

發明專利說明書 200535173

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P313781P

※ 申請日期：P3-12-7

※IPC 分類：C08K

C08J3/28, C08F214/18, 214/16

一、發明名稱：(中文/英文)

藉由紫外線輻射交聯之聚合物電解質

POLYMER ELECTROLYTES CROSSLINKED BY ULTRAVIOLET
RADIATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商 3M 新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

卡洛林 A 貝提斯

BATES, CAROLYN A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市 3M 中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 景乃勇

JING, NAIYONG

2. 史蒂芬 約瑟夫 翰拉克

HAMROCK, STEVEN JOSEPH

3. 麥克 安德魯 雅卓希特

YANDRASITS, MICHAEL ANDREW

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年12月11日；10/733,211

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由施加紫外線輻射至高氟化氟聚合物以製備交聯聚合物電解質(其通常呈可作為電解槽(例如,燃料電池)中之聚合物電解質薄膜之薄膜型式)之方法,其中該高氟化氟聚合物包含:部份衍生自四氟乙烯單體之主鏈;包括根據式 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基團之第一側基團,其中X為F、Cl、Br、OH或 $-\text{O}^-\text{M}^+$,其中 M^+ 為單價陽離子;及包括Br、Cl或I之第二側基團。

【先前技術】

據稱美國專利第4,470,889號揭示一種藉由氟化聚合物薄膜分成陽極室及陰極室之電解槽;其中該薄膜包含:(a)至少60莫耳% $[\text{CFX}-\text{CF}_2]$,其中X=F或Cl;(b)離子交換當量為至少600;(c)磺醯離子交換側基團;及(d)實質上氟化碳側基團,其不具有離子交換官能性。該不具有離子交換官能性之實質上氟化碳側基團可包含Br。

據稱美國專利公告案第US 2003/0181615 A1號揭示具有特定氟磺化氟單體、特定溴化氟單體、及不含四氟乙烯(TFE)單體之聚合物(該專利公告案第234段及第64-68段)。據稱該參考資料揭示交聯之特定方法。

據稱美國專利第5,260,351號揭示於無固化劑之情況下藉由輻射固化之全氟彈性體。據稱該參考資料係關於完全氟化聚合物(例如,自四氟乙烯、全氟烷基全氟乙烯醚、及可以在所形成三元共聚物中得到腈、全氟苯基、溴或碘其中

至少一種之固化部位或交聯單位製成之完全氟化聚合物)之固化。

【發明內容】

簡言之，本發明提供一種製備交聯聚合物之方法，其包括以下步驟：(a)提供高氟化氟聚合物，其包含：部份衍生自四氟乙烯單體之主鏈；其包括根據式-SO₂X基團之第一側基團，其中X為F、Cl、Br、OH或-O⁻M⁺，其中M⁺為單價陽離子；及包括Br、Cl或I(通常為Br)之第二側基團；並b)曝露該氟聚合物於紫外線輻射下以導致交聯物之形成。在進行步驟以前，該方法可另外包含步驟c)使該氟聚合物形成膜。一般而言，該膜具有90微米或更薄之厚度，以60或更薄較典型，而30微米或更薄最典型。一般，該高氟化氟聚合物經全氟化。該第一側基團通常為根據式-O-(CF₂)₄-SO₂X之基團，且X通常為OH。

本發明另一方面係提供交聯聚合物及根據本發明任一種方法製成之聚合物電解質薄膜。

在本技藝中尚未描述，且係藉由本發明提供之方法為使用輻射交聯高氟化氟聚合物之方法，其中該高氟化氟聚合物包含部份衍生自四氟乙烯單體之主鏈；包括根據式-SO₂X基團之第一側基團，其中X為F、Cl、Br、OH或-O⁻M⁺，其中M⁺為單價陽離子；及包括Br、Cl或I之第二側基團，一般而言，該高氟化氟聚合物係為可作為聚合物電解質薄膜之薄膜。

在本專利申請案中：

"紫外線輻射"意指波長範圍自400奈米(或更佳380奈米、或更佳300奈米)開始向下延伸至通常為180奈米之電磁輻射；

聚合物之"當量"(EW)意指可中和一當量鹼之聚合物重量；

聚合物之"水合產物"(HP)意指每當量磺酸根(其存在於膜內)經由該膜吸收之水當量(莫耳數)乘以該聚合物之當量；且

"高氟化"意指氟之含量為40重量%或更高、通常為50重量%或更高、且更佳為60重量%或更高

【實施方式】

本發明提供一種製備交聯聚合物之方法。欲被交聯之聚合物包含：部份衍生自四氟乙烯(TFE)單體之主鏈；包括根據式-SO₂X基團之第一側基團，其中X為F、Cl、Br、OH或-O⁻M⁺，其中M⁺為單價陽離子；及包括Br、Cl或I之第二側基團。此種聚合物可用以製備聚合物電解質薄膜(PEM's)，例如，用於電解槽(例如，燃料電池)中之薄膜。

自根據本發明之交聯聚合物製成之PEM's可用以製造用於燃料電池之薄膜電極組件(MEA)。MEA為質子交換薄膜燃料電池(例如，氫燃料電池)之中心元件。燃料電池為電化學電池，其可藉由燃料(例如，氫)及氧化劑(例如，氧)之催化組合產生可用的電。一般MEA包含聚合物電解質薄膜(PEM)(亦稱為離子導電薄膜(ICM))，其可作為固體電解質。該PEM之一面與陽極電極層接觸，且其反面與陰極電

極層接觸。各電極層包括電化學觸媒，其通常包括鈦金屬。氣體擴散層(GDL)可加速氣體來回該陽極及陰極電極材質以傳導電流。該GDL亦可稱為流體傳輸層(FTL)或擴散體/集電器(DCC)。可塗敷呈觸媒油墨型式之陽極及陰極電極層至GDL，且可以將PEM插入所形成覆膜GDL內以形成一種五層MEA。或者，可以將呈觸媒油墨形式之陽極及陰極電極層塗敷至PEM之反面，並將兩層GDL插入所形成覆觸媒之薄膜(CCM)內以形成一種五層MEA。該五層MEA之五層按順序為：陽極GDL、陽極電極層、PEM、陰極電極層、及陰極GDL。在一般PEM燃料電池中，可經由氫氧化反應於陽極形成質子，並通過PEM抵達陰極以便與氧反應，使電流以連接各電極之外電流型式流動。該PEM可以在此等反應物氣體之間形成持久性非孔狀電氣非傳導性機械障壁，而且其亦很容易通過 H^+ 離子。

該欲交聯之聚合物包含一主鏈，其可以是分支鏈或非分支鏈，但通常為非分支鏈。該主鏈具高氟化性，且更佳具全氟化性。該主鏈包含衍生自四氟乙烯(TFE)之單位，亦即，通常為 $-CF_2-CF_2-$ 單位；及衍生自共單體之單位，其通常包括至少一種根據式 $CF_2=CY-R$ 之單位，其中Y通常為F，但是亦可以是 CF_3 ，且其中R為包括根據式 $-SO_2X$ 基團之第一側基團，其中X為F、Cl、Br、OH或 $-O^-M^+$ ，其中 M^+ 為單價陽離子，其通常常鹼金屬陽離子，例如， Na^+ 。X最佳為OH。在另一項具體實施例中，可藉由接枝法添加第一側基團R至主鏈上。一般而言，第一側基團R具高氟化性，

且更佳具全氟化性。R可以是芳香族或非芳香族。一般而言，R為 $-R^1-SO_2X$ ，其中 R^1 為含1-15個碳原子及0-4個氧原子之分支鏈或非分支鏈全氟烷基、全氟烷氧基、或全氟聚醚基。 R^1 通常為 $-O-R^2-$ ，其中 R^2 為含1-15個碳原子及0-4個氧原子之分支鏈或非分支鏈全氟烷基、全氟烷氧基、或全氟聚醚基。 R^1 更佳為 $-O-R^3-$ ，其中 R^3 為含1-15個碳原子之全氟烷基。 R^1 之實例包括：

$-(CF_2)_n-$ ，其中n為1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n$ ，其中n為1、2、3、4、或5

$(-CF(CF_3)CF_2-)_n$ ，其中n為1、2、3、4、或5
 $5(-CF_2CF(CF_3)-)_n-CF_2-$ ，其中n為1、2、3或4

$(-O-CF_2CF_2-)_n$ ，其中n為1、2、3、4、5、6或7

$(-O-CF_2CF_2CF_2-)_n$ ，其中n為1、2、3、4、或5

$(-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-)_n$ ，其中n為1、2或3

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n$ ，其中n為1、2、3、4、或5

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n$ ，其中n為1、2或3

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n$ ，其中n為1、2、3、4或5

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n$ ，其中n為1、2或3

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ ，其中n為1、2、3或4

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ ，其中n為1、2或3

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ ，其中n為1、2、3或4

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ ，其中n為1、2或3

$-O-(CF_2)_n-$ ，其中n為1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、

11、12、13、14

R 通常為 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ 或 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ ，且最佳為 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ ，其中 X 為 F、Cl、Br、OH 或 $-O^-M^+$ ，但是最佳為 OH。

可藉由任一種適合方法(其包括美國專利第 6,624,328 號所揭示的方法)合成該可產生第一側基團 R 之氟單體。

此外，該氟聚合物包括包含 Br、Cl 或 I(通常為 Br)之第二側基團 Q。該第二側基團可衍生自根據式 $CF_2=CY-Q$ 之共單體，其中 Y 通常為 F，但是亦可以是 CF_3 ，且其中 Q 為包括 Br、Cl 或 I 之第二側基團。在另一項具體實施例中，可藉由接枝的方法添加第二側基團 Q 至主鏈上。一般而言，第二側基團 Q 於非該溴位置處具高氟化性，且更佳具全氟化性。一般而言，Q 為 $-R^1-Br$ ，其中 R^1 如上述。或者，Q 為 Br、Cl 或 I、通常為 Br。

總 Cl、Br 或 I 含量通常為 0.05-5 重量%，且更佳為 0.1-2 重量%。

該氟聚合物更佳為 TFE、如上述之 $CF_2=CY-R$ 、及如上述之 $CF^2=CY-Q$ 之三元共聚物。

可藉由任一種適合方法(其包括乳液聚合反應、擠壓聚合反應、在超臨界二氧化碳中進行聚合反應、溶液或懸浮液聚合反應、及諸如此類)製備該欲交聯之聚合物，該方法可以是分批或連續方法。

在一項具體實施例中，可以於聚合反應期間使用鏈轉移劑以得到具有 Cl、Br 或 I 端基之聚合物。當存在此等端基

時，其可被認是本發明之側基團。鏈轉移劑之實例包括此等具有式 RX_n 之化合物，其中R為含1-12個碳原子之n價烷基，其可以經氟化或未經氟化，且其中X獨立選自Cl、Br或I。額外之鏈轉移劑在美國專利第4,000,356號及第6,380,337號有例示。此外，如歐洲專利EP 407,937所述，可以於 Br^- 或 I^- 鹽存在下進行聚合反應以導入Br或I端基。

一般而言，該酸官能性側基團之存在量足以產生大於約15,000（更佳大於約18,000，又更佳大於22,000，且最佳大於25,000）之水合產物(HP)。通常，較高HP與較高離子導電性有相互關係。

一般而言，該酸官能性側基團之存在量足以產生小於1200（更佳小於1100，又更佳小於1000，且又更佳小於900）之當量(EW)。

在本發明另一項具體實施例中，係在交聯之前，使該聚合物接觸交聯劑。可以使用任一種適合交聯劑，因為其可以與至少兩種藉由自側基團移除Cl、Br或I所產生之基團反應。可使用以實踐本發明之交聯劑可包括聚芳香族種類或聚乙烯種類，其可以非經氟化或經低程度氟化，但更佳為高氟化，且又更佳為全氟化。用以實踐本發明之交聯劑實例包括：丙基三丙烯酸三羥甲酯(TMPTA)、二苯基醚、二苯氧基烷烴、二苯氧基醚、二苯氧基聚醚、二-、三-及四烯丙基種類、及諸如此類。可藉由任一種適合方法(其包括在溶液或懸浮液中混合、捏揉法、磨製法、或諸如此類)混合交聯劑及聚合物。或者，可藉由，例如，將該薄膜浸在

交聯劑溶液中以添加該交聯劑至成形薄膜上。相對於第一側基圍數，可以添加任何數量之交聯劑。若添加過量交聯劑，可以於交聯後才移除過量交聯劑。或者，若添加少於一當量莫耳，則可預期僅一部份所形成交聯會通過該交聯劑之分子。

在本發明一項具體實施例中，係先在薄膜內形成該聚合物或聚合物/交聯劑摻合物，然後才進行交聯。可使用任一種形成該薄膜之方法。該聚合物通常係自懸浮液或溶液澆鑄。可使用任一種適合鑄造法，其包括棒塗布法、噴塗布法、縫隙塗布法、刷塗法、及諸如此類。或者，可以在融化法(例如，擠製法)中自純聚合物形成該薄膜。形成後，可以使該薄膜退火。一般而言，該薄膜之厚度為90微米或更小，更佳為60微米或更小，且最佳為30微米或更小。較薄膜可提供很小之離子通過抗性。在燃料電池用途中，此導致較冷的操作條件及較大之可用能源輸出。較薄膜必需由在使用時可維持其完整性之材質製成。

在另一項具體實施例中，於交聯之前，該聚合物可以通常任薄膜(厚度為90微米或更小，更佳為60微米或更小，且最佳為30微米或更小)型式被吸收入多孔承載基質內。可以使用將該聚合物吸入承載基質之細孔內之任一種適合方法，其包括過壓、真空、芯吸、浸漬、及諸如此類。一旦與脘種類反應時，該聚合物會嵌在該基質內。可以使用任一種適合承載基質。一般而言，該承載基質具電氣非傳導性。一般而言，該承載基質由氟聚合物(其更佳具全氟化性)

組成。一般基質包括多孔狀聚四氟乙烯(PTFE)，例如，雙軸拉伸之PTFE織物。可以在美國專利第RE37,307號、RE37,656號、RE37,701號、及6,254,978號找到額外具體實施例。

可以於任何適合階段(例如，於薄膜形成期間)添加有效量之一或多種光起始劑至該聚合物或薄膜內。可以使用任一種適合UV光起始劑，其包括苺基縮酮(例如，IrgacureTM 651)、 α -羥基酮(例如，IrgacureTM 2959)、BAPO型光起始劑(例如，IrgacureTM 819)、二芳基鎰鹽、三芳基鎰鹽、偶氮化合物、過氧化物、及諸如此類。此種起始劑包括二苯甲酮及其衍生物；安息香、 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、 α -烯丙基安息香、 α -苺基安息香；安息香醚，例如，苯偶醯二甲基縮酮(在商業上以品名"IRGACURE 651"購自Ciba-Geigy of Ardsley, N.Y.)、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香-正-丁基醚；乙醯苯及其衍生物，例如，2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(在商業上以品名"DAROCUR 1173"購自Ciba-Geigy of Ardsley, N.Y.)及1-羥基環己基苯基酮(HCPK)(在商業上以品名"IRGACURE 184"亦購自Ciba-Geigy Corporation)；2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮(在商業上以品名"IRGACURE 907"亦購自Ciba-Geigy Corporation)；2-苺基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(在商業上以品名"IRGACURE 369"亦購自Ciba-Geigy Corporation)。其它有用之光起始劑包括皮沃因(pivaloin)乙基醚、茴香因(anisoin)乙基醚；蒽醌，例如，

蔥醌、2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-第三-丁基蔥醌、1-氯蔥醌、2-溴蔥醌、2-硝基蔥醌、蔥醌-1-羧基醛、蔥醌-2-硫醇、4-環己基蔥醌、1,4-二甲基蔥醌、1-甲氧基蔥醌、苺蔥醌鹵甲基三吡；鎢鹽，例如，重氮鹽，例如，苯基重氮六氟磷酸鹽及諸如此類；二芳基鎢鹽，例如，六氟鎢酸二甲苯基鎢及諸如此類；鈾鹽，例如，四氟硼酸三苯基鈾及諸如此類；鈦複合物，例如，在商業上以品名"(CGI 784 DC)"亦購自 Ciba-Geigy Corporation之鈦複合物；鈷鹽，例如，硝酸鈷鹽、丙酸鈷鹽；鹵甲基硝基苯，例如，4-溴甲基硝基苯及諸如此類；單-及雙-醯基膦，例如，此等以品名"IRGACURE 1700"、"IRGACURE 1800"、"IRGACURE 1850"及"DAROCUR 4265"購自 Ciba-Geigy之單-又雙-醯基膦。

該交聯步驟包括以下步驟：使氟聚合物曝露於紫外線輻射下以導致交聯物形成。可以使用任一種適合裝置及UV源，其包括弧光燈、微波功率之燈、汞燈、鎵燈、雷射、日光燈、及諸如此類。一般而言，該UV輻射之波長在300與180奈米之間，且更佳在280與200奈米之間。一般而言，該UV輻射之劑量為1毫焦耳/厘米²或更高，更佳為5毫焦耳/厘米²或更高，又更佳為10毫焦耳/厘米²或更高，且最佳為50毫焦耳/厘米²或更高。可以使用連續曝光方法以處理軋輥優良薄膜。

可知根據本發明方法製成之聚合物及薄膜與此等藉由其它方法製成之聚合物及薄膜在化學結構、交聯物結構、交聯物配置、酸官能基配置、側基團上交聯物之存在或不存

在或交聯物上酸官能基之存在或不存在，及諸如此類有差異。

本發明可用以製備用於電解槽(例如，燃料電池)之強化聚合物電解質薄膜。

可藉由下述實例進一步說明本發明之目標及優點，但是這些實例中所列舉特定材質及其數量、以及其它條件及細節不應被視為對本發明之不當限制。

實例

除非另有指定，全部試劑係得自Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI，或可藉由已知方法合成。

聚合物

可藉由四氟乙烯(TFE)及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S)(其係藉由美國專利第6,624,328號所揭示之方法合成)，與 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{Br}$ (MV2Br)之乳液聚合反應製成用於本發明之聚合物電解質。

使用 ULTRA-TURRAX® T25 型分散器 S25KV-25F (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) 利用高剪力 (24,000 rpm) 以 15 克 APFO 乳化劑(全氟辛酸銨)在水中預乳化 130 克 MV4S，費時 2 分鐘。將 3.1 公斤去離子水裝入配備葉輪攪拌系統之 4 升聚合鍋內。將該鍋加熱至至高 50°C，然後將預乳液裝入無氧聚合鍋內。於 50°C 下，再將 6 克 MV2Br 及 178 克氣體四氟乙烯(TFE)裝入該鍋內使其達 8 巴絕對反應壓力。於 50°C 及 240 rpm 攪拌器速度下藉由添加 15 克二亞硫酸鈉及 40 克過氧化二硫酸銨以引發聚合反應。於反應進

行期間，維持反應溫度於50°C。藉由將額外TFE饋入該氣相中以維持反應壓力於8.0巴絕對壓力下。以如上述之相同方法及比例，使用427克MV4S製備第二份MV4S-預乳液。於該反應進行期間將該第二預乳液份連續饋入該液相內。於反應進行期間亦另外將26克MV2Br連續饋入反應器內。

饋入800克TFE後，將單體閥關閉，並中止單體進料。持續聚合反應會使單體氣相之壓力減至2.9巴。於此時，將反應器排空，並經氮氣沖洗。所形成聚合物之MV4S及MV2-Br含量分別為25.8莫耳%及1.2莫耳%；該MFI (265/5公斤)為4.1克/10分鐘。

使如此得到之聚合物分聚液與3當量LiOH及2當量Li₂CO₃ (以磺醯氟濃度為基準計)及足量水混合以製備一種20%聚合物固體混合物。使該混合物加熱至250°C，費時4小時。於這些條件下，大部份(>95%)聚合物會分散。過濾該分散液以移除LiF及未分散聚合物，然後在Mitsubishi Diaion SKT10L離子交換樹脂上進行離子交換以得到該酸型離聚物。所形成聚合物電解質為具有根據式-O-(CF₂)₄-SO₃H酸性側鏈及根據式-O-(CF₂)₂-Br側鏈之全氟化聚合物。所形成混合物為含18至19%聚合物固體之酸分散液。使該分散液經真空濃縮至約38%固體，然後與正-丙醇混合以在約40%水/60%正-丙醇之水/正-丙醇溶劑混合物中得到所要20%固體。使用該基礎分散液以鑄製薄膜。

熟悉本技藝者知道只要不違背本發明之範圍及原則，可以有個種修飾及改變，且應該瞭解本發明不會受到上述例示具體實施例之不當限制。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種製備交聯聚合物電解質(其通常呈可作為電解槽(例如,燃料電池)中之聚合物電解質薄膜之薄膜型式)之方法,及如此製成之聚合物,該方法包括施加紫外線輻射至高氟化氟聚合物,該高氟化氟聚合物包含:部份衍生自四氟乙烯單體之主鏈;包括根據式-SO₂X基團之第一側基團,其中X為F、Cl、Br、OH或-O⁻M⁺,其中M⁺為單價陽離子;及包括Br、Cl或I之第二側基團。一般而言,該膜之厚度為90微米或更小、更佳為60微米或更小、且最佳為30微米或更小。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製備交聯聚合物之方法，其包括以下步驟：

a)提供高氟化氟聚合物，其包含：部份衍生自四氟乙烯單體之主鏈；包括根據式 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基團之第一側基團，其中X為F、Cl、Br、OH或 $-\text{O}^-\text{M}^+$ ，其中 M^+ 為單價陽離子；及包括一選自由Br、Cl及I所組成之群組之鹵素原子之第二側基團；並

b)使該氟聚合物曝露於紫外線輻射下以導致交聯物之形成。

2. 如請求項1之方法，其中該高氟化氟聚合物具全氟化性。

3. 如請求項1或2之方法，其中該側基團為根據式 $-\text{R}^1-\text{SO}_2\text{X}$ 之基團，其中 R^1 為含1-15個碳原子及0-4個氧原子之分支鏈或非分支鏈全氟烷基或全氟醚基，且其中X為F、Cl、Br、OH或 $-\text{O}^-\text{M}^+$ ，其中 M^+ 為單價陽離子。

4. 如請求項1或2之方法，其中該側基團為根據式 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2\text{X}$ 之基團，其中X為F、Cl、Br、OH或 $-\text{O}^-\text{M}^+$ ，其中 M^+ 為單價陽離子。

5. 如請求項1或2之方法，其中該側基團為根據式 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ 之基團。

6. 如請求項1或2之方法，其中該第二側基團所包含之鹵原子為Br。

7. 如請求項1或2之方法，其中在步驟b)前，該方法尚包括以下步驟：

c)使該氟聚合物形成薄膜。

8. 如請求項7之方法，其中該薄膜之厚度為90微米或更小。
9. 一種聚合物電解質薄膜，其包含如請求項1或2之方法所製成之交聯聚合物。
10. 一種如請求項7之方法所製成之聚合物電解質薄膜。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)