

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01B 5/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815282.7

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100342572C

[22] 申请日 2003.6.18 [21] 申请号 03815282.7

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 28 [33] JP [31] 189447/2002

[32] 2002. 7. 30 [33] JP [31] 220867/2002

[32] 2003. 3. 31 [33] JP [31] 94089/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007704 2003.6.18

[87] 国际公布 WO2004/004037 日 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.28

[73] 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 吉村研 信田浩志 岩崎克彦

[56] 参考文献

JP11 - 135136A 1999.5.21

JP2000 - 268834A 2000.9.29

JP7 - 135004A 1995.5.23

JP2002 - 8447A 2002.1.11

JP2000 - 340031A 2000.12.8

审查员 刘颖

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 5 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

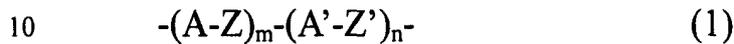
高分子层叠膜、其制造方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的膜(I)和选自全氟烷基磺酸高分子电解质及非超强酸高分子电解质组中的1种所形成的膜(II)而形成的层叠膜;以及由全氟烷基磺酸高分子电解质所形成的膜(III)和非超强酸高分子电解质所形成的膜(IV)而形成的层叠膜。本发明的层叠膜成为发电性能优异并且就机械强度的观点上也优异的电解质膜。

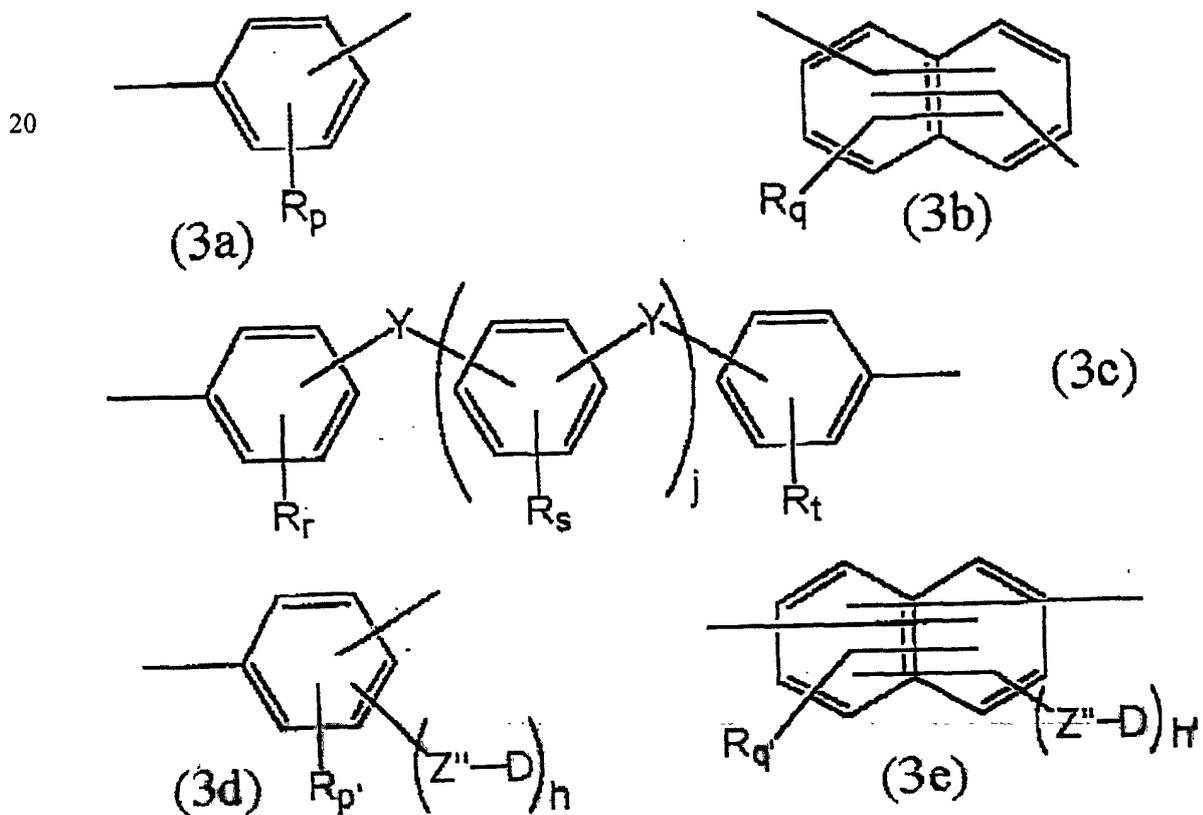
1、一种层叠膜，其特征在于，由以下的膜（I）和膜（II）形成，所述膜（I）是由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的，所述膜（II）是由非超强酸高分子电解质所形成的，而且所述膜（I）为层叠膜两面的表层。

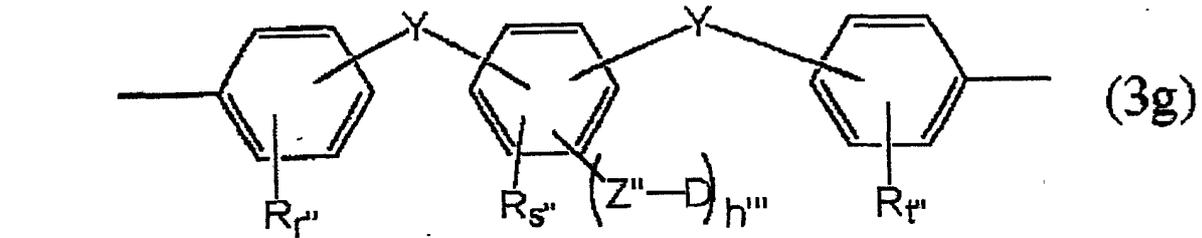
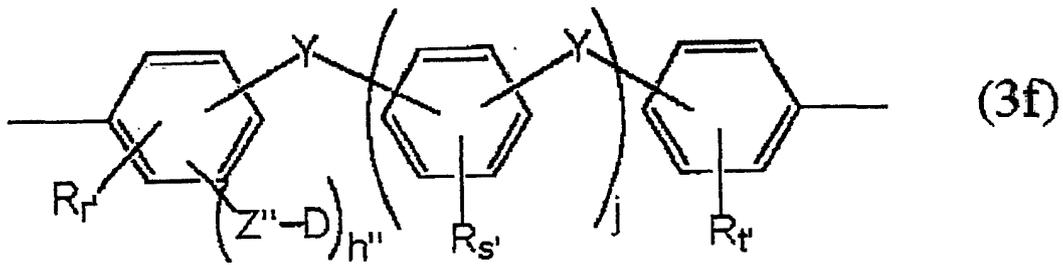
2、如权利要求1所述的层叠膜，其中含有超强酸基的芳香族高分子电解质是以下述通式式(1)所表示的基团，



式中，A表示2价的芳香族基，A'表示超强酸基所取代的2价芳香族基，Z及Z'分别独立地表示直接连接或2价基，m及n表示重复单元的数量，n为10~100000的范围，各n个重复单元相同或不同，m为0~100000的范围，各m个重复单元相同或不同。

3、如权利要求2所述的层叠膜，其中A是表示选自式(3a)~(3c)的2价芳香族基，A'是选自式(3d)~(3g)的2价芳香族基



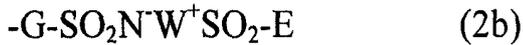


15 式中，R 表示羟基、碳原子数为 1~6 的烷基、碳原子数为 1~6 的烷氧基，碳原子数为 7~12 的芳烷基、芳基、以及卤素；p、r、s 及 t 分别独立表示 0~4，q 表示 0~6 的数，R 为多个时，多个 R 相同或不同，j 表示 0 或 1 的数；Y 表示直接连接或 2 价基，Y 为多个时，多个 Y 相同或不同，Z'' 及 Y 相互独立地表示直接连接或 2 价基，Z'' 为多个时，多个 Z 相同或不同，D 表示超强酸基，D 为多个时，多个 D 相同或不同，h、h''、h''' 分别独立表示 1~4，h' 表示 1~6 的数，(p'+h)、(r'+h'')、(s'+h''') 分别独立表示 1~4，s'、t'、r''、t''' 分别独立表示 0~4，而(q'+h') 表示 1~6 的数；j 表示 0 或 1 的数。

20 4、如权利要求 3 所述的层叠膜，其中 Z、Z' 及 Y 表示相互独立地，选自直接连接、-O-、-S-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-，碳原子数为 1~20 的亚烷基、碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基等的基；Z'' 是选自直接连接、-O-、-S-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、未取代或被氟所取代的碳原子数为 1~20 的亚烷基、未取代或被氟所取代的碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基、未取代或被氟所取代的碳原子数为 6~12 的亚芳基，未取代或被氟所取代的碳原子数为 6~12 的亚芳氧基、未取代或被氟所取代的碳原子数为 1~20 的亚烷氧基组中的基。

25 5、如权利要求 2 所述的层叠膜，其中超强酸基选自式(2a)~(2d)所表示的基，

30

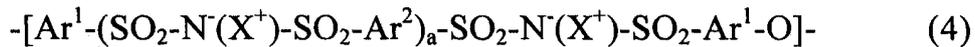


5

式中，G 表示部份或全部的氢以氟所取代的亚烷基、部份或全部的氢以氟所取代的亚芳烷基、或者部份或全部的氢以氟所取代的亚芳基， $W^+$ 表示阳离子，E 表示部份或全部的氢以氟所取代的烷基、部份或全部的氢以氟所取代的芳烷基、或部份或全部的氢以氟所取代的芳基。

10 6、如权利要求 5 所述的层叠膜，其中 W 为氢离子。

7、如权利要求 1 所述的层叠膜，其中含有超强酸基的芳香族高分子电解质是，具有如下述式(4) 所表示的聚合单元的高分子，



15

式中的  $Ar^1$  及  $Ar^2$  分别独立地表示取代或未取代的 2 价的芳香族基，a 是表示 0~3 的整数， $X^+$ 表示选自氢离子、碱金属离子及铵的离子。

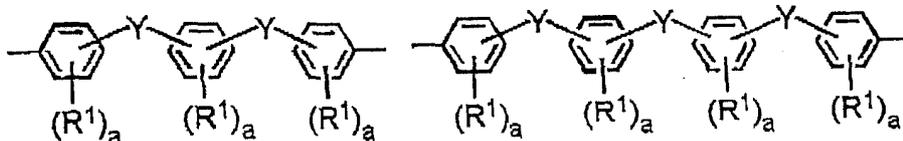
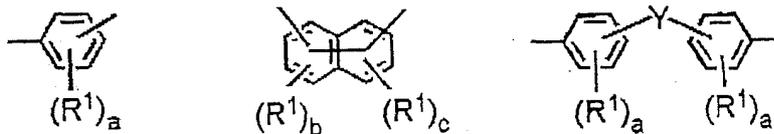
8、如权利要求 7 所述的层叠膜，其中含有超强酸基的芳香族高分子电解质是在其主链上还具有下述式(5) 所表示的重复单元的高分子，

20



式中的  $Ar^3$  表示取代或未取代的 2 价芳香族基。

25 9、如权利要求 7 所述的层叠膜，其中取代或未取代的 2 价芳香族基是至少 1 种选自以下芳香族基的基，



30

式中的  $R^1$  表示碳原子数为 1~10 的烃基、碳原子数为 1~10 的烃氧基、乙酰基、苯酰基、硝酰基、磺酸基、羧基、膦酸基或卤素原子,  $a$  为 0~4 的整数,  $b$ 、 $c$  为 0~4 的整数,  $b$  和  $c$  的合计为 0~6 的整数;  $R^1$  为多个时, 多个  $R^1$  相同或不同;  $Y$  表示直接连接、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、  
5 或  $-C(R^3)_2-$ ;  $R^3$  表示氢原子、碳原子数为 1~10 的烃基或碳原子数为 1~10 的卤化烃基, 2 个  $R^3$  相同或不同, 或者形成环;  $Y$  为多个时, 多个  $Y$  相同或不同。

10、如权利要求 7 所述的层叠膜, 其中  $Ar^1$  为四氟亚苯基。

11、如权利要求 7 所述的层叠膜, 其中  $a$  为 0 或 1。

10 12、如权利要求 7 所述的层叠膜, 其中含有超强酸基的芳香族高分子电解质是至少含有 1 个以上的式(4)所表示的重复单元和式(5)所表示的重复单元的嵌段的嵌段共聚物。

13、如权利要求 7 所述的层叠膜, 其中  $X^+$  为氢离子。

15 14、如权利要求 1 所述的层叠膜, 其中非超强酸高分子电解质为芳香族高分子电解质。

15、如权利要求 1 所述的层叠膜, 其中层叠膜中的膜(II)的比率为 0.1wt%~50wt%。

20 16、一种层叠膜, 其特征在于, 由以下的膜(III)和膜(IV)形成, 所述膜(III)是由全氟烷基磺酸高分子电解质形成的, 所述膜(IV)是由非超强酸高分子电解质形成的, 而且所述膜(III)为层叠膜两面的表层。

17、如权利要求 16 所述的层叠膜, 其中非超强酸高分子为烃高分子。

18、如权利要求 17 所述的层叠膜, 其中烃高分子为芳香族烃高分子。

19、如权利要求 16 所述的层叠膜, 其中层叠膜中的膜(III)的比率为 0.1wt%~50wt%。

25 20、一种层叠膜的制造方法, 其特征在于, 在由非超强酸高分子电解质形成的膜(II)的一面上, 涂布含有超强酸基的芳香族高分子溶液, 并将其干燥, 之后在膜(II)的另一面上涂布含有超强酸基的芳香族高分子溶液, 并将其干燥。

30 21、一种层叠膜的制造方法, 其特征在于, 在由非超强酸芳香族烃高分子电解质形成的膜(IV)的一面上, 涂布全氟烷基磺酸高分子溶液, 并

将其干燥，之后在膜(IV)的另一面上涂布全氟烷基磺酸高分子溶液，并将其干燥。

22、如权利要求 21 所述的制造方法，其中全氟烷基磺酸高分子溶液的溶剂为含有 1wt% 以上的含卤素溶剂的溶剂。

5 23、一种燃料电池，其特征在于，由权利要求 1 或 16 所述的层叠膜而形成电解质膜。

24、如权利要求 23 所述的燃料电池，其中作为集电体，使用将载持催化剂的碳及全氟烷基磺酸树脂的混合物固定于电极材料上的物质。

## 高分子层叠膜、其制造方法及其用途

5

### 技术领域

本发明是关于电解质膜，更详细而言，是关于高分子电解质的层叠膜。

### 10 背景技术

电解质膜是作为一次电池、二次电池或固体高分子型燃料电池等的电学元件的隔膜使用。例如，于支链上具有超强酸的全氟烷基磺酸，主链为全氟烷基的脂肪族高分子电解质膜，因为作为燃料电池的特性优异，以往以其为主而使用的。然而，如此的高分子膜具有于燃料电池中  
15 电解槽面受到压力而变形的课题，希望能提高机械性强度。

近年来，可取代上述的电解质膜的廉价电解质膜的开发逐渐活跃。其中，耐热性优异且薄膜强度高芳香族聚醚上，导入磺酸基的高分子电解质膜，即，具有磺酸基的主链为芳香族的芳香族高分子电解质膜被认为最有希望，曾提出了，例如，磺化聚醚酮(特表平 11-502249 号公报)、  
20 磺化聚醚砜(特表平 10-45913 号公报、特开平 10-21943 号公报)等的高分子电解质膜。

然而，使用这些电解质膜的燃料电池，就发电特性等的观点上，均为不能充分满足，而要求电解质膜的改善。

### 25 发明内容

本发明人等为了解决以往的电解质膜的上述课题，精心研究的结果，由特定的高分子电解质所形成的膜与其他高分子电解质所形成的膜层叠而成的层叠膜，可达成该目的，发现显示作为燃料电池的质子传导膜等的优异特性，再加上各种研究而完成了本发明。

30 即，本发明是提供由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的

膜(I)和选自全氟烷基磺酸高分子电解质及非超强酸高分子电解质组中的1种所形成的膜(II)所形成的层叠膜；以及由全氟烷基磺酸高分子电解质所形成的膜(III)和非超强酸高分子电解质所形成的膜(IV)所形成的层叠膜。

5 另外，本发明是还提供上述两种层叠膜的制造方法及其用途。

用以实施发明的最佳形态

以下，详细说明本发明。

10 本发明的层叠膜之一是由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的膜(I)和选自全氟烷基磺酸高分子电解质及非超强酸高分子电解质组中的1种所形成的膜(II)所形成的层叠膜。

本发明中的非超强酸高分子电解质或全氟烷基磺酸高分子电解质是具有离子交换基而且不含超强酸基的高分子电解质，作为该电解质的离子交换基，例如  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、  
15  $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{-Ph}(\text{OH})(\text{Ph})$  (表示苯基)等的阳离子取代基； $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NH}_3$  等(R 是表示烷基、环烷基及芳基等)的阴离子取代基等。离子取代基也可以部份或全部与离子对形成盐。

作为非超强酸高分子电解质，可举出例如(A)由主链为脂肪族烃而形成的高分子，导入磺酸基和 / 或磷酸基形式的高分子电解质；(B)由主链的部份氢原子以氟所取代的脂肪族烃而形成的高分子，导入磺酸基和 /  
20 或磷酸基形式的高分子电解质；(C)主链为具有芳香环的高分子，导入磺酸基和 / 或磷酸基形式的高分子电解质；(D)主链为实质上不含碳原子的聚硅氧烷、聚磷脂(polyphosphazenes)等的高分子，导入磺酸基和 / 或磷酸基形式的高分子电解质；(E)选自构成(A)~(D)的导入磺酸基和 / 或磷酸基前的高分子的重复单元的任意2种以上的重复单元所形成的共聚物，导入磺酸基和 / 或磷酸基形式的高分子电解质；(F)主链或支链上含有氮原子，以离子键而导入硫酸或磷酸等的酸性化合物的形式的高分子电解质等。

30 作为上述(A)的高分子电解质，例如，可举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)磺酸等。

另外，作为上述(B)的高分子电解质，例如，可举出以碳化氟乙烯单体和烃乙烯单体的共聚所形成的主链，由具有磺酸基的烃支链所构成的磺酸型聚苯乙烯-交联-乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE，例如特开平 9-102322 号公报)。另外，作为上述(B)的高分子电解质，例如，可举出以碳化氟乙烯单体和烃乙烯单体的共聚体所形成的膜上，接枝聚合( $\alpha,\beta,\beta$ -三氟苯乙烯，于其中导入磺酸基的固体高分子电解质膜的磺酸型聚(三氟苯乙烯)-接枝-ETFE 膜(例如，美国特许第 4,012,303 号及美国特许第 4,605,685 号)等。

作为上述(C)的高分子电解质，也可以是使主链为由氧原子等的异原子所中断的，可举出例如，聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚(亚芳基醚)(poly(arylene ether)，聚酰亚胺、聚((4-苯氧基苯酰)-1,4-亚苯基)、聚亚苯基硫化物(Polyphenylene Sulfide)及 polyphenyl quinoxaline 等的单独聚合物中，分别导入磺酸基的。磺基芳基化聚苯并咪唑、磺基烷基化聚苯并咪唑，磷酸烷基化聚苯并咪唑(例如特开平 9-110982)、磷酸化聚(亚芳基醚)(例如 J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969(1974))等。

另外，作为上述(D)的高分子电解质，例如可举出于聚磷脂导入磺酸基的，Polymer Prep., 41, No. 1, 70(2000)中记载的具有磺酸基的聚硅氧烷等。

作为上述(E)的高分子电解质，也可以是在无规共聚物中导入磺酸基和 / 或磷酸基的，交替共聚物中导入磺酸基和 / 或磷酸基的，以及在嵌段共聚物中导入磺酸基和 / 或磷酸基的。作为无规共聚物中导入磺酸基的，例如，可举出磺酸化聚醚砜-二羟基联苯共聚物(例如特开平 11-116679 号公报。).

另外，作为上述(F)的高分子电解质，例如，可举出在特表平 11-503262 中记载的含有磷酸的聚苯并咪唑等。

在上述(E)的高分子电解质所含有的嵌段共聚物中，作为具有磺酸基和 / 或磷酸基的嵌段共聚物的具体例，例如特开 2001-250567 号公报中记载的具有磺酸基和 / 或磷酸基的嵌段共聚物。

另一方面，作为全氟烷基磺酸高分子电解质的例，可举出(B')主链的全部氢原子以氟所取代的脂肪族烃所形成的高分子，导入磺酸基和 / 或

磷酸基形式的高分子电解质，例如，Nafion(DUPONT 社的注册商标，以下相同)所代表的支链上具有全氟烷基磺酸，主链为全氟烷基的高分子为其例。

5 本发明所使用的全氟烷基磺酸高分子电解质或非超强酸高分子电解质(以下，有时也称为高分子电解质)的重量平均分子量是通常为 1000~1000000 左右，离子取代基当量重量通常为 500~5000g / 摩尔左右。

上述的(A)~(F)的非超强酸高分子电解质中(C)的主链为具有芳香环的高分子，是以使用导入磺酸基和 / 或磷酸基形式的高分子电解质为优选。

10 由本发明中所使用的全氟烷基磺酸高分子电解质形成的膜或由非超强酸高分子电解质形成的膜(以下，有时也记为高分子电解质)，由如上述的高分子电解质所形成，作为该制法，可使用如溶剂浇注法等。具体而言，将如上述的高分子电解质的溶液涂布于基材上制膜后，除去溶剂而可以制造高分子电解质膜。

15 在此，作为基材只要对溶剂具有耐性，只要是制膜后的膜可剥离的，并无特别的限制，通常可使用玻璃板、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜、不锈钢板、不锈钢条及硅单晶等。这些基材，也可以根据需要，对表面施以离型处理、压纹加工、无光泽加工。高分子电解质膜的厚度并无特别的限制，以 10~300 $\mu\text{m}$  为优选。为得到耐用的膜强度，优选为 10 $\mu\text{m}$  厚的，为降低膜抵抗，也即提高发电性能，优选为比 300 $\mu\text{m}$  薄的。相关膜厚是通过溶液浓度或涂布于基板上的厚度而可以控制。

20 高分子电解质的溶液通常是使用可溶解上述的高分子电解质，之后可除去的溶剂所调制。作为相关溶剂，例如适合使用 N,N-甲基甲酰胺、N,N-甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯酮、二甲基亚砷等的非质子性极性溶剂；二氯甲烷、氯仿、1,2-氯乙烷、氯苯、二氯苯等的含氯溶剂；甲醇、乙醇、丙醇等的醇类；乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等的烷基二醇单烷基醚。这些可以单独使用，也可以根据需要混合 2 种以上的溶剂后使用。其中，二甲基乙酰胺、二氯甲烷、甲醇的混合溶剂、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷，因溶解性高，所以优选。

30 作为涂布的方法，可以使用喷雾法，但使用棒涂法或旋转涂敷法时，

可得到均匀层面，所以这些方法为优选，尤其使用旋转涂敷机时，可形成均匀薄层而更优选。

本发明中所使用的含有超强酸基的芳香族高分子电解质，是指由具有超强酸基的芳香族高分子形成的电解质，超强酸基位于芳香族高分子的支链或主链均可。

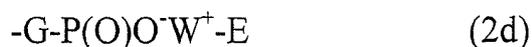
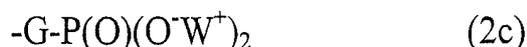
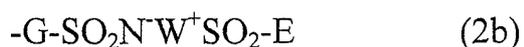
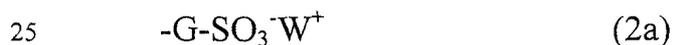
在此，所谓芳香族高分子是意味主链以芳香族环为主，例如苯等的单环式芳香族环、萘及联苯等的多个环式芳香族环、吡啶基等的杂环式芳香族环、苯并咪唑等的多个环杂环式芳香族环等所构成的高分子。

作为如此的高分子只要是主链以芳香族环所组成的，并无特别的限制，例如，可举出聚亚苯基醚、聚亚萘、聚亚苯、聚亚苯基硫化物、聚醚醚酮、聚醚醚砜、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚苯并咪唑、聚酰亚胺等的高分子。其中，优选的例如，可举出聚亚苯基醚、聚亚苯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚砜、聚醚砜等的高分子。

这些高分子中的芳香族环，除了超强酸基以外，也可以具有取代基，作为如此的取代基，例如，可举出羟基、甲基、乙基及丙基等的碳原子数为 1~6 的烷基，甲氧基、乙氧基等的碳原子数为 1~6 的烷氧基，苄基等的碳原子数为 7~12 的芳烷基，苯基、萘基等的芳基，氟原子、氯原子、溴原子等的卤素等。也可以具有多个取代基，此时，这些也可以相互不同。其中以氟原子取代者为优选。

含有超强酸基的芳香族高分子电解质为支链上具有超强酸基的芳香族高分子时，是主链为如上述的芳香族高分子，支链上具有超强酸基。在此，所谓超强酸基是意味实质上比 100% 硫酸更强的酸。

作为如此的超强酸基，例如，可举出下述通式(2a)~(2d)所表示的基。



(式中，G 是表示部份或全部的氢以氟所取代的亚烷基(alkylene)、部

份或全部的氢以氟所取代的亚烷基(aralkylene 基)或部份或全部的氢以氟所取代的芳烯基(arylene 基),  $W^+$ 是表示阳离子, E 是表示部份或全部的氢以氟所取代的烷基、部份或全部的氢以氟所取代的芳烷基, 或部份或全部的氢以氟所取代的芳基。)

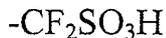
5 在此, 作为  $W^+$ 的代表例, 例如, 可举出氢离子、钠离子、锂离子等的碱金属离子等。使用于燃料电池用时, 是以氢离子为优选。

另外, G 中的亚烷基是通常碳原子数为 1~6 左右, 亚芳烷基是通常碳原子数为 7~12 左右, 亚芳基是通常碳原子数为 6~10 左右。其中, G 是以全部的氢以氟所取代的亚烷基、全部的氢以氟所取代的亚烷基, 或  
10 全部的氢以氟所取代的芳烯基为优选。作为 G 的例, 例如, 可举出二氟亚甲基、四氟乙撑基、六氟丙撑基、六氟亚苄基、四氟亚苯基、六氟亚萘基等。

E 中的烷基是通常碳原子数为 1~6 左右, 芳烷基是通常碳原子数为 7~12 左右, 芳基是通常碳原子数为 6~10 左右。其中, E 是以全部的氢以氟所取代的烷基、全部的氢以氟所取代的芳烷基, 或全部的氢以氟所  
15 取代的芳基为优选。作为 E 的优选例, 例如, 可举出三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟苄基、五氟苯基、七氟萘基等。

作为上述(2a)的超强酸基的优选例, 例如, 可举出下述的 L-1~L-5 所示的基。

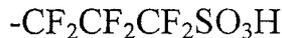
20



L-1



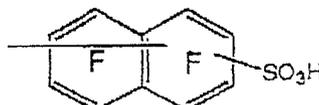
L-2



L-3



L-4

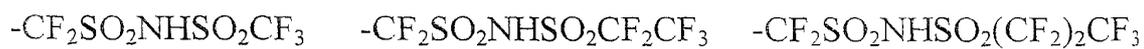


L-5

25

另外, 作为上述(2b)的超强酸基的优选例, 例如, 可举出下述的 L-6~L-30 所示的基。

30



L-6

L-7

L-8



L-9

L-10



L-11

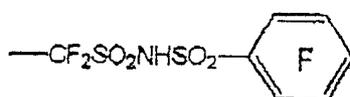
L-12



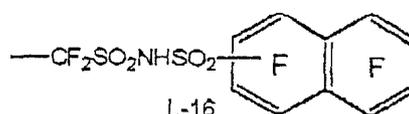
L-13

L-14

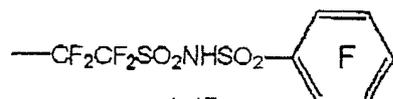
10



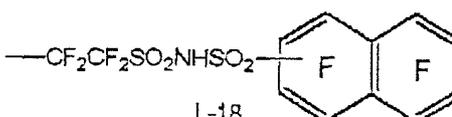
L-15



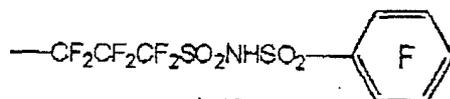
L-16



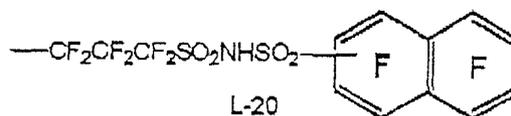
L-17



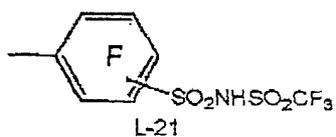
L-18



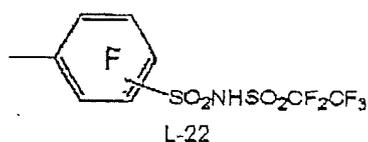
L-19



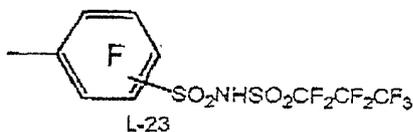
L-20



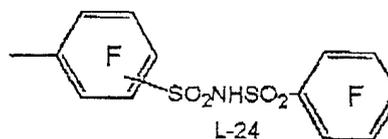
L-21



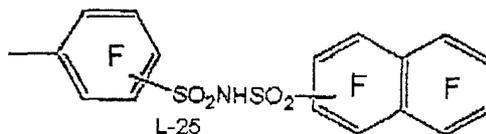
L-22



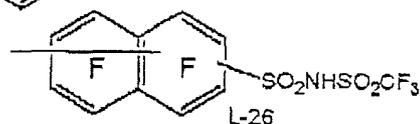
L-23



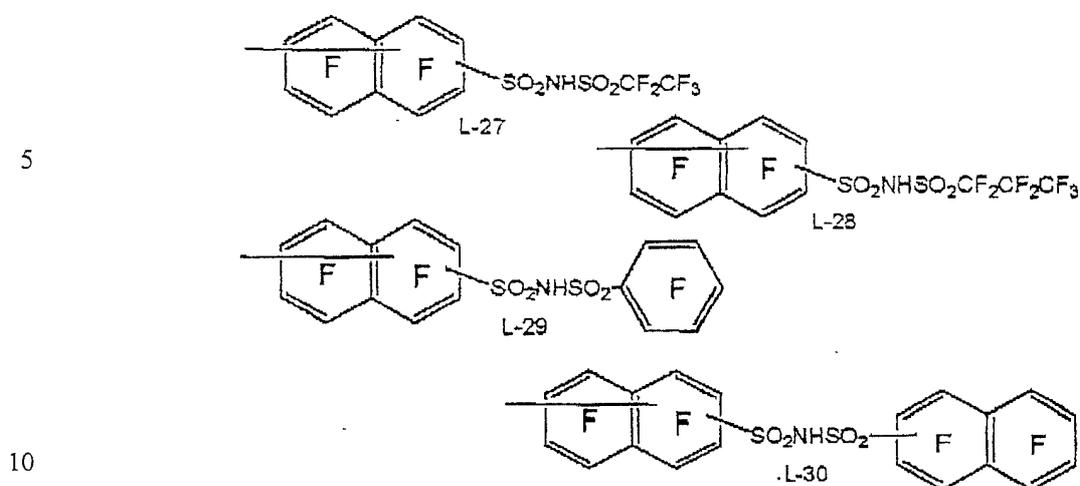
L-24



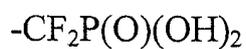
L-25



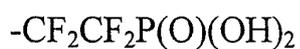
L-26



作为上述 (2c) 的超强酸基的优选例, 例如, 可举出下述的 L-31~  
15 L-35 所示的基。



L-31

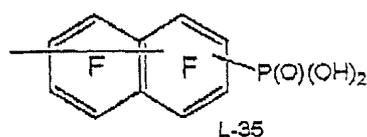
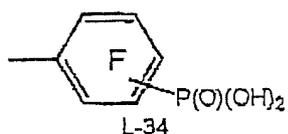


L-32



L-33

20



另外, 作为上述 (2d) 的超强酸基的优选例, 例如, 可举出下述的  
25 L-36~L-60 所示的基。



L-36



L-37



L-38



L-39

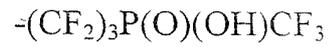


L-40

30



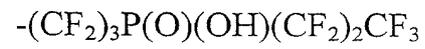
L-41



L-42

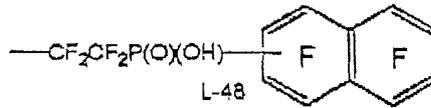
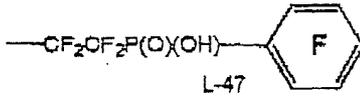
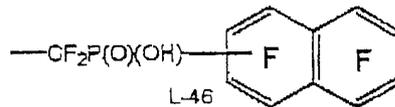
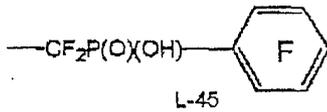


L-43

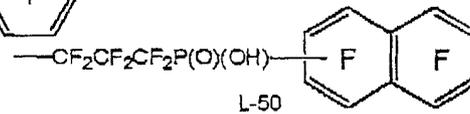
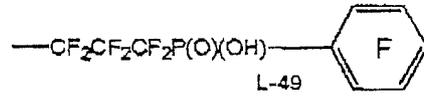


L-44

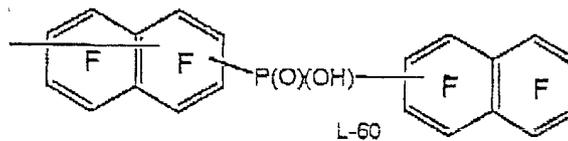
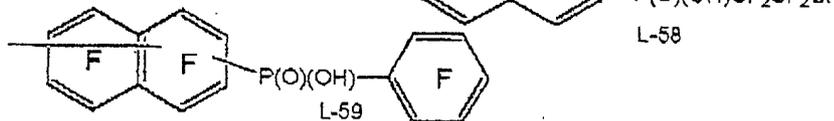
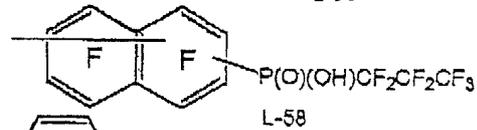
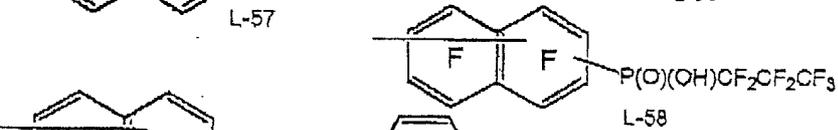
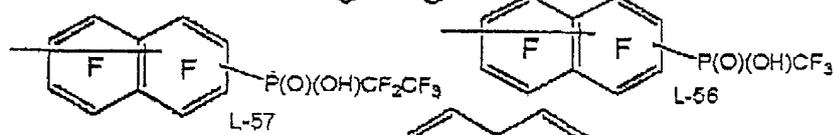
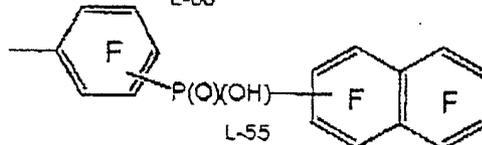
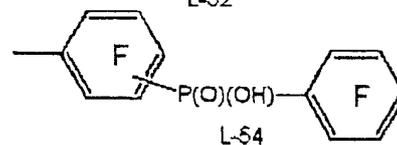
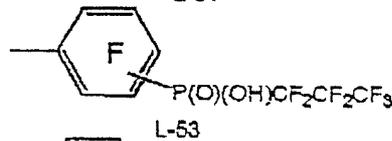
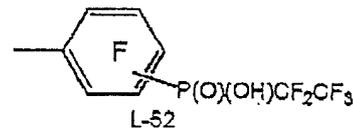
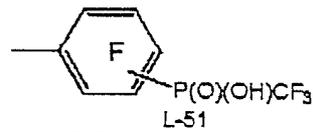
5



10



15



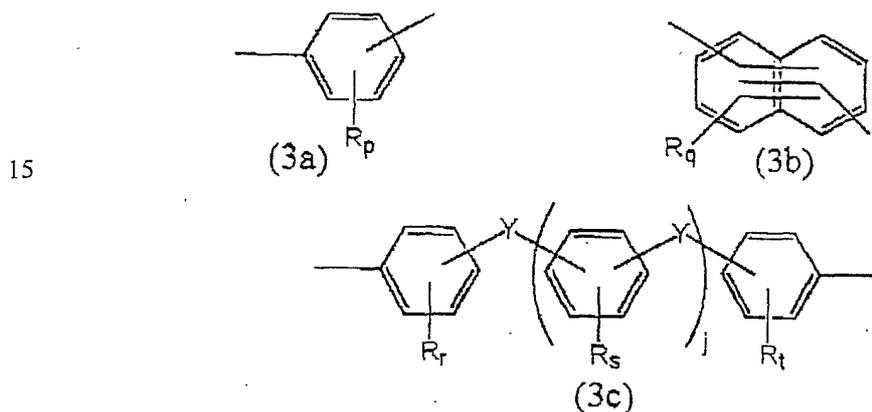
如上述中的 L-1~L-60 中，以使用 L-1~L-30 为优选。

作为支链上具有如上述的超强酸基的芳香族高分子的例，例如，可举出含有下述通式(1)所表示的结构的高分子。



5 (式中，A 表示 2 价芳香族基，A' 表示超强酸基所取代的 2 价芳香族基。Z 及 Z' 分别独立地表示直接连接或 2 价基。m 及 n 表示重复单元的数量，n 为 10~100000 的范围，各 n 个重复单元可以为相同，也可以为不同，m 为 0~100000 的范围，各 m 个重复单元可以为相同，也可以为不同。)

10 在此，A 表示 2 价芳香族基，作为其例，例如，可举出选自下述式(3a)~(3c)的 2 价芳香族基。



20

(式中，R 表示羟基、碳原子数为 1~6 的烷基、碳原子数为 1~6 的烷氧基、碳原子数为 7~12 的芳烷基、芳基、卤素。P、r、s 及 t 分别独立地表示 0~4、q 表示 0~6 的数，R 为多个时，这些可以为相同，也可以为不同。j 表示 0 或 1 的数，Y 表示直接连接或 2 价基，Y 为多个时，

25 这些可以为相同，也可以为不同。)

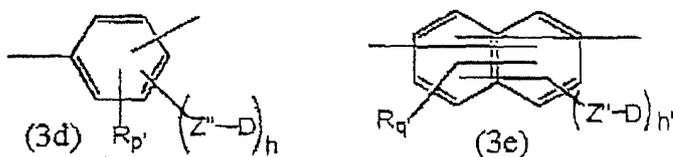
作为 R 中的碳原子数为 1~6 的烷基，例如，可举出甲基、乙基、丙基等，作为碳原子数为 1~6 的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基等，作为碳原子数为 7~12 的芳烷基，例如苄基、甲苯酰基等，作为芳基，例如苯基、萘基等，作为卤素，例如氟原子、氯原子、溴原子等。

30 另外，Y 是表示直接连接或 2 价基，作为 Y 具体而言，例如，可举

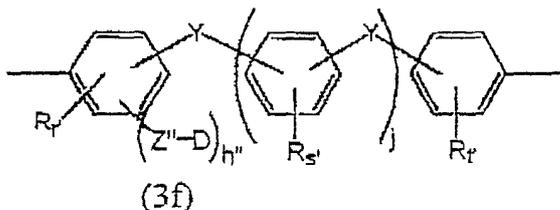
出直接连接、-O-、-S-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、碳原子数为 1~20 的亚烷基及碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基等。以直接连接、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、碳原子数为 1~10 的亚烷基及碳原子数为 1~10 的亚烷二氧基等为优选。Y 为多个时，这些可以相同，也可以不同。在此，作为碳原子数为 1~20 的亚烷基，例如，可举出亚甲基、乙撑基、丙撑基及丁撑基等。作为碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基，例如，可举出甲二氧基及亚乙二氧基等。

另外，式(1)中的 A' 是表示超强酸基所取代的 2 价芳香族基，作为该代表例，例如，可举出选自下述式(3d)~(3g)的 2 价芳香族基。

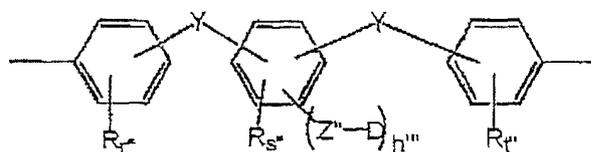
10



15



(3f)



(3g)

20

(式中，R 表示羟基、碳原子数为 1~6 的烷基、碳原子数为 1~6 的烷氧基、碳原子数为 7~12 的芳烷基、芳基及卤素。Z'' 及 Y 是表示相互独立地直接连接或 2 价基，Z'' 为多个时，这些可以相同，也可以不同，Y 为多个时，这些可以相同，也可以不同。D 是表示超强酸基，D 为多个时，这些可以相同，也可以不同。D 为多个时，这些可以相同。h、h'' 及 h''' 是分别表示独立的 1~4 而 h' 是表示 1~6 的数，(p'+h)、(r'+h'')、(s'+h''') 是分别表示独立的 1~4 而 s'、t'、r'' 及 t'' 是分别表示独立的 0~4，而(q'+h') 是表示 1~6 的数，R 为多个时，这些可以相同，也可以不同。j 表示 0 或 1 的数。)

在此，R 及 Y 是如上述的 A 中所记载。D 表示超强酸基，作为相关的超强酸基，例如，可举出选自上述(2a)~(2d)的超强酸基。另外，Z'' 是

30

表示直接连接或 2 价基, 作为 Z”具体上例如, 可举出直接连结、-O-、-S-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、碳原子数为 1~20 左右的亚烷基或碳原子数为 1~20 左右的亚烷二氧基等的与 Y 同样的 2 价基外, 以氟所取代的碳原子数为 1~20 左右的亚烷基、以氟所取代的碳原子数为 1~20 左右的亚烷二氧基、以氟所取代的碳原子数为 6~12 左右的亚芳基、以氟所取代的碳原子数为 6~12 左右的亚芳氧基、以及以氟所取代的碳原子数为 1~20 左右的亚烷氧基。

以直接连接、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、碳原子数为 1~10 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的亚烷二氧基、以氟所取代的碳原子数为 1~10 的亚烷基、以氟所取代的碳原子数为 1~10 的亚烷二氧基、以氟所取代的碳原子数为 6~10 左右的亚芳基, 以氟所取代的碳原子数为 6~10 左右的亚芳氧基、以及以氟所取代的碳原子数为 1~10 左右的亚烷氧基等为优选。

在此, 作为碳原子数为 1~20 的亚烷基, 例如, 可举出亚甲基、乙撑基、丙撑基及丁撑基等。作为碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基, 例如, 可举出甲二氧基、乙二氧撑基等。作为以氟所取代的碳原子数为 1~20 的亚烷基, 例如, 可举出二氟亚甲基, 四氟乙撑基、六氟丙撑基、八氟丁撑基等。作为以氟所取代碳原子数为 1~20 的亚烷二氧基, 例如, 可举出 2,2,3,3-四氟丁二氧撑基、2,2-双(三氟甲基)丙二氧撑基等。作为以氟所取代碳原子数为 6~12 左右的亚芳基, 例如, 可举出亚苯基、四氟亚苯基等。作为以氟所取代碳原子数为 6~12 左右的亚芳氧基, 例如, 可举出亚苯氧基、四氟亚苯氧基等。作为以氟所取代的碳原子数为 1~20 左右的亚烷氧基, 例如, 可举出亚甲氧基、二氟亚甲氧基、乙氧撑基、四氟乙氧撑基等。

另外, 式(1)中的 Z 及 Z' 是表示分别独立地直接连接或 2 价基, 作为 Z 及 Z', 可举例与上述 Y 同样的 2 价基。m 及 n 是表示重复单元的数量, n 通常为 10~100000 的范围, 各 n 个重复单元可以相同, 也可以不同。m 通常为 0~100000 的范围, 各 m 个重复单元可以相同, 也可以不同。n 以 15 以上为优选, 以 20 以上更优选。另外, n 以 50000 以下为优选, 以 10000 以下更优选。m 是以 50000 以下为优选, 以 10000 以下更优选。各 n 个重复单元及各 m 个重复单元是可以为嵌段共聚物、无规共聚物、交

替共聚物、多个重嵌段共聚物或交联共聚物的任何连接形式。

支链上具有超强酸基的芳香族高分子的分子量的数均分子量通常为5000~500000, 优选为10000~300000的范围, 更优选为15000~100000。

如上述的支链上具有超强酸基的芳香族高分子是依据例如使下述通式(7)所表示的芳香族高分子和



下述通式(8)

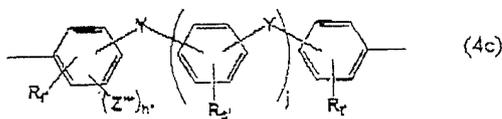
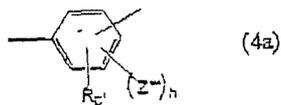
10



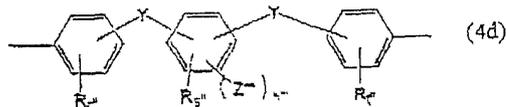
进行反应而可以得到。

另外, 式(7)中的A、Z、Z'、m及n具有与上述相同的意义, A''是表示将上述A'中所取代的超强酸基, 以氢原子取代的2价芳香族基。作为A''的例, 例如, 可举出选自下述通式(4a)~(4d)的基。

20



25



(上述式中的R、Y、p'、q'、r'、s'、t'、r''、s''、t''、h、h'、h''、h'''、j是表示与上述相同的意义, Z''是表示官能基。)

在此, 作为官能基, 例如, 可举出卤素、羟基、硝基、氨基、羧基、

30

羧酸卤化物基、磺酸基、磺酸卤化物基、亚烷基卤化物基、羟基亚烷基、烯丙基等，优选为卤素、羟基，更优选卤素。作为卤素优选氯、溴、碘。

式(8)中，D 具有与上述相同的意义，E 表示由反应，连接芳香环和超强酸基的直接连接或成为 2 价基的基。

- 5 作为上述的方法并无特别的限制，例如，可举出 E 为卤素，Z' 为卤素的组合，在金属存在下进行反应，形成直接连接的方法等。作为卤素例如，可举出氟、氯、溴、碘，优选为氯、溴、碘。该反应通常即使不使用溶剂的状态下也能够进行，但以适当的溶剂中进行为优选。作为溶剂，可使用烃溶剂，醚溶剂、酮溶剂、酰胺溶剂、砜溶剂、亚砜溶剂等。
- 10 优选使用四氢呋喃、二乙醚、二甲基亚砜、环丁砜、N,N-甲基甲酰胺、N,N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯酮、N,N'-二甲基咪唑二酮等。作为金属，例如，可举出铜、钠、锂、钾、锌、铁、铬，镍、镁等，以铜、锌或钠为优选。所使用的金属量是使用卤化烷基和 / 或卤化芳基的合计的 1 / 2 的当量以上。反应温度是约-10℃~约 250℃为优选，约 0℃~约 200℃更
- 15 优选。

另外，通式(7)所表示的高分子，例如具有 Z' 的芳香族高分子，例如于芳香族高分子中，以高分子反应导入 Z' 的方法等而可以得到。

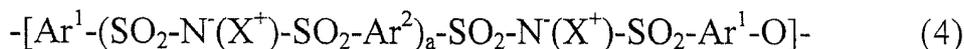
- 作为该方法，例如，可举出使 N-溴代琥珀酰亚胺作用而导入溴的方法，使氯气、溴、碘等直接作用而导入卤素的方法、使用三溴化磷而将羟基转换为溴的方法、以及使用氯化亚硫酸酐而将羟基转换为氯的方法等。
- 20 (McMurry 有机化学(上)，291~296 页，东京化学同人，1992 年)

- 在此，依据高分子反应，作为导入 Z' 的芳香族高分子是如上所述，只要主链是以芳香族环为主所构成的，并无特别的限制，例如，可举出聚亚苯基醚、聚亚萘、聚亚苯、聚醚砜、聚亚苯基硫化物、聚醚醚酮、
- 25 聚醚醚砜、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚苯并咪唑等的高分子。其中，优选使用聚亚苯基醚、聚亚萘、聚亚苯、聚醚砜高分子。这些高分子也可以是由任意 2 种以上的高分子所形成的嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物、多重嵌段共聚物、或者交联共聚物等的共聚物。

- 这些高分子可由 Aldrich 社、住友化学工业株式会社等的厂商取得。
- 30 例如由住友化学工业株式会社可取得以 SUMIKAEXCEL PES3600P、

PES4100P、PES4800P、PES5200P、PES5003P(任一种均为住友化学工业株式会社的注册商标, 以下也同)的商品名市售的聚醚砜类。

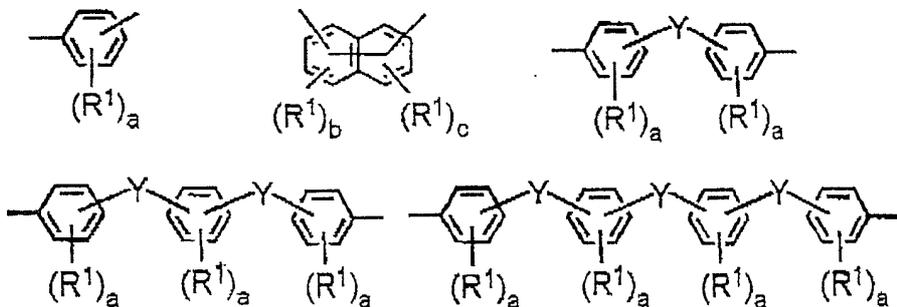
含有超强酸基的芳香族高分子电解质为主链上具有超强酸基的芳香族高分子时, 是主链为如上述的芳香族高分子, 并且在主链上具有超强酸基的。作为主链中具有超强酸基的芳香族高分子, 例如, 可举出具有下述式(4)



(式中的  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  是表示分别独立地可以具有取代基的 2 价芳香族基,  $a$  是表示 0~3 的整数,  $\text{X}^+$  是表示选自氢离子, 碱金属离子及铵的离子。) 所表示的聚合单元的高分子。

式(4)中的  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  表示分别独立地可以具有取代基的 2 价芳香族基, 作为可以具有取代基的 2 价芳香族基, 例如, 可举出下述的基。

15



20

(式中的  $\text{R}^1$  表示碳原子数为 1~10 的烃基、碳原子数为 1~10 的烃氧基、乙酰基、苯酰基、硝酰基、磺酰基、羧基、膦酰基或卤素原子,  $a$  为 0~4 的整数,  $b$ 、 $c$  为 0~4 的整数,  $b$ 、 $c$  的合计为 0~6 的整数。  $\text{R}^1$  为多个时, 这些可以相同, 也可以不同。  $\text{Y}$  是表示直接连接、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或  $-\text{C}(\text{R}^3)_2-$ 。  $\text{R}^3$  表示氢原子、碳原子数为 1~10 的烃基或碳原子数为 1~10 的卤化烃基, 2 个  $\text{R}^3$  可以相同, 也可以不同, 也可形成环。  $\text{Y}$  为多个时, 这些可以相同, 也可以不同。)

在此, 作为碳原子数为 1~10 的烃基, 例如, 可举出甲基、乙基、丙基、苯基、萘基等。作为碳原子数为 1~10 的烃氧基, 例如, 可举出

30

甲氧基、乙氧基、苯氧基等。作为卤素原子，例如，可举出氟、氯、溴等。

另外，作为  $R^3$  的碳原子数为 1~10 的卤化烃基，例如，可举出三氟甲基等。作为以 2 个  $R^3$  所形成环的，例如，可举出环己烷环、苧环等。

- 5 二硫酰亚胺基中的离子解离度是依邻接芳香族基的  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  的取代基而改变，取代基的电子吸引力愈高，解离度愈高。因此，作为  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  以电子吸引力高的取代基所取代的，例如以卤素原子取代者为优选，以氟原子取代者更优选。其中， $Ar^1$ 、 $Ar^2$  为四氟亚苯基时，因为二硫酰亚胺基的离子解离度高，所以最适宜。

- 10 另外，作为  $X^+$ ，可举出氢原子、碱金属离子、铵离子，层叠膜若用于燃料电池时， $X^+$  优选为氢离子。

主链上具有超强酸基的芳香族高分子时，通常具有式(4)所表示的聚合单元及其以外的聚合单元者，任何的交替共聚物，无规共聚物及嵌段共聚物均可以。

- 15 在此，作为式(4)所表示的聚合单元以外的适合的聚合单元，可举出下述式(5)所示的聚合单元等。另外，也可具有式(5)的聚合单元的其他与此不同的聚合单元，作为如此的聚合单元，并无特别的限制，例如，可举出下述式(6)所表示的聚合单元等。



(式中的  $Ar^3$ 、 $Ar^4$  是表示分别独立地可以具有取代基的 2 价芳香族基)

- 25 在此，作为可以具有取代基的 2 价芳香族基，例如，可举出与上述相同的。)

上述式(4)及(5)所示的具有聚合单元的高分子，例如下述式(9)所示的化合物，(10)所示的芳香族二醇等为原料，将其聚合而可以制得。



(式中,  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $a$  及  $X^+$  是表示与上述相同的意义,  $Z$  是表示卤素原子或硝基。)

在此, 作为卤素原子可举出氟、氯、溴等。氟及氯为优选, 氟更优  
5 选。

另外, 芳香族二醇(10)的代表例, 例如氢辍、间苯二酚、邻苯二酚、  
2-甲基氢辍、2,6-二甲基氢辍、2-甲氧基氢辍、2-苯基氢辍、2,6-二苯基氢  
辍、2-磺基氢辍、2,6-二磺基氢辍、2-甲基间苯二酚、2,4-二甲基间苯二酚、  
2-苯基间苯二酚、2,4-二苯基间苯二酚, 1,2-二羟基萘、1,4-羟基萘、1,5-  
10 羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、6,7-二羟基-2-萘磺酸、2,7-二羟基  
萘-3,6-二磺酸, 4,5-二羟基萘-2,7-二磺酸、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基  
-3,3'-二磺基联苯、4,4'-二羟基-3,3'-二苯基联苯、2,4'-二羟基联苯、2,2,  
-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-  
双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷, 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、  
15 2,2-双(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、  
双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、4,4'-二羟基二苯基醚、  
双(4-羟基苯基)硫化物、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)硫化物、4,4'-二羟基二  
苯甲酮、4,4'-二羟基二苯砒、4,4'-二羟基-3,3'-二磺基二苯砒、双(3,5-二  
20 甲基-4-羟基苯)砒、以及这些的碱金属盐(钠盐、钾盐)等。这些也可以使用  
2 种以上。

其中氢辍、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、4,4'-二羟基  
-3,3'-二苯基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚, 因为这些的碱金属盐等的反应  
性高, 所以优选使用。

另一种原料的式(9)所表示的化合物; 可以如下所述制造。

$a=0$  的, 例如使对应的磺酰氮化合物的  $Z-Ar^1-SO_2Cl$ , 和磺胺化合物  
25 的  $Z-Ar^1-SO_2NH_2$  反应而可容易地制造。通常, 边调整系统内的 pH 值为 7~  
8, 边添加 2 倍当量以上的碱, 于溶剂中反应。

作为溶剂, 例如可以使用丙酮、2-丁酮、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙  
腈、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砒、以及这些的  
30 2 种以上的混合物等。作为碱则可以使用氢氧化钠、氢氧化锂, 三乙胺、

吡啶、二甲氨基吡啶等。反应温度是以约  $0^{\circ}\text{C}$  ~ 约  $150^{\circ}\text{C}$  左右为优选，以约  $20^{\circ}\text{C}$  ~ 约  $80^{\circ}\text{C}$  左右更优选。反应时间通常为约 1 小时 ~ 约 20 小时左右。

另外，在此所使用的磺胺化合物，例如使对应的磺酰氯化合物的  
5  $\text{Z-Ar}^1\text{-SO}_2\text{Cl}$ ，在溶液中，于 2 倍当量以上的碱存在下，与氨或氯化铵等进行反应而可以制造。

式(10)所表示的化合物中的  $m=1$  的，例如通过磺胺化合物的  
 $\text{Z-Ar}^1\text{-SO}_2\text{NH}_2$  与对应的双磺酰氯化合物的  $\text{ClSO}_2\text{-Ar}^2\text{-SO}_2\text{Cl}$  的反应，或磺  
酰氮化合物的  $\text{Z-Ar}^1\text{-SO}_2\text{Cl}$  与对应的双磺胺化合物的  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{-Ar}^2\text{-SO}_2\text{NH}_2$   
10 的反应，可以容易地制造。反应是与例如  $m=0$  时同样的条件下实施。在此所使用的双磺胺化合物也可以由对应的双磺酰氮化合物，与氨或氯化铵等反应而可以制造。

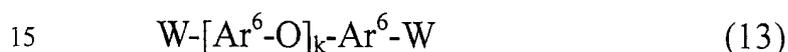
另外，式(10)所表示的化合物中的  $a$  为 2 及 3 的化合物，例如通过双  
磺酰氮化合物与双磺胺化合物，和磺酰氯化合物或磺胺化合物的三元系  
15 反应而可以制造。低聚物的链长可以用这些的摩尔比而控制，但由于链长产生分布，在化合物(10)的阶段的精制变为困难的情况多，难以提高最终聚合物的分子量，所以使用  $a=0$  或  $a=1$  的化合物(3)为优选。

制造化合物(10)时所使用的磺酰氯化合物的代表例，例如，可举出 4-  
氟苯磺酰氯、3-氟苯磺酰氯、2-氟苯磺酰氯、二氟苯磺酰氯、三氟苯磺酰  
20 氯、四氟苯磺酰氯、五氟苯磺酰氯、4-氯苯磺酰氯、3-氯苯磺酰氯、2-氯  
苯磺酰氯、二氯苯磺酰氯、三氯苯磺酰氯、4-溴苯磺酰氯、3-溴苯磺酰氯、  
2-溴苯磺酰氯、二溴苯磺酰氯、4-硝基苯磺酰氯、3-硝基苯磺酰氯等。这些也可以使用 2 种以上。另外，也可以使用磺酰氟化合物取代这些磺酰氯化合物。

制造化合物(10)时所使用的双磺酰氯化合物的代表例，例如，可举出  
25 1,4-苯二磺酰氯、1,3-苯二磺酰氯、1,2-苯二磺酰氯、4,4'-联苯二磺酰氯、  
萘二磺酰氯等。这些也可以使用 2 种以上。另外，也可以使用双磺酰氟  
化合物取代这些双磺酰氯化合物。

如上述的式(9)所表示的化合物，式(10)所表示的芳香族二醇等为原  
30 料，作为聚合其的方法，并无特别的限制，例如在碱的共存下，①使上

述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇进行反应的方法, ②使上述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇与下式(11)所表示的化合物进行反应的方法, ③使上述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇进行反应后, 与下式(12)所表示的具有羟基的化合物进行反应的方法, ④使上述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇进行反应后, 与下式(13)所表示的化合物进行反应的方法, ⑤使上述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇进行反应后, 与下式(11)所表示的化合物及下式(12)所表示的具有羟基的化合物进行反应的方法, ⑥使上述式(9)所表示的化合物与上述式(10)所表示的芳香族二醇进行反应后, 与上述式(10)所表示的芳香族二醇及下式(13)所表示的化合物进行反应的方法等。



(式中的  $Ar^4$  表示与上述相同的意义,  $Ar^5$  及  $Ar^6$  表示可以分别独立地具有取代基的 2 价芳香族基,  $W$  表示卤素原子或硝基,  $k$  表示 1~5000 的数。)

在此, 作为卤素原子可举出氟、氯、溴等。

式(11)所表示的化合物的代表例, 例如, 可举出 4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二溴二苯甲酮、3,4'-二硝基二苯甲酮、4,4'-二氟二苯砜、4,4'-二氟-3,3'-二磺基二苯砜、4,4'-二氟-3,3'-二磺基二苯砜二钾盐、4,4'-二氟-3,3'-二磺基二苯砜二钠盐、4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二氯-3,3'-二磺基二苯砜、4,4'-二氯-3,3'-二磺基二苯砜二钾盐、4,4'-二氯-3,3'-二磺基二苯砜二钠盐、4,4'-二溴二苯砜、4,4'-二硝基二苯砜、2,6-二氟苯甲腈、2,6-二氯苯甲腈、六氟苯、十氟联苯、八氟萘等。

这些也可以使用 2 种以上。

其中优选地使用 4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氟二苯砜、4,4'-二氯二苯砜、十氟联苯等。

作为式(12)所表示的具有羟基的化合物中的  $Ar^5$ ，例如，可举出与上述相同的也可以具有取代基的 2 价芳香族基。 $Ar^5$  可以与  $Ar^3$  及  $Ar^4$  等相同，也可以不同。作为相关的具有羟基的化合物(12)，并无特别的限制，例如，可举出末端上具有羟基的聚亚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、  
5 聚醚砜、聚亚苯基硫化物等的芳香族高分子。这些也可以使用 2 种以上。

另外，式(13)所表示的化合物中的  $Ar^6$ ，例如，可举出与上述相同的也可以具有取代基的 2 价芳香族基。 $Ar^6$  可以与  $Ar^3$ 、 $Ar^4$  及  $Ar^5$  等为相同，也可以不同。作为相关的化合物(13)，并无特别的限制，例如，可举出末端上具有卤素或硝基的聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚  
10 亚苯基硫化物等的芳香族高分子。这些也可以使用 2 种以上。

上述的化合物(12)及(13)的数均分子量以 2000~500000 为优选，以 5000~200000 更优选，以 8000~100000 最好。数均分子量若小于 2000 时，有嵌段共聚物的薄膜强度或耐热性将降低的情况，数均分子量若大于 500000 时，有溶解性将降低的情况。

15 聚合反应是依据在碱的共存下实施的已知的方法而可实施。作为碱可以使用具有聚合活性的已知物。使用碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐等为优选。其中使用碳酸钾更优选。

另外，聚合反应即使在不使用溶剂的熔融状态也能够进行，但在溶剂中进行为优选。作为溶剂，可以使用芳香族烃溶剂、醚溶剂、酮溶剂、  
20 酰胺溶剂、砜溶剂、亚砜溶剂等。优选为使用二甲基亚砜、环丁砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯酮、N,N'-二甲基咪唑二酮及二苯砜等。

聚合反应的反应温度通常为 20℃~约 300℃，优选为约 50℃~约 200℃。

25 本发明的另一个层叠膜是由全氟烷基磺酸高分子电解质所形成的膜(III)和非超强酸高分子电解质所形成的膜(IV)所形成的层叠膜。所使用的全氟烷基磺酸高分子电解质及非超强酸高分子电解质与上述相同。

通过制膜上述的含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的膜(I)，可制得由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的膜(I)。作为  
30 该制法，可使用如溶剂浇注法等。具体而言，将具有超强酸基的芳香族

高分子的溶液涂布于基材上制膜后，除去溶剂的方法，例如，可举出上述高分子电解质膜所示的相同方法。

本发明的层叠膜是由含有超强酸基的芳香族高分子电解质所形成的膜(I)和高分子电解质膜(II)层叠，或由全氟烷基磺酸高分子电解质所形成的膜(III)和非超强酸高分子电解质所形成的膜(IV)层叠而成。

作为该方法，例如，可举出使膜(I)和膜(II)接台的方法，在膜(II)上涂布具有超强酸基的芳香族高分子溶液后干燥的方法，在膜(II)上涂布高分子电解质溶液后干燥的方法，将膜(II)浸渍于具有超强酸基的芳香族高分子溶液并使之干燥的方法，以及将膜(I)浸渍于高分子电解质溶液并使之干燥的方法等。

其中，优选使用在膜(II)上涂布高分子电解质溶液并干燥的方法。作为涂布后干燥的方法，优选使用上述的溶剂浇注法。

另外，本发明的层叠膜是由如上所述的全氟烷基磺酸高分子电解质所形成的膜(III)和非超强酸高分子电解质所形成的膜(IV)所形成的层叠膜时，作为该制造方法，例如，可举出上述的使膜(III)和膜(IV)接合的方法，在膜(III)上涂布非超强酸高分子电解质溶液而干燥的方法，在膜(IV)上涂布全氟烷基磺酸高分子电解质溶液而干燥的方法，将膜(III)浸渍于非超强酸高分子电解质溶液并使之干燥的方法，以及将膜(IV)浸渍于全氟烷基磺酸高分子电解质溶液并使之干燥的方法等。

其中，优选使用在膜(IV)上涂布全氟烷基磺酸高分子电解质溶液而干燥的方法。作为涂布干燥的方法是优选使用上述的溶剂浇注法。

该方法中的作为全氟烷基磺酸高分子溶液的溶剂为含有二氯甲烷，氯仿、1,2-二氯乙烷等的含卤素溶剂，因为可提高膜(III)及膜(IV)的接合性，所以优选。进而优选为二氯甲烷 / 醇 / 水的混合溶剂。含卤素溶剂的含量是相对于溶剂总量的 1wt% 以上为优选。

另外，上述的含有高分子电解质，具有超强酸基的芳香族高分子或全氟烷基磺酸高分子电解质的溶液中，根据需要，也可以添加高分子中所使用的可塑剂、稳定剂、离型剂、保水剂等添加剂后使用。另外，上述膜(I)~膜(IV)，为提高其机械性强度等为目的，可与任何多孔膜复合化而使用。另外，为提高这些膜的机械性强度等为目的，已知照射电子

束·放射线等而进行交联的方法，对于膜(I)~膜(IV)及这些的层叠膜，也可以使用该方法。

通过任意组合上述的层叠方法而可层叠三层以上。具体而言，可举出将(I)和(II)的层交互地层叠三层以上的膜、层叠 2 种以上的(I)层与(II)层所形成的层叠膜、层叠 2 种以上的(II)层与(I)层所形成的层叠膜、层叠 2 种以上的(I)层与 2 种以上的(II)层所形成的层叠膜，以及组合了这些的层叠膜等。

另外，将(III)和(IV)的层交互地层叠三层以上的膜、层叠 2 种以上的(III)层与(IV)的层所形成的层叠膜、层叠 2 种以上的(IV)层与(III)的层所形成的层叠膜、层叠 2 种以上的(III)层与 2 种以上的(IV)的层所形成的层叠膜，以及组合了这些的层叠膜等。

使用本发明的层叠膜为燃料用电池用的电解质膜使用时，就提高发电性能的观点而言，膜(I)至少为单面的表层为优选，成为两面的表层更优选。

本发明的层叠膜中，膜(I)的层叠量，相对于全部的层叠重量，通常为 0.1wt%~50wt%，以 0.2wt%~40wt%为优选，以 0.3wt%~30wt%更优选。

其次，说明关于本发明的燃料电池。

本发明的燃料电池，在层叠膜的两面上，接合作为集电体的固定催化剂的电极材料而可制造。

作为电极材料，可以使用已知的材料，但因多个孔性的碳织布、碳无纺布、碳纸可有效地将原料气体输往催化剂，所以适合。

作为催化剂，只要可活性化氢或氧的氧化还原反应，并无特别的限制，可以使用已知的方法，使用铂微粒为优选。铂微粒常常为活性碳或石墨等的粒子状或纤维状的碳所载持而使用，适宜使用。另外，将以碳所载持的铂与全氟烷基磺酸树脂的醇溶液共同混合而浆化的，通过在电极材料和 / 或膜(II)或膜(III) 涂布后干燥，因为使电极材料、高分子电解质及燃料气体三者接触，也即有效地构成三相界面，所以适宜使用。具体的方法，例如可使用 J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 所记载的方法等的已知的方法。

## 具体实施方式

### 实施例

以下示出为更具体地说明本发明用的实施例，但本发明并不限于这  
5 些实施例。

实施例及比较例所示的物性是以下述的评估方法所测定的。

### [评估方法]

#### 燃料电池特性的评估

10 将碳所载持的铂催化剂，与 Nafion(DUPONT 社的注册商标)的低级醇溶液(10wt%含水)(Aldrich 社制)混合成糊状，涂布于作为电极材料的多孔质的碳织布上后干燥，得到了作为固定催化剂的电极材料的集电体。将此集电体在膜的两面上重叠，得到了集电体一膜接合体。该接合体的一面流过加湿氧气，另一面则流过加湿氢气，保持该接合体于 80℃，  
15 测定该发电特性而进行的。

#### 接合特性评估

评估燃料电池特性后，取出集电体一膜接合体，使碳织布与膜剥离，调查了催化剂层与碳织布是否接合，与膜是否接合。

#### 拉伸试验(Tensile Test)

20 按照日本工业规格(JIS K 7127)，于 23℃的相对湿度为 50%下，以 10mm / min 的试验速度测定。

### 参考例 1 支链上具有超强酸基的芳香族高分子的合成

烧瓶中，放入 40g 的市售聚(氧-4,4'-联苯氧撑-4,4'-二苯砜)和 500ml  
25 的二氯甲烷，其中加入 37.4g(210mmol)的 N-溴代琥珀酰亚胺，将烧瓶保持于 0℃，边搅拌，边以 30 分钟滴入 65.4g 的浓硫酸。于室温下搅拌 4 小时后，反应液中注入冰水，加入 7.56g 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(60mmol)。之后，加入 NaOH 水溶液，使系统的 pH 值成为 10 后，减压馏去二氯甲烷，过滤后，进行干燥，得到了 63.1g 的聚合物(a)。进行元素分析、<sup>1</sup>H-NMR. 及  
30 <sup>13</sup>C-NMR 测定的结果可知，所得的聚合物(a)的苯环中被导入了溴基。聚

合物(a)中导入了 27 重量%的溴基。根据以 N,N-二甲基乙酰胺(以下称为 DMAc)为展开溶剂的胶体穿透层析法(GPC)测定,测定分子量的结果是数均分子量以聚苯乙烯换算为 34000。

烧瓶中,放入 15.01g 的 5-碘-八氟戊基-3-氧杂戊烷磺酰氟、5ml 的水、  
5 5ml 的二氯甲烷、4.80g 的 2,6-二甲基吡啶及 0.1ml 的氟化四正丁铵的 1MTFT 溶液,于室温下反应四天。以二氯甲烷萃取 3 次,减压馏去溶剂后,加入 30ml 的 THF、2.82g 的碳酸钾,于室温下搅拌 10 小时。滤出固体,将滤液浓缩时析出白色固体。将白色固体以 THF / 甲苯的混合溶剂重结晶得到了 12.3g 的白色固体。所得的白色固体,由  $^{19}\text{F}$ -NMR、元素分析的结果可确认为 5-碘-八氟-3-氧杂戊烷磺酸钾(b)。  
10

将内部的空气以氮气取代的烧瓶中,放入 0.500g 的聚合物(a)、0.500g(7.87mmol)的铜粉末及 10ml 的二甲基亚砷,于 120°C 下搅拌 2 小时。然后,加入保存于 120°C 的 1.00g(2.16mmol)的(b)的 10ml 的二甲基亚砷溶液。在 120°C 下,进行反应 40 小时后,加入 100ml 的 1N-HCl 水溶液,  
15 使聚合物沉淀。干燥所沉淀的聚合物得到了到支链上具有超强酸基的芳香族高分子(c)。

## 参考例 2 磺化芳香族高分子的合成

将 99mg 的无水氯化亚铜和 266mg 的 2-甲基苯并噁唑于 1ml 的甲苯  
20 中,于大气下室温,搅拌了 15 分钟。其中加入 8.5g 的 2-苯基苯酚及 30ml 的甲苯,在氧气气氛下 50°C,搅拌了 5 小时。反应结束后,注入含有盐酸的甲醇中,析出聚合物,过滤后干燥得到了到了聚(2-苯基苯醚)(以下称为 PE1)。

配备有共沸蒸馏装置的烧瓶中,加入 3.0g 的 SUMIKAEXCEL  
25 PES5003P(住友化学工业制,羟基末端的聚醚砜)、0.75g 的 PE1、0.04g 的碳酸钾、15ml 的 DMAc 及 3ml 的甲苯,加热搅拌,于甲苯及水的共沸条件下脱水后,蒸馏除去甲苯。其中,添加 0.05g 的 4,4'-二氟二苯甲酮,于 160°C 下,加热搅拌了 5 小时。将反应液滴入大量的盐酸酸性甲醇中,过滤回收所得的沉淀物,于 80°C 下减压干燥,得到了 3.8g 的嵌段共聚物。

30 将 2g 所得的嵌段共聚物与 20ml 的 98%的硫酸,于室温下搅拌成均

匀溶液后，再继续搅拌 2 小时。将所得的溶液滴入大量的冰水中，过滤回收所得的沉淀物。进一步，重复以离子交换水的搅拌器洗净至洗液成中性后，于 40℃ 下减压干燥，得到了磺化芳香族高分子(d)。

### 5 参考例 3 将磺化芳香族高分子与聚乙烯制多孔膜复合化所成的高分子电解质膜的制造

将(d)以 15 质量%的浓度溶解于 DMAc，涂布于固定在玻璃板上的聚乙烯制多孔膜(膜厚为 15 $\mu\text{m}$ ，空隙率为 48%，孔径 0.05 $\mu\text{m}$ )。在常压下干燥溶剂，得到了磺化芳香族高分子与聚乙烯制多孔膜的复合膜(e)膜厚为 10 27 $\mu\text{m}$ 。

### 实施例 1 使用旋转涂敷机的层叠膜的制造及燃料电池特性试验

将(e)切成 4cm 正方形，固定于旋转涂敷机的玻璃板上。以 1000rpm 旋转玻璃板，将 2ml 的上述(c)的二氯甲烷 / 甲醇(15vol% / 85vol%)溶液 15 (3wt%)，以 2 秒钟的时间滴入于旋转中心而进行了涂敷。以 60℃ 的干燥机，干燥 10 分钟后，剩下的另一面也同样地涂敷，得到了目的的层叠膜(f)。膜厚为 28 $\mu\text{m}$ 。膜的特性评估结果如表 1 所示。燃料电池特性试验结果表示电流密度为 0.50(A / cm<sup>2</sup>)时的电解槽的电压。

### 20 比较例 1 未进行层叠的膜的燃料电池特性试验

(e)膜的特性评估结果在表 1 中所示。燃料电池特性试验结果表示了电流密度为 0.50(A / cm<sup>2</sup>)时的电池电压。

膜的特性评估结果

25 表 1

	燃料电池特性评估	接合特性评估
实施例 1	0.58V	接合于膜及碳织布双方
比较例 1	0.48V	仅接合于碳织布

支链上具有超强酸基的芳香族高分子涂敷于高分子电解质膜的表层

时,可以改善集电体及电解质膜界面的接合性,提高燃料电池的发电特性。

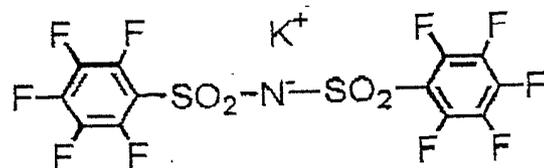
#### 参考例 4 (磺化芳香族高分子膜的制造例)

5 将(d)以 15 质量%的浓度溶解于 DMAc 中,流延涂布于玻璃板上,于常压下干燥溶剂,得到了磺化芳香族高分子膜(g)。膜厚为 27 $\mu$ m。

#### 参考例 5 (二硫酰亚胺的制造例)

室温下,氯化铵水溶液中,滴入五氟苯酰氯的丙酮溶液,其间,以  
10 氢氧化钠水溶液调整 pH=7。过滤所析出的生成物,由甲苯重结晶,得到了五氟苯磺胺。以  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$  及 IR 确认了结构。

于五氟苯磺胺的四氢呋喃溶液中,加入 2 倍摩尔数的 NaH,接着缓慢加入等摩尔数的五氟苯磺酰氯,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了反应。将反应容量过滤后,浓缩滤液,溶解于甲醇后,其中加入 KOH 甲醇溶液,得到了目的  
15 的二硫酰亚胺的钾盐(h)。由丙酮-甲醇的混合溶液重结晶精制。  
 $^{19}\text{F-NMR}(\text{ppm})$ : -130、-142、-154



20

#### 参考例 6 ((h)与氢辍所形成交替共聚物的制造例)

于烧瓶中,氮气流下,加入 2.58g 的(h)、0.551g 的氢辍、0.795g 的碳酸钾、以及 12ml 的二甲基亚砜,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下,加热搅拌了 19 小时。反应结束后,将反应液滴入 10%的盐酸甲醇溶液中,过滤回收所得的沉淀物,  
25 以甲醇洗净后,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下减压干燥,得到了 3.00g 的褐色固体的二硫酰亚胺聚合物(i)。

#### 实施例 2 使用旋转涂敷机的层叠膜的制造及燃料电池特性试验

将参考例 4 的(g)切成 4cm 正方形,固定于旋转涂敷机的玻璃板上。  
30 旋转玻璃板,同时将 2ml 的上述(i)的二氯甲烷 / 甲醇(15vol% / 85vol%)

溶液(3wt%)，以 2 秒钟的时间滴入于旋转中心而涂敷。以 60℃的干燥机，干燥 10 分钟后，剩下的另一面也同样地涂敷，得到了目的层叠膜(j)。膜厚为 29 $\mu\text{m}$ 。膜的特性评估结果如表 2 所示。燃料电池特性试验结果是表示电流密度为 0.50(A /  $\text{cm}^2$ )时的电池的电压。

5

比较例 2 未进行层叠的膜的燃料电池特性试验

(g)膜的特性评估结果如表 2 所示。燃料电池特性试验结果表示了电流密度为 0.50(A /  $\text{cm}^2$ )时的电池的电压。

10 表 2

	燃料电池特性评估	接合特性评估
实施例 2	0.67V	接合于膜和碳织布双方
比较例 2	0.59V	仅接合于碳织布

主链中具有上述式(4)所示的聚合单元的高分子涂敷于高分子电解质膜的表层时，可以改善集电体和电解质膜界面的接合性，提高燃料电池的发电特性。

15

参考例 7

于烧瓶中，氮气下，加入 55.9g(300mmol)的 4,4'-二羟基联苯、66.1g(280mmol)的间二溴苯及 200g 的二苯甲酮，于 100℃下加热。系统内成均匀状态。再加入 44.2g 的碳酸钾及 60ml 的甲苯搅拌，所发生的水于甲苯的共沸脱水下除去，再馏去甲苯。其中添加 143mg 的溴化亚铜，将烧瓶加热至 200℃，进行了 6 小时反应。反应后，于反应液投入甲醇，得到了 36g 的所析出的聚合物。回收率为 48%。

接着，在烧瓶中，加入 72.0g 的 SUMIKAEXCEL PES5003P(住友化学工业制，末端为羟基型的聚醚砜)、24.0g 的上述(k)，以 480ml 的 DMAc 搅拌溶解。再加入 2.52g 的碳酸钾、4.81g 的十氟联苯，于 80℃下 4 小时，于 100℃下 2 小时，于 110℃下 1 小时，进行了反应。之后，将反应液滴入大量的盐酸酸性甲醇溶液中，过滤回收甲醇中的不溶性沉淀物，于 80

℃下减压干燥，得到了 96g 的嵌段共聚物(1)。

将 90g 所得的嵌段共聚物(1)，溶解于 450ml 的浓硫酸中，于 60℃下，反应 3 日后，将反应液滴下大量的冰水中，过滤回收所得的沉淀物。重复以离子交换水洗净至洗液成中性后，于 40℃下减压干燥，得到了磺化芳香族高分子(m)。

将(m)溶解于 DMAc，调制了 15wt%溶液。涂布于玻璃板上，于 80℃下干燥，得到了磺化芳香族高分子膜(n)。(n)的膜厚为 47μm。根据以 DMAc 为展开溶剂的 GPC 测定的分子量测定结果，数均分子量以聚苯乙烯换算为 56000。另外，相对于每单位重量的所得的高分子，磺酸基的摩尔数(离子交换容量)为 1.62meq / g。

### 实施例 3

将(m)切成 4cm 正方形，固定于旋转涂敷机的玻璃板上。以 1000rpm 旋转玻璃板，将 Nafion 的 5wt%的醇 / 水溶液(Aldrich 社制)，以 2 秒钟的时间滴入于旋转中心而旋转涂敷，于 60℃下干燥，同样的面，进行同样的旋转涂敷操作 3 次。之后，相反面上也同样地涂敷，得到了目的层叠膜(p)。(p)的膜厚为 53μm。膜的特性评估结果如表 3 所示，

### 实施例 4

使用在 3g 的 Nafion 的 5wt%的醇 / 水溶液中，添加 4g 的二氯甲烷所调制的溶液，于单侧上进行 8 次的旋转涂敷以外，进行与实施例 1 同样的操作，得到了层叠膜(q)。(q)的膜厚为 55μm。膜的特性评估结果示于表 3。

### 比较例 3

(n)膜的特性评估结果示于表 3。

### 比较例 4

Aldrich 社制的 Nafion 膜(膜厚为 50μm)的特性评估结果示于表 3。

表 3

	燃料电池特性评估		接合特性评估
	电流密度为 0.5 A / cm <sup>2</sup> 时的电池的电压	电池的电压为 0.2V 时的电流密度	
实施例 3	0.68V	1.96A / cm <sup>2</sup>	接合于膜及碳织布双方。
实施例 4	0.68V	1.80A / cm <sup>2</sup>	接合于膜及碳织布双方。
比较例 3	0.61V	1.38A / cm <sup>2</sup>	仅接合于碳织布。
比较例 4	0.65V	1.38A / cm <sup>2</sup>	接合于膜及碳织布双方。

## 实施例 5、比较例 5

5 进行(q)及与上述相同的 Nafion 膜(膜厚为 50 $\mu$ m)的拉伸试验。膜的弹性率及膜的破裂点应力示于表 4。

表 4

	拉伸试验结果	
	弹性率(MPa)	破裂点应力(Mpa)
实施例 5	720	26
比较例 5	186	20

10 由上述的实施例、比较例得知，具有全氟烷基磺酸高分子膜和非全氟烷基磺酸高分子电解质膜的层叠膜，可以改善集电体与电解质膜界面的接合性，提高燃料电池的发电特性。而且明白该层叠膜与全氟烷基磺酸高分子膜相比较，也具有显示高弹性率、高破裂点应力等的优异的机械特性。

## 产业上利用性

15 本发明的层叠膜，成为发电性能优异并且就机械性强度的观点上也优异的电解质膜。