

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-529472

(P2004-529472A)

(43) 公表日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.C1.⁷

HO1M 8/02
BO1D 53/22
BO1D 71/02
BO1D 71/28
BO1D 71/78

F 1

HO1M 8/02
HO1M 8/02
BO1D 53/22
BO1D 71/02
BO1D 71/28

500

テーマコード(参考)

4D006
4F071
5G301
5H026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-590443 (P2002-590443)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月13日 (2002.5.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月14日 (2003.11.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/CA2002/000703
 (87) 國際公開番号 WO2002/093676
 (87) 國際公開日 平成14年11月21日 (2002.11.21)
 (31) 優先権主張番号 60/291,205
 (32) 優先日 平成13年5月15日 (2001.5.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

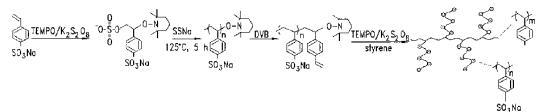
(71) 出願人 500024757
 バラード パワー システムズ インコ
ポレイティド
 カナダ国, ブリティッシュ コロンビア
 ブイ5ジェイ 5ジェイ9, バーナビー,
 グレンリヨン パークウェイ 9000
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたイオン伝導性を有するイオン交換物質

(57) 【要約】

ポリマー骨格およびそれらに共有結合している複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを含むイオン交換物質であり、ここで、この複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、そして、ここで、殆ど全てのスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位は、少なくとも1つの荷電基を有する、イオン交換物質。このような物質を生成するためのプロセスならびにそれに関連する生成物がまた、開示される。代表的な実施形態において、このイオン交換物質は、プロトン交換膜(PEM)としてPEM燃料電池に使用される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

イオン交換物質を含むプロトン交換膜であって、該イオン交換物質は、ポリマー骨格およびそれらに共有結合している複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを有し、ここで、該複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、そして、ここで、該スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位のほとんど全では、少なくとも1つの酸性基を有する、プロトン交換膜。

【請求項 2】

前記ポリマー骨格が、モノマーと前記スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーとの間の共重合反応によって形成される、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 3】

前記モノマーがスチレンまたはフッ素化スチレンである、請求項2に記載のプロトン交換膜。

【請求項 4】

前記複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが前記ポリマー骨格に共有結合する前に、該ポリマー骨格が、バルクポリマーまたはコポリマーとして形成される、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 5】

前記複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位を含む複数のスチレン性マクロモノマーである、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 6】

前記複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが、一様な数のフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含む、複数のフッ素化スチレン性マクロモノマーである、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 7】

請求項1に記載のプロトン交換膜であって、ここで、前記複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位を含む複数のスチレン性マクロモノマー、ならびに一様な数のフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含む複数の、フッ素化スチレン性マクロモノマーを含む、プロトン交換膜。

【請求項 8】

前記一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が10～150の範囲に及ぶ、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 9】

前記一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が10～49の範囲に及ぶ、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 10】

前記一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が50～99の範囲に及ぶ、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 11】

前記一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が20～40の範囲に及ぶ、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 12】

前記一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が100～150の範囲に及ぶ、請求項1に記載のプロトン交換膜。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載のプロトン交換膜であって、ここで、一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する、前記スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは 1.0 ~ 1.4 の範囲に及ぶ、多分散性を有する、プロトン交換膜。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のプロトン交換膜であって、ここで、一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する、前記スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは 1.05 ~ 1.3 の範囲に及ぶ、多分散性を有する、プロトン交換膜。

【請求項 15】

70 %を超える前記スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が少なくとも 1 つの酸性基を有している、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 16】

80 %を超える前記スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が少なくとも 1 つの酸性基を有している、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 17】

90 %を超える前記スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が少なくとも 1 つの酸性基を有している、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 18】

ほとんど全てのスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が少なくとも 1 つの酸性基を有する、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 19】

前記酸性基は、-SO₃H、-PO₂H₂、-PO₃H₂、-CH₂PO₃H₂、-OSO₃H、-OPPO₂H₂、-OPPO₃H₂、またはそれらの混合物である、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 20】

前記酸性基が -SO₃H である、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 21】

前記酸性基は -PO₃H₂ である、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 22】

請求項 1 に記載のプロトン交換膜であって、ここで、前記複数の、ペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、少なくとも第 1 の部分および第 2 の部分を含み、ここで、該第 1 の部分は、第 1 の一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー単位を含み、そして第 2 の部分は、第 2 の一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー単位を含み、ここで、該第 1 の一様な数および第 2 の一様な数は異なる、プロトン交換膜。

【請求項 23】

少なくとも一部分の前記複数の、ペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーおよび少なくとも一部分の前記ポリマー骨格が架橋される、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 24】

前膜の少なくとも 1 つの表面が触媒と接触している、請求項 1 に記載のプロトン交換膜。

【請求項 25】

請求項 1 に記載のプロトン交換膜を備える、膜電極アセンブリ。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の膜電極アセンブリを備える、燃料電池。

【請求項 27】

請求項 26 に記載の燃料電池を備える、燃料電池スタック。

【請求項 28】

一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を

10

20

30

40

50

有する複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを製造する方法であって、該方法は、以下の工程：

スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマー、溶媒および安定なフリーラジカル剤を含む混合物にフリーラジカルイニシエーターを添加する工程であって、ここで、該混合物は、該スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーの一部分と、該フリーラジカルイニシエーターと、安定なフリーラジカル剤との間で付加体が形成されるのに十分な第1の温度である、工程；

該付加体と該スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーとを、第1の温度より高い第2の温度で重合する工程であって、ここで、該第2の温度は、重合を持続するのに十分であって、それによって、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを形成する工程；および

該一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する、複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーに反応性末端基を添加する工程

を包含する、方法。

【請求項 29】

前記スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーと前記付加体とを重合する工程が完結する、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記フリーラジカルイニシエーターの濃度に対する前記スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーの濃度の比が、所望する鎖長を有するマクロモノマーを生じるように選択される、請求項28に記載の方法。

【請求項 31】

前記重合工程において使用される、スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーのほとんど全てが、少なくとも1つの荷電基を有する、請求項28に記載の方法。

【請求項 32】

前記複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーの形成の後に、該マクロモノマーの前記スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位のほとんど全てに、少なくとも1つの荷電基を添加する工程を、さらに包含する、請求項28に記載の方法。

【請求項 33】

前記複数のスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーとモノマーを共重合して、前記イオン交換物質を形成する工程をさらに包含する、請求項28に記載の方法。

【請求項 34】

前記イオン交換物質の形成の後に、前記マクロモノマーの、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー単位のほとんど全てに少なくとも1つの荷電基を添加する工程をさらに包含する、請求項33に記載の方法。

【請求項 35】

ポリマー骨格に対して、前記スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーをグラフト化する工程をさらに包含する、請求項28に記載の方法。

【請求項 36】

ポリマー骨格およびそれらに共有結合している複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを含むイオン交換物質であって、ここで、該複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、そして、ここで、ほとんど全ての、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が、少なくとも1つの荷電基を有する、イオン交換物質。

10

20

30

40

50

【請求項 3 7】

前記ポリマー骨格が電子伝導性である、請求項 3 6 に記載のイオン交換物質。

【請求項 3 8】

前記ポリマー骨格が多孔性無機ポリマーを含む、請求項 3 6 に記載のイオン交換物質。

【請求項 3 9】

前記多孔性無機ポリマーが炭素または二酸化チタンである、請求項 3 8 に記載のイオン交換物質。

【請求項 4 0】

前記炭素がグラファイトである、請求項 3 9 に記載のイオン交換物質。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0 0 0 1】****(発明の分野)**

本発明は、一般にイオン交換物質に関し、そしてより具体的には、電気化学的燃料電池のための電解液として有用であるイオン交換物質に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】****(関連技術の説明)**

イオン交換物質は、広範な用途に関して有用であり、そして、一般的には、アニオン交換物質またはカチオン交換物質のいずれかとして分類され得る。このような物質は、クロマトグラフィー、触媒、電気化学的プロセス、超酸および超塩基の生成、ならびにイオン種の分離、濃縮、および/または精製のような分野において使用されてきた。イオン交換物質の1つの重要な用途は、電気化学的燃料電池における電解質としてのそれらの使用である。この用途において、これらの電解液は、一般的に、プロトンを伝導し、従って、カチオン交換物質として特徴付けられ得る。このようなカチオン交換物質は、代表的には、それに結合している酸性官能基を有する有機ポリマーを構成する。次いで、このような酸性官能基は、対応するカチオンを含み、このカチオンは燃料電池電解液の状況において、より一般的にはプロトンである。この電解液が膜の形態である場合、このイオン交換物質は、しばしばプロトン交換膜または「P E M」と称され、そして、このような膜を組み込む燃料電池は、P E M燃料電池と称される。カチオン交換物質はまた、例えば、触媒層における成分として、または、電極コーティングとして、他の形態でP E M燃料電池に組み込まれ得る。

20

【0 0 0 3】

一般的な用語において、電気化学的燃料電池は、燃料（例えば、水素またはエタノール）および酸素を電気および水に変換する。P E M燃料電池の基礎的な構成要素としては、P E Mによって分離される2電極（アノードおよびカソード）が挙げられる。電極の各々は、触媒の薄層を有する一方の側面にコート（被覆）され、そのP E Mは、2つの電極の間で「サンドイッチ状態にされ（挟まれ）」、その触媒層と接触する。あるいは、P E Mの片側または両側が触媒層でコーティングされ得、そして、この触媒型P E Mは、多孔性の電気的に伝導性である電極基材の対の間に挟まれる。アノード/P E M/カソードの組合せは、膜電極アセンブリまたは「M E A」として称される。水素燃料が、M E Aのアノード側の触媒と接触する際に、電子およびプロトンへと解離する。このプロトンはP E Mを介して移動し、その一方、遊離した電子は、有効な電流の形態でこのアノードから外部回路を経由してカソードへと伝達される。M E Aのカソード側において触媒と接触する際に、酸素、外部回路からの電子、およびP E Mを通過するプロトンが合わさって水を形成する。

30

【0 0 0 4】

P E Mの所望の特徴は、良好な力学特性、高い伝導性、酸化的分解および熱分解に対する耐性および水和または脱水和の際の外形寸法の安定性を備える。想定するこれらの特徴を有する種々の物質が開発されており、これらの物質は、過フッ素化されたスルホン酸脂肪

40

50

族ポリマー（例えば、米国特許第3,282,875号および同第4,330,654号に記載されるスルホン酸脂肪族ポリマー）を含む。1つの例は、商品名Nafion（登録商標）のもとDuPontから販売されている製品である。この物質は、その受容可能なプロトン伝導性、ならびにその力学特性および化学特性のためにPEM燃料電池において効果的に使用されている。より具体的には、Nafionは、プロトン伝導性を与えるスルホン酸基を含むポリテトラフルオロエチレンベースのイオノマーである。

【0005】

PEMのための種々の芳香族ベースのポリマー（例えば、スルホン化ポリ-，-，-トリフルオロスチレン製フィルム）もまた、研究されている。しかし、これらの膜は、濡れたときに好ましくない特性を有し、そして、乾燥したときに脆弱となる（Russia 10 n Chemical Reviews 59:583, 1988を参照のこと）。ポリ-，-，-トリフルオロスチレンがポリビニリデンフロリドおよびトリエチルホスフエート可塑剤と混合されるとき、幾分の改良が認識される。しかし、この混合された物質はまた、燃料電池におけるPEMとしての用途についていまだに十分なものではない（A. J. Appleby, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, 1989, p.286）。

【0006】

より好ましく力学特性を有するポリマーが、米国特許第5,422,411号によって記載されるように、種々の置換-，-，-トリフルオロスチレンとポリ-，-，-トリフルオロスチレンとの共重合から誘導されている。この状況における置換基としては、アルキル、ハロゲン、 $C_y F_{2y+1}$ 、OR（ここで、Rはアルキル、ペルフルオロアルキル、アリールである）、 $CF=CF_2$ 、CN、 NO_2 、OHおよびスルホニルフルオリドが挙げられる。このようなコポリマーは、エマジョン-フリーラジカル重合、その後、最も一般的には、スルホン化試薬と反応させることによってスルホン酸官能基を導入する。

【0007】

増強された力学的強度および外形寸法の安定性が、PEMが複合物質として調製される場合において、達成される。1つアプローチは、はじめに、このポリマーを膜として形成し、次いで、多孔性基材に対してこの膜を積層することである。別のアプローチは、そのポリマー溶液を多孔性基材に染込ませることである。いずれの場合でも、この基材は、所望の力学的特性および外形寸法安定性を与える。このアプローチの1つの例は、Journal of the Electrochemical Society 132:514-15, 1985に記載されたようにGore-tex（登録商標）（多孔性ポリテトラフルオロエチレン）にNafionを染み込ませることである。また、米国特許第5,985,942号は、多孔性基材に種々の置換-，-，-トリフルオロスチレンポリマーを染み込ませることによって調製された複合膜を記載する。良好な力学的特性、外形寸法安定性、および分解に対する耐性を有している、PEMを調製することに対する別のアプローチは、このような特徴を有するフィルム上に機能性成分をグラフトすることである。例えば、米国特許第4,012,303号は、-，-，-トリフルオロスチレンを化学耐性フィルムへとグラフトし、その後そのグラフトされた物質をスルホン化することによるPEMの調製について記載する。

【0008】

PEMに関する開発にまつわる尽力（例えば、上述のようなもの）は、力学的特性ならびに酸化安定性および熱安定性を改良することに対してほとんどの焦点が与えられてきた。殆ど尽力は、このような膜の伝導性は増大することに関しておらず、そして、その尽力は、このポリマー物質に組み込まれたイオン交換基の濃度または密度および特性において殆どの焦点が当てられてきた。さらに、少なくとも燃料電池の用途について、PEMが高い伝導性を有することが非常に重要である。なぜならば、燃料電池の商業的な実行性は、その達成された電力密度（すなわち、スタッキュニットの体積および重量当たりの電力出力）に基づいて決定する。

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、改善されたイオン交換物質に対する当該分野における必要性が、一般的に依然として存在し、より具体的には、P E M 燃料電池における電解質として有用な高い伝導性のイオン交換物質についての必要性が依然として存在する。本発明は、これらの必要性を満足し、そして、さらなる関連した利益を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

(本発明の簡潔な要旨)

簡潔には、本発明は、ポリマー骨格およびそれらに共有結合している複数の、ペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを含む高度に伝導性であるイオン交換物質に関し、ここで、この複数の、ペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、そして、ここで、ほとんど全てのスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位は、少なくとも1つの荷電基を有する。この荷電基は、酸性基もしくは塩基性基またはそれらを混合したもののあるいはそれらの塩であり得る。

【0011】

このイオン交換物質は、骨格モノマーと複数のスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーとの間の共重合によって形成され得る。この場合において、このマクロモノマーの末端基上の反応性官能基は、例えば、このマクロモノマーと他のモノマーとの間の縮合およびフリーラジカル重合によってこの骨格の一部分を形成する。さらに、このマクロモノマーの末端基の特性に依存して、このマクロモノマーはまた、再度、例えば、縮合反応またはフリーラジカル重合反応を介して、このイオン交換物質における完全な骨格を形成し得る。あるいは、イオン交換物質は、反応部位を含みバルクポリマーまたはコポリマーの形態である既存の骨格に、複数のスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを共有結合することによって形成され得る。さらに、いくつかの実施形態において、このポリマー骨格は、マクロモノマーがグラフトされ多孔性無機ポリマー（例えば、炭素（グラファイト）またはT i O₂）であり得るか、または、このポリマー骨格は、導電性ポリマーであり得る。このような物質は、例えば、触媒支持材料としての用途を有する。

【0012】

一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを作製するための方法がまた、開示される。この方法は、以下の(1)～(3)の工程を包含する：(1) 1以上の型のスチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマー、溶媒および安定なフリーラジカル剤を含む混合物にフリーラジカルイニシエーターを添加する工程であって、ここで、この混合物は、スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーの一部分と、フリーラジカルイニシエーターと、安定なフリーラジカル剤との間で付加体が形成されるのに十分な第1の温度である、工程；(2) 上記付加体とスチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーとを、第1の温度より高い第2の温度で重合する工程であって、ここで、第2の温度は、重合を持続するのに十分であって、それによって、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを形成する工程；および(3) 一様な数のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を有する、複数の、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーの各々に反応性末端基を添加する工程。

【0013】

より具体的な実施形態において、プロトン交換膜（P E M）が開示され、この交換膜は、

ポリマー骨格およびそれらに共有結合している複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーを含み、ここで、上記の複数の、ペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、一様な数の、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、ここで、殆ど全てのスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位は、少なくとも1つの酸性基を有する。さらなる実施形態において、膜電極アセンブリ(MEA)が開示され、このMEAは、本発明のPEMを備え、同様に、燃料電池は、このようなMEAを備える。

【0014】

本発明のこれらの局面および他の局面は、以下の詳細な説明および添付の図面に対する参考に基づくとき明確となる。この目的のために、多くの論文および特許文書は、本明細書において引用され、本発明の特定の局面の理解する際の助けとなる。このような文書は、本明細書中でそれらの全体が参考として援用される。

10

【0015】

(発明の詳細な説明)

上記のように、本発明は、一般に、改良されたイオン伝導性を有するイオン交換物質に関し、そして1つの代表的な実施形態では、PEM燃料電池中の電解質として有用なイオン交換物質に関する。別の代表的な実施形態では、本発明は、触媒支持体として有用なイオン交換物質に関する。イオン交換物質に関する産物およびプロセスもまた開示され、そして以下により詳細に論議される。

20

【0016】

このイオン交換物質は、複数のペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが共有結合したポリマー性骨格を含む。ここで、この複数のペンダントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含み、優勢に、その全ては、少なくとも1つの荷電基 - すなわち、酸性基または塩基性基、またはその混合物またはその塩を有する。簡便の目的に、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーはまた、本明細書中で「マクロモノマー」と呼ばれ、その一方、スチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーはまた、本明細書中で「モノマー」と呼ばれる。

30

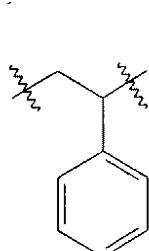
【0017】

特定のイオン交換物質について、このペンダントマクロモノマーは、それらのモノマー反復単位の数(すなわち、それらの鎖長)に関して均一である。スチレンモノマー(例えば、エテニルベンゼン; $C_6H_5CH=CH_2$)は、種々のプラスチック材料および合成ゴム材料の製造において用いられる周知の出発物質である。「フッ素化スチレン」モノマーは、本明細書で用いられるとき、少なくとも1つのエテニル水素原子が置換したフッ素原子を有する。例えば、-, -, -トリフルオロスチレン($C_6H_5CF=CF_2$)は、3つすべてのエテニル水素原子がフッ素原子で置換されている。スチレンモノマーまたはフッ素化スチレンモノマーは、それ自体との組合せによるか、またはその他のビニルモノマーとの組合せにより、芳香族環上にその他の非水素置換基を有し得、本発明の「スチレン性またはフッ素化スチレン性マクロモノマー」を形成する。上記「モノマー反復単位」は、対応するモノマーに起因し得るマクロモノマーのその部分である。スチレンの場合、このモノマー反復単位は以下の構造(I)を有し、そしてフッ素化スチレンについては、このモノマー反復単位は以下の構造(II)を有する:

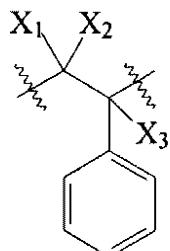
40

【0018】

【化1】



(I)



(II)

【0019】

10

ここで、構造 (II) の X_1 、 X_2 および X_3 は個々に水素またはフッ素であり、そしてここで、 X_1 、 X_2 および X_3 の少なくとも 1 つはフッ素である。

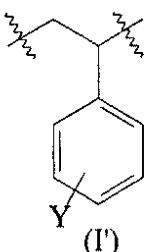
【0020】

上記のように、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、上記構造 (I) および / または (II) のモノマー反復単位を含む。ここで、優勢に、これらモノマー反復単位のすべては、以下の構造 (I') および (II') により表されるように、フェニル環の置換基として少なくとも 1 つの酸性または塩基性基 (Y) を有する。

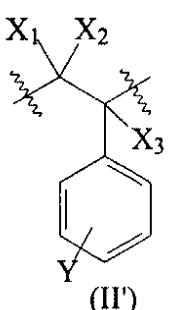
【0021】

【化2】

20



(I')



(II')

【0022】

30

ここで、Y は、本明細書で規定されるような少なくとも 1 つの荷電基を表す。

【0023】

さらに、上記スチレンモノマー反復単位およびフッ素化スチレンモノマー反復単位は、フェニル環、エチレン炭素上、またはその両方上でさらに置換され得る。例えば、構造 (I) または (II) のいずれかで、1 つ以上のエチレン炭素原子が、低級アルキル（例えばメチル）または低級フルオロアルキル（例えばトリフルオロメチル）で置換され得る。さらに、構造 (I) または (II) のいずれかで、フェニル環は、フェニル、ピリジニル、ピロリルまたはフラニルのような 1 つ以上の付加的な環置換基でさらに置換され得る。最後に、フェニル環は、別のフェニル環に縮合してナフチルを形成し得、ここで、このナフチル環は、必要に応じて、上記で規定されるような 1 つ以上の環置換基で置換される。従って、本明細書で用いられるとき、成句「スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位」は、上記構造 (I') および (II') のモノマー反復単位、ならびにそれらの置換された誘導体を含む。

40

【0024】

「荷電基」は、正電荷または負電荷のいずれか、またはその両方、および関連する対イオン（単数または複数）を含む任意の部分である。1 つの実施形態では、この荷電基は「酸性基」である。代表的な酸性基は、（制限されないで） $-SO_3H$ 、 $-PO_2H_3$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-CH_2PO_3H_2$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_2H_2$ および $-OPO_3H_2$ を含む。別の実施形態では、この荷電基は「塩基性基」である。代表的な塩基性基は、（制限されなで） $-NR_2$ および PR_2 を含む（ここで、R は、アルキル、フルオロアルキル

50

またはアリールである）。荷電基はまた、上記基の対応するアニオンおよびカチオン、ならびにその塩形態を含む。

【0025】

酸性基を含むイオン交換物質はカチオンを伝導し、その一方、塩基性基を含むイオン交換物質はアニオンを伝導する。代表的には、燃料電池中の電解質として用いられるとき、荷電基は酸性基であり、そしてそれ故、プロトンを伝導する。その他の適用には、荷電基は塩基性基であり、そして、例えば、所望のアニオンを分離、精製または濃縮するために用いられ得る。

【0026】

モノマー反復単位の荷電基に言及するとき、用語「優勢にすべて」は、十分な数のモノマー反復単位が荷電基を有し、その結果、所望のレベルのイオン伝導性がイオン交換物質に与えられることを意味する。例えば、このイオン交換物質が燃料電池の電解質として用いられるとき、モノマー反復単位の少なくとも50%が、少なくとも1つの酸性基を有する。その他の実施形態では、モノマー反復単位の、それぞれ、少なくとも70%、少なくとも80%、または少なくとも90%が、少なくとも1つの酸性基を有する。さらなる実施形態では、モノマー反復単位の少なくとも95%が、少なくとも1つの酸性基を有し、そして1つの実施形態では、すべて（すなわち、100%）のモノマー反復単位が少なくとも1つの酸性基を有する。

【0027】

本発明のイオン交換物質の重要な局面は、特定のイオン交換物質のためのペンドントマクロモノマーが、それらのモノマー反復単位の数に関して均一であることである。本明細書で用いるとき、「均一」は、特定のイオン交換物質のためのペンドントマクロモノマーが、単一（すなわち、1.0）～1.4、一般に1.05～1.3、そして代表的には1.1～1.2の範囲の多分散性を有することを意味する。多分散（PD）は、代表的には異なる化学種を含む混合物中に存在する化学種の数平均分子量（ M_N ）で除した重量平均分子量（ M_w ）として規定される。次に、分子量は、例えば、末端基滴定、ゲル浸透クロマトグラフィー、光散乱、浸透圧法、沈殿法、小角度ニュートロン散乱および/または粘度を含む種々の技法により測定され得る。重量平均分子量は、常に、数平均分子量に等しいかまたはそれより大きいので、多分散性は1に等しいかまたはそれより大きいかのいずれかである。さらに、ペンドントマクロモノマーの多分散性が1であるとき、ペンドントマクロモノマーの各々は、同じ重合度（DP）を共有する。

【0028】

上記のように、イオン交換物質は、ポリマー骨格に共有結合した複数のペンドントマクロモノマーを含む。用語「マクロモノマー」は、互いに共有結合した1つ以上の型のスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位を含む分子をいう。このマクロモノマーは、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位に加え、他のモノマー反復単位を含み得るが、代表的には、このような他のモノマー反復単位は、マクロモノマーの反復単位の50%未満を構成する。換言すれば、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が、マクロモノマーの反復単位の50%より多くを構成する。その他の実施形態では、スチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位が、モノマー反復単位の70%より多く、80%より多く、または90%より多くをそれぞれ構成する。なおさらなる実施形態では、マクロモノマーのモノマー反復単位は、すべてがスチレン性モノマー反復単位またはフッ素化スチレン性モノマー反復単位である。

【0029】

特定のイオン交換物質のためのペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーは、それらのモノマー反復単位の数に関して均一であるが、その数は、特定のイオン交換材料に応じて約10～約150の範囲であり得る。例えば、所定のイオン交換物質に対するモノマー反復単位の数が30であれば、このマクロモノマーは、モノマー反復単位の数に関して約30の数で均一である。特定の実施形態では、モノマー反

10

20

30

40

50

復単位の数は、10～49、50～99または100～150のそれぞれの範囲にある。1つの実施形態では、モノマー反復単位の数は20～40の範囲にある。

【0030】

ポリマー性骨格に共有結合した複数のペンドントマクロモノマーに関し、用語「複数」は、所定の適用のためのイオン交換物質に所望のレベルのイオン伝導性を与えるに十分な数を意味する。イオン伝導性は、例えば、GardnerおよびAnantaraman (J. Electroanal. Chem. 395: 67, 1995) に記載のようなインピーダンス分光法によって測定され得る。20～200の温度範囲内のPEM燃料電池用の電解質としての使用には、所望のレベルのイオン伝導性は、 0.02 cm^{-1} より大きく、一般に 0.05 cm^{-1} より大きく、そして代表的には 0.10 cm^{-1} より大きい。

10

【0031】

ペンドントスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーが共有結合するポリマー性骨格は、有機ポリマーまたは無機ポリマーのいずれかである。本明細書で用いられるとき、「ペンドント」は、骨格にマクロモノマーを付着する共有結合が存在することを意味し、代表的には、付着の点はこのマクロモノマーの一端または近傍にある。マクロモノマーは、骨格に沿って任意の位置でペンドントであり得る。

【0032】

1つの実施形態では、このポリマー性骨格は、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーの、1つ以上の骨格モノマーとの共重合により形成されるコポリマーである。代表的な骨格モノマーは、(限定されないで)スチレン、フッ素化スチレン、エチレン、無水マレイン酸、ブタジエン、イソブレンなど、またはその置換されたアナログを含む。このポリマー性骨格は、(以下に論議されるような)マクロモノマーの反応性末端基を含む反復単位、および上記モノマーの1つ以上を含み得る。1つの実施形態では、このポリマー性骨格は、バルクポリマーまたはバルクコポリマーとして調製される有機ポリマーまたは有機コポリマーである。この場合、ポリマー骨格は、1つ以上の骨格モノマーの重合により合成され得る。このようなポリマー骨格はまた、ペンドントマクロモノマーの共有結合のための反応部位を提供する化学的成分を含み得る。別の実施形態では、マクロモノマーの末端基が全体の骨格を形成し得る。

20

【0033】

別の実施形態では、このポリマー性骨格は、カーボン(グラファイト)またはTiO₂のような多孔性無機ポリマーである。これに関し、「多孔性」は、ポリマー性骨格が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、そしてより代表的には $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のサイズのポアを有することを意味する。カーボンは官能化され得、カーボンの表面を、2-イソブチロニトリル、3,5-ジクロロベンゾイルペルオキシド、またはラウリルペルオキシド由来のフリーラジカル (Boehm, Carbon 32: 759, 1994) のようなフリーラジカルと反応することによりマクロモノマーのグラフティングを可能にする。別の例として、グラファイトの表面が官能化され得、グラファイトフルオライドを生じ、これは、次いで、マクロモノマーと反応し得る(例えば、米国特許第4,557,974号を参照のこと)。別の実施形態では、ポリマー性骨格は、ポリピロールまたはポリチオフェンのような電子伝導性有機ポリマーである。

30

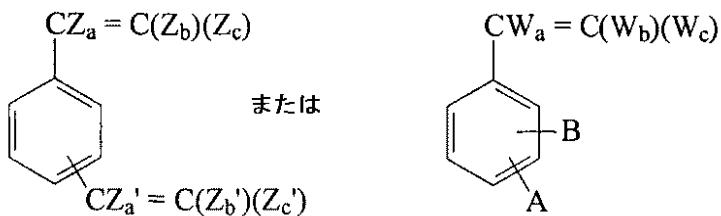
【0034】

マクロモノマーが、共重合による骨格の合成の間にポリマー性骨格に共有結合する場合、代表的には、このマクロモノマーは、骨格を形成するための共重合反応に参加する、化学的に反応性の末端基、または反応性末端を含む。このような反応性末端基を作製するため、マクロモノマーを、例えば、以下の構造を有する反応性化合物と反応させる:

40

【0035】

【化3】



【0036】

ここで、 Z_a 、 Z_b 、 Z_c 、 Z_a' 、 Z_b' および Z_c' は、同一であるかまたは異なり、そして独立して水素またはフッ素であり、但し、 Z_a 、 Z_b 、または Z_c の少なくとも1つはフッ素であり、そして Z_a' 、 Z_b' および Z_c' の少なくとも1つはフッ素であり； W_a 、 W_b および W_c は同一であるかまたは異なり、そして独立して水素またはフッ素であり；そしてAおよびBは同一であるかまたは異なり、そして独立して-H、-OH、-COX₂、-SO₂X、-F、-Cl、-NCO、-COX、-CO₂RまたはSO₂Rであり、ここで、Rはアルキルであり、そしてXはフッ素または塩素であり、但し、AおよびBの両方が-Hではない。

【0037】

3置換フェニル基の場合（すなわち、C₆H₃）、このような反応性化合物は、代表的には、1, 3, 5-位置で置換されている。また、ビニル基以外の反応性末端基中の官能基が、成長するマクロモノマー鎖のフリーラジカルと反応し得る可能性が存在する場合、このような所望されない反応性官能性は、この競争反応を避けるために容易に改変され得る。例えば、反応性中間体がヒドロキシル基を含む場合、このような官能性は、ビニル基の所望の反応性を妨害し得る。この場合、このヒドロキシル基官能性は、例えば、フェノキシ塩に修飾され得、この所望されない反応性を取り除く。

【0038】

マクロモノマーを上記反応性化合物の1つと反応させることにより、反応性末端がマクロモノマーに付加される。次いで、この反応性末端は、ポリマー性骨格を形成する共重合反応に参加し得る。この様式では、ペンダントマクロモノマーは、骨格自身の合成の間にポリマー性骨格に共有結合する。代替の実施形態では、マクロモノマーは、バルクポリマーまたはバルクコポリマーとしてのその作製の後に、ポリマー性骨格に共有結合される。この実施形態では、反応性末端は、リンカーとして用いられ得、マクロモノマーをポリマー性骨格上の適切な反応性部位に共有結合する。あるいは、反応性末端は、他のマクロモノマーの反応性末端と重合し得、骨格を形成する。

【0039】

本発明の1つの実施形態では、イオン交換物質は、膜の形態であり、そして燃料電池中の電解質として働く。この実施形態では、好ましくは、このイオン交換物質はプロトンを伝導し、そして一般にプロトン交換膜、またはPEMと称される。他の実施形態では、このPEMは、電極層（例えば、カソードおよびアノード）間に挿入され、そしてそれに結合され、PEMに面する各電極の側面は、例えば、白金触媒、白金合金触媒、担持された白金触媒、または担持された白金合金触媒のような触媒層と接触している。この触媒層は、膜または電極表面に付与され得る。このようなアセンブリ-すなわち、アノード/PEM/カソード-は、膜電極アセンブリ、またはMEAと称される。MEAを形成する1つの方法は、スプレーすること、またはそうでなければ、電極に、PEMのイオン交換物質と同じであるか、またはそれとは異なるイオン交換物質の溶液を付与することを含む。代表的には、このイオン交換物質は、各電極の触媒側に付与され、PEMが、2つの電極間に、イオン交換物質が付与された電極の側がPEMと接触するように挟持される。次いで、圧縮力が、代表的には熱と組み合わせて付与され、MEAを形成する。さらなる実施形態では、このようなPEMおよび/またはMEAを取り込む燃料電池が開示され、そして、このような燃料電池が組み合わされて燃料電池スタックを形成する。これに關し、種々の

公知の技法が採用され得、本発明のイオン交換物質を用いてMEAを作製する。

【0040】

別の実施形態では、本発明のイオン交換物質は、異なる均一鎖長さの複数のマクロモノマーを含む。例えば、この複数のマクロモノマーは、第1の部分および第2の部分を含み得、ここで、この第1の部分のモノマー反復単位の数は、例えば、32のようなほぼ所定の数で均一であり、そして第2の部分のマクロモノマー中に含まれるモノマー反復単位の数は、異なるほぼ62のような数で均一である。以下に示されるように、本発明のイオン交換物質の水分含量そしてそれ故イオン伝導性は、マクロモノマー鎖長さの関数である。イオン伝導性はまた、稼動温度の関数である。従って、このようなブレンドされたイオン交換物質が、例えば、40～200の稼動温度の範囲に亘って有効な燃料電池性能を提供する。

10

【0041】

別の実施形態では、本発明のイオン交換物質は架橋されている。より詳細には、ポリマー性骨格が架橋され得るか、またはマクロモノマーが架橋され得るか、またはポリマー性骨格およびマクロモノマーの両方が架橋され得る。このような架橋は、当該分野で周知の方法により達成され得る。例えば、マクロモノマーは、マクロモノマーのモノマー反復単位の少なくとも一部分のフェニル環中に反応性部分を取り込むことにより架橋され得、ここで、この反応性部分は、隣接するマクロモノマーの反応性部分と結合している。ポリマー性骨格は、2つの反応性基を有する、DVBのような化合物との反応により架橋され得る。

20

【0042】

別の実施形態は、多孔性ポリマー基質、および例えばWO00/22684に開示される方法を用い、本発明のイオン交換物質を浸透させた多孔性ポリマー基質を含むイオン交換膜に関する。この多孔性ポリマー基質は、膜に、所望の機械的安定性、熱的安定性、化学的安定性および酸化的安定性を提供するために選択される。

【0043】

本発明のさらなる実施形態は、安定なフリーラジカル重合法を経由する上記のマクロモノマーの合成のためのプロセスを含む。これらプロセスの焦点は、モノマー反復単位の数に関して均一であるマクロモノマーの合成である。マクロモノマーが狭い分子量分布を有するマクロモノマー合成は、定義により、単一（すなわち1.0）に近い多分散性を有している。比較的狭い多分散性を有するポリマーを合成するためのプロセスは、米国特許第4,581,429号に開示され、この特許は、特定の開始剤を利用するフリーラジカル重合に関する。また、米国特許第5,322,912号および同第5,449,724号は、ポリエチレンのような、1に近い多分散性を有するポリマーを生成するための安定なフリーラジカル重合に関し、ここでは、安定なフリーラジカル剤およびフリーラジカル開始剤の両方が重合のために用いられる。

30

【0044】

所望のかつ均一な長さのスチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーの合成のための本発明のプロセスにおいて、適切な溶媒中に溶解された1つ以上のスチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーが、1つ以上のフリーラジカル開始剤および安定なフリーラジカル剤と組み合わされる。最初、安定なフリーラジカル剤が添加され、そして1つ以上のモノマーまたはモノマーラジカルに可逆的に結合される。この薬剤は、他のモノマーを、それが「保護」する、モノマーまたはモノマーの成長する鎖と反応させるか、またはそれに付加することのみを可能にする。フリーラジカル開始剤は、それらが「保護」されたモノマーと反応し得ないように、低温で導入される。重合は、この混合物の温度が、代表的には約100である特定の値を超えるまで起こらない。これに関し、米国特許第5,449,724号に開示されるような、任意の1つ以上の種々の安定なフリーラジカル剤および開始剤が用いられ得る。さらに、反応成分を可溶化し得る任意の溶媒が、それがこれらの成分と非反応性であり、そして所望の反応温度に耐え得、かつ維持し得る限り用いられ得る。1つの実施形態では、この反応は、終了まで進行させ

40

50

る。次いで、マクロモノマーを、上記に開示の反応性末端薬剤の任意の1つを用い、末端キャップし、そして次に、1つの端部に共有結合した反応性末端を有するマクロモノマー生成物を反応混合物から分離する。

【0045】

より詳細な実施形態では、エチレングリコール溶媒中のナトリウムスチレンスルホネートモノマーを、安定なフリーラジカル剤としての2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジノキシ(TEMPO)と組み合わせる。フリーラジカル開始剤Na₂S₂O₅およびK₂S₂O₈を、混合物の温度が約60に到達したときそれに添加する。次に、この混合物を120～125まで加熱し、重合を実行する。最後に、この混合物にジビニルベンゼン(DVB)を添加し、もそしてマクロモノマー鎖の各々に反応性末端を提供し、後者が次の共重合またはグラフト化反応に参加することを可能にする。このプロセスにより、実質的に均一な鎖長さを有するマクロモノマーが合成され得る。

10

【0046】

代替の実施形態では、スチレン性モノマーが、例えば、-, -, -トリフルオロスチレンスルホネートのカリウム塩またはナトリウム塩であることを除き、上記と同じ技法を用い得る。DVB末端の残りの炭素-炭素二重結合が、マクロモノマーをモノマー(単数または複数)と共に重合するため、または共有結合を経由して、マクロモノマーをパルクポリマーまたはパルクコポリマーであるポリマー性骨格にグラフト化するための化学的反応性手段を提供する。

20

【0047】

上記の実施形態では、マクロモノマー鎖長の均一性は、ほとんどが、安定なフリーラジカル剤を用いることに由来する。鎖長さそれ自体は、1つ以上のスチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーと、選択された1つ以上のフリーラジカル開始剤との相対量の関数である。例として、スチレン性マクロモノマーのバッチが上記プロセスに従って調製されるとき、マクロモノマー鎖あたりのモノマー反復単位の平均数が30である場合は、マクロモノマー鎖長さは、約28から約32まで変動し得る。代表的には、荷電基は、マクロモノマーの合成前にマクロモノマーを合成するために用いられるスチレン性モノマーまたはフッ素化スチレン性モノマーに結合される。

【0048】

さらなる実施形態は、4つの基礎的プロセス(各プロセスの最初のステップは、マクロモノマーの合成のための上記に記載のプロセスの1つである)に従って、スチレン性マクロモノマーまたはフッ素化スチレン性マクロモノマーの、1つ以上の骨格モノマーとの、またはパルクポリマーまたはパルクコポリマーであるポリマー性骨格との、またはそれ自身との反応によるイオン交換物質の合成のためのプロセスに関する。

30

【0049】

(1) 第1の代表的なプロセスは、その第2のステップとして、マクロモノマーと骨格モノマー(単数または複数)との共重合を含む。これに関し、種々の技法が用いられ得る(例えば、Maniruzzamanら、Macromolecules 33:1583-92、2000を参照のこと)。1つの実施形態では、ジビニルベンゼン(DVB)反応性末端を含むスチレン性マクロモノマーは、スチレンモノマーとエマルジョン共重合される。図1は、ナトリウムスチレンスルホネート、次にマクロモノマーへの反応性末端としてのDVBの付加、そしてマクロモノマーとスチレンモノマーとの引き続く共重合を用いる、代表的なマクロモノマーの合成を示す。コポリマー中のマクロモノマーの密度の制御、そしてそれ故、コポリマーのイオン含量の制御は、重合反応中のモノマーに対するマクロモノマーの供給比を調節すること、および/またはモノマーへのマクロモノマーの添加を制御することにより(またはその逆も同様である)達成される。上記のプロセスにより合成されるイオン交換物質は、制御されたイオン含量を有し、そしてモノマー反復単位の数に関して均一であるペンドントスチレン性マクロモノマーを含む。

40

【0050】

他のモノマーおよび他のスチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマー

50

が共重合される同じプロセスが、使用され得る。この第1のプロセスが使用される場合、スチレンマクロモノマーは、反応性末端（例えば、DVB）を含む。荷電基（またはその前駆体、例えば、-SO₂Fまたは-NO₂）は、代表的に、イオン交換物質の合成の前に、モノマー反復単位に共有結合される。また、酸性基または塩基性基に対する前駆体が使用される場合、この前駆体は、重合の後に、対応する酸性基または塩基性基に変換され得る。

【0051】

(2) 第2の代表的なプロセスは、その第2の工程として、スチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーを、共有結合を介して、ポリマー骨格（これはバルクポリマーまたはコポリマーであり、そして骨格物質の照射によって提供される反応性部位を含む）にグラフト化する工程を包含する（例えば、米国特許第4,012,303号および同第4,605,685号を参照のこと）。受容可能な密度の反応性部位をポリマー骨格に導入し得る任意の照射方法が、使用され得る。例えば、照射は、線、X線、または電子ビームにより得る。電子ビーム照射は、処理時間が短い場合に有利であり、従って、大量生産プロセスにより適している。また、ポリマー骨格をスチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーと接触させる前に、このポリマー骨格を照射することが望ましくあり得る。また、この骨格の容量全体にわたるマクロモノマーのグラフト化を促進するために、この骨格は、マクロモノマーの溶液と接触され得、ここでこの骨格に浸透し、そしてこの骨格を膨潤させる溶媒が、選択される。この第2の方法が使用される場合、スチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーは、反応性末端（例えば、DVB）を必ずしも含む必要はない。

【0052】

(3) 第3の代表的なプロセスは、その第2の工程として、スチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーを、共有結合を介して、ポリマー骨格（これはバルクポリマーまたはコポリマーであり、そしてこの骨格に共有結合した反応性部位によって、またはこの骨格の化学的活性化または化学的処理によって提供される反応性部位を含む）にグラフト化する工程を包含する。反応性部位を提供する方法または化学的活性化または化学的処理によって反応性部位を提供する方法が、当該分野で周知である。例えば、フリーラジカルは、ポリマーから水素を引き抜いて、反応性部位を生じ得る。メタクリルポリマーまたはアクリルポリマー、あるいはメタクリルコポリマーまたはアクリルコポリマーは、五塩化リンで処理され、次いで、ヒドロペルオキシドと反応して、ペルエステル（perester）を形成する。後者は分解して、グラフト化のためのフリーラジカル部位を提供する（例えば、米国特許第4,581,429号を参照のこと）。例えば、前駆基がすでに、骨格を形成するように重合されるモノマー（単数または複数）中の置換基として存在する場合、官能基は、ポリマー骨格中に提供され得る。次いで、反応性部位が、前駆基の後反応（すなわち、ポリマー骨格の合成の形成の後）によって生成されて、例えば、不飽和炭素-炭素結合を生成し得る。このような方法は、ポリマー骨格中への反応性部位の空間的に整列された組込みを可能にする。例えば、ポリマー骨格が、適切な官能基（例えば、ヒドロキシル基）を含む場合、酸化還元系（例えば、Fe²⁺/H₂O₂）が、反応性部位を生成するために使用され得る。別の例として、イソプロピル基を含むモノマーが、ポリマーに導入されるかまたはそのポリマー中に予め存在する場合、直接的な過酸化が、グラフト化のための反応性部位を提供し得る（例えば、米国特許第4,581,429号を参照のこと）。あるいは、反応性部位は、化学的に反応性の官能基（これは適切な化学物質との骨格の後反応によってポリマー骨格中に導入されるか、またはそのポリマー骨格中に予め存在する）によって、提供され得る。例えば、ポリマー骨格中に導入されたヒドロキシル基が、マクロモノマーの末端のカルボキシル基と反応して、エステル結合を形成し得る。このような方法は、骨格の容量全体にわたる反応性部位の、空間的にランダムな位置決めを生じ得る。

【0053】

従って、上記のアプローチのどれが使用されるかに依存して、空間的に整列した様式また

は空間的にランダムな様式で、骨格全体にわたって位置する複数のペンドントマクロモノマーを含むイオン交換物質が、合成され得る。いずれのアプローチについても、このポリマー骨格は、通常は、マクロモノマーの溶液と接触され、ここで、このポリマー骨格に浸透しそしてこれを膨潤させる溶媒が選択される。このことは、骨格の容量全体にわたるマクロモノマーのグラフト化を促進する。さらに広範なグラフト化もまた、ポリマー骨格がバルクポリマーまたはコポリマーである場合、溶液中のポリマー骨格を有することによって促進され得る。

【0054】

(4) 第4の代表的なプロセスは、その第2の工程として、スチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーを反応させて、ポリマー骨格を形成する工程を包含する。このプロセスにおいて、マクロモノマーの一部は、他のマクロモノマーの対応する部分と重合して、骨格を形成する。このことは、例えば、スチレンマクロモノマーまたはフッ素化スチレンマクロモノマーの反応性末端基の重合によって、達成され得る。

10

【0055】

以下の実施例は、限定ではなく、例示の目的で示される。

【実施例】

【0056】

(実施例1)

(スチレンモノマーおよびDVB末端を有するナトリウムスチレンスルホネートマクロモノマーからの代表的なイオン交換物質の合成)

20

(工程1：安定なフリーラジカル重合による、DVB末端を含むナトリウムスチレンスルホネートマクロモノマー(macSSNa-DVB)の合成)

還流凝縮器を取り付けた1Lの丸底フラスコに、エチレングリコール(EG)、ナトリウムスチレンスルホネート(SSNa)および2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)を充填した。H₂Oに溶解したK₂S₂O₈およびNa₂S₂O₅を、添加し、そしてその系を、O₂を含まないN₂でバージし、そして攪拌しながら60まで1時間加熱した。この溶液を、5時間、還流するまでさらに加熱(120~125)し、その後、ジビニルベンゼン(DVB)(9ml、63mmol)を、この溶液に注入し、そしてこの混合物を、さらに15~20分間還流した。この溶液を室温まで冷却し、そして遠心分離した。未反応のDVBの上層および沈殿した固体の塩(初期の生成物)を、除去した。その溶液を、攪拌しながら、ジエチルエーテル/メタノール(60/40容量%)に注ぎ入れ、マクロモノマーを沈殿させた。濾過の後、このマクロモノマーを、減圧下で、室温にて1日乾燥した。このマクロモノマーの分子量または多分散性における有意な変化は、上記の量のDVBの添加後には観察されなかった。

30

【0057】

このマクロモノマー生成物中のSSNaモノマー反復単位の数を、モノマーに対するラジカル付加物のモル比によって制御した。特定のSSNaマクロモノマーは、そのモノマー反復単位の数(n)により特徴付けられ得、そして本明細書中で、macSSNa(n)と称される。DVBの付加の後、このようなマクロモノマーは、本明細書中で、macSSNa-DVB(n)と称される。4つの異なるマクロモノマー生成物を、上記のプロセスによって合成した。これらは、n=17、29、62および102に相当する。これらの生成物を合成するために使用される試薬の量を、以下の表1に示す。

40

【0058】

【表1】

表 1

macSSNa-DVBの調製のための反応条件

n	macSSNa-DVB(n)			
	17	29	62	102
mol. wt.	4170	7670	16500	26250
SSNa (g)	60.0	80.0	80.0	80.0
TEMPO (g)	9.000	6.082	3.072	1.48
Na ₂ S ₂ O ₈ (g)	4.100	2.733	1.367	0.688
K ₂ S ₂ O ₈ (g)	7.776	5.184	2.593	1.292
EG (ml)	600	400	200	200
H ₂ O (ml)	180	120	60	60
DVB (ml)	32	30	15	12
時間 (時間) ⁽¹⁾	4.0	5.0	6.0	6.0
収率 ⁽²⁾	78%	76%	85%	94%

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

(1) m a c S S N a の重合時間

(2) S S N a に基づく。

【 0 0 6 0 】

(工程 2 : m a c S S N a - D V B (n) とスチレンとの共重合)

スチレンとm a c S S N a - D V B (n) (n = 1 7 、 2 9 、 6 2 および 1 0 2 について) とのエマルジョン共重合を、脱イオンH₂OおよびEGの混合物中、60で実施した。代表的な手順は、以下のとおりであった：特定のm a c S S N a - D V B (n) マクロモノマー (6 . 0 g) を、20mlのEGおよび3mlのH₂Oの混合物に溶解した。この系を、N₂でバージした。異なるスルホネート含量を有するコポリマーを得るために、添加するマクロモノマーの量を、6 . 0 g と 2 . 0 g との間で変え、そして添加するスチレンの量を、4 . 0 ml と 8 . 0 ml との間で変えた。この溶液を、60まで加熱し、そして3 . 0 ml の H₂O 中の 60 mg の K₂S₂O₈ を注入して、重合を開始させた。この溶液を、60で3 . 5 時間、70で0 . 5 時間攪拌した。コポリマーを、60 / 40 容量 % のジエチルエーテル / メタノール中で沈殿させ、濾過によって回収し、そして空気乾燥した。この粗生成物を、初めに、温水で抽出し、次いで、テトラヒドロフラン (THF) で抽出した。このコポリマーを、最終的に、減圧下で乾燥した。

【 0 0 6 1 】

ナトリウム (N a) 形態の、ポリスチレン骨格 (P S) を有するコポリマーイオン交換物質を、P S - m a c S S N a - D V B (n) と命名する。上記の2工程プロセスによるP S - m a c S S N a - D V B (n) の合成を、図1に示す。比較の目的のために、スチレンとナトリウムスチレンスルホネートとのランダムコポリマー (P S - r - S S N a) をまた、Weissら (J . P o l y m . S c i . P o l y m . C h e m . E d . 2 3 : 5 2 5 , 1 9 8 5) に記載されるような従来のエマルジョン共重合を使用して調製した。

【 0 0 6 2 】

(実施例 2)

(m a c S S N a (n) および m a c S S N a - D V B (n) の特徴付け)

m a c S S N a (n) および m a c S S N a - D V B (n) の分子量を、4つのウルトラヒドロゲル (u l t r a h y d r o g e l) カラムを備えたゲル透過クロマトグラフィー

(G P C , Waters , Model M - 45) によって、見積った。溶出液は、アセトニトリル / 水 (20 : 80 v / v) の混合物中 0.2 M の NaNO₃ および 0.01 M の Na₂HPO₄ であり、溶出速度は、1 ml / 分であった。これらのカラムを、macSSNa (n) 標準物質 (Polysciences) により較正した。

【 0063 】

DVB 末端の付加前の macSSNa (n) 生成物の GPC 分析は、4 つの生成物 (n = 17, 29, 62, 102) の各々について 1 つの狭いピークを示した。これらの生成物の分子量データを、表 2 に示す。1.2 ~ 1.3 の多分散性は、安定なフリーラジカル重合と一致する。分子量は、開始剤 (ラジカル付加物) に対するモノマーの比の増加と共に、増加する。

【 0064 】

【 表 2 】

表 2

macSSNa(n) の特徴

n	M _w ^a	M _N ^b	PD ^c	<DP> ^d
17	4170	3500	1.19	17
29	7670	5900	1.30	29
62	16500	12700	1.29	62
102	26250	21000	1.25	102

【 0065 】

^a 重量平均分子量

^b 数平均分子量

^c 多分散性

^d 重合度。

【 0066 】

macSSNa - DVB (n) の GPC 曲線はまた、サンプル生成物の各々についての狭いピークを示した。分子量および多分散性についての値は、DVB の付加前の対応する親マクロモノマーと実質的に一致した。

【 0067 】

(実施例 3)

(PS - macSSNa - DVB (32) の調製)

PS - macSSNa - DVB (32) を、実施例 1 に記載される手順に従って調製した。具体的には、ナトリウムスチレンスルホネートマクロモノマーの macSSNa (32) を調製し、そしてそれに DVB を付加して、macSSNa - DVB (32) を生成した。次いで、このマクロモノマーを、スチレンと共に重合して、PS - macSSNa - DVB (32) を得た。

【 0068 】

(実施例 4)

(PS - macSSNa - DVB (n) および PS - r - SSNa からの PEM の調製)

PS - macSSNa - DVB (n) または PS - r - SSNa を 230 で圧縮成形し、次いで、この得られた膜を 0.5 M の H₂SO₄ 中に 2 日間浸漬することによって、ナトリウムイオンをプロトンと交換し、次いでリンスし、そして脱イオン水に浸すことによって、プロトン交換膜 (PEM) を調製した。プロトン形態の得られたコポリマーを、本明細書中で、それぞれ、PS - macSSA - DVB (n) および PS - r - SSA と称する (ここで、「A」は、酸を表す) 。プロトン化膜の当量 (EW) (g ポリマー / 当量)

10

20

30

40

50

SO_3 ）を、滴定によって決定した。EW値は、IR分析により決定されたEWと非常に良く一致しており、このことは、この膜中の全てのイオンが、水溶液に接近可能であることを示した。

【0069】

（実施例5）

（PS-macSSA-DVB（n）プロトン化コポリマー膜およびPS-r-SSAプロトン化コポリマー膜の特徴付け）

（1.イオン含量、水の取込み／含水量および当量（EW））

コポリマーの赤外線スペクトルは、 1010 cm^{-1} におけるピーク（パラ置換ベンゼン環の面内変角に帰属される）、および 1453 cm^{-1} におけるピーク（非置換フェニル環の伸縮振動による）を示した。これらを、元素分析により得られる硫黄含量の値を用いる較正により、このコポリマーの組成（すなわち、モル%SSNa）を決定するために使用した。膜を、PS-macSSA-DVB（n）（ここで、n = 17、29、32、62および102）およびPS-r-SSAについて実施例4に開示されるようにして、調製した。これらの膜を、叩いて乾燥し、そしてそれらの重量を決定した。厚みを、デジタルマイクロメータ（Mitutoyo）を使用して測定した。乾燥した膜を得るために、サンプルを、80で減圧下に置き、そして一定の重量になるまで乾燥した。イオン含量、含水量およびスルホン酸基に対する水のモル比（ $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3]$ ）を、室温で決定した。この膜をスルホン酸水溶液に室温で48時間浸して、完全なプロトン化を保証し、次いで、室温で試験前の少なくとも24時間Mili-Q水中で保存することによって、含水量を測定した。試験膜（1.55cmの直径を有する円板の形態）を、叩いて乾燥し、表面の水を除去し、そしてすぐにSartorius Basic BA210S天秤（0.1mgの感度）で重さを計った。複数の円板を測定して、平均値を得た。膜を、減圧下、80で3時間乾燥し、そして乾燥重量を得る前に、デシケーター中に冷却した。この膜の寸法を、ノギスおよびデジタルマイクロメーターを用いて測定した。含水量を、容量%（ $100 \times$ 容量（水）/容量（湿潤膜））および重量%（ $100 \times$ 重量（水）/重量（湿潤膜））として表す。これらの測定の結果を、表3に示す。

【0070】

PS-macSSA-DVB（n）膜について、 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3]$ の比は、室温において、イオン含量の関数として、徐々に増加する（ SO_3 部位1つあたり約12～17の H_2O 分子）。相対的に低い値の $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3]$ は、いくつかの合成生成物のイオン含量が高い場合でさえ、新規のコポリマーイオン交換物質における弾性力が、浸透力に比べて非常に大きいことを示す。対照的に、 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3]$ の比は、比較されるランダムコポリマー膜において、同様の範囲のイオン含量を超えて劇的に増加する。このことはランダムコポリマー膜中の疎水性ポリスチレン鎖の粘着性の相互作用が、はるかに弱い（これは散在したイオン性基の存在に起因する堵考えられている）ことを示している。

【0071】

表3に示されるように、PS-macSSA-DVB（n）膜の含水量は、浸透圧の増加に起因して増加するイオン含量と共に増加する。しかし、水取込みの速度の増加は、マクロモノマー側鎖の長さと相關する。すなわち、約10モル%を越えるSSNaでは、イオン性側鎖が短くなるほど、含水量は低くなる。同様に、PS-macSSA-DVB膜の $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3]$ の比は、イオン含量の関数として、および側鎖の長さの関数として、増加する（ SO_3 部位1つあたり4～22個の H_2O 分子）。

【0072】

これらの膜の当量を、滴定によって決定した。予め処理した膜（酸性形態）の各々の3つのサンプルを個別に、50mlの2.0M NaCl溶液に、時折攪拌しながら2時間浸漬した。この溶液を、フェノールフタレインの終点まで0.025MのNaOHで滴定した。滴定の後、このサンプルを、蒸留水でリーンスし、そして減圧下80で、一定の重量になるまで乾燥した。当量（EW）を、以下の式に従って計算した：

10

20

30

40

50

$$E\ W = W_s / (V_{NaOH} \times C_{NaOH})$$

ここで、 W_s は、サンプルの乾燥重量 (g) であり、 V_{NaOH} および C_{NaOH} は、滴定で消費された $NaOH$ 溶液の容量 (リットル) およびモル濃度である。当量をまた、表 3 に示す。

【0073】

滴定による $E\ W$ の決定は、膜のイオン含量およびイオンを交換する膜の能力の両方に依存し、これは次いで、溶液に対するイオン性部位の接近性により決定される。IR 分析により決定された $E\ W$ データを、滴定により得られたデータと比較した。一般的な一致は、比較的高いコポリマーイオン含量について存在する。しかし、1200 g/mol よりも大きい $E\ W$ 値を有するコポリマー膜について、滴定により決定された $E\ W$ は、より大きく、そして不一致は、 $E\ W$ の増加と共に増加する。イオン含量が低い場合、この滴定方法は、高 $E\ W$ のサンプルについての $E\ W$ を過大評価すると考えられる。なぜなら、スルホネート部位の一部は、疎水性マトリクスがこのスルホネート部位を隔離するために、滴定に近づきにくいからである。

【0074】

【表 3 - 1】

表 3

PS-*mac*SSA-DVB(n) プロトン化コポリマー膜および
PS-*r*-SSA プロトン化コポリマー膜の特徴づけ

コポリマー	SSA% ^a	EW (IR) (g/mol)	EW (Titration) (g/mol)	H ₂ O% (Wt.)	H ₂ O% (vol.)	[H ₂ O]/ [SO ₃]	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
PS- <i>mac</i> -SSA-DVB (17)	17.7	689	764	22	22	11	0.076
	14.2	835	857	21	17	13	0.054
	12.6	931	1010	14	15	9	0.038
	9.9	1150	1210	11	9	8	0.018
	9.2	1239	1340	10	11	8	0.015
	7.8	1433	2530	6	5	6	0.01
	7.2	1541	15000	5	3	4	-
PS- <i>mac</i> -SSA-DVB (29)	18.9	654	595	34	37	19	0.153
	17.2	706	664	32	37	18	0.094
	14.7	809	775	21	21	12	0.045
	11.2	1035	990	15	18	10	0.015
	9.9	1157	1240	11	9	8	0.009
	7.3	1522	1610	9	11	8	0.003
	7.4	1512	2940	6	7	6	-
PS- <i>mac</i> -SSA-DVB (32)	19.1	648	641	--	32.2	17.1	0.24
	16.1	748	736	--	24.2	13.3	0.054
	11.9	979	993	--	17.6	11.6	0.013
	10.1	1127	1156	--	15.4	11.4	0.0069

【0075】

【表 3 - 2】

10

20

30

40

50

コポリマー	SSA% ^a	EW (IR) (g/mol)	EW (Titration) (g/mol)	H ₂ O% (Wt.)	H ₂ O% (vol.)	[H ₂ O]/ [SO ₃]	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
PS-mac-SSA-DVB (62)	15.3	784	645	33	39	22	0.124
	14.8	808	725	29	36	18	0.083
	13.1	898	807	21	19	13	0.04
	10.2	1125	2120	11	14	8	0.008
	8.0	1409	1360	10	10	9	0.004
	7.1	1566	18700	6	6	5	-
	6.5	1709	100000	5	5	5	-
PS-mac-SSA-DVB (102)	16.1	747	672	26	-	14	0.2
	13.2	887	866	17.6	-	11	0.01
	10.9	1054	1075	14	-	10	0.0030
	8.56	1318	21060	4	-	3	-
	7.12	1566	36080	5	-	5	0.002
PS-r-SSA	16.8	721	811	--	40.5	27.2	0.0041
	12.0	970	1067	--	24.2	17.2	0.0023
	9.6	1291	1218	--	12.3	10.1	0.00058

10

20

30

【0076】

(2. イオン交換物質およびランダムコポリマーから調製される膜の構造)

透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析を、Pb²⁺で染色したPS-macSSA-DVB (n) 膜およびPS-r-SSA 膜について実施した。フィルムを、2枚のポリスチレンフィルムの間に挟み、そして加熱圧縮した。ポリスチレンフィルムの間に溶着したサンプルを、超ミクロトーム (Ultracut-E, Reichert-Jung) を使用して、垂直方向に沿って切断して、40 nm 厚の切片を作製した。

【0077】

図2、3および4は、それぞれ、12.9モル%、11.9モル%、および13.2モル%の類似のイオン含量を有し、それぞれ、短い鎖 (約21のn)、中程度の鎖 (約32のn) および長い鎖 (約102のn) を有するマクロモノマーを含む膜のTEM顕微鏡写真を示す。図2に示される膜 (n=21) 中に含まれるマクロモノマーの反復単位の数は、表3の膜 (n=17) 中の反復単位の数とはわずかに異なる。しかし、図2に示される膜の形態および特性、ならびに図3および図4に示される膜の形態および特性は、短い鎖、中程度の鎖および長い鎖を有する膜の代表である。この顕微鏡写真的黒塗りの領域は、イオン領域の位置を表し、一方、明るい領域は、疎水性ポリスチレン領域を表す。

【0078】

3つ全ての顕微鏡写真が、二相性形態を証明する。特定のPS-macSSA-DVB (n) について、イオン領域の割合およびイオン領域の結合性は、イオン含量の増加と共に増加する。しかし、これら3つのPS-macSSA-DVB (n) 膜の間の明確な差異が存在する。図2~4は、PS-macSSA-DVB (21) (短い鎖長) について、二相性形態もまた、より長い鎖のアナログにおける場合と同様に、現れないことを示す。8.1モル%のスチレンスルホネート (モル% SSA) サンプルについて、イオン領域の明確な分離は、観察されなかった。イオン領域の結合性は、12.9モル%および16.6モル%のサンプルについてより大きいが、相分離は、より長いマクロモノマーを有する膜と比較して相対的になお中程度であるに過ぎない。

【0079】

二相性形態は、マクロモノマーの鎖長が増加するにつれてより明確になる。PS-mac

40

50

SSA-DVB(102)について、個々の球形のイオン領域が、8.6モル%のSSAを含む膜について観察され得る。10.9モル%のイオン含有膜について、イオン領域は、はるかに大きかったが、なお大きく隔離されていた。イオン含量が13.2モル%までさらに増加される場合、イオン領域は、結合して、より連続した二相性イオンネットワークを形成する。

【0080】

PS-macSSA-DVB(32)膜のTEM顕微鏡写真はまた、二相性形態を示す。最も低いイオン含量(8.1モル%のSSA)を有するサンプルは、相が分離したネットワークを有することが観察された。イオン含量が増加するにつれて、イオン結合の密度が増加する。相分離の程度は、短いグラフト長の膜の相分離の程度と長いグラフト長の膜の相分離の程度との間にあることが観察された。

【0081】

異なる程度の相分離は、異なるマクロモノマーの鎖長に起因する。所定のイオン含量について、マクロモノマーが大きくなるほど、骨格状のマクロモノマーの間の分離が大きくなる。例えば、隣接するペンドントマクロモノマーを分離する骨格スチレン反復単位の平均数は、15モル%のSSAを含むPS-macSSNa-DVB(21)について、約120であると計算される。対照的に、隣接するペンドントマクロモノマーを分離する骨格スチレン反復単位の平均数は、PS-macSSNa-DVB(102)について、約580であると計算される。

【0082】

観察される二相性形態とは対照的に、スチレンとスチレンスルホネートとのランダムコポリマーのTEM顕微鏡写真は、特徴がない。図5は、図2~4に例示されるPS-macSSA-DVB膜のイオン含量と類似のイオン含量(12モル%)を有するPS-r-SSA膜の代表的な顕微鏡写真を示す。

【0083】

(3. プロトン化コポリマー膜の伝導率)

表3に列挙されるように、プロトン伝導率()を、GardnerおよびAnanta ramam(J. Electroanal. Chem. 395:67, 1995)により記載されるようにして、100Hz~40MHzの周波数範囲のインピーダンス分光法によって、室温で測定した。16047 Test Fixtureを備えるHewlett Packard 4194-A Impedance Analyzerを、金メッキ同軸プローブと共に使用した。この測定の精度を、Nafion(登録商標)117の伝導率値(0.07~0.08 cm^{-1}) (これは公表された結果と一致している)を得ることによって、実証した。

【0084】

PS-macSSA-DVB(n)膜は、PS-r-SSA膜よりも有意に高い伝導率を示した。本発明の例示的なイオン交換物質とランダムコポリマーを含む膜(ここでこの膜は、それぞれ、約16.1モル%および約16.8モル%のスチレンスルホン酸を有する)との比較において、本発明の膜の伝導率は、その含水量が60%よりも低いにもかかわらず、一桁高い。すなわち、PS-macSSA-DVB(n)膜は、プロトン輸送の際に、より効果的にそれらの結合水を使用する。例えば、19.1モル%のSSAを有するPS-macSSA-DVB(32)は、0.24 cm^{-1} の伝導率を有するが、室温でわずか33容量%の水しか含まない。この伝導率は、同様の含水量を有するNafion 117 (Nafion 117は、室温で34容量%のH₂Oを含む)よりも3~5倍大きい。

【0085】

調製される各々の膜(n=17、29、32、62および102)について、伝導率は、イオン含量と共に増加する。しかし、ちょうど形態および水吸収の場合と同じように、異なるマクロモノマーの鎖長の生成物の間には特徴的な差異がある。最短の鎖長(n=17)に基づく膜は、低イオン含量レジームにおいて、高い伝導率を示す。このレジームにお

10

20

30

40

50

ける伝導率は、マクロモノマーの鎖長の増加と共に減少する。対照的に、伝導率は、高イオン含量レジームにおいて、マクロモノマーの鎖長の減少と共に減少する。

【0086】

長い鎖長を有するマクロモノマーを有する膜は、より短い鎖長を有するマクロモノマーを有する膜よりも高い程度まで相分離される。従って、低イオン含量レジームにおける水性領域／イオン領域の「結合性」は、長い鎖長のマクロモノマーに基づく膜についてより低い。従って、伝導率は、より長い鎖長を有するマクロモノマーを有する膜について、低イオン含量レジームにおいてより低い。イオン含量の増加に伴って、膜は、連続したネットワークを形成するのに十分な水を吸収し、そしてここで相分離は、水性領域／イオン領域の結合性を増大する。なぜなら、これは、非伝導性疎水性領域を排除するように働くからである。従って、高イオン含量レジームにおいて、より長い鎖長のマクロモノマーに基づく膜は、より短い鎖長のマクロモノマーに基づく膜よりも高い伝導率を示す。

【0087】

上記の実施例は、ペンダントマクロモノマーのモノマー反復単位の数の制御が、相分離を介してイオン性マイクロチャネルのネットワークを提供する疎水性部分および親水性部分を有するイオン交換物質を生じることを例示する。これらのマイクロチャネルは、水和された場合、イオンの運動を促進し、そしてイオン伝導率を増大する。

【0088】

本明細書中で参照されそして／または出願データシートに列挙される、上記の全ての米国特許、米国特許出願刊行物、米国特許出願、外国特許、外国特許出願および非特許刊行物は、その全体が本明細書中で参考として援用される。

【0089】

上記から、本発明の特定の実施形態が、例示の目的のために本明細書中に記載されているが、種々の変更が、本発明の精神および範囲から逸脱することなくなされ得ることが理解される。従って、本発明は、添付の特許請求の範囲以外によっては限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】図1は、マクロモノマーを生成するための安定フリーラジカル重合プロセス、その後の、ジビニルベンゼン(DVB)の反応性末端としての添加、その後の上記マクロモノマーとスチレンの共重合により代表的なイオン交換物質を与えることを得る、ナトリウムスチレンスルホネート(SSNa)モノマーからの代表的なイオン交換物質の合成を例示する。

【図2】図2は、P S - m a c S S A - D V B (21)から調製した膜の顕微鏡写真である。

【図3】図3は、P S - m a c S S A - D V B (32)から調製した膜の顕微鏡写真である。

【図4】図4は、P S - m a c S S A - D V B (102)から調製した膜の顕微鏡写真である。

【図5】図5は、P S - r - S S A から調製した膜の顕微鏡写真である。

10

20

30

【図1】

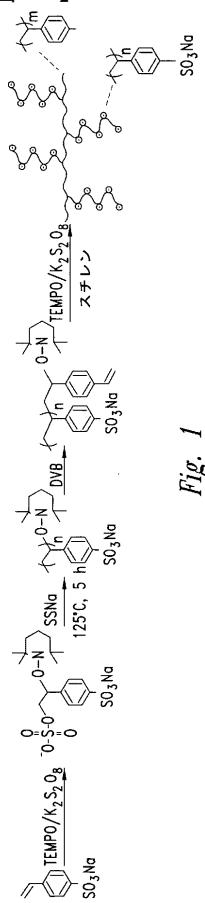


Fig. 1

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/093676 A2(51) International Patent Classification⁵: H01M 8/10, (74) Agent: DE KOCK, Elbie, R.; Russell Reyneke, Suite 700, C08J 5/22, H01M 8/02 Two Bentall Centre, 555 Burrard Street, Vancouver, British Columbia V7X 1M8 (CA).

(21) International Application Number: PCT/CA02/00703

(22) International Filing Date: 13 May 2002 (13.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/291,205 15 May 2001 (15.05.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BAL-LARD POWER SYSTEMS INC. [CA/CA]; 9000 Glenlyon Parkway, Burnaby, British Columbia V5J 5J9 (CA).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): HOLDLCROFT, Steven [CA/CA]; 18865 120th Avenue, Pitt Meadows, British Columbia V3Y 1W5 (CA). DING, Jianfu [CA/CA]; 250 Britannia Drive, Apt. 405, Ottawa, Ontario K1K 0R7 (CA). CHU, Carmen [CR/CA]; 1507-7360 Halifax Street, Burnaby, British Columbia V5A 1M4 (CA). STONE, Charles [CA/CA]; 4948 Edmonds Lane, West Vancouver, British Columbia V7W 3H7 (CA). MORRISON, Anne, E. [CA/CA]; 115 Prospect Avenue, North Vancouver, British Columbia V7R 2M6 (CA).

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

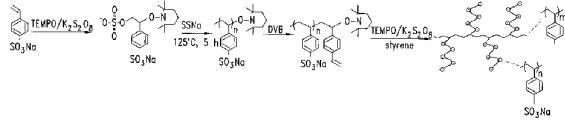
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PL, SE, TR), OAPI patent (BJ, BI, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ION-EXCHANGING MATERIALS WITH IMPROVED ION CONDUCTIVITY

WO 02/093676 A2



(57) **Abstract:** Ion-exchange materials comprising a polymeric backbone and a plurality of pendent styrene or fluorinated styrene macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of pendent styrene or fluorinated styrene macromonomers comprise a uniform number of styrene or fluorinated styrene monomer repeat units, and wherein predominantly all of the styrene or fluorinated styrene monomer repeat units have at least one charged group. Processes for making such materials, as well as products related thereto, are also disclosed. In a representative embodiment, the ion-exchange material is utilized as a proton-exchange membrane (PEM) for use in a PEM fuel cell.

ION-EXCHANGE MATERIALS WITH IMPROVED ION CONDUCTIVITY

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

This invention generally relates to ion-exchange materials and, more particularly, to ion-exchange materials that are useful as electrolytes for electrochemical fuel cells.

Description of the Related Art

Ion-exchange materials are useful over a broad range of applications, and may generally be categorized as either anion- or cation-exchange materials. Such materials have been used in fields such as chromatography, catalysis, electrochemical processes, the creation of super acids and super bases, and for the separation, concentration and/or purification of ionic species. One important application of ion-exchange materials is their use as electrolytes in electrochemical fuel cells. In this application, the electrolyte commonly conducts protons and thus may be characterized as a cation-exchange material. Such cation-exchange materials typically constitute an organic polymer having acidic functional groups attached thereto. The acidic functional groups, in turn, comprise corresponding cations, which, in the context of fuel cell electrolytes, are more commonly protons. When the electrolyte is in the form of a membrane, the ion-exchange material is often referred to as a proton-exchange membrane or "PEM," and fuel cells incorporating such a membrane are referred to as PEM fuel cells. Cation-exchange materials may also be incorporated into PEM fuel cells in other forms, for example, as components in the catalyst layers or as electrode coatings.

In general terms, an electrochemical fuel cell converts a fuel (such as hydrogen or methanol) and oxygen into electricity and water. Fundamental components of PEM fuel cells include two electrodes – the anode and cathode – separated by the PEM. Each electrode is coated on one side with a thin layer of catalyst, with the PEM being "sandwiched" between the two electrodes and in contact with the catalyst layers. Alternatively, one or both sides of the PEM may be coated with a catalyst layer, and the catalyzed PEM is sandwiched between a pair of porous electrically conductive electrode substrates. The anode/PEM/cathode combination is referred to as a membrane electrode assembly or "MEA." Hydrogen fuel dissociates into electrons and protons upon contact with the catalyst on the anode-side of the MEA. The protons

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

migrate through the PEM, while the free electrons are conducted from the anode, in the form of usable electric current, through an external circuit to the cathode. Upon contact with the catalyst on the cathode-side of the MEA, oxygen, electrons from the external circuit, and protons that pass through the PEM combine to form water.

5 Desirable characteristics of a PEM include good mechanical properties, high conductivity, resistance to oxidative and thermal degradation, and dimensional stability upon hydration and dehydration. A variety of materials have been developed with these characteristics in mind, including perfluorinated sulfonic acid aliphatic polymers such as those described in U.S. Pat. Nos. 3,282,875 and 4,330,654. One
10 example is a product sold by DuPont under the trade name Nafion®. This material has been used effectively in PEM fuel cells due to its acceptable proton conductivity, as well as its mechanical and chemical characteristics. More specifically, Nafion is a polytetrafluoroethylene-based ionomer containing sulfonic acid groups to provide proton conductivity

15 A variety of aromatic-based polymers for PEMs have also been investigated, such as films made from sulfonated poly- α,β,β -trifluorostyrene. However, these membranes have unfavorable mechanical properties when wet and become brittle when dry (see *Russian Chemical Reviews* 59:583, 1988). Some improvement is
20 realized when poly- α,β,β -trifluorostyrene is blended with polyvinylidene fluoride and triethylphosphate plasticizer. However, the blended material is still not satisfactory for use as PEMs in fuel cells (A.J. Appleby, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1989, p. 286).

25 Polymers with more favorable mechanical properties have been derived from copolymerization of α,β,β -trifluorostyrene with a variety of substituted α,β,β -trifluorostyrenes, as described by U.S. Patent No. 5,422,411. Substituents in this context include alkyl, halogen, C_yF_{2y-1} , OR (where R is alkyl, perfluoroalkyl, aryl),
CF=CF₂, CN, NO₂, OH, and sulfonyl fluoride. Such copolymers may be prepared via an emulsion-free radical polymerization, followed most commonly by reacting with a sulfonating reagent to introduce sulfonic acid functional groups.

30 Enhanced mechanical strength and dimensional stability have been achieved when PEMs are prepared as composite materials. One approach is to first form the polymer into a membrane and then laminate the membrane to a porous substrate. Another approach is to impregnate the porous substrate with a solution of the polymer. In either case, the substrate imparts desired mechanical properties and
35 dimensional stability. One example of this approach is the impregnation of Gore-tex® (a porous polytetrafluoroethylene) with Nafion as described in *Journal of the*

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

Electrochemical Society 132:514-15, 1985. Also, U.S. Patent No. 5,985,942 describes composite membranes prepared by impregnating a porous substrate with various substituted α,β,β -trifluorostyrene polymers. Another approach to preparing PEMs having good mechanical properties, dimensional stability, and resistance to degradation 5 is to graft functional components onto films having such characteristics. For example, U.S. Patent No. 4,012,303 describes preparation of a PEM by grafting α,β,β -trifluorostyrene onto a chemically resistant film, followed by sulfonation of the grafted material.

Development efforts directed to PEMs, such as those described above, 10 have largely focused on improving mechanical properties, as well as oxidative and thermal stability. Less effort has been directed towards increasing the conductivity of such membranes, and that effort has been largely focused on the concentration or density and nature of ion-exchange groups incorporated into the polymeric material. Yet for fuel cell applications at least, it is very important that PEMs have high 15 conductivity since commercial feasibility of fuel cells largely hinges on the power density achieved (i.e., electrical power output per unit of stack volume and weight).

Accordingly, there remains a need in the art for improved ion-exchange materials generally and, more particularly, for highly conductive ion-exchange materials useful as electrolytes in PEM fuel cells. The present invention fulfills these 20 needs, and provides further related advantages.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

In brief, this invention is directed to highly conductive ion-exchange materials that comprise a polymeric backbone and a plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of 25 pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and wherein predominantly all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one charged group. The charged group may be an acidic group or a basic group or a mixture thereof, or salts thereof.

The ion-exchange material may be formed by a copolymerization 30 reaction between a backbone monomer and the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers. In this case, reactive functionality on the terminal groups of the macromonomer will form part of the backbone, for example, through condensation or free radical polymerization of the macromonomers with other monomers. Further, 35 depending on the nature of the terminal groups of the macromonomers, they may also

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

form the entire backbone in the ion-exchange material, again through, for example, condensation or free radical polymerization reaction. Alternatively, the ion-exchange material may be formed by covalently bonding the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers to an existing backbone, in the form of a bulk polymer or 5 copolymer, comprising reactive sites. Furthermore, in some embodiments, the polymeric backbone may be a porous inorganic polymer, such as, for example, carbon (graphite) or TiO₂, to which the macromonomer is grafted, or may be an electron-conducting polymer. Such materials have use, for example, as catalyst support materials.

10 A method is also disclosed for making a plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units. This method comprises the steps of (1) adding a free radical initiator into a mixture comprising one or more types of styrenic or fluorinated styrenic monomers, a solvent and a stable free radical agent, wherein the 15 mixture is at a first temperature sufficient to form an adduct between a portion of the styrenic or fluorinated styrenic monomers, the free radical initiator and the stable free radical agent; (2) polymerizing the adduct with the styrenic or fluorinated styrenic monomers at a second temperature greater than the first temperature, wherein the second temperature is sufficient to sustain polymerization, and thereby forming the 20 plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units; and (3) adding a reactive end-group to each of the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units.

25 In a more specific embodiment, a proton-exchange membrane (PEM) is disclosed comprising an ion-exchange material having a polymeric backbone and a plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and wherein predominantly all of the styrenic or fluorinated 30 styrenic monomer repeat units have at least one acidic group. In further embodiments, a membrane electrode assembly (MEA) is disclosed comprising the PEM of this invention, as well as fuel cells containing such an MEA.

These and other aspects of this invention will be evident upon reference to the following detailed description and attached drawings. To this end, a number of 35 articles and patent documents are cited hereinto to aid in understanding certain aspects

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

of this invention. Such documents are hereby incorporated by reference in their entirety.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 illustrates synthesis of a representative ion-exchange material 5 from sodium styrene sulfonate (SSNa) monomer via a stable free radical polymerization process to yield macromonomers, followed by adding divinylbenzene (DVB) as a reactive terminus, followed by copolymerization of the macromonomers with styrene to give a representative ion-exchange material.

Figures 2, 3, 4 and 5 are micrographs of membranes prepared from PS-10 macSSA-DVB(21), PS-macSSA-DVB(32), PS-macSSA-DVB(102), and PS-r-SSA, respectively.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As noted above, this invention is generally directed to ion-exchange materials that have improved ion-conductivity and, in one representative embodiment, 15 to ion-exchange materials useful as electrolytes in PEM fuel cells. In another representative embodiment, this invention is directed to ion-exchange materials useful as catalyst supports. Products and processes related to ion-exchange materials are also disclosed and discussed in greater detail below.

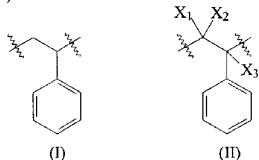
The ion-exchange materials comprise a polymeric backbone with a 20 plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto. In turn, the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, predominantly all of which have at least one charged group—that is, an acidic group or a basic group, or a mixture or salt thereof. For purpose of convenience, styrenic or 25 fluorinated styrenic macromonomers are also referred to herein as “macromonomers,” while styrenic or fluorinated styrenic monomers are also referred to herein as “monomers.”

For a particular ion-exchange material, the pendent macromonomers are 30 uniform with respect to the number of their monomer repeat units (*i.e.*, their chain length). Styrene monomer (*e.g.*, ethenyl benzene; $C_6H_5CH=CH_2$) is a well-known starting material used in the manufacture of a variety of plastic and synthetic rubber materials. “Fluorinated styrene” monomer, as used herein, has at least one of the ethenyl hydrogen atoms replaced with a fluorine atom. For example, α,β,β -trifluorostyrene ($C_6H_5CF=CF_2$) has all three ethenyl hydrogen atoms replaced with

WO 02/093676

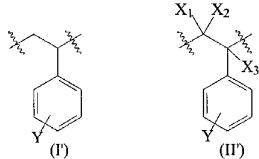
PCT/CA02/00703

fluorine atoms. Styrene monomer or fluorinated styrene monomer, may have other non-hydrogen substituents on the aromatic ring, and by combination with itself or other vinyl monomers, forms the "styrenic or fluorinated styrenic macromonomers" of this invention. The "monomer repeat units" are that portion of the macromonomer attributable to the corresponding monomer. In the case of styrene, the monomer repeat unit has the following structure (I), and for fluorinated styrene the monomer repeat unit has the following structure (II):



wherein X_1 , X_2 and X_3 of structure (II) are individually hydrogen or fluorine, and
10 wherein at least one of X_1 , X_2 and X_3 is fluorine.

As mentioned above, the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise monomer repeat units of the above structures (I) and/or (II). In turn, predominantly all of these monomer repeat units have at least one acidic or basic group (Y) as a substituent of the phenyl ring, as represented by the following structures (I') and (II'):



wherein Y represents at least one charged group as defined herein.

In addition, the styrene and fluorinated styrene monomer repeat units may be further substituted on the phenyl ring, the ethylene carbon(s), or both. For example, in either structure (I) or (II), one or more of the ethylene carbon atoms may be substituted with lower alkyl (such as methyl) or lower fluoroalkyl (such as trifluoromethyl). Furthermore, in either structure (I) or (II), the phenyl ring may be further substituted with one or more additional ring substituents such as phenyl, pyridinyl, pyrrolyl or furanyl. Lastly, the phenyl ring may be fused to another phenyl ring to form naphthyl, wherein the naphthyl ring is optionally substituted with one or more of the ring substituents as defined above. Thus, as used herein, the phrase

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

"styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units" includes the monomer repeat units of structures (I') and (II') above, as well as substituted derivatives thereof.

A "charged group" is any moiety that contains either a positive or negative charge, or both, and associated counterion(s). In one embodiment, the charged

5 group is an "acidic group." Representative acidic groups include (but are not limited to) $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_2\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{OPO}_2\text{H}_2$ and $-\text{OPO}_3\text{H}_2$. In another embodiment, the charged group is a "basic group." Representative basic groups include (but are not limited to) $-\text{NR}_2$ and $-\text{PR}_2$ (wherein R is alkyl, fluoroalkyl or aryl). Charged groups also include the corresponding anions and cations of the above groups,

10 as well as salt forms thereof.

Ion-exchange materials that contain acidic groups will conduct cations, while ion-exchange materials that contain basic groups will conduct anions. Typically, when used as an electrolyte in a fuel cell, the charged groups are acidic groups and thus conduct protons. For other applications, the charged groups are basic groups, and may

15 be used, for example, to separate, purify or concentrate desired anions.

When referring to the charged groups of the monomer repeat unit, the term "predominantly all" means that a sufficient number of the monomer repeat units have a charged group such that a desired level of ion-conductivity is imparted to the ion-exchange material. For example, when the ion-exchange material is to be used as

20 an electrolyte for a fuel cell, at least 50% of the monomer repeat units have at least one acidic group. In other embodiments, at least 70%, at least 80%, or at least 90%, respectively, of the monomer repeat units have at least one acidic group. In a further embodiment, at least 95% of the monomer repeat units have at least one acidic group, and in one embodiment all (*i.e.*, 100%) of the monomer repeat units have at least one

25 acidic group.

An important aspect of the ion-exchange materials of this invention is that the pendent macromonomers, for a particular ion-exchange material, are uniform with respect to the number of their monomer repeat units. As used herein, "uniform" means that the pendent macromonomers for a particular ion-exchange material have a

30 polydispersity ranging from unity (*i.e.*, 1.0) to 1.4, generally from 1.05 to 1.3, and typically from 1.1 to 1.2. Polydispersity (PD) is defined as the weight average molecular weight (M_w) divided by the number average molecular weight (M_n) of the chemical species present in a mixture typically comprising different chemical species. Molecular weight, in turn, can be measured by a variety of techniques including, for

35 example, end-group titration, gel permeation chromatography, light scattering, osmometry, sedimentation, small angle neutron scattering and/or viscosity. Since

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

weight average molecular weight is always equal to or greater than number average molecular weight, polydispersity is either equal to or greater than unity. In addition, when the polydispersity of the pendent macromonomers is at unity, then each of the pendent macromonomers shares the same degree of polymerization (DP).

5 As mentioned above, the ion-exchange material comprises a plurality of pendent macromonomers covalently bonded to the polymeric backbone. The term "macromonomer" refers to a molecule comprising one or more types of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units covalently bonded to one another. While the macromonomer may comprise other monomer repeat units in addition to the styrenic or
10 fluorinated styrenic monomer repeat units, typically such other monomer repeat units will comprise less than 50% of the repeat units of the macromonomer. In other words, the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units will comprise 50% or more of the monomer repeat units of the macromonomer. In other embodiments, the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units will constitute in excess of 70%, in excess of
15 80%, or in excess of 90%, respectively, of the monomer repeat units. In yet a further embodiment, the monomer repeat units of the macromonomer will all (i.e., 100%) be styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units.

While the pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers, for a particular ion-exchange material, are uniform with respect to the number of their
20 monomer repeat units, that number may range from about 10 to about 150 from one particular ion-exchange material to another. For example, if the number of monomer repeat units for a given ion-exchange material is 30, then the macromonomer is uniform with respect to the number of monomer repeat units about the number 30. In specific embodiments, the number of monomer repeat units is in the range of 10 to 49, 50 to 99,
25 or 100 to 150, respectively. In one embodiment, the number of monomer repeat units is in the range of 20 to 40.

As for the plurality of pendent macromonomers covalently bonded to the polymeric backbone, the term "plurality" means a number sufficient to impart a desired level of ion-conductivity to the ion-exchange material for a given application. Ion-
30 conductivity may be measured by, for example, impedance spectroscopy as described by Gardner and Anantaraman (*J. Electroanal. Chem.* 395:67, 1995). For use as an electrolyte for a PEM fuel cell within the temperature range of 20°C to 200°C, a desired level of ion-conductivity is in excess of 0.02 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, commonly in excess of 0.05 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, and typically in excess of 0.10 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

35 The polymeric backbone, to which the pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers are covalently bonded, is either an organic polymer or

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

copolymer, or an inorganic polymer. As used herein, "pendent" means that there is a covalent bond attaching the macromonomer to the backbone, the point of attachment typically being at or near one end of the macromonomer. The macromonomers may be pendent at any location along the backbone.

5 In one embodiment, the polymeric backbone is a copolymer formed by the copolymerization of the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers with one or more backbone monomers. Representative backbone monomers include (but are not limited to) styrene, fluorinated styrene, ethylene, maleic anhydride, butadiene, isoprene and others, or substituted analogs thereof. The polymeric backbone may comprise
10 repeat units that include reactive end groups of the macromonomers (as discussed below), as well as one or more of the above monomers. In another embodiment, the polymeric backbone is an organic polymer or copolymer that is prepared as a bulk polymer or copolymer. In this case, the polymeric backbone may be synthesized by polymerization of one or more backbone monomers. Such polymeric backbones may
15 also contain chemical moieties that provide reactive sites for covalent attachment of the pendent macromonomers. In another embodiment terminal groups of the macromonomers can form the entire backbone.

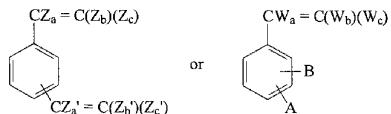
In another embodiment, the polymeric backbone is a porous inorganic polymer such as carbon (graphite) or TiO_2 . In this regard, "porous" means that the
20 polymeric backbone has pores that range in size from 0.1 to 100 μ m, and more typically from 0.1 to 10 μ m. Carbon can be functionalized to allow for grafting of macromonomers by reacting the surface of the carbon with free radicals such as those derived from 2-isobutynitrile, 3,5-dichlorobenzoyl peroxide, or lauryl peroxide (Boehm, *Carbon* 32:759, 1994). As another example, the surface of graphite can be
25 fluorinated to yield graphite fluoride, which can then reacted with the macromonomers (see, e.g., U.S. Patent No. 4,557,974). In another embodiment, the polymeric backbone is an electron-conducting organic polymer such as such as polypyrrole or polythiophene.

Where the macromonomers are covalently bonded to the polymeric
30 backbone during synthesis of the backbone by copolymerization, the macromonomers will typically contain a chemically reactive end-group, or reactive terminus, that participates in the copolymerization reaction to form the backbone. To make such reactive end groups, the macromonomer is reacted with, for example, a reactive compound having the structure:

35

WO 02/093676

PCT/CA02/00703



wherein

- Z_a, Z_b, Z_c, Z_{a'}, Z_{b'} and Z_{c'} are the same or different and independently hydrogen or fluorine, with the provisos that at least one of Z_a, Z_b or Z_c is fluorine and at least one of Z_{a'}, Z_{b'} or Z_{c'} is fluorine;
- 5 W_a, W_b and W_c are the same or different and independently hydrogen or fluorine; and
- A and B are the same or different and independently -H, -OH, -COX₂, -SO₂X, -F, -Cl, -NCO, -COX, -CO₂R or SO₂R, where R is alkyl and X is fluorine or
- 10 chlorine, with the proviso that both A and B are not -H.

In the case of tri-substituted phenyl groups (*i.e.*, C₆H₃), such reactive compounds are typically substituted at the 1,3,5-positions. Also, where the possibility exists that a functional group in the reactive end group, other than the vinyl group, may react with the free radical of the growing macromonomer chain, such undesired reactive functionality can be readily modified to avoid this competitive reaction. For example, where the reactive intermediate contains a hydroxyl group, such a functionality may interfere with the desired reactivity of the vinyl group. In this case, the hydroxyl group functionality can be modified to, for example, the phenoxy salt, to eliminate this undesired reactivity.

20 By reacting the macromonomer with one of the above reactive compounds, a reactive terminus is added to the macromonomer. This reactive terminus may then participate in the copolymerization reaction forming the polymeric backbone. In this manner, the pendent macromonomers are covalently bonded to the polymeric backbone during synthesis of the backbone itself. In an alternative embodiment, the 25 macromonomers are covalently bonded to the polymeric backbone subsequent to its creation as a bulk polymer or copolymer. In this embodiment, the reactive terminus may be used as a linker to covalently attach the macromonomer to an appropriate reactive site on the polymeric backbone. Alternatively, the reactive terminus may polymerize with the reactive terminus of other macromonomers to form the backbone.

25 In one embodiment of this invention the ion-exchange materials are in the form of membranes, and serve as electrolytes in a fuel cell. In this embodiment, the ion-exchange materials preferably conduct protons and are commonly referred to as proton-exchange membrane, or PEMs. In other embodiments, the PEM can be

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

interposed between and bonded to electrode layers (e.g., the cathode and anode), the side of each electrode facing the PEM being in contact with a catalyst layer, such as, for example, a platinum, platinum alloy, supported platinum, or supported platinum alloy catalyst. The catalyst layer may be applied to the membrane or to the electrode surface.

5 Such an assembly – that is, anode/PEM/cathode – is referred to as a membrane electrode assembly, or MEA. One method for forming the MEA involves spraying, or otherwise applying to the electrodes, a solution of ion-exchange material that is the same as, or different from, the ion-exchange material of the PEM. This ion-exchange material is typically applied to the catalyst-side of each electrode, with the PEM

10 sandwiched between the two electrodes such that the side of the electrode to which the ion-exchange material has been applied is in contact with the PEM. A compressive force is then applied, typically in conjunction with heat, to form the MEA. In further embodiments, fuel cells are disclosed that incorporate such a PEM and/or MEA, and such fuel cells may be combined to form a fuel cell stack. In this regard, a variety of

15 known techniques may be employed to make MEAs using the ion-exchange material of this invention.

In another embodiment, the ion-exchange materials of this invention comprise a plurality of macromonomers of differing uniform chain lengths. For example, the plurality of macromonomers may comprise a first portion and a second portion, wherein the number of monomer repeat units of the first portion are uniform about a given number, such as 32, and the number of monomer repeat units comprised in the macromonomers of the second portion are uniform about a different number, such as 62. As will be shown below, the water content and, thus, the ionic conductivity of the ion-exchange materials of this invention is a function of the macromonomer

25 chain-length. Ionic conductivity is also a function of operating temperature. Therefore, such blended ion-exchange materials provide effective fuel cell performance over a range of operating temperatures, such as, for example, 40°C to 200°C.

In another embodiment, the ion-exchange material of this invention is cross-linked. More specifically, the polymeric backbones may be cross-linked, or the

30 macromonomers may be cross-linked, or both the polymeric backbones and the macromonomers may be cross-linked. Such cross-linking may be achieved by methods well known in the art. For example, the macromonomers can be cross-linked by incorporating reactive moieties in the phenyl rings of at least a portion of the monomer repeat units of the macromonomers, wherein the reactive moieties bond with the

35 reactive moieties of adjacent macromonomers. The polymeric backbones may be cross-linked by reaction with a compound, such as DVB, having two reactive groups.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

Another embodiment is directed to ion-exchange membranes that comprise a porous polymer substrate interpenetrated with the ion-exchange material of this invention using porous polymer substrates and methods disclosed in, for example, WO 00/22684. The porous polymer substrate is selected to provide desired mechanical, 5 thermal, chemical, and oxidative stability to the membrane.

Additional embodiments of this invention include processes for the synthesis of the macromonomers described above via a stable free radical polymerization method. The focus of these processes is the synthesis of macromonomers that are uniform with respect to the number of monomer repeat units. 10 A macromonomer synthesis wherein the macromonomers have a narrow molecular weight distribution has, by definition, a polydispersity close to unity (*i.e.*, 1.0). Processes to synthesize polymers having relatively narrow polydispersities are disclosed in U.S. Patent No. 4,581,429, which is directed to free radical polymerization utilizing certain initiators. Also, U.S. Patent Nos. 5,322,912 and 5,449,724 are directed 15 to stable free radical polymerization to produce polymers, such as polyethylene, having polydispersities close to unity, where both a stable free radical agent and a free radical initiator are used for the polymerization.

In the processes of this invention for the synthesis of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers of a desired and uniform length, one or more 20 styrenic or fluorinated styrenic monomers, dissolved in a suitable solvent, are combined with one or more free radical initiators and a stable free radical agent. The stable free radical agent is added first and reversibly bonds to the one or more monomers or to the monomer radical. The agent only allows other monomers to react with and add to the monomer or growing chain of monomers that it "protects." Free radical initiators are 25 introduced at a lower temperature, such that they cannot react with the "protected" monomers. Polymerization does not take place until the temperature of the mixture exceeds a certain value, typically about 100°C. Any one or more of a variety of stable free radical agents and initiators may be used in this regard, such as those disclosed in U.S. Patent No. 5,449,724. Further, any solvent able to solubilize the reaction 30 components can be used, provided it is non-reactive to those components, and can withstand and maintain the desired reaction temperatures. In one embodiment, this reaction is allowed to go to completion. The macromonomers are then end-capped using any one of the reactive terminus agents disclosed above, and the macromonomer product, having the reactive terminus covalently bonded to one end, is then separated 35 from the reaction mixture.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

In a more specific embodiment, sodium styrene sulfonate monomer, in ethylene glycol solvent, is combined with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) as the stable free radical agent. Free radical initiators, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, are added to the mixture when its temperature has reached about 60°C. The mixture is then heated to 5 120°C - 125°C to carry out the polymerization. Finally, divinylbenzene (DVB) is added to the mixture and provides a reactive terminus for each of the macromonomer chains, allowing the latter to participate in subsequent copolymerization or grafting reactions. By this process, macromonomers having substantially uniform chain-lengths may be synthesized.

10 In an alternative embodiment, the same technique as described above can be used, except that the styrenic monomer is, for example, the potassium or sodium salt of α,β,β -trifluorostyrene sulfonate. The residual carbon-carbon double bond of the DVB terminus provides the chemically-reactive means for copolymerizing the macromonomer with a monomer or monomers, or grafting, via covalent bonding, the 15 macromonomer to a polymeric backbone that is a bulk polymer or copolymer.

16 In the above embodiments, the uniformity of macromonomer chain lengths largely results from using a stable free radical agent. The chain length itself is a function of the relative amounts of the one or more styrenic or fluorinated styrenic monomers and the one or more free radical initiators selected. As an example, when a 20 batch of styrenic macromonomers is prepared according the above process, where the average number of monomer repeat units per macromonomer chain is 30, the macromonomer chain length may vary from about 28 to about 32. The charged groups are typically covalently bonded to the styrenic or fluorinated styrenic monomers used to synthesize the macromonomers before synthesis of the macromonomers.

25 Further embodiments are directed to processes for the synthesis of ion-exchange materials by the reaction of the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers with one or more backbone monomers, or with a polymeric backbone that is a bulk polymer or copolymer, or with itself, according to four basic processes, the first step of each process being one of the processes described above for the 30 synthesis of the macromonomers.

(1) The first representative process comprises, as its second step, the copolymerization of the macromonomer with a backbone monomer or monomers. Various techniques that may be used in this regard (see, e.g., Maniruzzaman et al., *Macromolecules* 33:1583-92, 2000). In one embodiment a styrenic macromonomer, 35 comprising a divinylbenzene (DVB) reactive terminus, is emulsion copolymerized with styrene monomer. Figure 1 illustrates the synthesis of a representative macromonomer

using sodium styrene sulfonate, followed by addition of DVB as a reactive terminus to the macromonomer, and the subsequent copolymerization of the macromonomer with styrene monomer. Control of the density of macromonomers in the copolymer and, thus, in this case, of the ionic content of the copolymer, is achieved by adjusting the 5 feed ratio of macromonomer to monomer in the polymerization reaction and/or controlling the addition of the macromonomer to the monomer or vice versa. Ion-exchange materials synthesized by the above process have a controlled ionic content and comprise pendent styrenic macromonomers that are uniform with respect to the number of their monomer repeat units.

10 The same process may be used where other monomers and other styrenic or fluorinated styrenic macromonomers are copolymerized. When this first process is used, the styrenic macromonomers comprise a reactive terminus such as DVB. Charged groups (or precursors thereof, such as $-SO_2F$ or $-NO_2$) are typically covalently bonded to the monomer repeat units before synthesis of the ion-exchange material.

15 Also, where a precursor to an acidic or basic group is used, it may be converted to the corresponding acidic or basic group after the polymerization.

(2) The second representative process comprises, as its second step, grafting, via covalent bonding, the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers to a polymeric backbone that is a bulk polymer or copolymer, and that comprises reactive 20 sites provided by irradiation of the backbone material (see, e.g., U.S. Patent Nos. 4,012,303 and 4,605,685). Any irradiation method capable of introducing an acceptable density of reactive sites into the polymeric backbone may be used. For example, the irradiation may be by gamma rays, X-rays, or electron beam. Electron beam irradiation is advantageous as the process times are short and thus more suited to high volume 25 production processes. Also, it may be desirable to irradiate the polymeric backbone prior to contacting it with the styrenic or fluorinated styrenic macromonomer. Once again, to facilitate grafting of the macromonomer throughout the volume of the backbone, the backbone may be contacted with a solution of the macromonomer, where a solvent is selected that will penetrate the backbone and cause it to swell. When this 30 second method is used, the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers need not necessarily comprise a reactive terminus such as DVB.

(3) The third representative process comprises, as its second step, grafting, via covalent bonding, the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers to a polymeric backbone that is a bulk polymer or copolymer, and that comprises reactive 35 sites provided by reactive groups, covalently-bonded thereto, or by chemical activation or treatment of the backbone. Methods for providing the reactive groups or providing

reactive sites by chemical activation or treatment are well known in the art. For example, free radicals can effect hydrogen abstraction from polymers to yield reactive sites. Methacrylic or acrylic polymers or copolymers may be treated with phosphorus pentachloride, then reacted with a hydroperoxide to form a perester. The latter 5 decomposes to provide free radical sites for grafting (see, e.g., U.S. Patent No. 4,581,429). Functional groups may be provided in the polymeric backbone as, for example, precursor groups already present as substituents in the monomer or monomers polymerized to form the backbone. Reactive sites can then be created by post-reaction (i.e., after formation of the synthesis of the polymeric backbone) of the precursor 10 groups to create, for example, unsaturated carbon-carbon bonds. Such a method allows a spatially ordered incorporation of reactive sites in the polymeric backbone. For example, if the polymeric backbone comprises suitable functional groups, such as hydroxyl groups, a redox system (e.g., $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) can be used to yield reactive sites. As another example, if a monomer comprising isopropyl groups is introduced into or 15 pre-exists in the polymer, direct peroxidation can then provide reactive sites for grafting (see, e.g., U.S. Patent No. 4,581,429). Alternatively, reactive sites may be provided by chemically-reactive functional groups that are introduced into or pre-exist in the polymeric backbone by post-reaction of the backbone with suitable chemical agents. For example, hydroxyl groups introduced into the polymeric backbone can react with a 20 carboxyl group at an end of a macromonomer to form an ester linkage. Such methods may result in a more spatially random positioning of reactive sites throughout the volume of the backbone.

Therefore, depending upon which of the above approaches is used, an ion-exchange material may be synthesized that comprises a plurality of pendent 25 macromonomers located throughout the backbone in a spatially ordered or random fashion. For either approach, the polymeric backbone is usually contacted with a solution of the macromonomer, where a solvent is selected that will penetrate the backbone and cause it to swell. This facilitates grafting of the macromonomer throughout the volume of the backbone. More extensive grafting may also be 30 facilitated by having the polymeric backbone in solution when it is a bulk polymer or copolymer.

(4) The fourth representative process comprises, as its second step, reacting the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers to form a polymeric 35 backbone. In this process, a portion of the macromonomer polymerizes with corresponding portions of other macromonomers to form the backbone. This may be

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

accomplished, for example, by polymerization of a reactive end group of the styrenic or fluorinated styrenic macromonomer.

The following examples are provided for purpose of illustration, not limitation.

5 EXAMPLE 1

SYNTHESIS OF REPRESENTATIVE ION-EXCHANGE MATERIAL FROM STYRENE MONOMER
AND SODIUM STYRENE SULFONATE MACROMONOMER WITH A DVB TERMINUSStep 1: Synthesis of sodium styrene sulfonate macromonomers comprising a DVB terminus (macSSNa-DVB) by stable free radical polymerization

10 A 1 L round-bottom flask equipped with a reflux condenser was charged with ethylene glycol (EG), sodium styrene sulfonate (SSNa), and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO). $K_2S_2O_8$ and $Na_2S_2O_3$ dissolved in H_2O were added, the system was purged with O_2 -free N_2 , and heated to 60°C with stirring for 1 hr. The solution was heated further to reflux (120-125°C) for 5 hr after which divinylbenzene

15 (DVB) (9 ml, 63 mmol) was injected into the solution and the mixture refluxed for an additional 15-20 min. The solution was cooled to room temperature and centrifuged. A top layer of unreacted DVB and precipitated solid salts (products of initiation) were removed. The solution was poured into diethyl ether/methanol (60/40 vol %) with stirring to precipitate the macromonomer. After filtration the macromonomer was dried

20 under vacuum at room temperature for 1 day. No significant change in molecular weight or polydispersity of the macromonomer was observed after addition of the above-indicated quantity of DVB.

The number of SSNa monomer repeat units in the macromonomer product was controlled by the molar ratio of radical adduct to monomer. A particular
25 SSNa macromonomer may be characterized by its number of monomer repeat units (n), and is referred to herein as *macSSNa(n)*. After addition of DVB, such macromonomers are referred to herein as *macSSNa-DVB(n)*. Four different macromonomer products were synthesized by the above process, corresponding to n = 17, 29, 62, and 102. The amounts of reagents used to synthesize these products are shown in Table 1 below.

30

Table 1
Reaction Conditions for the Preparation of *macSSNa-DVB(n)*

n	<i>macSSNa-DVB(n)</i>			
	17	29	62	102
mol. wt.	4170	7670	16500	26250
SSNa (g)	60.0	80.0	80.0	80.0
TEMPO (g)	9.000	6.082	3.072	1.48
Na ₂ S ₂ O ₈ (g)	4.100	2.733	1.367	0.688
K ₂ S ₂ O ₈ (g)	7.776	5.184	2.593	1.292
EG (ml)	600	400	200	200
H ₂ O (ml)	180	120	60	60
DVB (ml)	32	30	15	12
Time (h) ⁽¹⁾	4.0	5.0	6.0	6.0
Yield ⁽²⁾	78%	76%	85%	94%

⁽¹⁾ Polymerization time for *macSSNa*.

⁽²⁾ Based on SSNa.

Step 2: Copolymerization of *macSSNa-DVB(n)* with Styrene

Emulsion copolymerization of styrene with *macSSNa-DVB(n)* for n = 17, 29, 62, and 102 was carried out at 60°C in a mixture of deionized H₂O and EG. A typical procedure was as follows: a particular *macSSNa-DVB(n)* macromonomer (6.0 g) was dissolved in a mixture of 20 ml EG and 3 ml H₂O. The system was purged with N₂. To obtain copolymers with different sulfonate contents, the amount of macromonomer added was varied between 6.0 and 2.0 g, and the amount of styrene added was varied between 4.0 and 8.0 ml. The solution was heated to 60°C, and 60 mg K₂S₂O₈ in 3.0 ml H₂O were injected to initiate polymerization. The solution was stirred at 60°C for 3.5 hr and 70°C for 0.5 hr. The copolymer was precipitated into 60/40 vol % diethyl ether/methanol, collected by filtration, and air-dried. The crude product was extracted first with hot water and then with tetrahydrofuran (THF). The copolymer was finally dried under vacuum.

The sodium (Na) form of a copolymeric ion-exchange material having a polystyrene backbone (PS) is designated PS-*macSSNa-DVB(n)*. Synthesis of PS-*macSSNa-DVB(n)* by the above-described two step process is depicted in Figure 1. For comparative purposes, random copolymers of styrene and sodium styrene sulfonate

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

(PS-*r*-SSNa) were also prepared using a conventional emulsion copolymerization as described by Weiss et al. (*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23:525, 1985).

EXAMPLE 2

CHARACTERIZATION OF *mac*SSNa(n) AND *mac*SSNa-DVB(n)

5 Molecular weights of *mac*SSNa(n) and *mac*SSNa-DVB(n) were estimated by gel permeation chromatography (GPC, Waters, Model M-45) equipped with four ultrahydrogel columns. The eluant was 0.2 M NaNO₃ and 0.01 M Na₂HPO₄ in a mixture of acetonitrile/water (20:80 v/v) and the elution rate was 1 ml/min. The columns were calibrated by *mac*SSNa(n) standards (Polysciences).

10 GPC analysis of *mac*SSNa(n) products prior to addition of the DVB terminus showed single narrow peaks for each of four products (n = 17, 29, 62, 102). Molecular weight data for these products are shown in Table 2. Polydispersities of 1.2-1.3 are consistent with a stable free radical polymerization. Molecular weights increase with the increasing monomer to initiator (radical adduct) ratio.

15

Table 2
Characterization of *mac*SSNa(n)

n	M _w ^a	M _n ^b	PD ^c	<DP> ^d
17	4170	3500	1.19	17
29	7670	5900	1.30	29
62	16500	12700	1.29	62
102	26250	21000	1.25	102

^aweight average molecular weight^bnumber average molecular weight^cpolydispersity^ddegree of polymerization

20 GPC curves of *mac*SSNa-DVB(n) also showed narrow peaks for each of the sample products. The molecular weights and values for polydispersity were 25 virtually identical to the corresponding parent macromonomer prior to addition of DVB.

EXAMPLE 3
PREPARATION OF PS-*mac*SSNa-DVB(32)

PS-*mac*SSNa-DVB(32) was prepared according to the procedures set forth in Example 1. Specifically, the sodium styrene sulfonate macromonomer, *mac*SSNa(32), was prepared and DVB added thereto to yield *mac*SSNa-DVB(32). This macromonomer was then copolymerized with styrene to give PS-*mac*SSNa-DVB(32).

EXAMPLE 4
PREPARATION OF PEMs FROM THE PS-*mac*SSNa-DVB(n) AND PS-*r*-SSNa

Proton-exchange membranes (PEMs) were prepared by compression molding PS-*mac*SSNa-DVB(n) or PS-*r*-SSNa at 230°C, followed by sodium ion exchange for protons by soaking the resulting membranes in 0.5 M H₂SO₄ for 2 days, followed by rinsing, and immersion in deionized water. Protonic forms of the resulting copolymers are referred to herein as PS-*mac*SSA-DVB(n) and PS-*r*-SSA, respectively (where "A" refers to acid). Equivalent weights (EW) of the protonated membranes (g polymer-equiv SO₃) were determined by titration. EW values were in excellent agreement with those determined by IR analysis indicating that all ions in the membrane are accessible to aqueous solution.

EXAMPLE 5
CHARACTERIZATION OF PS-*mac*SSA-DVB(n) AND PS-*r*-SSA
20 PROTONATED COPOLYMER MEMBRANES

1. Ionic Content, Water Uptake/Content and Equivalent Weight (EW)

Infra-red spectra of the copolymers exhibited peaks at 1010 cm⁻¹, assigned to in-plane bending of the para-substituted benzene ring, and 1453 cm⁻¹ attributed to stretching vibrations of the unsubstituted phenyl ring. These were used to determine compositions of the copolymers (*i.e.*, mol % SSNa) through calibration with values of sulfur content obtained by elemental analysis. Membranes were prepared as disclosed in Example 4 for PS-*mac*SSA-DVB(n), where n = 17, 29, 32, 62, and 102, and PS-*r*-SSA. The membranes were pat-dried and their mass determined. Thicknesses were measured using a digital micrometer (Mitutoyo). To obtain dry membranes, samples were placed under vacuum at 80°C and dried to constant weight. Ionic contents, water contents, and the molar ratio of water to sulfonic acid groups ([H₂O]/[SO₃⁻]) were determined at room temperature. Water contents were measured by soaking the membranes in aqueous sulfuric acid for 48 hrs at room temperature to

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

ensure complete protonation, and then stored in Milli-Q water for at least 24 hrs at room temperature prior to testing. Test membranes, in the form of discs with a diameter of 1.55 cm, were pat-dried to eliminate surface water and quickly weighed on a Sartorius Basic BA210S balance (sensitivity of 0.1 mg). Multiple discs were measured to obtain 5 an average value. Membranes were dried under vacuum for 3 hrs at 80°C and cooled in a desiccator before obtaining dry weights. The membrane dimensions were measured with vernier calipers and a digital micrometer. Water contents are expressed as Vol % (100 x Vol_{Water}/Vol_{Wet Membrane}) and as Wt % (100 x Wt_{Water}/Wt_{Wet Membrane}). The results of these measurements are presented in Table 3.

10 For PS-*mac*SSA-DVB(n) membranes, the [H₂O]/[SO₃⁻] ratio increases gradually (~12-17 H₂O molecules per SO₃⁻ site) as a function of ionic content at room temperature. The relatively low value of [H₂O]/[SO₃⁻] indicates that the elastic forces in the novel copolymeric ion-exchange materials are quite large compared to the osmotic forces, even though ionic contents for some synthesized products are high. In 15 contrast, the [H₂O]/[SO₃⁻] ratio increases dramatically in the comparative random copolymer membranes over a similar range of ionic content. This indicates that the cohesive interactions of the hydrophobic polystyrene chains in the random copolymer membranes are much weaker, which is believed to be due to the presence of interspersed ionic groups.

20 As shown in Table 3, the water content of the PS-*mac*SSA-DVB(n) membranes increases with increasing ionic content due to the increasing osmotic pressure. However, the rate of increase of water uptake correlates with the length of the macromonomer side chain. That is, above ~10 mol % SSNa, the shorter the ionic side chain, the lower the water content. Similarly, the [H₂O]/[SO₃⁻] ratio for the PS- 25 *mac*SSA-DVB membranes increases (4-22 H₂O molecules per SO₃⁻ site) as a function of ionic content, and as a function of the side chain-length.

The equivalent weight of the membranes was determined by titration. Three samples of each pretreated membrane (acidic form) were individually immersed in 50 ml 2.0 M NaCl solutions for 2 hours with occasional agitation. The solutions 30 were titrated with 0.025 M NaOH to a phenolphthalein end-point. After titration, the sample was rinsed with distilled water and dried under vacuum at 80°C to constant weight. The equivalent weight (EW) was calculated according to: EW = W_d/(V_{NaOH} x C_{NaOH}), where W_d is the dry weight (g) of the sample, V_{NaOH} and C_{NaOH} are the volume (in liters) and molar concentration of NaOH solution consumed in titration. Equivalent 35 weights are also presented in Tables 3.

Determination of EW by titration depends on both the ionic content of the membrane and the ability of the membrane to exchange ions, which in turn is determined by the accessibility of ionic sites to solution. EW data determined by IR analysis was compared with that obtained by titration. General agreement exists for 5 relatively high copolymer ionic content. However, for copolymer membranes possessing EW values > 1200 g/mol, EW determined by titration is greater and the discrepancy increases with increasing EW. The titration method is believed to overestimate the EW for high EW samples when the ionic content is low since a portion of the sulfonate sites are inaccessible to titration because a hydrophobic matrix isolates 10 them.

Table 3
Characterization of PS-*mac*SSA-DVB(n) and PS-r-SSA
Protonated Copolymer Membranes

15

Copolymer	SSA% ^a	EW (IR) (g/mol)	EW (Titr) (g/mol)	H ₂ O% (Wt.)	H ₂ O% (vol.)	[H ₂ O]/ [SO ₃]	σ (Ω ⁻¹ cm ¹)
PS- <i>mac</i> SSA-DVB (17)	17.7	689	764	22	22	11	0.076
	14.2	835	857	21	17	13	0.054
	12.6	931	1010	14	15	9	0.038
	9.9	1150	1210	11	9	8	0.018
	9.2	1239	1340	10	11	8	0.015
	7.8	1433	2530	6	5	6	0.01
	7.2	1541	15000	5	3	4	-
PS- <i>mac</i> SSA-DVB (29)	18.9	654	595	34	37	19	0.153
	17.2	706	664	32	37	18	0.094
	14.7	809	775	21	21	12	0.045
	11.2	1035	990	15	18	10	0.015
	9.9	1157	1240	11	9	8	0.009
	7.3	1522	1610	9	11	8	0.003
	7.4	1512	2940	6	7	6	-
PS- <i>mac</i> SSA-DVB (32)	19.1	648	641	-	32.2	17.1	0.24
	16.1	748	736	--	24.2	13.3	0.054
	11.9	979	993	--	17.6	11.6	0.013
	10.1	1127	1156	--	15.4	11.4	0.0069

Copolymer	SSA% ^a	EW (IR) (g/mol)	EW (Titr) (g/mol)	H ₂ O% (Wt.)	H ₂ O% (vol.)	[H ₂ O]/ [SO ₃]	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
PS- <i>mac</i> -SSA-DVB (62)	15.3	784	645	33	39	22	0.124
	14.8	808	725	29	36	18	0.083
	13.1	898	807	21	19	13	0.04
	10.2	1125	2120	11	14	8	0.008
	8.0	1409	1360	10	10	9	0.004
	7.1	1566	18700	6	6	5	-
	6.5	1709	100000	5	5	5	-
PS- <i>mac</i> -SSA-DVB (102)	16.1	747	672	26	-	14	0.2
	13.2	887	866	17.6	-	11	0.01
	10.9	1054	1075	14	-	10	0.0030
	8.56	1318	21060	4	-	3	-
	7.12	1566	36080	5	-	5	0.002
PS- <i>r</i> -SSA	16.8	721	811	--	40.5	27.2	0.0041
	12.0	970	1067	--	24.2	17.2	0.0023
	9.6	1291	1218	--	12.3	10.1	0.00058

2. Structure of Membranes Prepared from Ion-Exchange Materials and from
Random Copolymers

Transmission electron microscopy (TEM) analysis was performed on 5 Pb⁺²-stained PS-*mac*SSA-DVB(n) and PS-*r*-SSA membranes. Films were sandwiched between two polystyrene films and hot pressed. Samples fused between polystyrene films were sectioned along the normal direction to yield 40 nm thick slices using an ultramicrotome (Ultracut-E, Reichert-Jung).

Figures 2, 3 and 4 show TEM micrographs of membranes having similar 10 ion contents of 12.9 mol %, 11.9 mol %, and 13.2 mol %, respectively, and comprising macromonomers having short (n ~ 21), medium (n ~ 32) and long chains (n ~ 102), respectively. The number of repeat units of the macromonomers comprised in the membrane shown in Figures 2 (n = 21) is slightly different than the number of repeat units in the membrane of Table 3 (n = 17). However, the morphology and properties of 15 the membrane shown in Figure 2, as well as for the membranes shown in Figures 3 and 4, are representative of membranes having short, medium and long chains. The dark regions of the micrographs represent localization of the ion domains while the lighter regions represent hydrophobic polystyrene domains.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

All three micrographs evidence biphasic morphology. For a particular PS-*macSSA*-DVB(n), the fraction of ionic domains and the connectivity of ionic domains increases with increasing ionic content. However, there are distinct differences between the three PS-*macSSA*-DVB(n) membranes. Figures 2-4 illustrate 5 that for PS-*macSSA*-DVB(21) (short chain-length); the biphasic morphology is not as well developed as in the longer chain analogues. For the 8.1 mol % styrenesulfonate (mol % SSA) sample, no clear separation of ionic domains was observed. Connectivity of ion domains is greater in the 12.9 and 16.6 mol % samples, but phase separation is still only relatively moderate compared to membranes possessing longer 10 macromonomers.

A biphasic morphology is more pronounced with increasing macromonomer chain-length. For PS-*macSSA*-DVB(102), individual spherical ionic domains can be observed for membranes containing 8.6% mol SSA. For the 10.9 mol % ion-containing membrane, ionic domains were much larger but still largely isolated. 15 As the ionic content is increased further to 13.2 mol %, the ion domains coalesce to form a more continuous biphasic ionic network.

The TEM micrographs of PS-*macSSA*-DVB(32) membranes also show a biphasic morphology. The sample with the lowest ionic content (8.1 mol % SSA) was observed to possess a phase separated network. As the ionic content is increased, the 20 density of the ionic connections increases. The degree of phase separation was observed to lie in between that for the short and long graft length membranes.

The differing degree of phase separation is attributed to the different macromonomer chain-lengths. For a given ionic content, the larger the macromonomer, the greater the separation between macromonomers on the backbone. For example, the 25 average number of backbone styrenic repeat units that separate adjacent pendent macromonomers is calculated to be ~ 120 for PS-*macSSNa*-DVB(21) containing 15 SSA mol %. In contrast, the average number of backbone styrenic repeat units that separate adjacent pendent macromonomers is calculated to be ~ 580 for PS-*macSSNa*-DVB(102).

30 In contrast to the biphasic morphology observed, TEM micrographs of random copolymers of styrene and styrene sulfonate are featureless. Figure 5 shows a typical micrograph of a PS-*r*-SSA membrane possessing an ion content (12 mol %) similar to the ion contents of the PS-*macSSA*-DVB membranes illustrated in Figures 2-4.

3. Conductivity of the Protonated Copolymer Membranes

Proton conductivities (σ), as listed in Table 3, were measured at room temperature by impedance spectroscopy in the frequency range of 100 Hz to 40 MHz as described by Gardner and Anantaraman (*J. Electroanal. Chem.* 395:67, 1995). A 5 Hewlett Packard 4194-A Impedance Analyzer equipped with a 16047 Test Fixture was used in conjunction with a gold plated coaxial probe. The accuracy of the measurements was verified by obtaining conductivity values for Nafion® 117 (0.07-0.08 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) which are consistent with published results.

The PS-*mac*SSA-DVB(n) membranes exhibited a significantly higher 10 conductivity than the PS-*r*-SSA membranes. In comparing a representative ion-exchange material of this invention to a membrane comprising a random copolymer, wherein the membranes have about 16.1 mol % and 16.8 mol % of styrene sulfonic acid, respectively, the conductivity of the inventive membranes are an order of magnitude higher, even though its water content was 60% lower. That is, PS-*mac*SSA- 15 DVB(n) membranes use their associated water more effectively in the transport of protons. For example, PS-*mac*SSA-DVB(32) with 19.1 mol % SSA possesses a conductivity of 0.24 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, yet comprises only 33 vol % water at room temperature. This conductivity is 3 to 5 times larger than Nafion 117 having a similar water content 20 (Nafion 117 comprising 34 vol % H₂O at room temperature).

For each of the membranes (n = 17, 29, 32, 62, and 102) prepared, 25 conductivity increases with ionic content. However, just as in the case of morphology and water sorption, there are characteristic differences between products of different macromonomer chain length. Membranes based on the shortest chain-length (n = 17) exhibit a higher conductivity in the low ionic content regime. Conductivity in this regime decreases with increasing macromonomer chain-length. In contrast, conductivity decreases with decreasing macromonomer chain-length in the high ionic content regime.

Membranes having macromonomers with a long chain-length are phase 30 separated to a greater extent than membranes having macromonomers with a shorter chain-lengths. Hence the "connectivity" of aqueous/ionic domains in the low ionic content regime is lower for membranes based on macromonomers of long chain-length. Consequently, conductivity is lower in the low ionic content regime for membranes having macromonomers with longer chain-lengths. With increasing ionic content, 35 membranes imbibe sufficient water to form a continuous network, and phase separation now enhances connectivity of the aqueous/ionic domains because it serves to exclude non-conductive hydrophobic regions. Thus, in the higher ionic content regime,

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

membranes based on macromonomers of longer chain-lengths exhibit higher conductivity than those based on macromonomers of shorter chain-length.

The above examples illustrate that controlling the number of monomer repeat units of the pendent macromonomers yields ion-exchange materials with 5 hydrophobic and hydrophilic portions that, through phase separation, provide a network of ionic microchannels. These microchannels, when hydrated, facilitate the movement of ions and enhance ionic conductivity.

All of the above U.S. patents, U.S. patent application publications, U.S. 10 patent applications, foreign patents, foreign patent applications and non-patent publications referred to in this specification and/or listed in the Application Data Sheet are incorporated herein by reference, in their entirety.

From the foregoing, it will be appreciated that, although specific 15 embodiments of this invention have been described herein for the purpose of illustration, various modifications may be made without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, the invention is not limited except by the appended claims.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

CLAIMS

What is claimed is:

1. A proton-exchange membrane comprising an ion-exchange material having a polymeric backbone and a plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and wherein predominantly all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one acidic group.

2. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the polymeric backbone is formed by a copolymerization reaction between a monomer and the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers.

3. The proton-exchange membrane of claim 2 wherein the monomer is styrene or fluorinated styrene.

4. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the polymeric backbone is formed as a bulk polymer or copolymer, prior to having the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto.

5. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers is a plurality of styrenic macromonomers comprising a uniform number of styrenic monomer repeat units.

6. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers is a plurality of fluorinated styrenic macromonomers comprising a uniform number of fluorinated styrenic monomer repeat units.

7. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprises a plurality of styrenic macromonomers comprising a uniform number of styrenic monomer repeat units, and a plurality of fluorinated styrenic macromonomers comprising a uniform number of fluorinated styrenic monomer repeat units

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

8. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units ranges from 10 to 150.

9. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units ranges from 10 to 49.

10. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units ranges from 50 to 99.

11. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units ranges from 20 to 40

12. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units ranges from 100 to 150.

13. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers, having a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, have a polydispersity ranging from 1.0 to 1.4.

14. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have a polydispersity ranging from 1.05 to 1.3.

15. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein in excess of 70% of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one acidic group.

16. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein in excess of 80% of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one acidic group.

17. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein in excess of 90% of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one acidic group.

18. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one acidic group.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

19. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the acidic group is -SO₃H, -PO₂H₂, -PO₃H₂, -CH₂PO₃H₂, -OSO₃H, -OPO₂H₂, -OPO₃H₂, or a mixture thereof.

20. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the acidic group is -SO₃H.

21. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the acidic group is -PO₃H₂.

22. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise at least a first portion and a second portion, wherein the first portion comprises a first uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and the second portion comprises a second uniform number of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, wherein the first uniform number and the second uniform number are different.

23. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein at least a portion of the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers and at least a portion of the polymeric backbones are cross-linked.

24. The proton-exchange membrane of claim 1 wherein at least one surface of the membrane is in contact with a catalyst.

25. A membrane electrode assembly comprising a proton-exchange membrane of claim 1.

26. A fuel cell comprising a membrane electrode assembly of claim 25.

27. A fuel cell stack comprising a fuel cell of claim 26.

28. A method for making a plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, comprising the steps of:

adding a free radical initiator into a mixture comprising styrenic or fluorinated styrenic monomers, a solvent and a stable free radical agent, wherein the mixture is at a first

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

temperature sufficient to form an adduct between a portion of the styrenic or fluorinated styrenic monomers, the free radical initiator and the stable free radical agent;

polymerizing the adduct with the styrenic or fluorinated styrenic monomers at a second temperature greater than the first temperature, wherein the second temperature is sufficient to sustain polymerization, and thereby forming the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units; and

adding a reactive end-group to the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers having the uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units.

29. The method of claim 28 wherein the step of polymerizing the adduct with the styrenic or fluorinated styrenic monomer goes to completion.

30. The method of claim 28 wherein the ratio of the concentration of the styrene or fluorinated styrene monomers to the concentration of the free radical initiator is selected so as to yield macromonomers having a desired chain-length.

31. The method of claim 28 wherein predominately all of the styrenic or fluorinated styrenic monomers used in the polymerization step have at least one charged group.

32. The method of claim 28 further comprising the step of adding at least one charged group to predominately all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units of the macromonomers after formation of the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers.

33. The method of claim 28 further comprising the step of copolymerizing the plurality of styrenic or fluorinated styrenic macromonomers with a monomer to yield the ion-exchange material.

34. The method of claim 33 further comprising the step of adding at least one charged group to predominately all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units of the macromonomers after formation of the ion-exchange material.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

35. The method of claim 28 further comprising the step of grafting the styrenic or fluorinated styrenic macromonomers to a polymeric backbone.

36. An ion-exchange material comprising a polymeric backbone and a plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and wherein predominately all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one charged group.

37. The ion-exchange material of claim 36 wherein the polymeric backbone is electron-conducting.

38. The ion-exchange material of claim 36 wherein the polymeric backbone comprises a porous inorganic polymer.

39. The ion-exchange material of claim 38 wherein the porous inorganic polymer is carbon or titanium dioxide.

40. The ion-exchange material of claim 39 wherein the carbon is graphite.

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

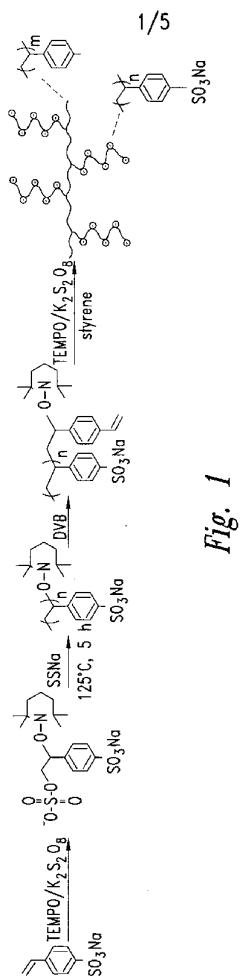


Fig. 1

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

2/5

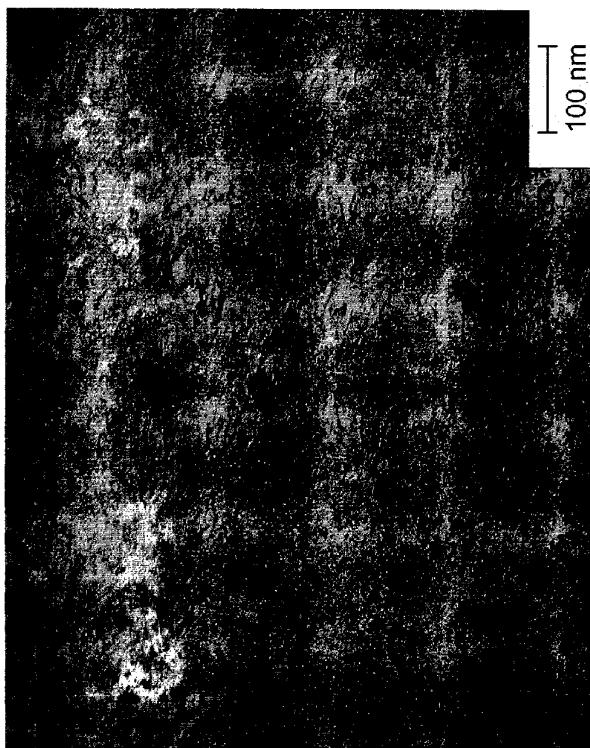


Fig. 2

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

3/5

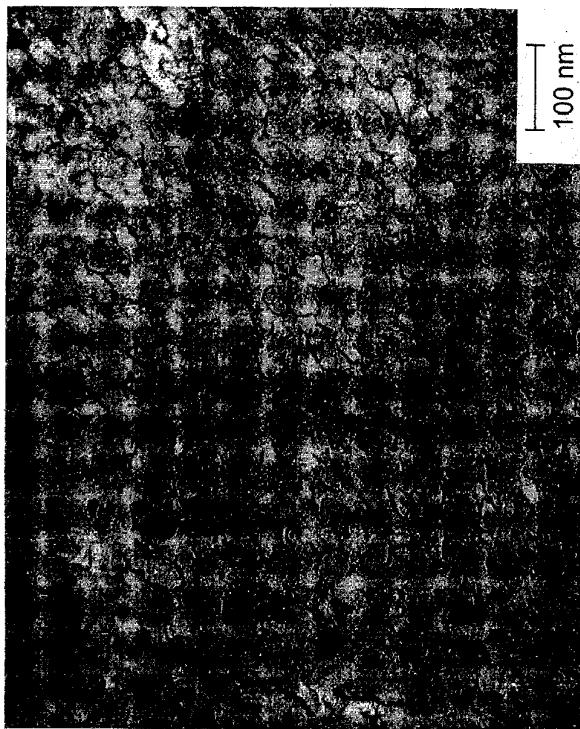


Fig. 3

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

4/5

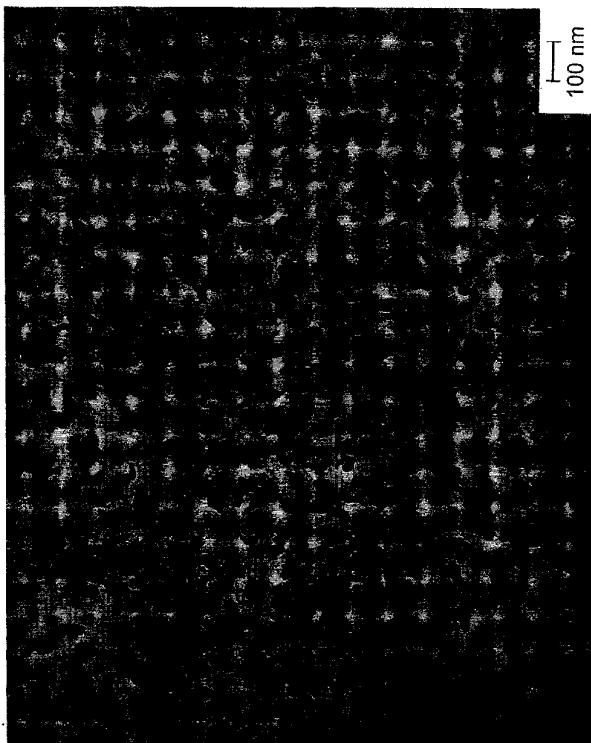
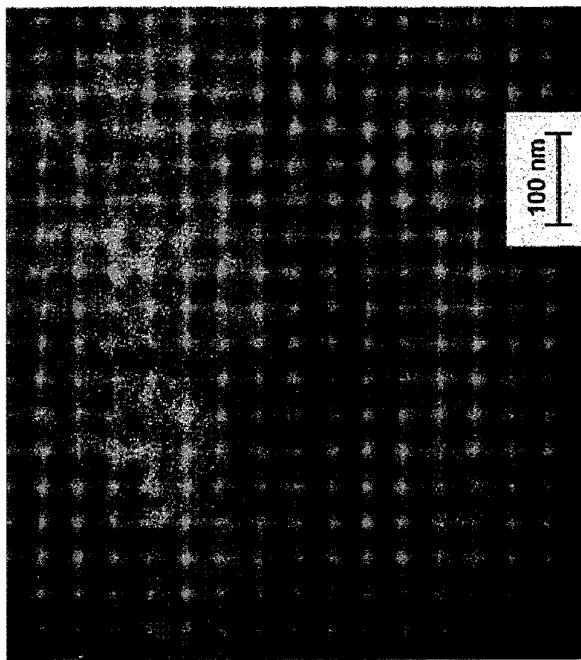


Fig. 4

WO 02/093676

PCT/CA02/00703

5/5

*Fig. 5*

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/093676 A3

(51) International Patent Classification: H01M 8/10, H01M 8/02, H01M 8/12, B01D 7/28, 71/78

(74) Agent: DE KOCK, Elbie, R.; Russell Reyneke, Suite 700, Two Bentall Centre, 555 Burrard Street, Vancouver, British Columbia V7X 1M8 (CA).

(21) International Application Number: PCT/CA02/00703

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EL, ES, ET, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IUV, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L, I, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 13 May 2002 (13.05.2002)

(82) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Emission patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BR, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Filing Language: English

(83) Date of publication of the international search report: 19 June 2003

(26) Publication Language: English

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(30) Priority Data: 60/291,205 15 May 2001 (15.05.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BAL-LARD POWER SYSTEMS INC. [CA/CA]; 9000 Glenlyon Parkway, Burnaby, British Columbia V5J 5J9 (CA).

(84) Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(85) Date of publication of the international search report:

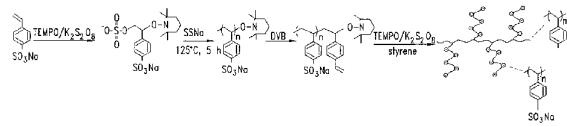
19 June 2003

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): HOLDACROFT, Steven [CA/CA]; 18865 120th Avenue, Pitt Meadows, British Columbia V3Y 1W5 (CA), DING, Jianfu [CA/CA]; 250 Britannia Drive, Apt. 405, Ottawa, Ontario K1K 0R7 (CA), CHU, Carmen [CR/CA]; 1507-7360 Halifax Street, Burnaby, British Columbia V5A 1M4 (CA), STONE, Charles [CA/CA]; 4948 Edendale Lane, West Vancouver, British Columbia V7W 3H7 (CA), MORRISON, Anne, E. [CA/CA]; 1151 Prospect Avenue, North Vancouver, British Columbia V7R 2M6 (CA).

(54) Title: ION-EXCHANGING MATERIALS WITH IMPROVED ION CONDUCTIVITY

WO 02/093676 A3



(57) Abstract: Ion-exchange materials comprising a polymeric backbone and a plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers covalently bonded thereto, wherein the plurality of pendent styrenic or fluorinated styrenic macromonomers comprise a uniform number of styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units, and wherein predominantly all of the styrenic or fluorinated styrenic monomer repeat units have at least one charged group. Processes for making such materials, as well as products related thereto, are also disclosed. In a representative embodiment, the ion-exchange material is utilized as a proton-exchange membrane (PEM) for use in a PEM fuel cell.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Internal Application No PCT/CA 02/00703						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/10 C08J5/22 H01M8/02 H01B1/12 B01D71/28 B01D71/78										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M C08J H01B B01D										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIANG, BI-BIAO ET AL: "Synthesis of polystyrene macromonomer with narrow distribution from controlled radical polymerization" retrieved from STN Database accession no. 136:135085 XPO02239066 abstract & SHIYOU HUAGONG GAODENG XUEXIAO XUEBAO (2001), 14(2), 5-10, --- -/- </td> <td>1,2,4,5, 13,14, 28,36,37</td> </tr> </tbody> </table>					Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIANG, BI-BIAO ET AL: "Synthesis of polystyrene macromonomer with narrow distribution from controlled radical polymerization" retrieved from STN Database accession no. 136:135085 XPO02239066 abstract & SHIYOU HUAGONG GAODENG XUEXIAO XUEBAO (2001), 14(2), 5-10, --- -/-	1,2,4,5, 13,14, 28,36,37
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIANG, BI-BIAO ET AL: "Synthesis of polystyrene macromonomer with narrow distribution from controlled radical polymerization" retrieved from STN Database accession no. 136:135085 XPO02239066 abstract & SHIYOU HUAGONG GAODENG XUEXIAO XUEBAO (2001), 14(2), 5-10, --- -/-	1,2,4,5, 13,14, 28,36,37								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.								
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority, claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <small>*T* later document published after the international filing date which is not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel when the document is combined with another document or when the document is taken alone</small> <small>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small> <small>*S* document member of the same patent family</small>										
Date of the actual completion of the International search 23 April 2003	Date of mailing of the International search report 08/05/2003									
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5016 Patentlaan 2 NL-1280 HV Hilversum Tel. (+31-20) 30-3018, TX. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Gamez, A									

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat Application No PCT/CA 02/00703
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MICHAËL BOUIX AND AL: "synthesis of amphiphilic polyelectrolyte block copolymers using "living" radical polymerization, application as stabilizers in emulsion polymerization" MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 19, 1998, page 209-213 XP000771933 the whole document ---	1-5,13, 14,19, 20,36,37
A	R. A. WEISS AND AL: "Miscible blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and sulfonated polystyrene ionomers" POLYMER, vol. 41, 2000, pages 3471-3477, XP004184995 the whole document ---	28,30,35
A	MOHD. MANIRUZZAMAN AND AL: "micellar copolymerization of styrene with poly(ethylene oxide) macromer in water : approach to unimolecular nanoparticles via pseudo-living radical polymerization" MACROMOLECULES, vol. 33, 2000, pages 1583-1592, XP002239065 cited in the application the whole document ---	1,2,28, 30,35,36
A	WO 00 22684 A (FORMATO RICHARD M.;FOSTER MILLER INC (US); OSENAR PAUL (US); KOVAR) 20 April 2000 (2000-04-20) cited in the application page 9, line 15 - line 19 page 11, line 21 - line 26 page 13, line 9 - line 14 page 13, line 21 - line 24 page 27, line 10 - line 17 page 28, line 1 - line 4 ---	1,2,5, 19,20, 25-27, 36,37
A	US 4 605 685 A (MOMOSE TAKASHI ET AL) 12 August 1986 (1986-08-12) cited in the application column 1, line 53 - line 59 column 3, line 4 - line 21 examples 1-21 ---	1,2,5, 19,20, 24-27,36

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			Internal Application No PCT/CA 02/00703
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
WO 0022684	A 20-04-2000	US 6248469 B1 AU 2142400 A AU 2341500 A AU 9210198 A CA 2300934 A1 CA 2342221 A1 CA 2342237 A1 EP 1021296 A1 EP 1115769 A1 JP 2001514431 T JP 2003503510 T WO 0024796 A1 WO 0022684 A2 EP 1116292 A2 US 2002045085 A1	19-06-2001 15-05-2000 01-05-2000 16-03-1999 04-03-1999 04-05-2000 20-04-2000 26-07-2000 18-07-2001 11-09-2001 28-01-2003 04-05-2000 20-04-2000 18-07-2001 18-04-2002
US 4605685	A 12-08-1986	JP 60195131 A JP 60055033 A JP 60110711 A JP 60127332 A EP 0140544 A2 NO 843527 A	03-10-1985 29-03-1985 17-06-1985 08-07-1985 08-05-1985 07-03-1985

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 71/82	B 0 1 D 71/78	
C 0 8 J 5/22	B 0 1 D 71/82	5 0 0
H 0 1 B 1/06	C 0 8 J 5/22	1 0 1
H 0 1 M 8/10	C 0 8 J 5/22	C E T
H 0 1 M 8/24	H 0 1 B 1/06	A
// C 0 8 L 25:04	H 0 1 M 8/10	
	H 0 1 M 8/24	E
	C 0 8 L 25:04	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ホールドクロフト, スティーブン

カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ブイ3ワイ 1ダブリュー5, ピット ミードウズ,
120ティーエイチ アベニュー 18865

(72)発明者 ディング, ジアンフ

カナダ国 オンタリオ ケイ1ケイ 0アール7, オタワ, アパートメント 405, ブリッタニー ドライブ 250

(72)発明者 チュイ, カーメン

カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ブイ5エイ 1エム4, バーナビィ, ハリファックス ストリート 1507-7360

(72)発明者 ストーン, チャールズ

カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ブイ7ダブリュー 3エイチ7, ウエスト バンクーバー, エデンドール レイン 4948

(72)発明者 モリソン, アン イー.

カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ブイ7アール 2エム6, ノース バンクーバー, プロスペクト アベニュー 1151

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA42 MA06 MB01 MC24 MC73 MC74 MC79 MC82 NA42

PA01 PB32 PC80

4F071 AA04C AA06C AA22C AA22X AA26C AA26X AF10 AF37 AH15 FA01

FA02 FA05 FA07 FB01 FC01 FD05

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 BB10 CX05 EE05 EE06 EE11 EE12 EE18 EE19 HH05

HH06 HH08