良的質子傳導度。

此外，特開 2005-248128 號公報中，揭示於使用具有磺酸基之聚芳撐被溶解於溶劑之清漆組成物之溶液流延法中，此溶劑係由複數種有機溶劑所成的混合溶劑，該複數種有機溶劑皆為單獨則不溶解於前述聚芳撐，但製成混合溶劑則可溶解於前述聚芳撐之溶劑，藉由使用此溶劑，即使在 0℃ 以下的環境中，亦可得到具有充分的質子傳導性之高分子電解質膜。

特開 2005-194517 號公報，為了在低濕下亦表現出質子傳導性，製造變得更易吸濕的高分子電解質膜。如此的高分子電解質膜，因為吸水率變得比較大，故由吸水尺寸安定性方面而言較不不利，亦稱不上質子傳導性為充分者。

特開 2005-248128 號公報所得到的高分子電解質膜，亦稱不上為質子傳導性充足者，此外，因為清漆組成物中混合不易溶解高分子電解質（具有磺酸基之聚芳撐）之溶劑後使用，故長期間保管該清漆組成物則會有高分子電解質析出之虞，亦擔心清漆組成物本身的保存安定性。

如此的狀況下，本發明的目的在於提供工業上生產適合作為燃料電池用隔膜之高分子電解質膜，且持續維持實用上為充分的吸水率下，可表現高度的離子傳導性之高分子電解質膜、可製造該高分子電解質膜之高分子電解質組

成物、及使用該高分子電解質膜而成的燃料電池。

【發明內容】

爲了達成上述課題，本發明者等人經過精心檢討的結果，完成本發明。亦即，本發明係提供以下的〈1〉及〈2〉者。

〈1〉一種高分子電解質組成物，其特徵係

含有由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑、
與含有具有離子交換基之嵌段及實質上不具有離子交換基之嵌段的嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質組成物，

其特徵係前述混合溶劑爲前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，係前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且爲前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑；

〈2〉如〈1〉之高分子電解質組成物，其中前述混合溶劑係除了前述溶劑 A 之外，含有爲前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑之溶劑 B；

再者，本發明中「良溶劑」與「弱溶劑」的定義，係以嵌段共聚物型高分子電解質或具有離子交換基之嵌段（親水性嵌段）於 25℃ 的溶解度表示。嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑之意，係指可以 0.1 重量%以上的濃度溶解該嵌段共聚物型高分子電解質之溶劑。同樣的，親水性嵌段的良溶劑之意，係指得到由與構成該嵌段之結構單

元同樣的結構單元所成的高分子（模型高分子）時，可以 0.1 重量%以上的濃度溶解此模型高分子之溶劑。再者，親水性嵌段為由複數種結構單元所成者時，得到由與此嵌段相同的複數種結構單元所成，各結構單元與該親水性嵌段相同的共聚比率的高分子（模型高分子）時，可以 0.1 重量%以上的濃度溶解此模型高分子之溶劑。另一方面，嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑之意，係指僅可以低於 0.1 重量%的濃度溶解該嵌段共聚物型高分子電解質之溶劑。

而且，本發明係提供以下的 $\langle 3 \rangle \sim \langle 9 \rangle$ ，作為較佳實施形態。

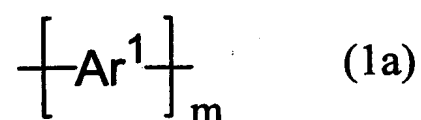
$\langle 3 \rangle$ 如 $\langle 2 \rangle$ 之高分子電解質組成物，其中前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的沸點差為 5°C 以上；

$\langle 4 \rangle$ 如 $\langle 2 \rangle$ 或 $\langle 3 \rangle$ 之高分子電解質組成物，其中前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的含有重量比，以溶劑 A/溶劑 B 表示，為 0.1/99.9 ~ 50.0/50.0 範圍；

$\langle 5 \rangle$ 如 $\langle 2 \rangle \sim \langle 4 \rangle$ 中任一項之高分子電解質組成物，其中相對於前述混合溶劑的總重量之前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的合計重量的比例為 50 重量%以上；

$\langle 6 \rangle$ 如 $\langle 1 \rangle \sim \langle 5 \rangle$ 中任一項之高分子電解質組成物，其中前述混合溶劑為實質上不含水的溶劑；

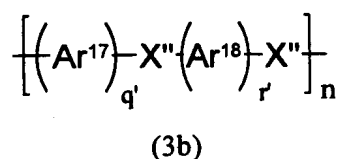
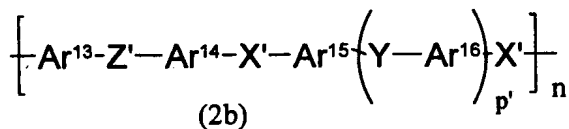
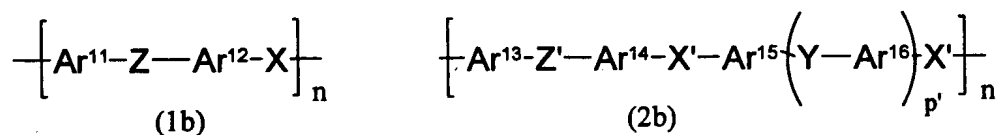
$\langle 7 \rangle$ 如 $\langle 1 \rangle \sim \langle 6 \rangle$ 中任一項之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，係具有下述式 (1a) 所表示的嵌段，作為具有離子交換基之嵌段，



(式中， m 表示 5 以上的整數； Ar^1 表示 2 價的芳香族基，此處的 2 價的芳香族基，可被氟原子、可具有取代基的碳數 1~10 的烷基、可具有取代基的碳數 1~10 的烷氧基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基氧基或可具有取代基的碳數 2~20 的醯基取代； Ar^1 具有直接或介由 2 價的烴基鍵結於構成主鏈的芳香環之離子交換基)

且，

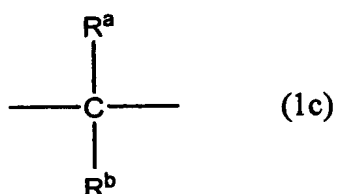
具有下述的式 (1b)、(2b) 或 (3b) 所表示的嵌段，作為前述實質上不具有離子交換基之嵌段



(式中， n 表示 5 以上的整數； $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{18}$ 互相獨立地表示 2 價的芳香族基，其中此等的 2 價的芳香族基，可被碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 6~10 的芳基、碳數 6~18 的芳基氧基或碳數 2~20 的醯基取代； Z 、 Z' 各自獨立地表示羰基或磺醯基； X 、 X' 、 X'' 各自獨立地表示氧基或 thioxy 基； Y 表示直接鍵結或下述一般式 (1c) 所表示的基； p' 表示 0、1 或 2， p' 為 2 時，2 個 Ar^{16}

及 Y 可為相同或相異； q' 、 r' 互相獨立地表示 1、2 或 3， q' 為 2 以上時，複數 Ar^{17} 可為相同或相異； r' 為 2 以上時，複數 Ar^{18} 可為相同或相異）

之嵌段共聚物型高分子電解質；



（式中， R^a 及 R^b 互相獨立地表示氫原子、可具有取代基的碳數 1~10 的烷基、可具有取代基的碳數 1~10 的烷氧基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基氧基或可具有取代基的碳數 2~20 的鹽基； R^a 與 R^b 可連結而與此等所鍵結的碳原子一起形成環）。

< 8 > 如 < 7 > 之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，具有前述式 (1a) 所表示的嵌段，作為具有離子交換基之嵌段，

且，此嵌段的 Ar^1 係離子交換基直接鍵結於構成主鏈的芳香環之 2 價的芳香族基；

< 9 > 如 < 1 > ~ < 8 > 中任一項之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，係實質上不具有鹵素原子之嵌段共聚物型高分子電解質；

而且，本發明係提供下述 < 10 > 作為前述任一高分子電解質組成物的製造方法。

< 10 > 一種製造方法，其係 < 1 > ~ < 9 > 中任一項之

高分子電解質組成物的製造方法，其特徵係具有

調製含有前述溶劑 A 之前述混合溶劑之調製步驟、

與使前述嵌段共聚物型高分子電解質溶解於該調製步驟所得到的混合溶劑中之溶解步驟；

而且，本發明係提供使用前述任一高分子電解質組成物而成的下述 < 11 > ~ < 15 >。

< 11 > 一種高分子電解質膜，其特徵係使用 < 1 > ~ < 9 > 中任一項之高分子電解質組成物而調製；

< 12 > 如 < 11 > 之高分子電解質膜，其特徵係具有微相分離成包含前述含有具有離子交換基之嵌段的密度係高於前述實質上不具有離子交換基之嵌段的密度的相、與前述實質上不具有離子交換基之嵌段的密度高於前述具有離子交換基之嵌段的密度的相之二個以上的相的結構；

< 13 > 一種高分子電解質膜的製造方法，其特徵係具有

將 < 1 > ~ < 9 > 中任一項之高分子電解質組成物塗佈於支持基材上製造塗膜，乾燥該塗膜而使前述溶劑 A 殘留於塗膜中之乾燥步驟、

與從乾燥步驟後的塗膜，藉由洗淨溶劑洗淨去除殘留的溶劑 A 之洗淨步驟；

< 14 > 一種膜-電極接合體，其特徵係具有 < 11 > 或 < 12 > 之高分子電解質膜；

< 15 > 一種燃料電池，其特徵係具有 < 14 > 之膜-電極接合體。

[實施發明之最佳形態]

以下，說明關於本發明的最佳實施形態。

< 嵌段共聚物型高分子電解質 >

本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質，係含有具有離子交換基之嵌段（親水性嵌段）及實質上不具有離子交換基之嵌段（疏水性嵌段）之高分子電解質。

其中，「具有離子交換基之嵌段」之意，係指以構成該嵌段的結構單元每 1 個所具有的離子交換基數表示，含有平均 0.5 個以上之嵌段，結構單元每 1 個具有平均 1.0 個以上的離子交換基更佳。

另一方面，「實質上不具有離子交換基之嵌段」之意，係指以構成該嵌段之結構單元每 1 個所具有的離子交換基數表示，平均低於 0.1 個之嵌段，平均 0.05 個以下較佳，完全不具有離子交換基之嵌段更佳。

再者，本發明中之「嵌段共聚物」，係包括親水性嵌段與疏水性嵌段形成主鏈結構之共聚樣式者之外，亦包括一方的嵌段形成主鏈結構，另一方的嵌段形成側鏈結構之接枝聚合的共聚樣式的共聚物的概念。

本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質，係其離子交換容量（以下，依情況亦簡寫為「IEC」）， $0.5\text{ meq/g} \sim 4.0\text{ meq/g}$ 範圍較佳，更佳為 $1.0\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$ 。前述高分子電解質的 IEC 為此範圍，因為所得

到的高分子電解質膜可表現出更高水準的離子傳導性而較佳。

此外，本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質，親水性嵌段與疏水性嵌段中各自所含有的結構單元之數（結構單元的重複數），以親水性嵌段/疏水性嵌段之比表示，為 10/90～90/10 範圍較佳。兩嵌段中的結構單元之數的比，在如此範圍，則得到高分子電解質膜時，相分離結構更易形成，由後述的本發明之高分子電解質組成物，可得到更低吸水率與高水準的離子傳導性兩者兼具的高分子電解質膜。

此外，得到高分子電解質膜時，由此膜表現出更優良的耐熱性之觀點而言，前述嵌段共聚物型高分子電解質為芳香族系高分子電解質較佳。其中芳香族系高分子電解質，係指構成嵌段共聚物型高分子電解質之親水性嵌段與疏水性嵌段，皆與芳香族基直接鍵結而連結的嵌段，或芳香族基介由適當的原子或 2 價的原子團鍵結而連結的嵌段，或其組合者。此外，嵌段共聚物型高分子電解質的共聚樣式為接枝聚合時，該芳香族系高分子電解質，係指構成其高分子電解質的主鏈結構及側鏈結構之 2 個嵌段，皆與芳香族基直接鍵結而連結的嵌段，或芳香族基介由適當的原子或原子團鍵結而連結的嵌段，或其組合者。

特別是，嵌段共聚物型高分子電解質為芳香族系高分子電解質時，親水性嵌段中，將嵌段當作 1 個高分子鏈時，具有直接鍵結於形成其主鏈的芳香環之離子交換基者較

佳。

離子交換基，可為陽離子交換基、陰離子交換基的任一者，較佳為磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、磷酸基（ $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ）、磷酸基（ $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ）、硫醯亞胺基（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ）等之陽離子交換基（酸性基）。前述親水性嵌段，係具有選自此等的陽離子交換基者較佳，其中，又以酸解離定數 pK_a 為 2 以下的陽離子交換基（強酸性基）更佳，具有磺酸基者為特別佳。本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質所具有的陽離子交換基，可部分或全部以金屬離子等進行離子交換而形成鹽，實質上全部為游離酸的狀態較佳。具有實質上全部的陽離子交換基為游離酸的狀態之親水性嵌段之嵌段共聚物型高分子電解質，選擇如後述的親水性嵌段的良溶劑變容易之外，高分子電解質組成物的製造亦變得更容易而較佳。此外，由作為燃料電池用隔膜等使用之觀點而言，亦以實質上全部的陽離子交換基為游離酸的狀態較佳。

本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質，以元素重量含有比表示，鹵素原子為 15 重量%以下之烴系高分子較佳。更佳的嵌段共聚物型高分子電解質，係實質上不含鹵素原子者，如此的嵌段共聚物型高分子電解質，係具有燃料電池在作動時，不會有發生鹵化氫而腐蝕其他構件的疑慮之優點。再者，此處所謂的「實質上不含鹵素原子」，係指若以前述的元素重量含有比表示，鹵素原子為 1 重量%以下者。

更具體而言，列舉本發明所使用的較佳嵌段共聚物型高分子電解質，可列舉具有作為親水性嵌段之前述式（1a）所表示的嵌段、與作為疏水性嵌段之前述的式（1b）、（2b）或（3b）〔以下，簡寫為「式（1b）～（3b）」〕所表示的嵌段之嵌段共聚物型高分子電解質。

式（1a）中 Ar^1 ，表示 2 價的芳香族基。作為 2 價的芳香族基，可列舉例如 1,3-苯撐、1,4-苯撐等之 2 價的單環式芳香族基、1,3-萘二基、1,4-萘二基、1,5-萘二基、1,6-萘二基、1,7-萘二基、2,6-萘二基、2,7-萘二基等之 2 價的縮合環式芳香族基、吡啶二基、喹啉二基、噻吩二基等之雜環式芳香族基。較佳為 2 價的單環式芳香族基。

此外， Ar^1 可被可具有取代基的碳數 1～10 的烷基、可具有取代基的碳數 1～10 的烷氧基、可具有取代基的碳數 6～18 的芳基、可具有取代基的碳數 6～18 的芳基氧基或可具有取代基的碳數 2～20 的醯基取代。

該烷基，可列舉甲基、乙基、丁基、辛基、癸基等。此等的烷基，可為直鏈、可為支鏈、可為環狀。此外，亦可為該烷基上鍵結羥基、氰基、鹵素原子等，其總碳數為 1～10 的烷基。

該烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丁氧基、辛氧基、癸氧基等。此等的烷氧基，可為直鏈、可為支鏈、可為環狀。此外，亦包括於該烷氧基上鍵結羥基、氰基、鹵素原子等，其總碳數為 1～10 的烷氧基的概念。

該芳基，列舉苯基、萘基等。此外，亦可為於此等芳

基上鍵結碳數 1~4 的烷基、氰基、鹵素原子等，其總碳數為 6~18 的芳基。

該芳基氧基，列舉苯氧基、萘氧基等。此外，亦可為於此等芳基氧基上鍵結碳數 1~4 的烷基、氰基、鹵素原子等，其總碳數為 6~18 的芳基氧基。

該醯基，列舉乙醯基、丁醯基、癸基羧基、苯甲醯基等。此外，亦可為於該醯基上鍵結氰基、鹵素原子等，其總碳數為 2~20 的醯基。

前述式 (1a) 所表示的嵌段中的 Ar^1 ，具有離子交換基，使該嵌段具有 $[0.5 \times m]$ 個以上的離子交換基者，前述式 (1a) 所表示的嵌段所具有的全部的結構單元的 Ar^1 具有離子交換基較佳。且， Ar^1 中，係於構成該嵌段的主鏈之芳香環上具有至少一個的離子交換基為更佳。作為離子交換基，如上述的陽離子交換基較佳，磺酸基為更佳。

前述式 (1b) ~ (3b) 中之 $Ar^{11} \sim Ar^{18}$ ，表示 2 價的芳香族基。2 價的芳香族基，列舉例如 1,3-苯撐、1,4-苯撐等之 2 價的單環性芳香族基、1,3-萘二基、1,4-萘二基、1,5-萘二基、1,6-萘二基、1,7-萘二基、2,6-萘二基、2,7-萘二基等之 2 價的縮環系芳香族基、吡啶二基、喹啉、噻吩二基等之雜芳香族基等。較佳為 2 價的單環式芳香族基。

此外，此等的 2 價的芳香族基，可被碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 6~10 的芳基、碳數 6~18 的芳基氧基或碳數 2~20 的醯基取代。

本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質如既述，亦包含親水性嵌段與疏水性嵌段，直接鍵結，或介由適當的原子或 2 價的原子團，形成主鏈之嵌段共聚物，或一方的嵌段形成主鏈，另一方的嵌段形成側鏈之接枝共聚物之概念。惟，考量製造上的容易度，則以前者的嵌段共聚物較佳。

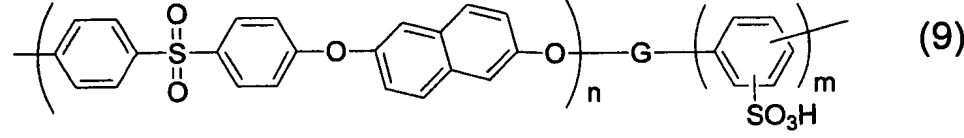
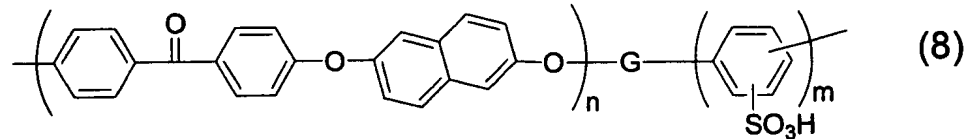
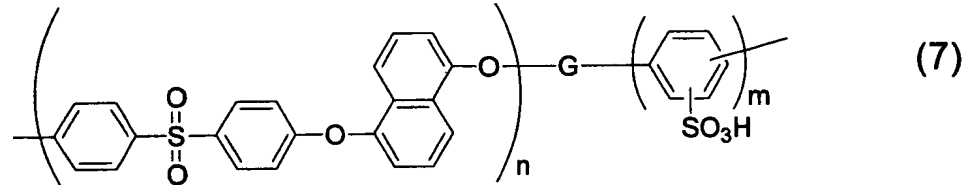
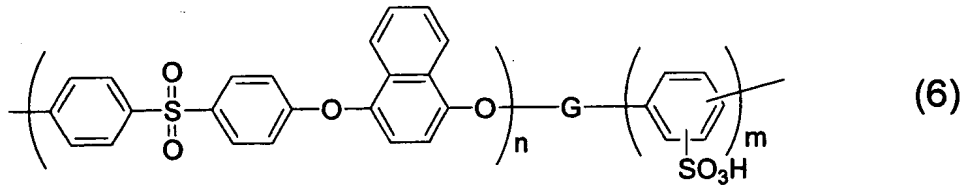
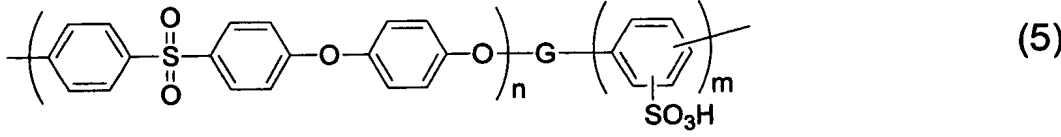
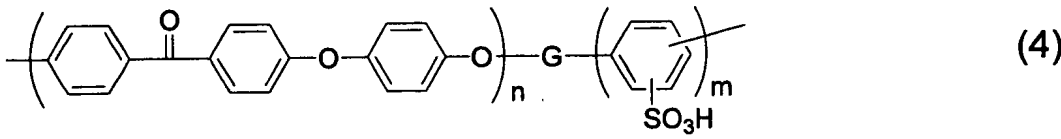
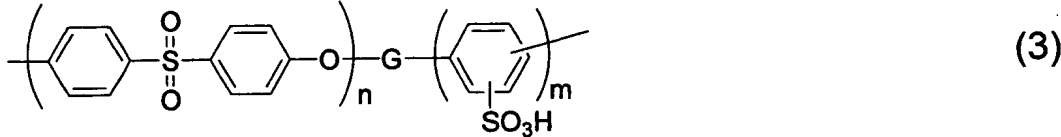
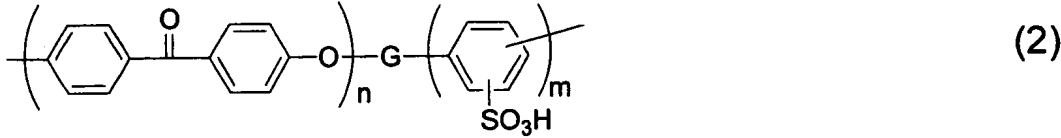
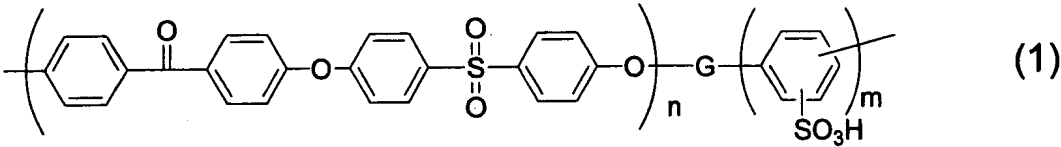
作為更佳的嵌段共聚物型高分子電解質，

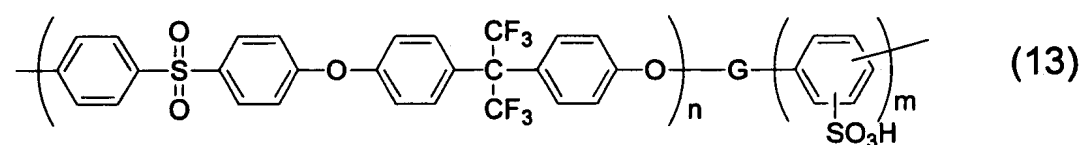
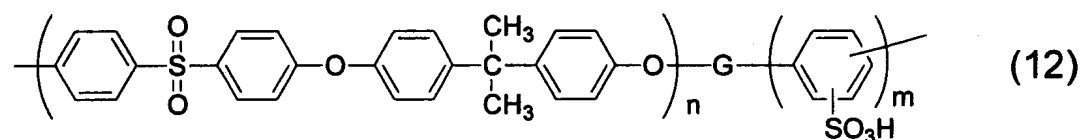
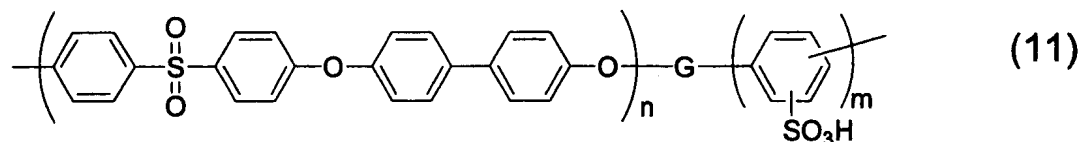
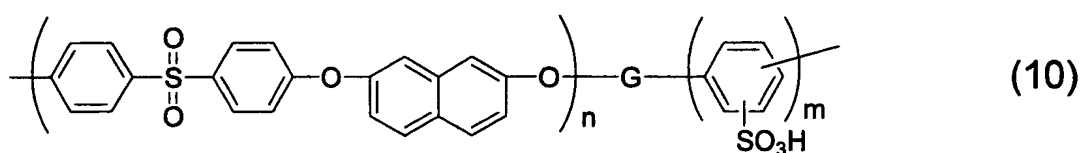
可列舉由式 (1a) 所表示的親水性嵌段、與一般式 (1b) 所表示的疏水性嵌段所成的嵌段共聚物型高分子電解質、

或由一般式 (1a) 所表示的親水性嵌段與一般式 (2b) 所表示的疏水性嵌段所成的嵌段共聚物型高分子電解質。

此外，前述嵌段共聚物型高分子電解質，式 (1a) 所表示的嵌段的結構單元的重複數 m 、式 (1b) ~ (3b) 的任一者所表示的嵌段的結構單元的重複數 n ，皆表示 5 以上的整數。較佳係 5~1000 範圍，更佳為 10~500 範圍。重複數在此範圍之高分子電解質，由離子傳導性與機械強度間的均衡優異、各嵌段的製造本身亦容易而言較佳。此外，此結構單元的重複數之比，如既述，以 m/n 表示，為 10/90~90/10 範圍較佳。

具體而言，較佳的嵌段共聚物型高分子電解質的例子，可列舉以下者。





再者，前述（1）～（13）係具有由括弧內的結構單元所成的嵌段，其共聚樣式為嵌段共聚，G表示連結2個嵌段之原子或2價的原子團。具體而言，G的例子，可列舉直接鍵結、磺醯基、羰基、氧原子、硫原子、2價的芳香族基或此等組合之2價的基。

較佳的嵌段共聚物型高分子電解質，例如前述之例子中，以（3）、（5）、（9）～（13）較佳，特別佳者可列舉（3）、（5）、（9）、（10）、（11）、（12）。

本發明所使用的嵌段共聚物型高分子電解質的分子量，以聚苯乙烯換算的數平均分子量所表示，5000～1000000較佳，15000～400000特別佳。使用分子量在此範圍的嵌段共聚物型高分子電解質組成物，則得到如溶液流延法所使用的溶液組成物（高分子電解質溶液）時，因為可得到實用黏度的溶液組成物而較佳。

如此的嵌段共聚物型高分子電解質，若依據例如國際

公開號 WO2007/043274 所揭示的嵌段共聚物的製造方法等，可製造各種諸要素不同的高分子電解質。

< 高分子電解質組成物 >

本發明之高分子電解質組成物，其係含有如上述的嵌段共聚物型高分子電解質、與由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑之高分子電解質組成物；

前述混合溶劑為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，

前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，係前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且為前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑。

再者，本發明中之溶劑的沸點之意，係指 101.3 kPa（1 氣壓）下的沸點。此外，前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，前述親水性嵌段的良溶劑之溶劑，係基於上述的定義者，考量對嵌段共聚物型高分子電解質的溶解度或對親水性嵌段的溶解度而選擇。

此外，前述嵌段共聚物型高分子電解質，為具有複數種的嵌段作為親水性嵌段者時，若為其中的 1 種的良溶劑，可作為溶劑 A 使用。

前述溶劑 A 的沸點，具體而言，80℃ 以上 350℃ 以下範圍為佳，120℃ 以上 300℃ 以下範圍為較佳。

此外，溶劑 A 由親水性嵌段的良溶劑之觀點而言，以極性溶劑較佳。

此外，構成前述高分子電解質組成物之混合溶劑中，含有所使用的嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑之溶劑 B 較佳。溶劑 B 的沸點，係沸點低於溶劑 A 者，含有如此的溶劑 B 之高分子電解質組成物，即使長期間保存該組成物，因為不易發生嵌段共聚物型高分子電解質的析出，故具有保存安定性優異的優點。溶劑 B 若為該嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，可為極性溶劑或亦可為非極性溶劑，但因為嵌段共聚物型高分子電解質本身亦為具有離子交換基者，故以極性溶劑較佳。

如此的本發明之高分子電解質組成物，含有最高沸點的溶劑 A、與低於溶劑 A 的低沸點的溶劑 B 較佳，但溶劑 A 與溶劑 B 的沸點差為 5°C 以上較佳。此處所言之「沸點差」，係將溶劑 A 的沸點定為 bpa 、溶劑 B 的沸點定為 bpb 時，由其相差部分 ($\text{bpa}-\text{bpb}$) 所求得。此沸點差若在前述範圍，如後述，因為藉由溶液流延法製造高分子電解質膜，可得到表現出極高度的離子傳導性之高分子電解質膜而較佳。

本發明之高分子電解質組成物中，前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的含有重量比，以溶劑 A/溶劑 B 表示，為 $0.1/99.9 \sim 50.0/50.0$ 較佳， $0.5/99.5 \sim 40/60$ 更佳， $0.5/99.5 \sim 20/80$ 又更佳。此溶劑 A 的含有重量比若為 0.1 以上，因為所得到的高分子電解質膜的離子傳導度更提昇而較佳，此溶劑 A 的含有重量比若為 50.0 以下，因為高分子電解質組成物的溶液安定性被高度的維持而較佳。再

者，此溶液安定性，係包括如上述的不發生嵌段共聚物型高分子電解質的析出程度的保存安定性之外，亦包括高分子電解質組成物即使長期間保存，黏度增加等的性狀變化亦不易發生之安定性之概念。

前述溶劑 A 與前述溶劑 B，係如既述之由極性溶劑選擇較佳，但更佳係一方為非質子性極性溶劑，另一方為質子性極性溶劑。

由強化與親水性嵌段的相互作用而提高溶解性之觀點而言，溶劑 A 為質子性極性溶劑較佳，由提高嵌段共聚物型高分子電解質整體的溶解性之觀點而言，溶劑 B 為非質子性極性溶劑較佳。

以下，較佳的嵌段共聚物型高分子電解質係使用具有式 (1a) 所表示的親水性嵌段、與式 (1b)、(2b) 或 (3b) 所表示的疏水性嵌段之高分子電解質時，列舉較佳的溶劑 A 與溶劑 B。

溶劑 A，可列舉乙二醇（沸點 198℃）、丙二醇（沸點 187℃）、二乙二醇（沸點 246℃）、二丙二醇（沸點 232℃）、甘油（沸點 291℃ 分解）、1,2-丁二醇（沸點 195℃）、1,3-丁二醇（沸點 208℃）、1,4-丁二醇（沸點 232℃）、2,3-丁二醇（沸點 182℃）、1,5-戊二醇（沸點 230℃）、1-丙醇（沸點 97℃）、2-丙醇（沸點 82℃）、1-丁醇（沸點 118℃）、2-丁醇（沸點 100℃）、環己醇（沸點 161℃）、苜醇（沸點 205℃）、乙烯碳酸酯（沸點 244℃）、丙烯碳酸酯（沸點 242℃）、甲醯胺（沸點 211℃）、N-甲基甲醯胺（沸點 183℃）

、N-甲基乙醯胺(沸點 205℃)、N-乙基乙醯胺(沸點 205℃)、乙二醇單苯基醚(沸點 237℃)、乙二醇單苄基醚(沸點 265℃)、乙二醇單甲基醚(沸點 125℃)、乙二醇單乙基醚(沸點 135℃)、丙二醇單甲基醚(沸點 120℃)、丙二醇單乙基醚(沸點 132℃)、環丁砜(沸點 285℃)、二乙二醇單乙基醚(沸點 202℃)、二乙二醇單丁基醚(沸點 231℃)、3-甲氧基丁醇(沸點 161℃)等。其中，又以乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、環己醇、苄醇、甲醯胺、N-甲基甲醯胺較佳。

溶劑 B 的例子，可列舉 N-甲基-2-吡咯烷酮(沸點 202℃)、N,N-二甲基乙醯胺(沸點 166℃)、二甲基亞砜(沸點 189℃)、N,N-二甲基甲醯胺(沸點 153℃)、 γ -丁內酯(沸點 204℃)、四氫呋喃(沸點 65℃)、1,4-二噁烷(沸點 101℃)等。如此的溶劑，對如前述的較佳嵌段共聚物型高分子電解質的溶解性高，較佳係作為前述溶劑 B 使用。再者，此處所列舉的溶劑(B)，因為由式(1b)~(3b)所選出的疏水性嵌段的溶解性高，故對嵌段共聚物型高分子電解質的溶解性為優良。

前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的較佳組合，可列舉以下表 1 所示的組合。

表 1

組合	溶劑 A	溶劑 B	沸點差 (°C)
S1	二乙二醇	N-甲基-2-吡咯烷酮	44
S2	二丙二醇	N-甲基-2-吡咯烷酮	30
S3	甘油	N-甲基-2-吡咯烷酮	89
S4	1,4-丁二醇	N-甲基-2-吡咯烷酮	30
S5	甲醯胺	N-甲基-2-吡咯烷酮	9
S6	乙二醇	二甲基亞碲	9
S7	二乙二醇	二甲基亞碲	57
S8	二丙二醇	二甲基亞碲	43
S9	甘油	二甲基亞碲	102
S10	1,4-丁二醇	二甲基亞碲	43
S11	甲醯胺	二甲基亞碲	22
S12	乙二醇	N,N-二甲基乙醯胺	32
S13	丙二醇	N,N-二甲基乙醯胺	21
S14	二乙二醇	N,N-二甲基乙醯胺	80
S15	二丙二醇	N,N-二甲基乙醯胺	66
S16	甘油	N,N-二甲基乙醯胺	125
S17	1,4-丁二醇	N,N-二甲基乙醯胺	66
S18	甲醯胺	N,N-二甲基乙醯胺	45

本發明的較佳高分子電解質組成物，只要是含有如前述所例示的嵌段共聚物型高分子電解質、與含有前述溶劑 A 及前述溶劑 B 之混合溶劑即可，在無損於本發明的效果的程度，亦可含有溶劑 A 與溶劑 B 以外的其他溶劑。此時，作為該其他的溶劑，以沸點低於溶劑 B 的溶劑較佳。此外，此時，相對於前述混合溶劑的總重量，溶劑 A 與溶劑 B 的合計重量的比例係 50 重量%以上為佳，60 重量%以上較佳，70 重量%以上更佳，80 重量%又更佳，實質

上由溶劑 A 與溶劑 B 所成的混合溶劑為特別佳。相對於前述混合溶劑的總重量，溶劑 A 與溶劑 B 的合計重量的比例若在此範圍，由該嵌段共聚物型高分子電解質得到高分子電解質膜時，成為表現出極高度的離子傳導性者。

此外，該高分子電解質組成物中之嵌段共聚物型高分子電解質與混合溶劑的重量比，考量後述之溶液流延法相關的操作性而決定，但較佳係以〔嵌段共聚物型高分子電解質的總重量〕/〔嵌段共聚物型高分子電解質的總重量＋混合溶劑的總重量〕所求得到的嵌段共聚物型高分子電解質的重量濃度表示，為 1～30 重量%較佳，3～25 重量%更佳。

本發明之高分子電解質組成物中，如既述的前述混合溶劑實質上由前述溶劑 A 與前述溶劑 B 所成為特別佳。此處所言之「實質上所成」，係指並非排除非企圖含有的雜質，但不含有此雜質為水的情況較佳，換言之，前述混合溶劑中實質上不含水較佳。具體而言，水相對於前述混合溶劑之重量含有比，若為 5 重量%以下較佳，若為 1 重量%以下更佳，若為 0.5 重量%以下特別佳。特別是，水相對於前述混合溶劑之含有重量比為 1 重量%以下，因為不易引起該高分子電解質組成物的黏度增加等，具有在溶液安定性方面優異的優點。再者，為了由如上述實質上不含水之混合溶劑得到高分子電解質組成物，溶媒 A 及溶劑 B 中當然不使用水，使用其他的溶劑時，此等的溶劑中亦不使用水，所使用的嵌段共聚物型高分子電解質中，為

了使水相對於前述的混合溶劑之含有重量比符合前述範圍，必須充分地去該嵌段共聚物型高分子電解質所含有的水。此外，於溶劑 A 及溶劑 B，藉由習知的手段實施脫水處理亦較佳。

此外，本發明之高分子電解質組成物中，亦可含有該領域習知的添加劑。作為該添加劑，可列舉一般高分子所使用的可塑劑、安定劑、脫模劑等、或作為保水劑添加的無機或有機的微粒子。使用如此添加劑時，在所得到的高分子電解質膜的特性不會顯著降低的範圍內，選擇其種類及使用量較佳。此外，可使其含有嵌段共聚物型高分子電解質以外的其他高分子電解質。此時，其他高分子電解質，係必須使所得到的高分子電解質膜不會顯著地損及後述的相分離結構。

< 高分子電解質組成物的製造方法 >

接著，說明關於本發明之高分子電解質組成物的較佳製造方法。

較佳的高分子電解質組成物，可藉由混合嵌段共聚物型高分子電解質與溶劑 A 與溶劑 B 而製造，但由更容易製造高分子電解質組成物之觀點而言，以下述的（a）、（b）、（c）或（d）之製造方法為佳。

（a）均勻地混合溶劑 A 與溶劑 B 而調製混合溶劑，混合此混合溶劑與嵌段共聚物型高分子電解質之方法；

（b）一方面均勻地混合溶劑 A 與溶劑 B 而調製混合

溶劑，另一方面調製混合溶劑 B 與嵌段共聚物型高分子電解質而成的溶液或膨潤凝膠後，混合此溶液或膨潤凝膠、與混合溶劑之方法；

(c) 均勻地混合溶劑 B 與嵌段共聚物型高分子電解質而調製溶液後，混合此溶液與溶劑 A 之方法；

(d) 混合溶劑 A 與嵌段共聚物型高分子電解質而調製膨潤凝膠後，混合此膨潤凝膠與溶劑 B 之方法。

此等之中，又以如 (a) 或 (b)，預先混合溶劑 A 與溶劑 B 備用，製造高分子電解質組成物時，因為不易引起黏度增加等，故溶解所需要的時間大幅地縮短而較佳。

特別是以可縮短製造時間之觀點而言，以 (a) 的製造方法，亦即，具有

調製含有溶劑 A 之混合溶劑（較佳為含有溶劑 A 與溶劑 B 之混合溶劑）之調製步驟、

與使前述嵌段共聚物型高分子電解質溶解於該調製步驟所得到的混合溶劑中之溶解步驟之製造方法較佳。

< 高分子電解質膜的製造方法 >

接者，說明關於由本發明之高分子電解質組成物使用溶液流延法製造燃料電池用隔膜（高分子電解質膜）之方法。此溶液流延法，係高分子電解質膜製造通常使用的方法，於工業上特別適合。

溶液流延法，係指將本發明之高分子電解質組成物，流延塗佈於玻璃基板、PET（聚對苯二甲酸乙二醇酯）薄

膜等之支持基材上（流延製膜）而形成塗膜，藉由從該塗膜去除溶劑等揮發成分而於支持基材上製造高分子電解質膜之方法。且，經藉由剝離等去除該支持基材，可得到高分子電解質膜。

製造使本發明的高分子電解質組成物所達成的效果更加表現出來、持續維持實用上充分的吸水率、具有更高度的離子傳導性之高分子電解質膜方面而言，以具有

將前述高分子電解質組成物塗佈於支持基材上製造塗膜，乾燥該塗膜而使前述溶劑 A 殘留於塗膜中之乾燥步驟、

與從乾燥步驟後的塗膜，藉由洗淨溶劑洗淨去除殘留的溶劑 A 之洗淨步驟之製造方法較佳。此時，乾燥步驟後殘留的溶劑 A 的重量，相對於塗膜中所具有的嵌段共聚物型高分子電解質的重量，為 1 重量%以上較佳，為 5 重量%以上更佳。

此外，該乾燥步驟後殘留的溶劑 A 的重量，相對於塗膜中所具有的嵌段共聚物型高分子電解質的重量，為 150 重量%以下較佳，為 100 重量%以下更佳。乾燥步驟後殘留的溶劑 A 的重量，相對於嵌段共聚物型高分子電解質的重量為在此範圍時，即使乾燥步驟後從支持基材剝離所得到的塗膜，具有顯示出高分子電解質膜不會破裂程度的充分強度之優點。

如上述，為了使經由乾燥步驟所得到的塗膜中易殘留溶劑 A，前述的溶劑 A 與溶劑 B 的沸點差為 5℃ 以上較佳

再者，如上述作法，爲了使經由如此的乾燥步驟所得到的塗膜中殘留溶劑 A，於該乾燥步驟藉由加熱處理乾燥塗膜時，可使此加熱處理相關的溫度條件，低於溶劑 A 的沸點，設定比溶劑 A 的沸點低 30℃ 以上的溫度條件較佳，具體而言，使該加熱處理相關的溫度條件爲 50℃ 以上 130℃ 以下更佳。

如此作法所得到的高分子電解質膜的厚度，並沒有特別的限制，但由作爲燃料電池用隔膜爲實用之觀點而言，爲 5~300 μm 較佳，7~100 μm 更佳。膜厚爲 5 μm 以上，因爲可得到實用強度之高分子電解質膜而較佳，300 μm 以下，因爲可容易得到膜電阻本身變小的高分子電解質膜而較佳。膜厚，係藉由高分子電解質組成物中的前述嵌段共聚物型高分子電解質的重量濃度及支持基材上的塗膜的塗佈厚而控制。

由本發明之高分子電解質組成物所得到的高分子電解質膜，形成包含親水性嵌段的密度高於疏水性嵌段的密度的相（以下，亦稱爲「親水性嵌段相」）、與疏水性嵌段的密度高於親水性嵌段的密度的相（以下，亦稱爲「疏水性嵌段相」）之相分離結構較佳。特別是該相分離結構爲微相分離結構較佳。

微相分離結構，係指例如以透過型電子顯微鏡（TEM）觀看時，親水性嵌段相(microdomain)、與疏水性嵌段相(microdomain)混合存在，各微相結構的區域(domain)寬

，亦即恆等周期為數 nm ~數 100nm 之結構。較佳為具有 5nm ~ 100nm 的微細相結構者。

此外，為了更提昇膜的強度或柔軟性、耐久性，藉由使本發明之高分子電解質組成物含浸於多孔質基材而複合化，可成為複合膜。複合化方法可使用習知的方法。

多孔質基材，只要是滿足上述的使用目的者即可，並沒有特別的限制，可列舉例如多孔質膜、織布、不織布、原纖維等，不論其形狀或材質皆可使用。多孔質基材的材質，由耐熱性的觀點、或考量物理的強度的補強效果，則以脂肪族系高分子、芳香族系高分子、或含氟高分子較佳。

此時，多孔質基材的膜厚，較佳為 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，更佳為 $3\sim 30\mu\text{m}$ ，特別佳為 $5\sim 20\mu\text{m}$ ；多孔質基材的孔徑，較佳為 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ ；多孔質基材的空隙率，較佳為 $20\sim 98\%$ ，更佳為 $40\sim 95\%$ 。

多孔質基材的膜厚為 $1\mu\text{m}$ 以上，則複合化後的強度補強的效果、或賦予柔軟性或耐久性之補強效果更優異，氣體外洩（cross leakage）不易發生。此外，該膜厚為 $100\mu\text{m}$ 以下，則電阻變得更低，所得到的複合膜作為固體高分子型燃料電池的離子傳導膜為更優異者。該孔徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，則本發明的共聚物的填充變得更容易， $100\mu\text{m}$ 以下，則對共聚物的補強效果變得更大。空隙率為 20% 以上，則離子傳導性的電阻變得更小， 98% 以下，則多孔質基材本身的強度變得更大，因為補強效果更提昇而

較佳。

此外，該相關的複合膜時，藉由 TEM 之分析手段，觀察此複合膜的高分子電解質膜被形成的部分時，於此部分形成微相分離結構較佳。

< 燃料電池 >

接著，說明關於使用前述高分子電解質膜所成的燃料電池。

本發明的燃料電池，可藉由於使用本發明之高分子電解質組成物而成的高分子電解質膜的兩面上，接合含有觸媒及導電性物質之觸媒層而製造。

其中觸媒，只要是可使氫或氧的氧化還原反應活性化者即可，並沒有特別的限制，可使用習知者，但以使用鉑或鉑系合金的微粒子作為觸媒較佳。再者，此鉑或鉑系合金的微粒子亦經常擔持於活性碳或石墨等的粒子狀或纖維狀的碳後使用。

將擔持於碳的鉑或鉑系合金（碳擔持觸媒），與作為高分子電解質之全氟烷基磺酸樹脂的醇溶液一起混合後調製經糊化的觸媒油墨，藉由於氣體擴散層及/或高分子電解質膜進行塗佈・乾燥而得到觸媒層。具體的方法，可使用例如 J.Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 所記載的方法等之習知的方法。如此作法，藉由於本發明的高分子電解質膜的兩面形成觸媒層，可得到膜-電極接合體（MEA）。再者

，於該 MEA 的製造，於成為氣體擴散層的基材上形成觸媒層時，所得到的 MEA 係以高分子電解質膜的兩面皆具備氣體擴散層與觸媒層之膜-電極-氣體擴散層接合體的形態而得到。此外，藉由將觸媒油墨塗佈於高分子電解質膜而於高分子電解質膜上形成觸媒層時，於所得到的觸媒層上再形成氣體擴散層，可得到膜-電極-氣體擴散層接合體。

此處，亦可將觸媒層的製造用所使用的觸媒油墨，換成本發明之高分子電解質組成物中混合前述碳擔持觸媒而成的觸媒組成物，而製造觸媒層。

氣體擴散層可使用習知的材料，但多孔質性的碳纖維、碳不織布或碳紙，因為將原料氣體有效率地輸送至觸媒而較佳。

此外，前述所示的 MEA 的製造中，可將高分子電解質膜，換成使用本發明之高分子電解質組成物而成的複合膜。

如此作法所製造的本發明的燃料電池，使用氫氣體或改質氫氣體作為燃料的形式為原本的作法，亦可以使用甲醇之各種的形式使用。

【實施方式】

以下，藉由實施例詳細地說明本發明。

實施例相關的膜物性等之測量方法列示如下。

(離子交換容量的測量)

將供予測量的高分子電解質膜，使用被設定於加熱溫度 105°C 的鹵素水分率計，求得乾燥重量。接著，將此高分子電解質膜浸漬於 0.1mol/L 氫氧化鈉水溶液 5mL 後，再加入 50mL 的離子交換水，放置 2 小時。然後，於浸漬此高分子電解質膜之溶液中，藉由緩慢地加入 0.1mol/L 的鹽酸而進行滴定，求得中和點。且，由高分子電解質膜的乾燥重量與上述的中和所需要的鹽酸的量，計算高分子電解質膜的離子交換容量（單位： meq/g ）。

(GPC 的測量)

藉由凝膠滲透色譜法（GPC），以下述條件測量聚苯乙烯換算的數平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）。再者，使用以下之任一者作為移動相（溶離液）而測量。

[移動相 1] 二甲基乙醯胺

（添加 LiBr 使其成為 10mmol/dm^3 ）

[移動相 2] 二甲基甲醯胺

（添加 LiBr 使其成為 10mmol/dm^3 ）

(吸水率的測量)

將陽離子交換基幾乎全部成為游離酸的狀態之高分子電解質膜，於 80°C 的脫離子水中浸漬 2 小時後之相對於高分子電解質膜的乾燥時的重量增加量，以相對於乾燥時

的重量之百分率求得。

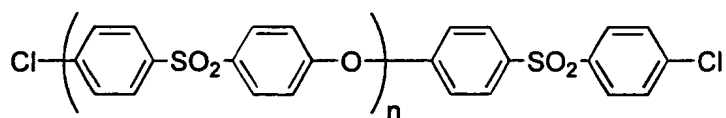
(質子傳導度的測量)

以新實驗化學講座 19 高分子化學(II)992p (日本化學會編、丸善)所記載的方法測量膜電阻。

惟，所使用的電池(cell)為碳製，此外不使用附有鉑黑之鉑電極，將阻抗測量裝置的端子直接連接於電池。首先將高分子電解質膜裝置於電池而測量電阻值，然後去除高分子電解質膜後再度測量電阻值，計算出兩者的差。接觸於高分子電解質膜的兩側之溶液，使用 1mol/L 的稀硫酸。測量皆以 23℃ 進行，由稀硫酸浸漬時的膜厚與電阻值計算出質子傳導度。

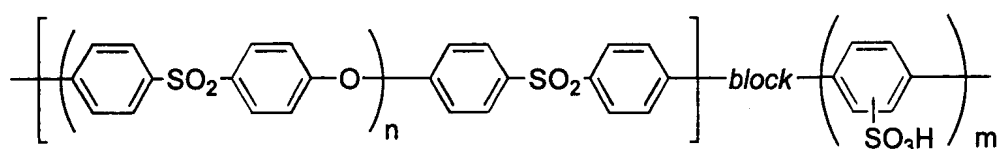
(合成例 1) 嵌段共聚物型高分子電解質〔嵌段共聚物 1〕的製造

氫氣體環境下，於具備共沸蒸餾裝置的燒瓶中，加入 DMSO 142.2 重量份、甲苯 55.6 重量份、2,5-二氯苯磺酸鈉 5.7 重量份、末端氯型之下述聚醚砜



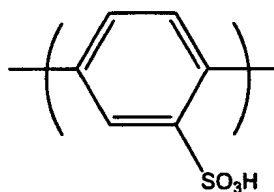
(住友化學製 Sumikaexcel PES5200P) 2.1 重量份、2,2'-聯二吡啶 9.3 重量份後攪拌。然後將浴溫昇溫至 100℃，於減壓下藉由加熱蒸餾去除甲苯，使系內的水分進行共沸脫水後，冷卻至 65℃ 後，回復至常壓。接著，於其中加

入雙（1,5-環辛二烯）鎳（0）15.4 重量份，昇溫至 70℃，以溫度攪拌 5 小時。放冷後，藉由將反應液注入大量的甲醇中，析出聚合物而濾別。然後反複進行數次藉由 6mol/L 鹽酸的洗淨，過濾操作後，進行水洗至濾液呈中性為止，藉由減壓乾燥而得到目的之下述嵌段共聚物 1（ $IEC = 2.3 \text{ meq/g}$ 、 $M_n = 126000$ 、 $M_w = 249000$ 〔移動相 1〕）。

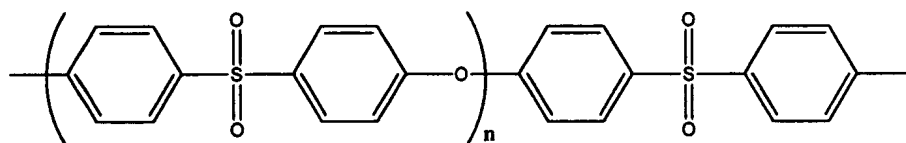


（合成例 2）嵌段共聚物型高分子電解質〔嵌段共聚物 2〕的製造

參考國際公開號 WO2007/043274 實施例 7、實施例 21 所記載的方法，得到使用 Sumikaexcel PES 5200P（住友化學股份有限公司製）而合成之具有由下述



所示的重複單元所成的親水性嵌段、與下述

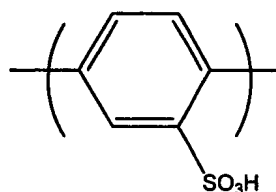


所示之疏水性嵌段的嵌段共聚物 2（ $IEC = 2.4 \text{ meq/g}$ ）

、 $M_w = 333,000$ 、 $M_n = 147,000$ 〔移動相 1〕)。

(參考例 1) 模型高分子的製造

參考特開 2005-248143 號公報的實施例 1、實施例 2 所記載的方法，製造由下述式所表示的結構單元所成的嵌段的模型高分子。



使用此模型高分子，於 25℃ 進行溶解性實驗的結果，得知下述所示的溶劑為該模型高分子的良溶劑，亦即，合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1 中具有離子交換基之嵌段（親水性嵌段）的良溶劑、或合成例 2 所得到的嵌段共聚物 2 中具有離子交換基之嵌段（親水性嵌段）的良溶劑。

甲醯胺：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

甘油：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

乙二醇：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

甲醇：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

乙醇：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

二乙二醇：顯示出 0.5 重量%以上的溶解度。

(參考例 2)

此外，使用合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1、合成例

2 所得到的嵌段共聚物 2，於 25℃ 進行溶解性實驗的結果，得知下述所示的溶劑，為嵌段共聚物 1、嵌段共聚物 2 的弱溶劑。

甲 醯 胺 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

甘 油 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

乙 二 醇 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

甲 醇 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

乙 醇 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

二 乙 二 醇 ： 0.05 重 量 % 濃 度 係 未 完 全 溶 解 。

（ 製 膜 條 件 1 ）

藉由溶液流延法之製膜，使用連續式製膜裝置進行。亦即，將高分子電解質組成物，一邊使用膜厚可變型刮刀調整至所望的膜厚，一邊連續地（流延）塗佈於連續輸送的支持基材〔寬度 300mm、長度 30m 的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜（東洋紡績公司製、E5000 等級）〕上，將塗佈後的塗膜/支持基層合物連續地引導至乾燥爐，藉由該乾燥爐使其乾燥，而從塗膜去除大部分的溶劑。乾燥爐的乾燥條件如下述。

乾燥條件：溫度 90℃、時間 33 分鐘

（再者，溫度係指乾燥爐的設定溫度，時間係指塗膜/支持基材層合物進入乾燥爐至出爐為止的時間。）

將乾燥後的高分子電解質膜以離子交換水進行水洗而

完全地去除溶劑。將此膜於 2N 硫酸中浸漬 2 小時後，再度以離子交換水進行水洗，再進行風乾，而製作高分子電解質膜。

實施例 1

將二甲基亞砷與甲醯胺以重量比為 97.0 對 3.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 1。使用此溶液 1，藉由溶液流延法製作高分子電解質膜。使用寬度 300mm、長度 30m 的聚對苯二甲酸乙二醇酯（東洋紡績公司製、E5000 等級）作為支持基材，以製膜條件 1 的方法製作膜厚約 20 μ m 的高分子電解質膜 1。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甲醯胺這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 1 的 IEC 為 2.3meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 1 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

（再者，二甲基亞砷為嵌段共聚物 1 的良溶劑）。

實施例 2

將二甲基亞砷與甲醯胺以重量比為 99.5 對 0.5 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1

，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 2。使用此溶液 2 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 2。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甲醯胺這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 2 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 2 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 3

將二甲基亞砷與甘油以重量比為 97.0 對 3.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 3。使用此溶液 3 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 3。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甘油這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 3 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 3 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 4

將二甲基亞砷與甘油以重量比為 99.0 對 1.0 的比例

進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 4。使用此溶液 4 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 4。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甘油這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 4 的 IEC 為 2.3 meq/g 。此外，測量此高分子電解質膜 4 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 5

將二甲基亞碲與乙二醇以重量比為 97.0 對 3.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 5。使用此溶液 5 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 5。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留乙二醇這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 5 的 IEC 為 2.3 meq/g 。此外，測量此高分子電解質膜 5 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 6

將二甲基亞砷與乙二醇以重量比為 99.0 對 1.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 6。使用此溶液 6 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 6。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留乙二醇這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 6 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 6 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 1

將合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1 溶解於二甲基亞砷，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 7。使用此溶液 7 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 7。所得到的高分子電解質膜 7 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 7 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 2

將二甲基亞砷與甲醇以重量比為 90.0 對 10.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。

於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 8。使用此溶液 8 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 8。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甲醇這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 8 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 8 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 7

將 N-甲基-2-吡咯烷酮與甘油以重量比為 93.0 對 7.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 9。使用此溶液 9 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 9。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甘油這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 9 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 9 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

（再者，N-甲基-2-吡咯烷酮為嵌段共聚物 1 的良溶劑）。

比較例 3

將合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1 溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 10。使用此溶液 10 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 10。

所得到的高分子電解質膜 10 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 10 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 4

將 N-甲基-2-吡咯烷酮與甲醇以重量比為 90.0 對 10.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量 % 的溶液 11。使用此溶液 11 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 11。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中，甲醇藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 11 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 11 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 5

將 N-甲基-2-吡咯烷酮與乙醇以重量比為 90.0 對 10.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量%的溶液 12。使用此溶液 12 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 12。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中，乙醇為氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 12 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 12 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 8

將 N-甲基-2-吡咯烷酮與甲醯胺以重量比為 80.0 對 20.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 2 所得到的嵌段共聚物 2，調製嵌段共聚物 2 濃度為 8.0 重量%的溶液 13。使用此溶液 13 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 13。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甲醯胺這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 13 的 IEC 為 2.4 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 13 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

(再者，N-甲基-2-吡咯烷酮為嵌段共聚物 2 的良溶劑)。

實施例 9

將 N-甲基-2-吡咯烷與甘油以重量比為 93.0 對 7.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 2 所得到的嵌段共聚物 2，調製嵌段共聚物 2 濃度為 8.0 重量%的溶液 14。使用此溶液 14 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 14。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甘油這點，藉由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 14 的 IEC 為 2.4 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 14 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 10

將 N-甲基-2-吡咯烷酮與二乙二醇以重量比為 90.0 對 10.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 2 所得到的嵌段共聚物 2，調製嵌段共聚物 2 濃度為 8.0 重量%的溶液 15。使用此溶液 15 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 15。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留二乙二醇這點，藉

由氣相色譜法測量確認。

所得到的高分子電解質膜 15 的 IEC 為 2.4 meq/g 。此外，測量此高分子電解質膜 15 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 6

將合成例 2 所得到的嵌段共聚物 2 溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮，調製嵌段共聚物 2 濃度為 8.0 重量%的溶液 16。使用此溶液 16 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 16。

所得到的高分子電解質膜 16 的 IEC 為 2.4 meq/g 。此外，測量此高分子電解質膜 16 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

實施例 11

將 N,N-二甲基乙醯胺與甲醯胺以重量比為 95.0 對 5.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量%的溶液 17。使用此溶液 17 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 17。

所得到的高分子電解質膜 17 的 IEC 為 2.3 meq/g 。再者，於製膜條件 1，通過乾燥爐後的支持基材上所具有的塗膜中殘留甲醯胺這點，藉由氣相色譜法測量確認。

測量所得到的高分子電解質膜 17 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

（再者，N,N-二甲基乙醯胺為嵌段共聚物 1 的良溶劑）。

比較例 7

將合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1 溶解於 N,N-二甲基乙醯胺，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量%的溶液 18。使用此溶液 18 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 18。

所得到的高分子電解質膜 18 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 18 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

比較例 8

將 N,N-二甲基乙醯胺與甲醇以重量比為 95.0 對 5.0 的比例進行混合，於室溫下攪拌 5 分鐘而調製均勻的混合溶劑。於此混合溶劑中，溶解合成例 1 所得到的嵌段共聚物 1，調製嵌段共聚物 1 濃度為 8.5 重量%的溶液 19。使用此溶液 19 取代溶液 1，以與實施例 1 同樣的方法製作高分子電解質膜 19。

所得到的高分子電解質膜 19 的 IEC 為 2.3 meq/g。此外，測量此高分子電解質膜 19 的質子傳導度及吸水率，其結果列示於表 2。

表 2

	嵌段共聚物 型高分子電 解質	溶合溶液中的溶劑組成比 (重量%*)		膜物性	
		溶劑 A	溶劑 B	離子傳導度 (S/cm)	吸水率 (%)
實施例 1	嵌段共聚物 1	甲醯胺 3	二甲基亞砷 97	0.12	160
實施例 2	嵌段共聚物 1	甲醯胺 0.5	二甲基亞砷 99.5	0.096	130
實施例 3	嵌段共聚物 1	甘油 3	二甲基亞砷 97	0.14	350
實施例 4	嵌段共聚物 1	甘油 1	二甲基亞砷 99	0.11	170
實施例 5	嵌段共聚物 1	乙二醇 3	二甲基亞砷 97	0.11	220
實施例 6	嵌段共聚物 1	乙二醇 1	二甲基亞砷 99	0.1	160
比較例 1	嵌段共聚物 1		二甲基亞砷 100	0.077	120
比較例 2	嵌段共聚物 1	甲醇 10	二甲基亞砷 90	0.082	100
實施例 7	嵌段共聚物 1	甘油 7	N-甲基-2-吡咯烷酮 93	0.11	160
比較例 3	嵌段共聚物 1		N-甲基-2-吡咯烷酮 100	0.028	73
比較例 4	嵌段共聚物 1	甲醇 10	N-甲基-2-吡咯烷酮 90	0.028	73
比較例 5	嵌段共聚物 1	乙醇 10	N-甲基-2-吡咯烷酮 90	0.024	74
實施例 8	嵌段共聚物 2	甲醯胺 20	N-甲基-2-吡咯烷酮 80	0.13	160
實施例 9	嵌段共聚物 2	甘油 7	N-甲基-2-吡咯烷酮 93	0.098	200
實施例 10	嵌段共聚物 2	二乙二醇 10	N-甲基-2-吡咯烷酮 90	0.07	172
比較例 6	嵌段共聚物 2		N-甲基-2-吡咯烷酮 100	0.02	71
實施例 11	嵌段共聚物 1	甲醯胺 5	N,N-二甲基乙醯胺 95	0.103	180
比較例 7	嵌段共聚物 1		N,N-二甲基乙醯胺 100	0.007	70
比較例 8	嵌段共聚物 1	甲醇 5	N,N-二甲基乙醯胺 95	0.002	62

※混合溶劑的總重量為 100 重量%時的各溶劑的重量比率。

得知本發明的較佳高分子電解質組成物（實施例 1～11）之含有溶劑 A 與溶劑 B 而成的高分子電解質組成物，可得到表現出高度的離子傳導性，具有表現出優良的吸水尺寸安定性程度的實用的吸水率之優異膜物性的高分子電解質膜。

此外，未使用為嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑、為具有離子交換基之嵌段的良溶劑之溶劑 A 的高分子電解質組成物（比較例 1、3、6、7）、或使用為嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑、為具有離子交換基之嵌段的良溶劑，但沸點低於溶劑 B 之溶劑的甲醇或乙醇而成的高分子電解質組成物（比較例 2、4、5、8），所得到的高分子電解質膜係離子傳導性劣。

[產業上的可利用性]

依據本發明，可得到持續維持實用上充足的吸水率、表現出高度的離子傳導性之高分子電解質膜。此高分子電解質膜，可藉由溶液流延法而輕易地製造，因為極適合作為燃料電池用隔膜，故工業的價值大。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98103050

G03L 65/02 (2006.01)

※申請日：98 年 01 月 23 日

※IPC 分類：

G03G 61/00 (2006.01)

G03J 5/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

H01B 1/06 (2006.01)

高分子電解質組成物與其製造方法、及燃料電池

H01B 13/00 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

二、中文發明摘要：

H01M 8/10 (2006.01)

本發明係關於高分子電解質組成物，其係含有由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑、與含有具有離子交換基之嵌段及實質上不具有離子交換基之嵌段的嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質組成物；前述混合溶劑為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，係前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且為前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種高分子電解質組成物，其係含有
由沸點互相不同的複數種溶劑所成的混合溶劑、
與含有具有離子交換基之嵌段及實質上不具有離子交換基之嵌段的嵌段共聚物型高分子電解質之高分子電解質組成物，

其特徵係前述混合溶劑為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑，

前述混合溶劑所含有的溶劑之中，沸點最高的溶劑 A，為前述嵌段共聚物型高分子電解質的弱溶劑，且為前述具有離子交換基之嵌段的良溶劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質組成物，其中前述混合溶劑係除了前述溶劑 A 之外，含有為前述嵌段共聚物型高分子電解質的良溶劑之溶劑 B。

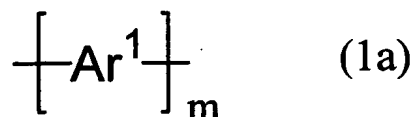
3.如申請專利範圍第 2 項之高分子電解質組成物，其中前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的沸點差為 5℃ 以上。

4.如申請專利範圍第 2 項之高分子電解質組成物，其中前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的含有重量比，以溶劑 A/溶劑 B 表示，為 0.1/99.9～50.0/50.0 範圍。

5.如申請專利範圍第 2 項之高分子電解質組成物，其中相對於前述混合溶劑的總重量之前述溶劑 A 與前述溶劑 B 的合計重量的比例為 50 重量%以上。

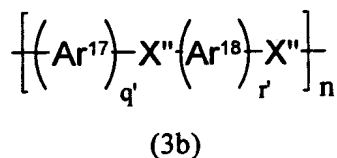
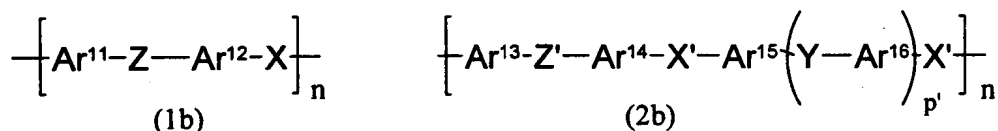
6.如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質組成物，其中前述混合溶劑為實質上不含水的溶劑。

7.如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，係具有下述式 (1a) 所表示的嵌段，作為具有離子交換基之嵌段，



(式中， m 表示 5 以上的整數； Ar^1 表示 2 價的芳香族基，此處的 2 價的芳香族基，可被氟原子、可具有取代基的碳數 1~10 的烷基、可具有取代基的碳數 1~10 的烷氧基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基氧基或可具有取代基的碳數 2~20 的醯基取代； Ar^1 具有直接或介由 2 價的烴基鍵結於構成主鏈的芳香環之離子交換基)

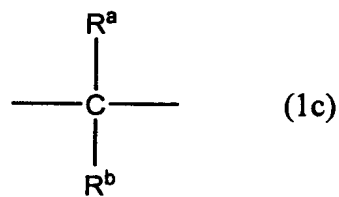
且，具有下述的式 (1b)、(2b) 或 (3b) 所表示的嵌段，作為前述實質上不具有離子交換基之嵌段



(式中， n 表示 5 以上的整數； $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{18}$ 互相獨立地表示 2 價的芳香族基，其中此等的 2 價的芳香族基，可被碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 6~10 的芳基、碳數 6~18 的芳基氧基或碳數 2~20 的醯基取代； Z 、 Z' 各自獨立地表示羰基或磺醯基； X 、 X' 、 X'' 各自獨立

地表示氧基或 thioxy 基；Y 表示直接鍵結或下述一般式 (1c) 所表示的基；p' 表示 0、1 或 2，p' 為 2 時，2 個 Ar^{16} 及 Y 可為相同或相異；q'、r' 互相獨立地表示 1、2 或 3，q' 為 2 以上時，複數 Ar^{17} 可為相同或相異；r' 為 2 以上時，複數 Ar^{18} 可為相同或相異）

之嵌段共聚物型高分子電解質；



（式中， R^a 及 R^b 互相獨立地表示氫原子、可具有取代基的碳數 1~10 的烷基、可具有取代基的碳數 1~10 的烷氧基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基、可具有取代基的碳數 6~18 的芳基氧基或可具有取代基的碳數 2~20 的醯基； R^a 與 R^b 可連結而與此等所鍵結的碳原子一起形成環）。

8. 如申請專利範圍第 7 項之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，具有前述式 (1a) 所表示的嵌段，作為具有離子交換基之嵌段，

且，此嵌段的 Ar^1 係離子交換基直接鍵結於構成主鍵的芳香環之 2 價的芳香族基。

9. 如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質組成物，其中前述嵌段共聚物型高分子電解質，係實質上不具有鹵素原子之嵌段共聚物型高分子電解質。

10. 一種製造方法，其係申請專利範圍第 1~9 項中任

一項之高分子電解質組成物的製造方法，其特徵係

具有調製含有前述溶劑 A 之前述混合溶劑之調製步驟

與使前述嵌段共聚物型高分子電解質溶解於該調製步驟所得到的混合溶劑中之溶解步驟。

11.一種高分子電解質膜，其特徵係使用申請專利範圍第 1～9 項中任一項之之高分子電解質組成物而調製。

12.如申請專利範圍第 11 項之高分子電解質膜，其係具有含有前述具有離子交換基之嵌段的密度高於前述實質上不具有離子交換基之嵌段的密度之相、與前述實質上不具有離子交換基之嵌段的密度高於前述具有離子交換基之嵌段的密度之相之經微相分離的結構。

13.一種高分子電解質膜的製造方法，其特徵係具有將申請專利範圍第 1～9 項中任一項之高分子電解質組成物塗佈於支持基材上製造塗膜，乾燥該塗膜而使前述溶劑 A 殘留於塗膜中之乾燥步驟、

與藉由洗淨溶劑洗淨去除該乾燥步驟後的塗膜中所殘留的溶劑 A 之洗淨步驟。

14.一種膜-電極接合體，其特徵係具有申請專利範圍第 11 項之高分子電解質膜。

15.一固體高分子形燃料電池，其特徵係具有申請專利範圍 14 項之膜-電極接合體。

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無