



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I620377 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：102142971

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 26 日

(51) Int. Cl. : H01M8/10 (2016.01)

C08K5/34 (2006.01)

C07D471/04 (2006.01)

(30) 優先權：2012/11/27 日本

2012-258481

(71) 申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：國田友之 KUNITA, TOMOYUKI (JP)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)；下山直樹 SHIMOYAMA, NAOKI (JP)；矢地佑佳 YACHI, YUKA (JP)；梅田浩明 UMEDA, HIROAKI (JP)

(74) 代理人：丁國隆

(56) 參考文獻：

US 2012/0225361A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 114 頁

(54) 名稱

高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

(57) 摘要

本發明欲提供一種藉由使用在燃料電池運作中的強酸環境下亦可抑制添加劑之溶出，具有可耐受強烈氧化環境的優良化學穩定性，並可溶解於各種廣用有機溶劑、加工性極優良，並且可達含離子性基聚合物與添加劑的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生的含氮添加劑，可達到低增濕條件下之優良的質子傳導性、優良的機械強度及物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池；本發明之高分子電解質組成物係至少含有含離子性基聚合物(A)及含氮添加劑(B)的高分子電解質組成物，其特徵為含氮添加劑(B)係以特定的結構式表示。此外，本發明之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池的特徵為使用所述高分子電解質組成物所構成。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

【技術領域】

【0001】本發明係有關於高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【先前技術】

【0002】燃料電池為一種藉由將氫、甲醇等燃料以電化學方式氧化來取出電能的發電裝置，近來係作為潔淨能源供給源備受矚目。其中又以固體高分子型燃料電池因其標準的操作溫度低至 100°C 左右，且能量密度高，可望廣泛應用為規模較小的分散型發電設施、汽車或船舶等動體的發電裝置。此外，其亦受矚目作為小型移動機器、可攜式機器的電源，可望替代鎳氫電池或鋰離子電池等的二次電池裝配於行動電話或個人電腦等。

【0003】就燃料電池而言，通常係由發生擔負發電的反應的陽極與陰極之電極、及作為陽極與陰極間的質子傳導體的高分子電解質膜構成膜電極複合體(以下有時簡稱為「MEA」)，而此 MEA 係以由隔離板夾持的電池單元作為基本單元所構成。高分子電解質膜的主成分係為含離子性基聚合物(高分子電解質材料)，而為提高耐久性，亦可使用摻混有添加劑等的高分子電解質組成物。

【0004】高分子電解質組成物亦適用於在特別嚴峻的氧化環境下使用的電極觸媒層的黏著劑等。作為高分子電解質膜及高分子電解質組成物的要求特性，第一可舉出高質子傳導性，尤其在高溫低增濕條件亦需有高質子傳導性。此外，高分子電解質膜及高分子電解質組成物由於係擔負作為防止燃料與氧氣直接反應之屏障的功能，而要求燃料的低穿透性。其他還需同時具備供耐受燃料電池運作中的強烈氧化環境的化學穩定性、可耐受重複薄膜化或膨潤乾燥的機械強度及物理耐久性等。

【0005】迄今，高分子電解質膜係廣泛使用屬全氟磺酸系聚合物的 Nafion(註冊商標)(Du Pont 公司製)。Nafion(註冊商標)由於經由多階段合成製造，極為昂貴，而係有燃料跨越量(crossover, 燃料的穿透量)極大的課題。又被指摘因膨潤乾燥而失去膜的機械強度或物理耐久性的問題、軟化點低而無法在高溫下使用的問題，甚至使用後的廢棄物處理的問題、材料的回收再利用困難等課題。此外，作為可替代 Nafion(註冊商標)、價廉且膜特性優良的高分子電解質膜，近來也積極進行烴系電解質膜的開發。

【0006】然而，此等高分子電解質膜在用於固體高分子型燃料電池時，均有化學穩定性不足的問題。化學劣化相關的機轉雖尚未充分解明，惟因發電時主要在電極產生的過氧化氫、前述過氧化氫與膜中的鐵離子或銅離子反應所生成的羥基自由基導致聚合物鏈或側鏈被切斷、高分子電解質膜變薄或脆化。還有在重複隨著濕度

變化之膨潤・收縮當中，脆化的高分子電解質膜破損而無法發電的問題。

【0007】在如此狀況下，因而正在研究討論利用在全氟系電解質膜或烴系電解質膜中摻混抗氧化劑的高分子電解質組成物來提高化學穩定性、改善耐久性。

【0008】舉例而言，專利文獻 1 中提案一種在全氟磺酸系聚合物或含磺酸基聚醚酮系聚合物中摻混鈾離子或錳離子的高分子電解質組成物。

【0009】再者，專利文獻 2 中提案一種咪唑或吡啶等的氮原子與錳或鐵等卑金屬原子配位而成的過氧化物分解觸媒。

【0010】更且，專利文獻 3、4 中提案一種在全氟系電解質膜中摻混啡啉衍生物、或啡啉與鈾離子或錳離子之錯合物的高分子電解質組成物。

先前技術文獻

專利文獻

【0011】

專利文獻 1 日本特開 2006-99999 號公報

專利文獻 2 日本特開 2007-38213 號公報

專利文獻 3 國際公開 2011/57768 號小冊

專利文獻 4 國際公開 2011/57769 號小冊

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0012】然，在專利文獻 1 中係摻混金屬離子，使得親水性極高，因此在燃料電池運作中金屬離子溶出至膜

外等，效果無法維持，未能獲得充分的化學穩定性或耐久性。

【0013】又，在專利文獻 2、4 中，由於係摻混親水性之離子性錯合物，出於與專利文獻 1 之情況同樣的理由，未能獲得充分的化學穩定性或耐久性。

【0014】再者，專利文獻 3 記載之 2,2'-聯吡啶或 1,10-啡啉會與發電中生成的酸發生中和反應而離子化，形成親水性化合物，而溶出至膜外，因此，尚未能視為已獲得充分的化學穩定性或耐久性。

【0015】於此，若為另外記載之 1,10-啡啉在 3,8 位經由芳香環連結而成的化合物時，其分子量較 1,10-啡啉為大，茲認為有抑制發電中的溶出的可能性，惟，由於係在 3,8 位連結而形成剛性結構，被認為是不易溶解於各種廣用有機溶劑，加工性極差。再者，因形成剛性結構而結晶性高，在分子電解質膜中，亦即在含離子性基聚合物中易發生凝聚，而不易與含離子性基聚合物混合，於製膜時發生海島狀之相分離結構或漏出，被認為有發電性能或耐久性明顯下降等的問題。

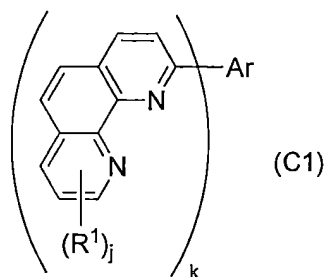
【0016】本發明欲解決所述課題，而提供一種藉由使用在燃料電池運作中的強酸環境下亦可抑制添加劑之溶出，具有可耐受強烈氧化環境的優良化學穩定性，並可溶解於各種廣用有機溶劑、加工性極優良，並且可達含離子性基聚合物與添加劑的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生的含氮添加劑，可達到低增濕條件下之優良的質

子傳導性、優良的機械強度及物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

[解決課題之手段]

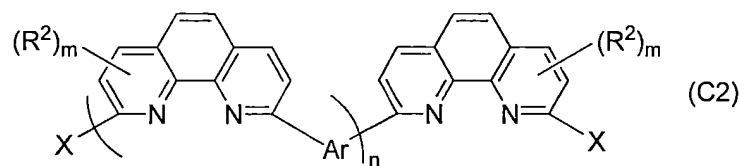
【0017】本發明為解決所述課題，而採用以下手段。亦即，本發明之高分子電解質組成物係至少含有含離子性基聚合物(A)及含氮添加劑(B)的高分子電解質組成物，其特徵為含氮添加劑(B)係以選自下述通式(C1)及下述通式(C2)的至少一種表示。又，本發明之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池其特徵為使用所述高分子電解質組成物所構成。

【0018】



【0019】(通式(C1)中，Ar表示伸芳基，R¹表示選自鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基，j表示0以上7以下之整數，k表示2以上之整數；所有的R¹可彼此相同或相異)；

【0020】



【0021】(通式(C2)中，Ar表示伸芳基，R²表示選自鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基，X表示選自氫原子、鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基，m表示0以上6以下之整數，n表示2以上4以下之整數；所有的R²及X可彼此相同或相異)。

[發明之效果]

【0022】根據本發明，可提供一種藉由使用在燃料電池運作中的強酸環境下亦可抑制添加劑之溶出，具有可耐受強烈氧化環境的優良化學穩定性，並可溶解於各種廣用有機溶劑、加工性極優良，並且屬於結晶性低而不易在含離子性基聚合物中發生凝聚的化合物，可達含離子性基聚合物與添加劑的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生的含氮添加劑，可達到低增濕條件下之優良的質子傳導性、優良的機械強度及物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0023】以下，就本發明詳細進行說明。

【0024】本發明人等就燃料電池等的高分子電解質膜，在爲了克服前述課題而戮力重複進行研究的結果究明，藉由在含離子性基聚合物(A)中摻混特定的含氮添加劑(B)，能夠一舉解決所述課題，同時再加上各種研究，從而完成本發明。

【0025】即，本發明之高分子電解質組成物係至少含有含離子性基聚合物(A)及含氮添加劑(B)的高分子電解質組成物，其特徵爲含氮添加劑(B)係以選自前述通式(C1)及前述通式(C2)的至少一種表示。

【0026】於此，就本發明中使用之含氮化合物(B)加以說明。本發明之含氮化合物係於1分子中含有至少2個下式(D1)所示之1,10-啡啉部位。此等1,10-啡啉部位在燃料電池運作中，有時被氧化成下式(D2)或(D3)所示之N-氧化物結構。

【0027】



【0028】以本發明之高分子電解質組成物所使用的含氮添加劑(B)而言，重要的是在燃料電池運作中的強酸環境下亦可抑制溶出，且重要的是不易溶解於磺酸等強酸

性水溶液。對 60℃ 的水及對硫酸的溶解度若為 100mg/L 以下較佳，若為 20mg/L 以下更佳，若為 4mg/L 以下尤佳。只要處於此範圍內，氮系添加劑(B)縱使與燃料電池運作中生成的酸發生中和反應，亦不易溶出至膜外，效果得以維持，而能夠獲得優良的化學穩定性或耐久性。

【0029】甚且，重要的是本發明之含氮添加劑可溶解於各種廣用有機溶劑，加工性極優良，且重要的是可達與含離子性基聚合物的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生。

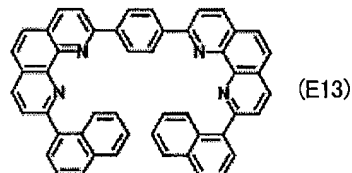
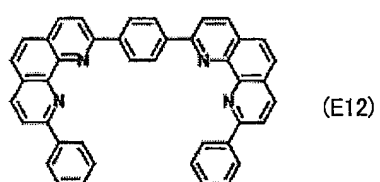
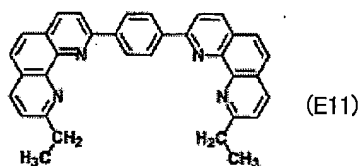
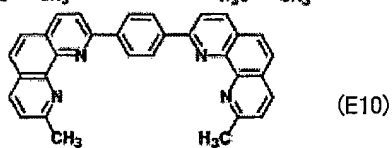
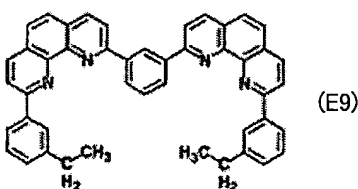
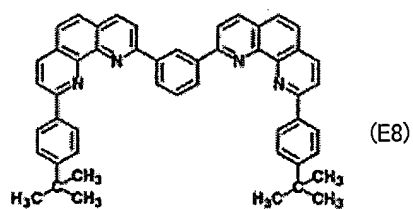
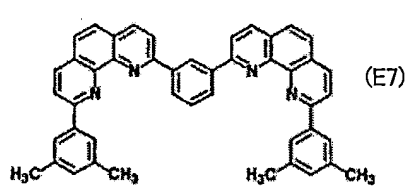
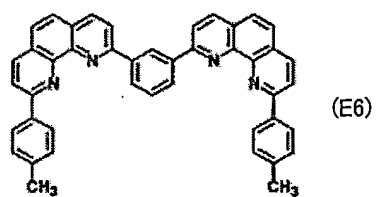
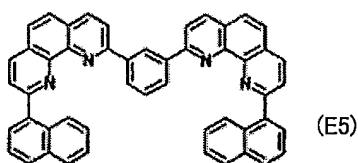
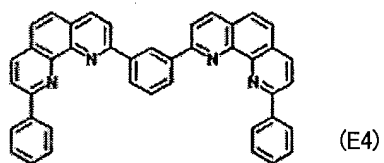
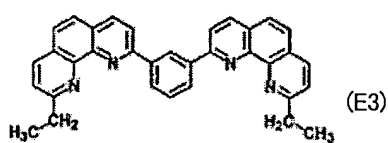
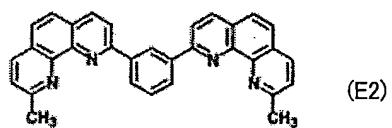
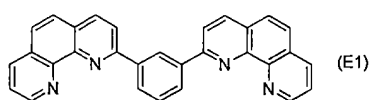
【0030】再者，基於對水及酸的溶解性觀點，本發明之含氮添加劑的分子量若為 200 以上較佳，若為 400 則更佳。只要處於此範圍內，氮系添加劑(B)縱使與燃料電池運作中生成的酸發生中和反應，亦不易溶出至膜外，效果得以維持，而能夠獲得優良的化學穩定性或耐久性。

【0031】本發明之含氮添加劑係為 1,10-啡啉在 2 位及 / 或 9 位與伸芳基鍵結而成的化合物。相較於前述 1,10-啡啉在 3,8 位經由芳香環連結而成的化合物呈剛性結構，其則具有彎曲結構。因此，其對各種廣用有機溶劑的溶解性較高，具備較優良之加工性。更者，本發明之含氮添加劑由於其彎曲結構，結晶性低，屬於在含離子性基聚合物中不易發生凝聚的化合物，茲認為可達與含離子性基聚合物的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生，可達到低增濕條件下之優良的質子傳導性、優良的機械強度及物理耐久性。

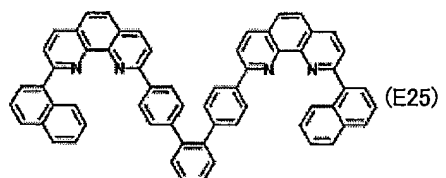
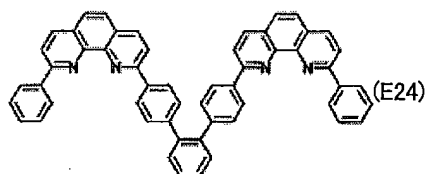
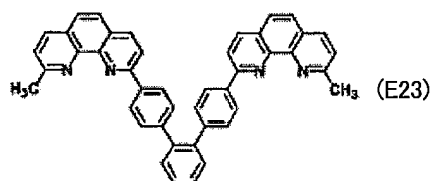
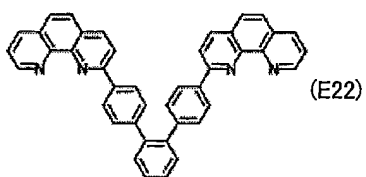
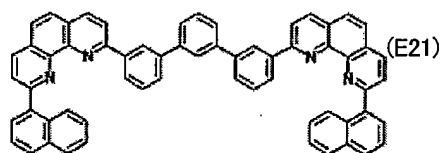
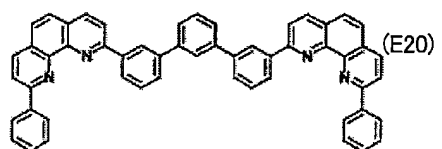
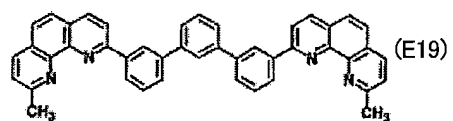
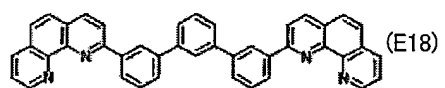
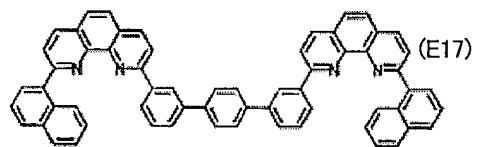
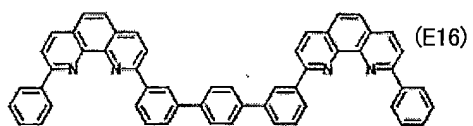
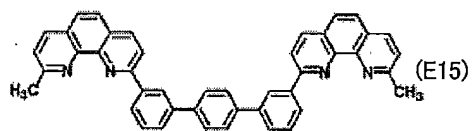
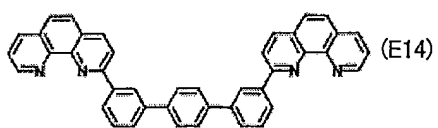
【0032】本發明之耐久性提升的機轉雖未充分解明，惟發明人等認為，藉著 1,10-啡啉部位所含之 3 價氮原子被氧化成 5 價之 N-氧化物，其不僅發揮作為過氧化物分解劑之功能，亦可發揮屬金屬去活化劑的功能；該金屬去活化劑係由 1,10-啡啉化合物作用為對金屬離子 (Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等)極強之配位子，形成強固的錯合物而使之去活性。

【0033】作為以前述通式 (C1) 表示之含氮添加劑 (B)，具體而言可列舉以下式 (E1)~(E255) 表示之化合物，未特別予以限定。

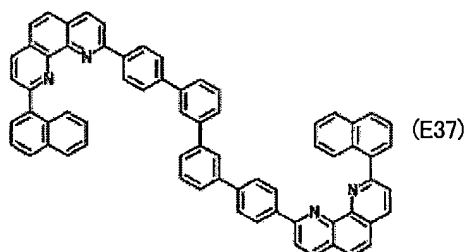
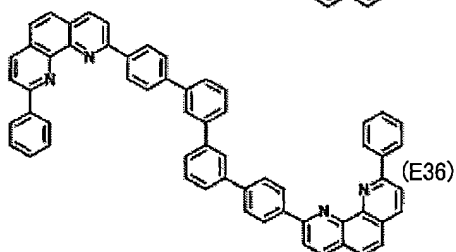
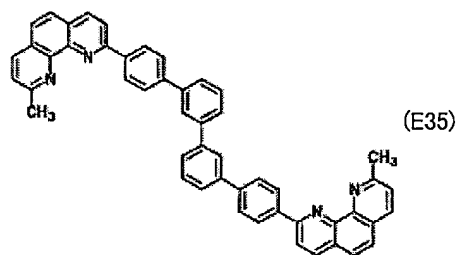
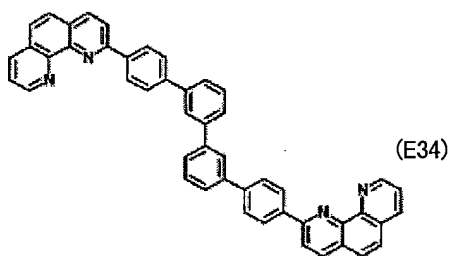
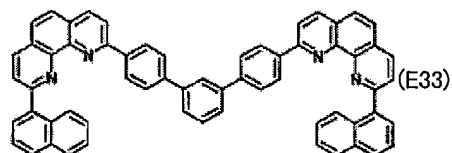
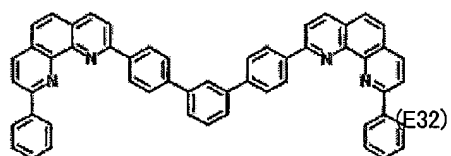
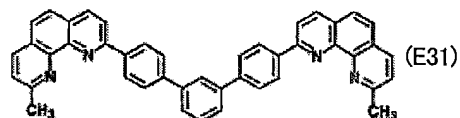
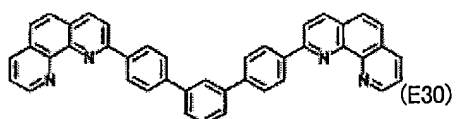
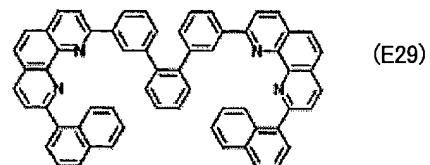
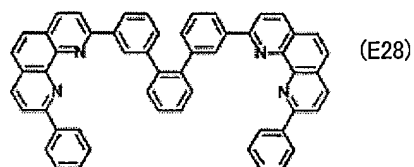
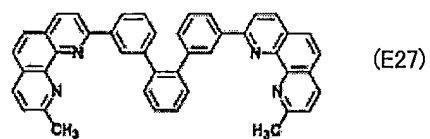
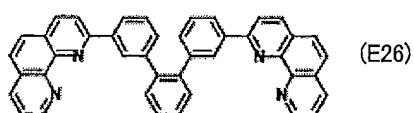
【 0034 】



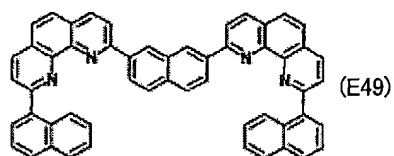
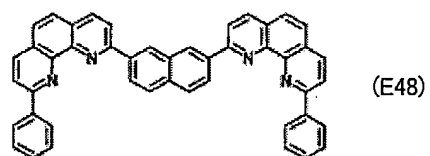
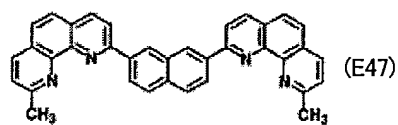
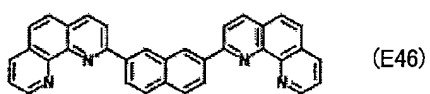
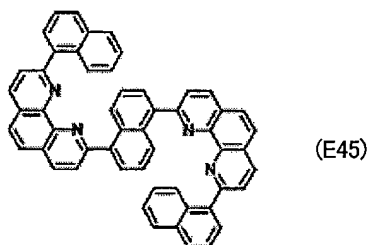
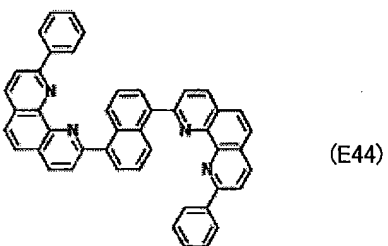
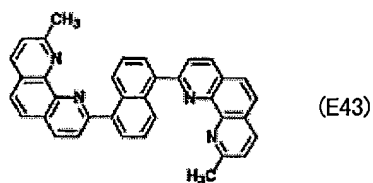
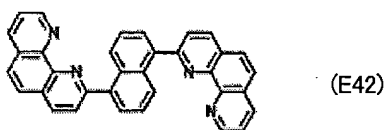
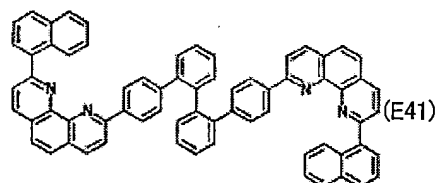
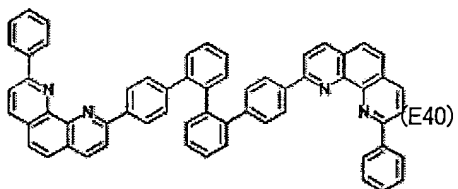
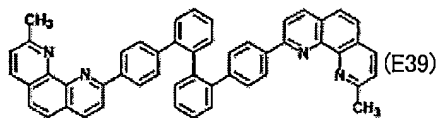
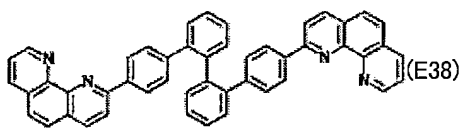
【 0035 】



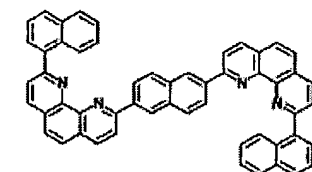
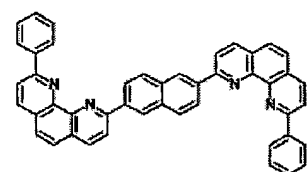
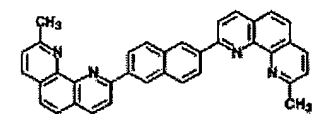
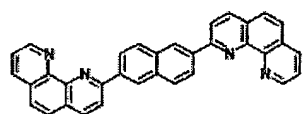
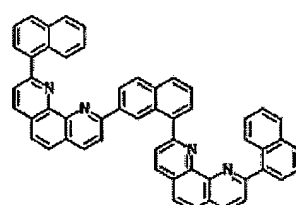
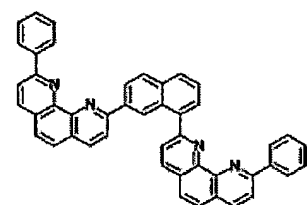
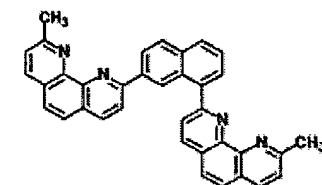
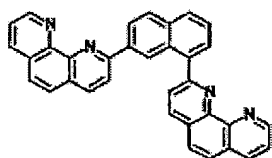
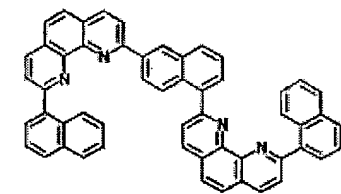
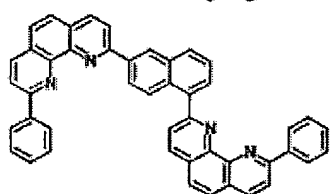
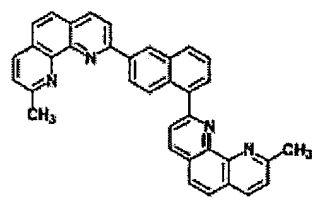
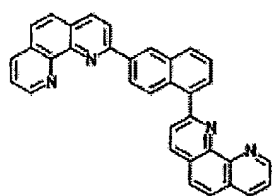
【 0036 】



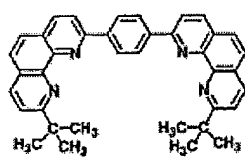
【 0037 】



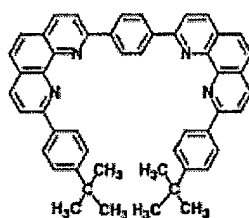
【 0038 】



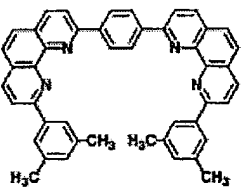
【 0039 】



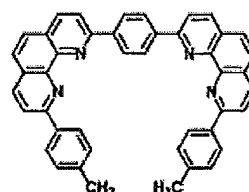
(E62)



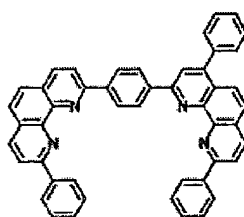
(E63)



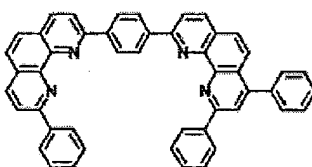
(E64)



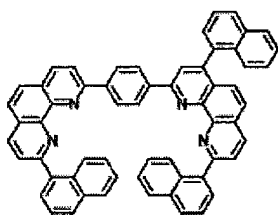
(E65)



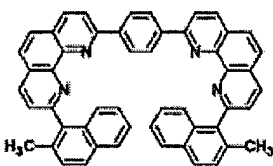
(E66)



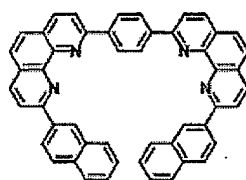
(E67)



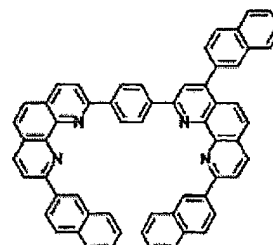
(E68)



(E69)

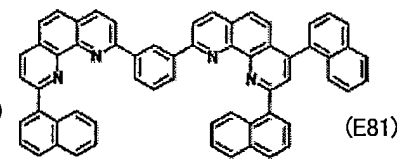
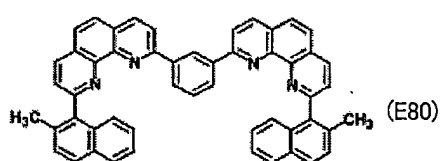
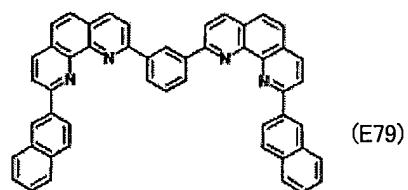
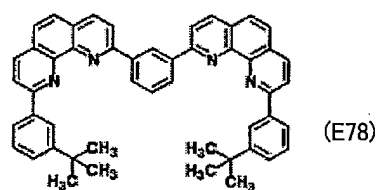
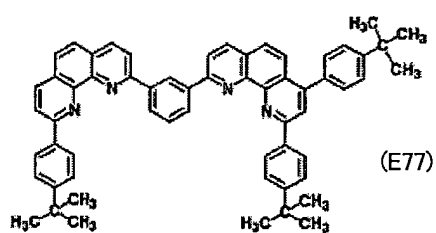
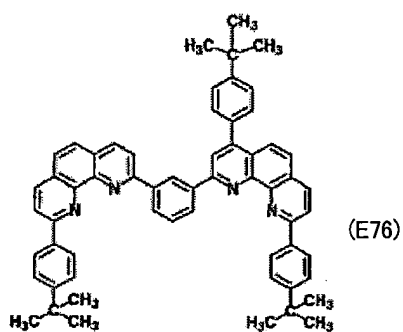
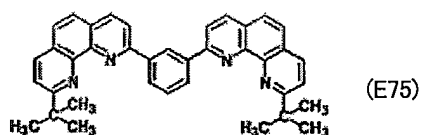
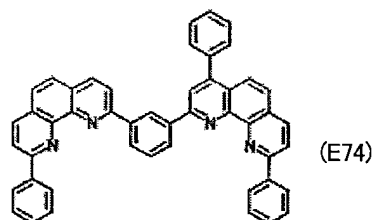
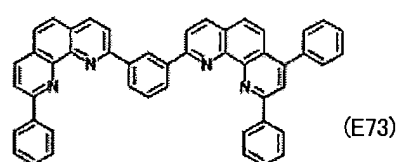
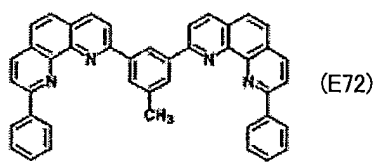


(E70)

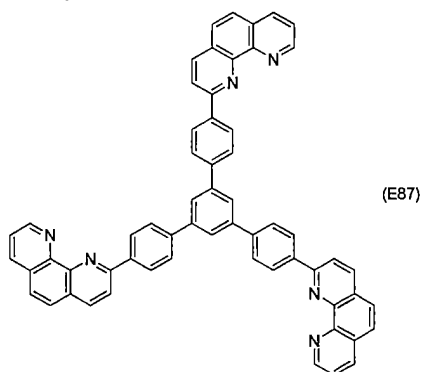
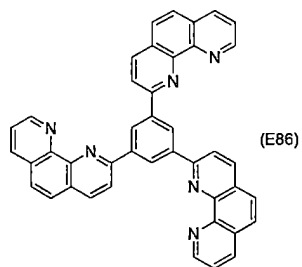
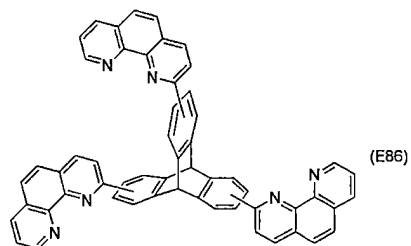
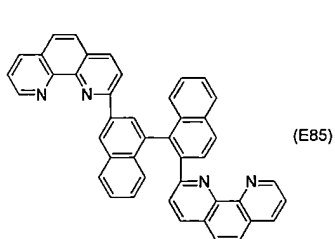
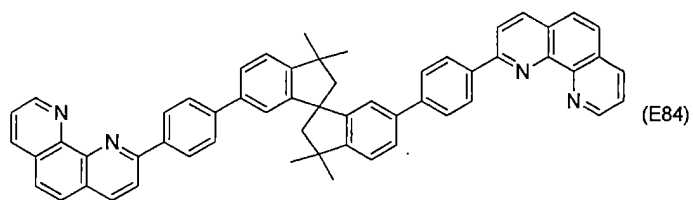
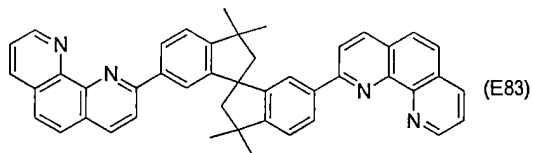
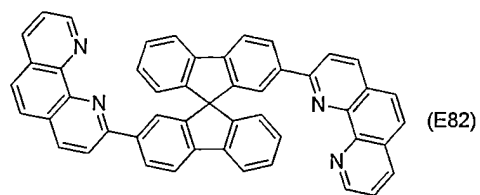


(E71)

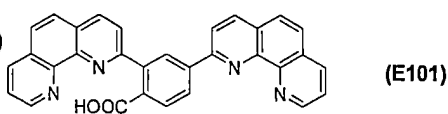
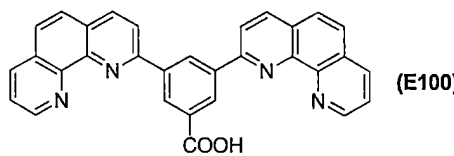
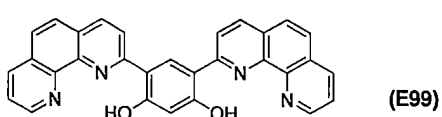
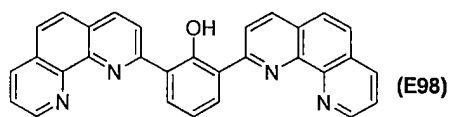
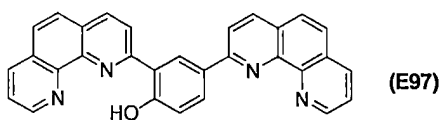
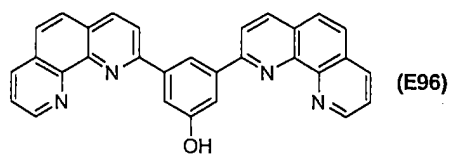
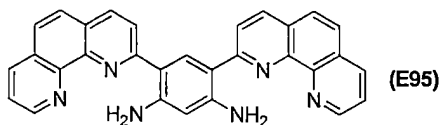
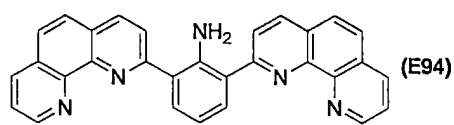
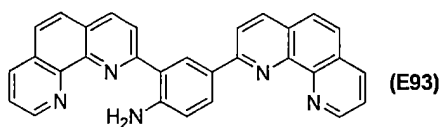
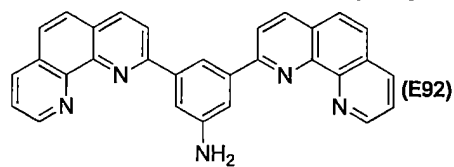
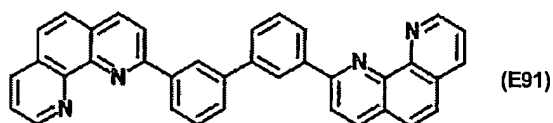
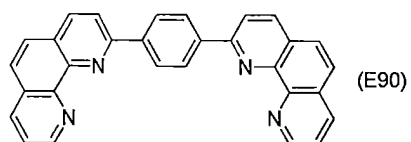
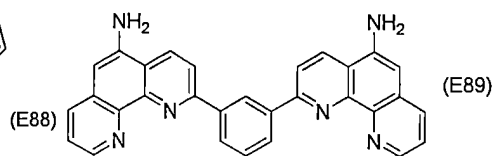
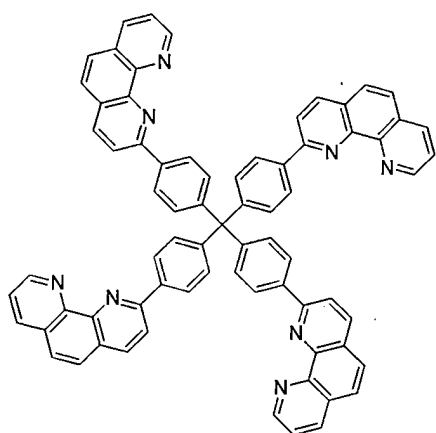
【 0040 】



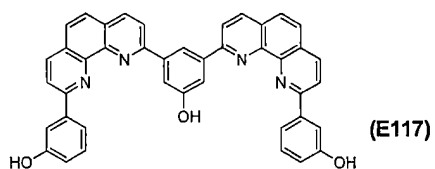
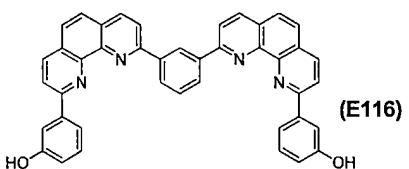
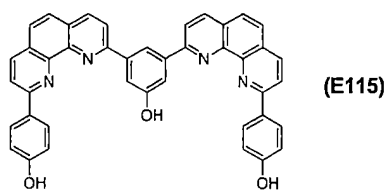
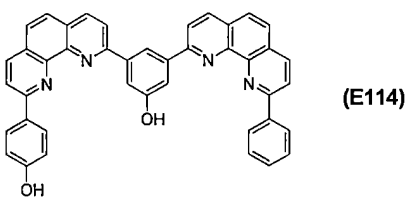
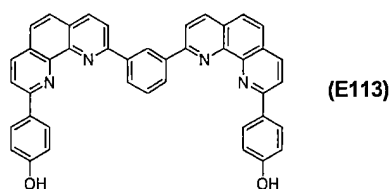
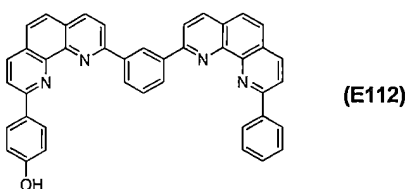
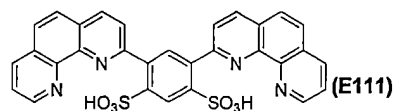
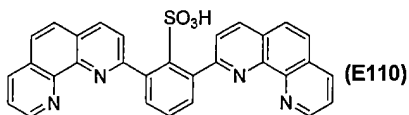
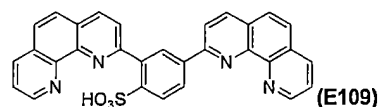
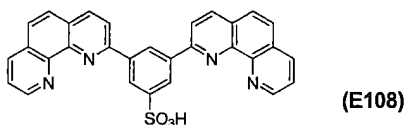
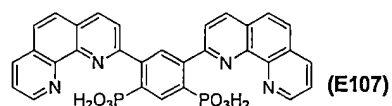
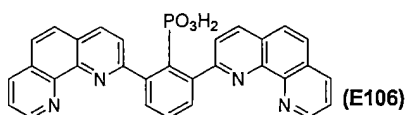
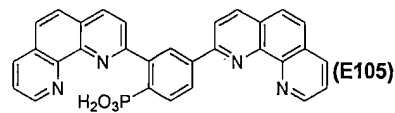
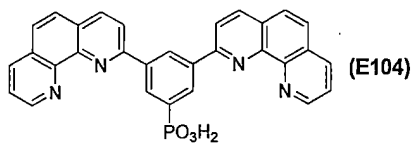
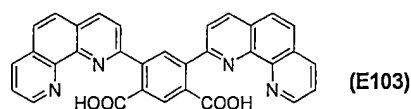
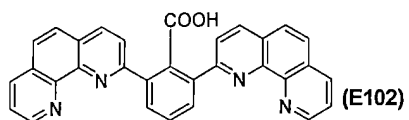
【 0041 】



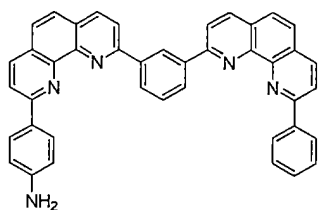
【 0042 】



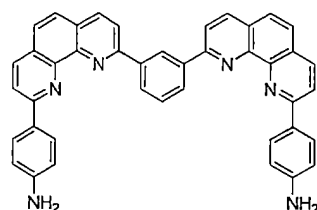
【 0043 】



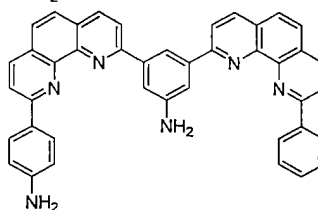
【 0044 】



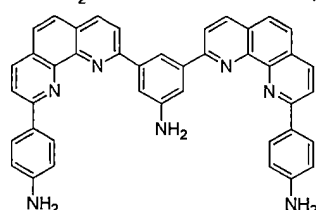
(E118)



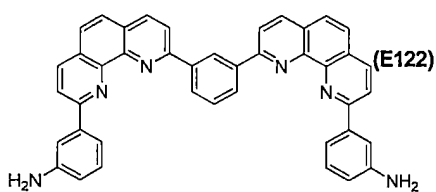
(E119)



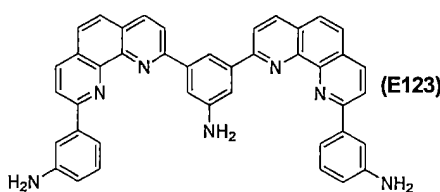
(E120)



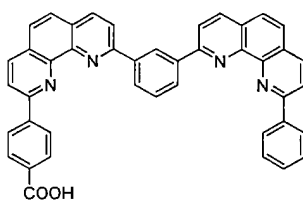
(E121)



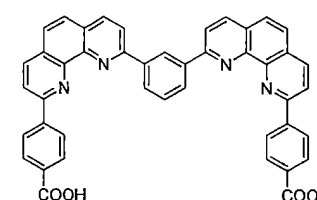
(E122)



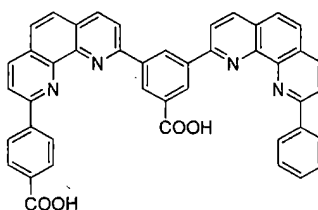
(E123)



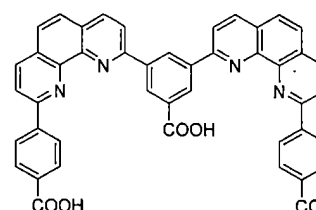
(E124)



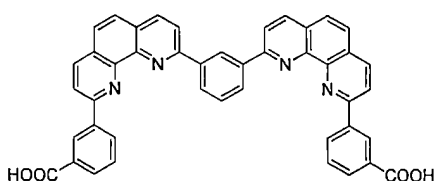
(E125)



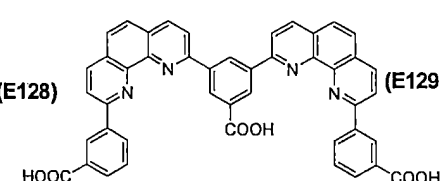
(E126)



(E127)

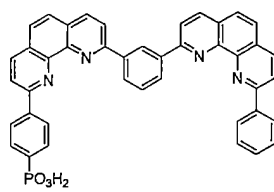


(E128)

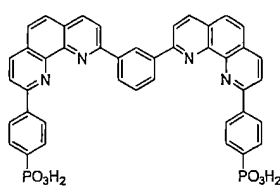


(E129)

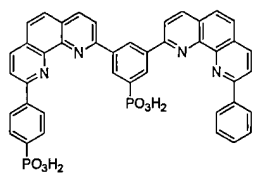
【 0045 】



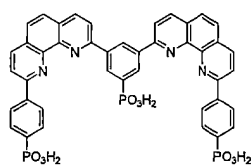
(E130)



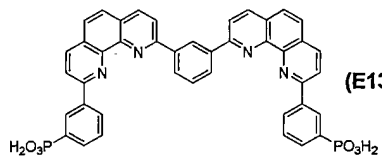
(E131)



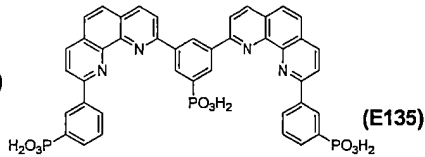
(E132)



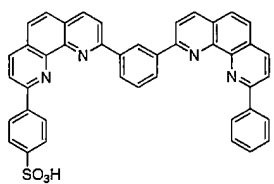
(E133)



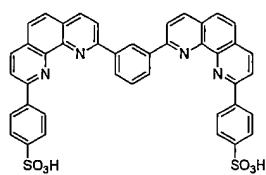
(E134)



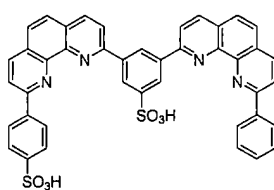
(E135)



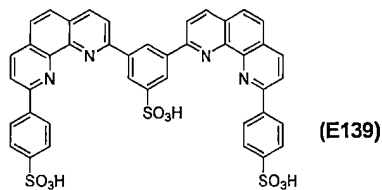
(E136)



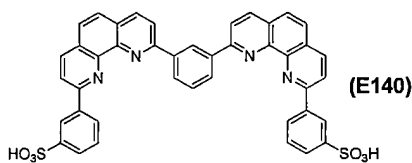
(E137)



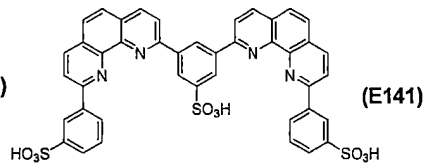
(E138)



(E139)

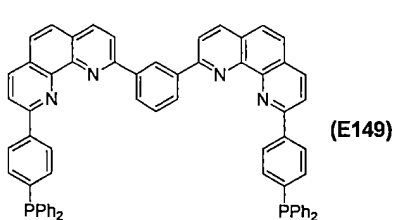
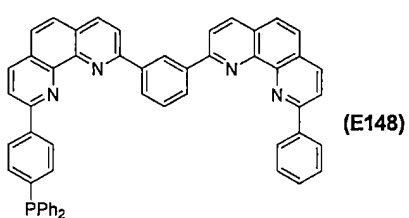
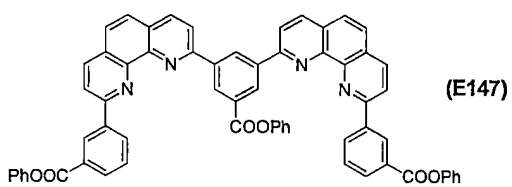
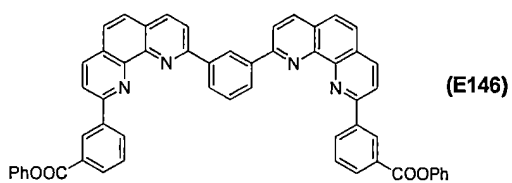
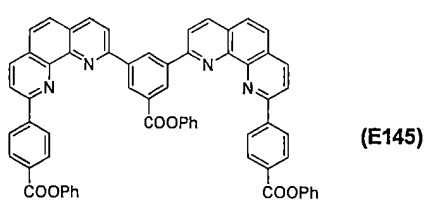
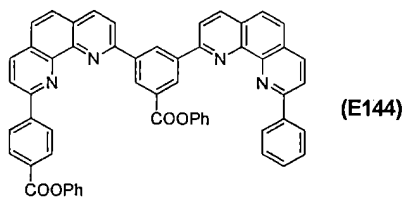
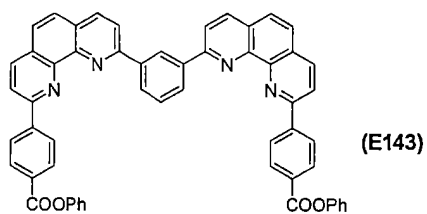
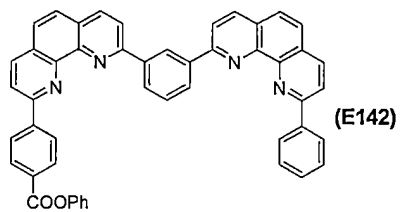


(E140)

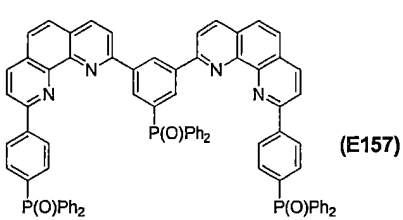
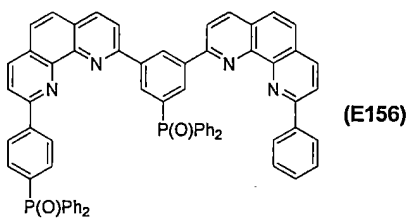
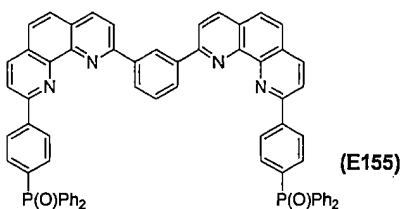
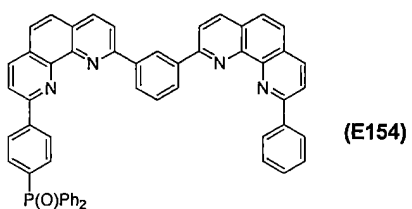
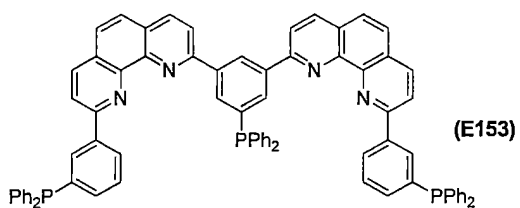
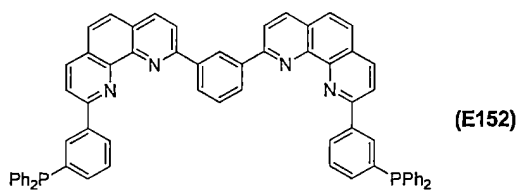
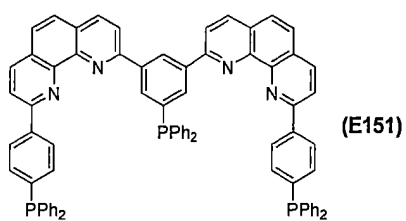
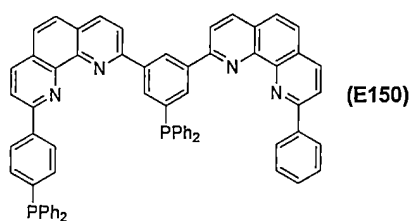


(E141)

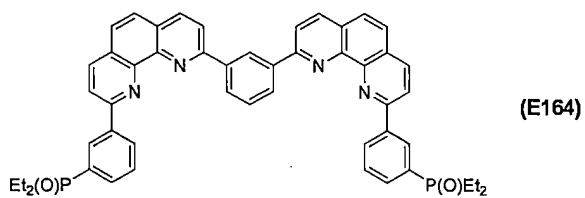
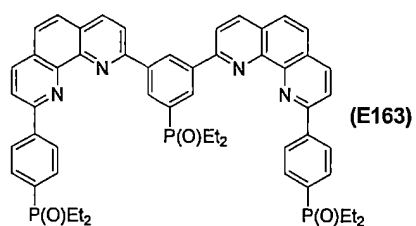
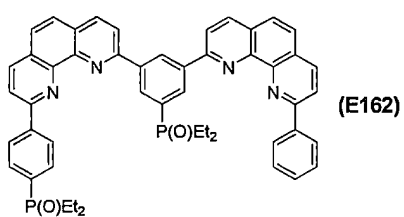
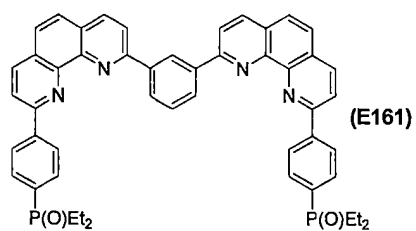
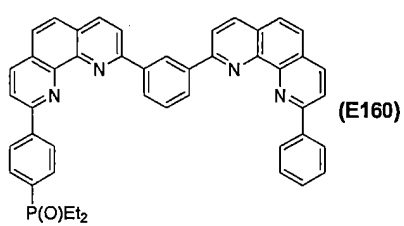
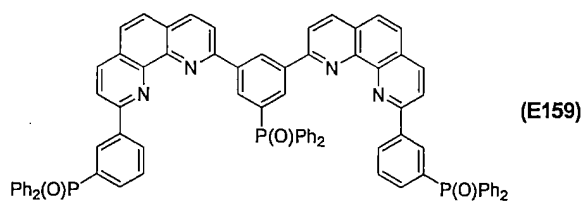
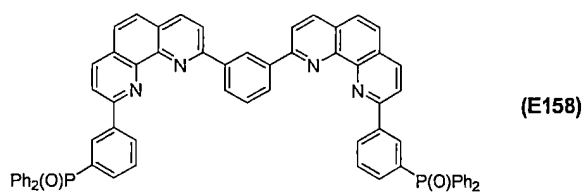
【 0046 】



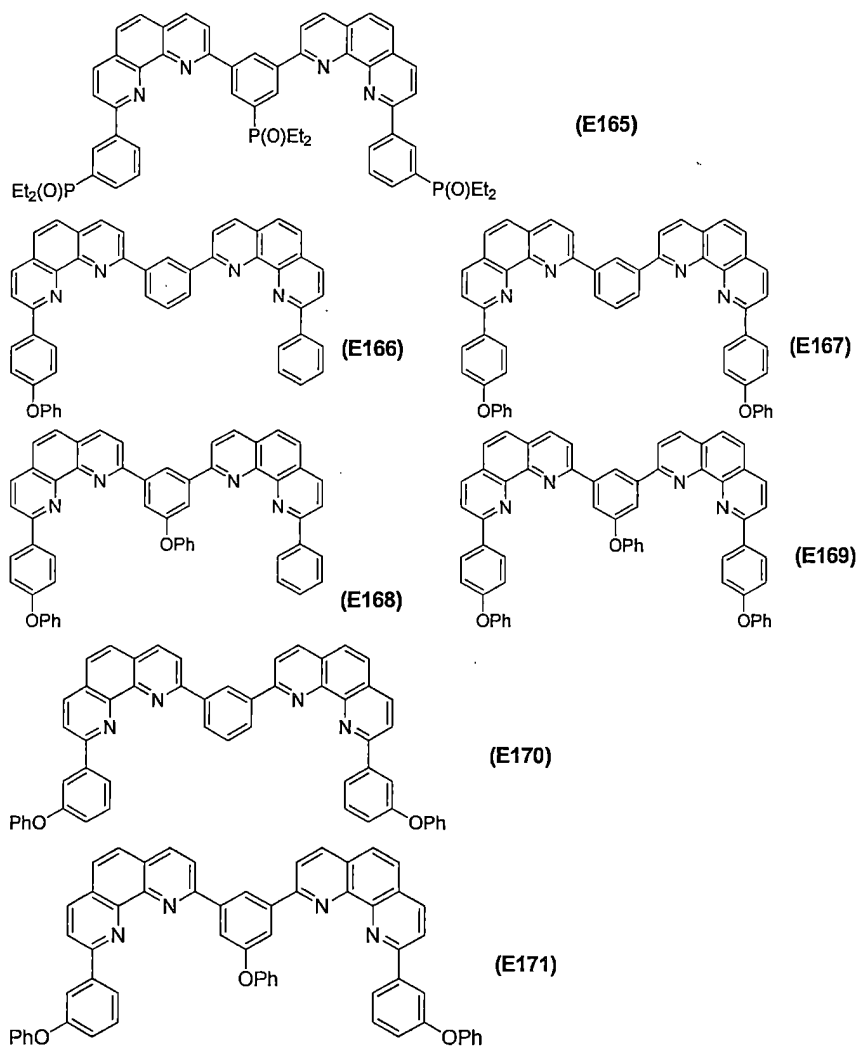
【 0047 】



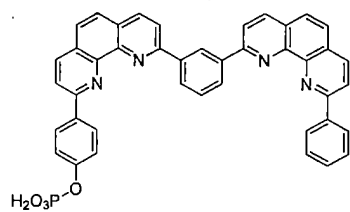
【 0048 】



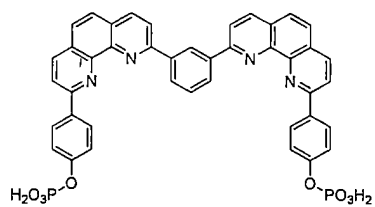
【 0049 】



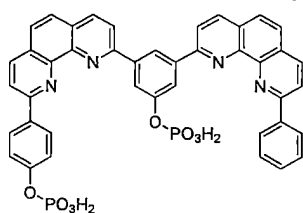
【 0050 】



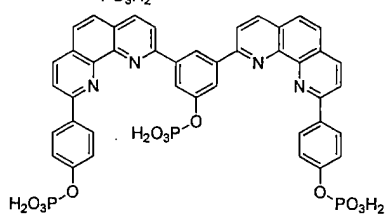
(E172)



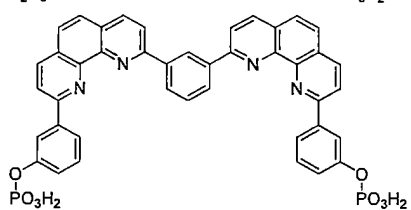
(E173)



(E174)

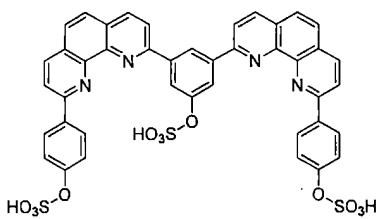
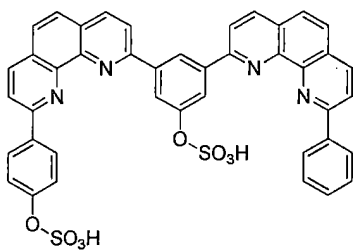
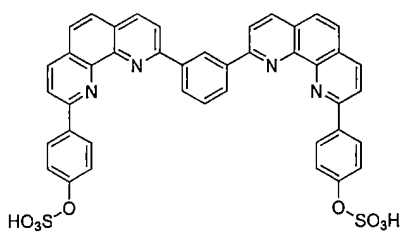
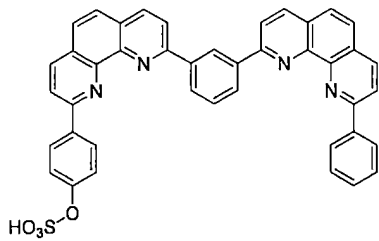
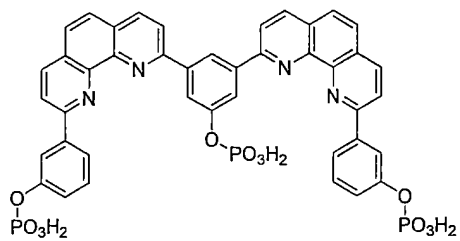


(E175)

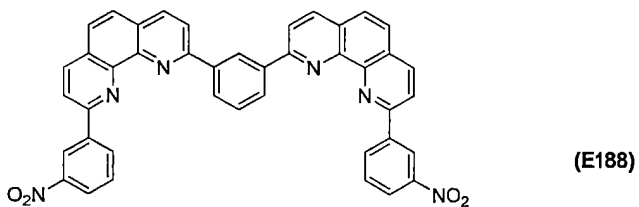
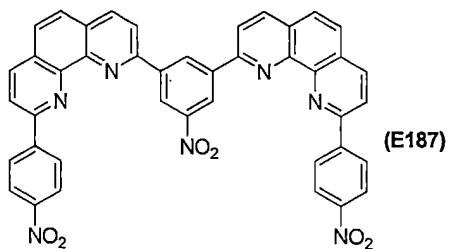
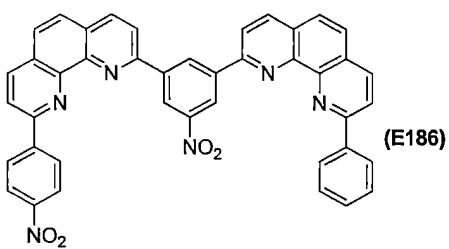
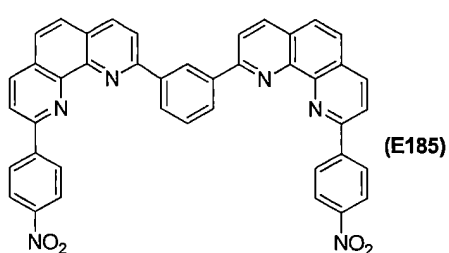
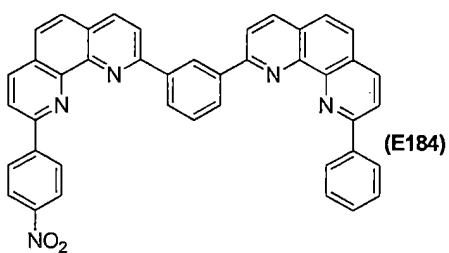
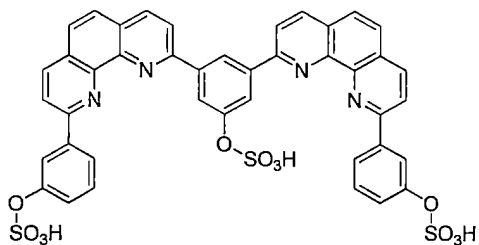
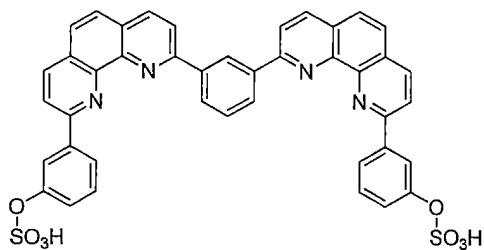


(E176)

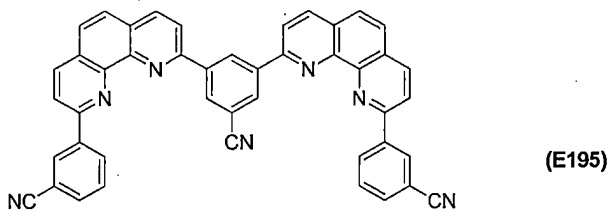
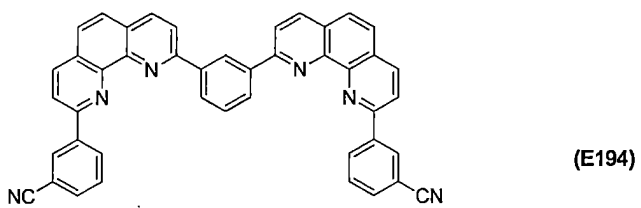
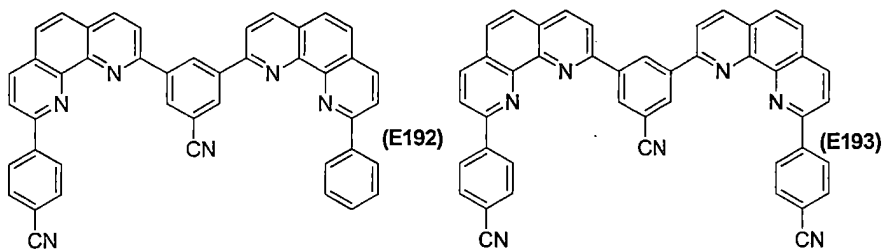
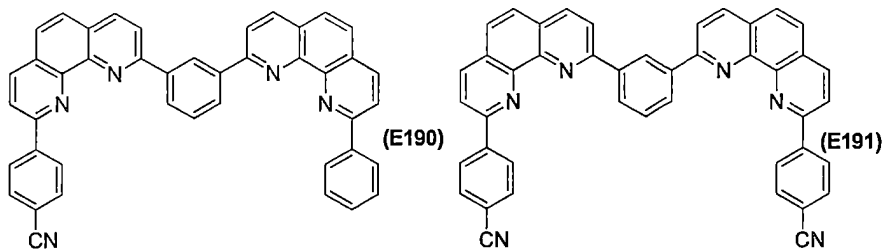
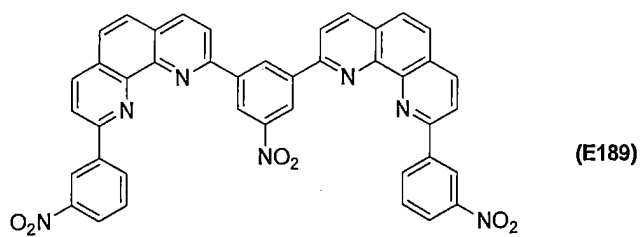
【 0051 】



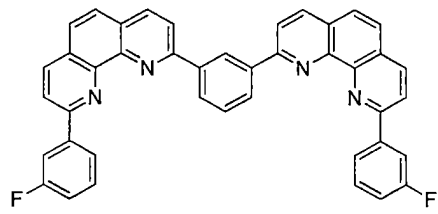
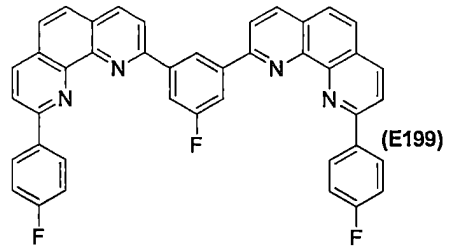
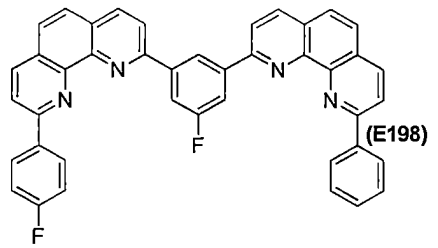
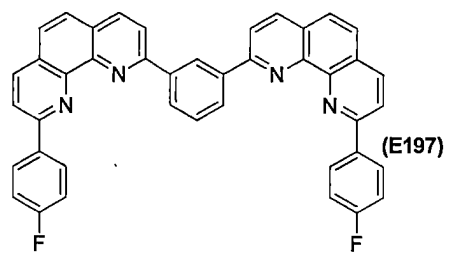
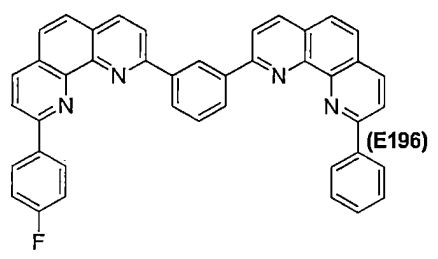
【 0052 】



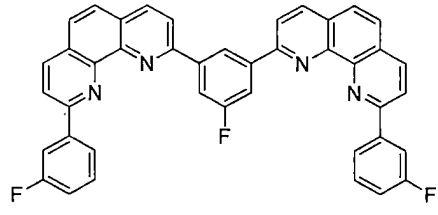
【 0053 】



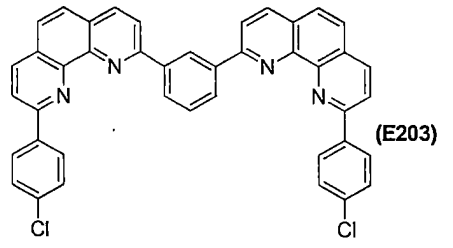
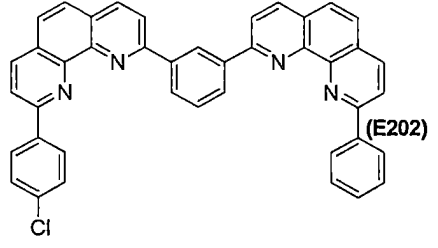
【 0054 】



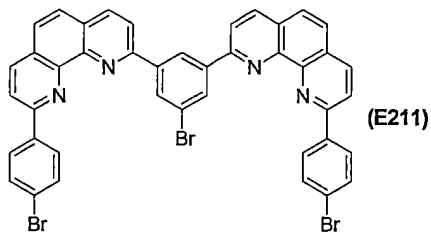
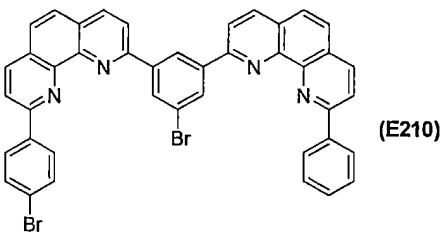
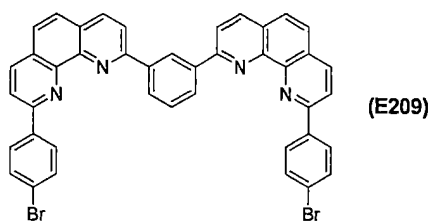
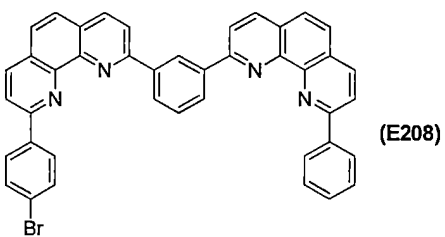
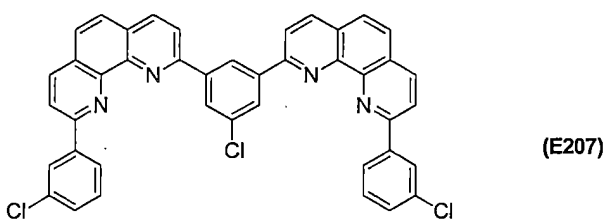
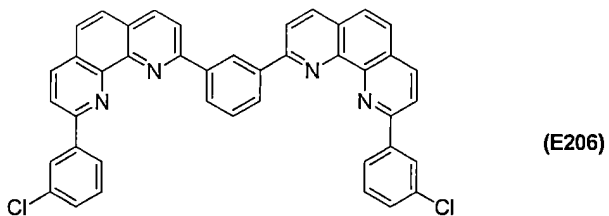
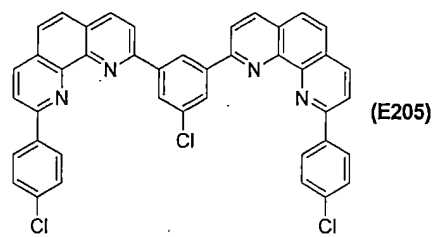
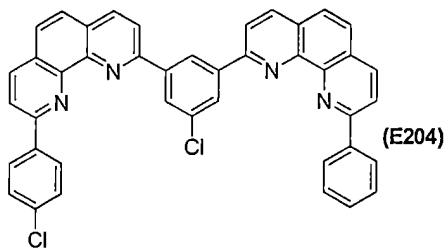
(E200)



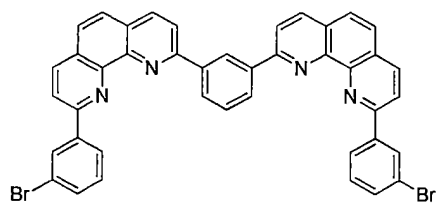
(E201)



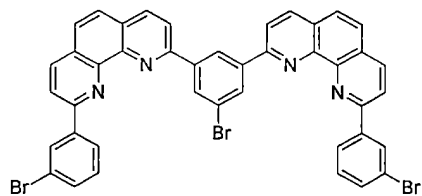
【 0055 】



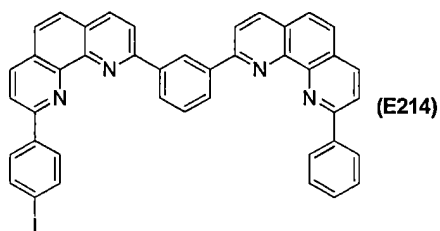
【 0056 】



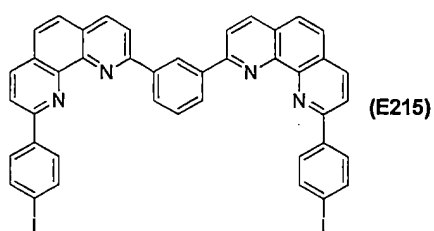
(E212)



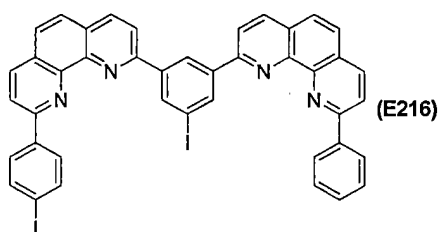
(E213)



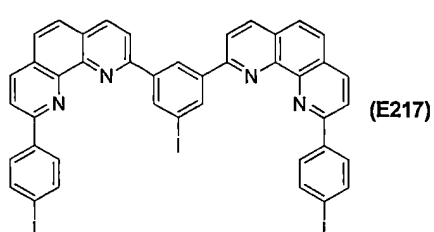
(E214)



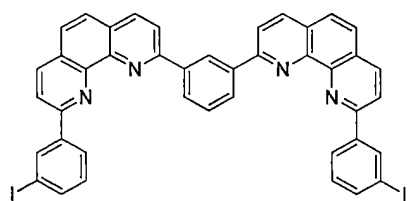
(E215)



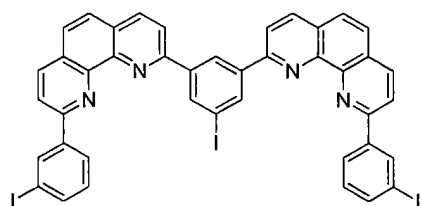
(E216)



(E217)

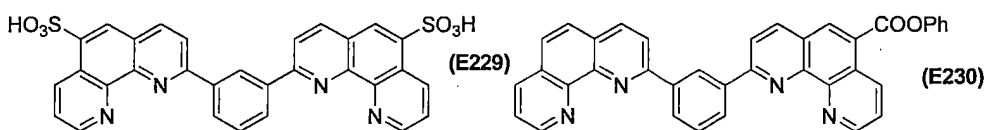
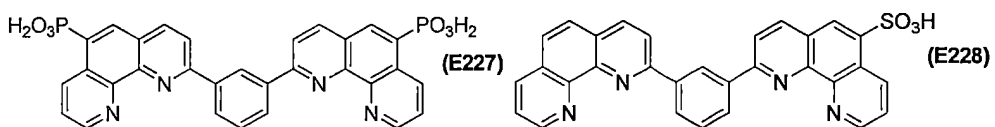
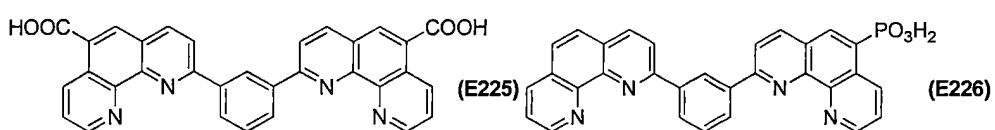
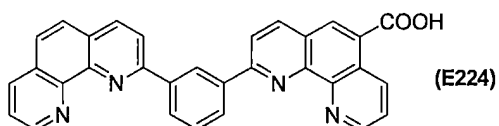
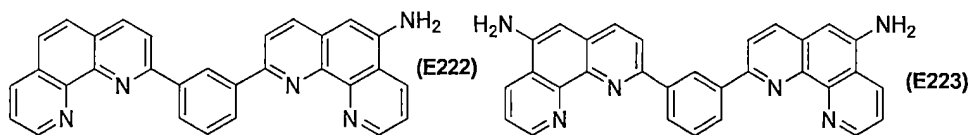
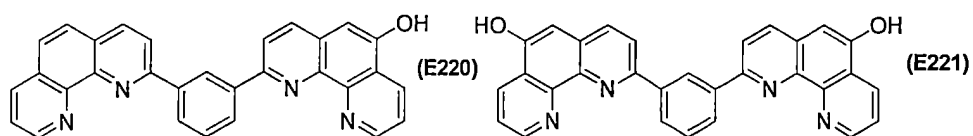


(E218)

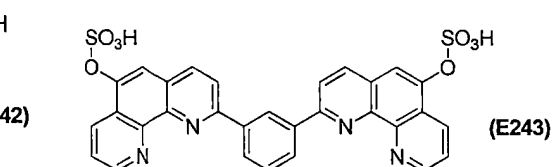
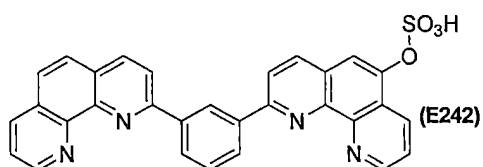
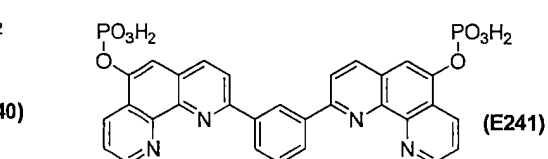
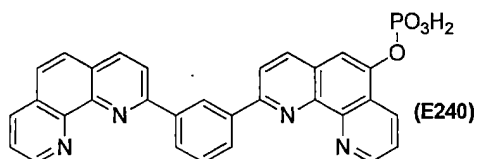
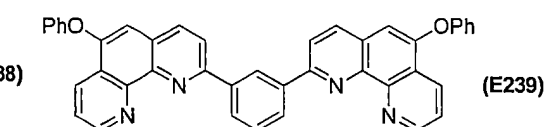
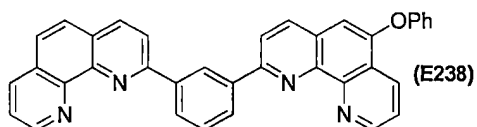
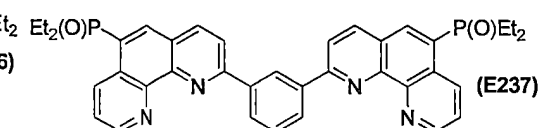
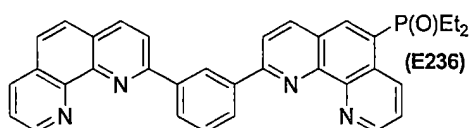
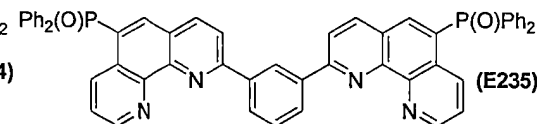
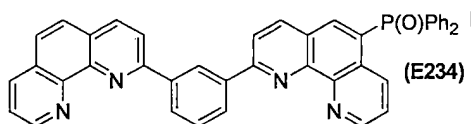
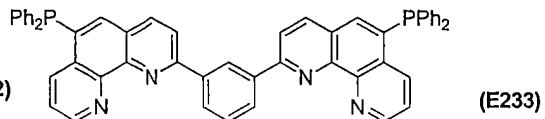
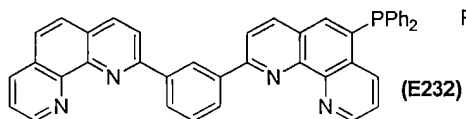
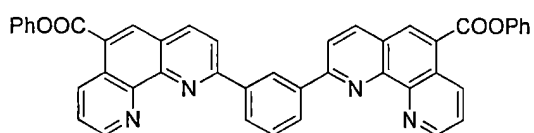


(E219)

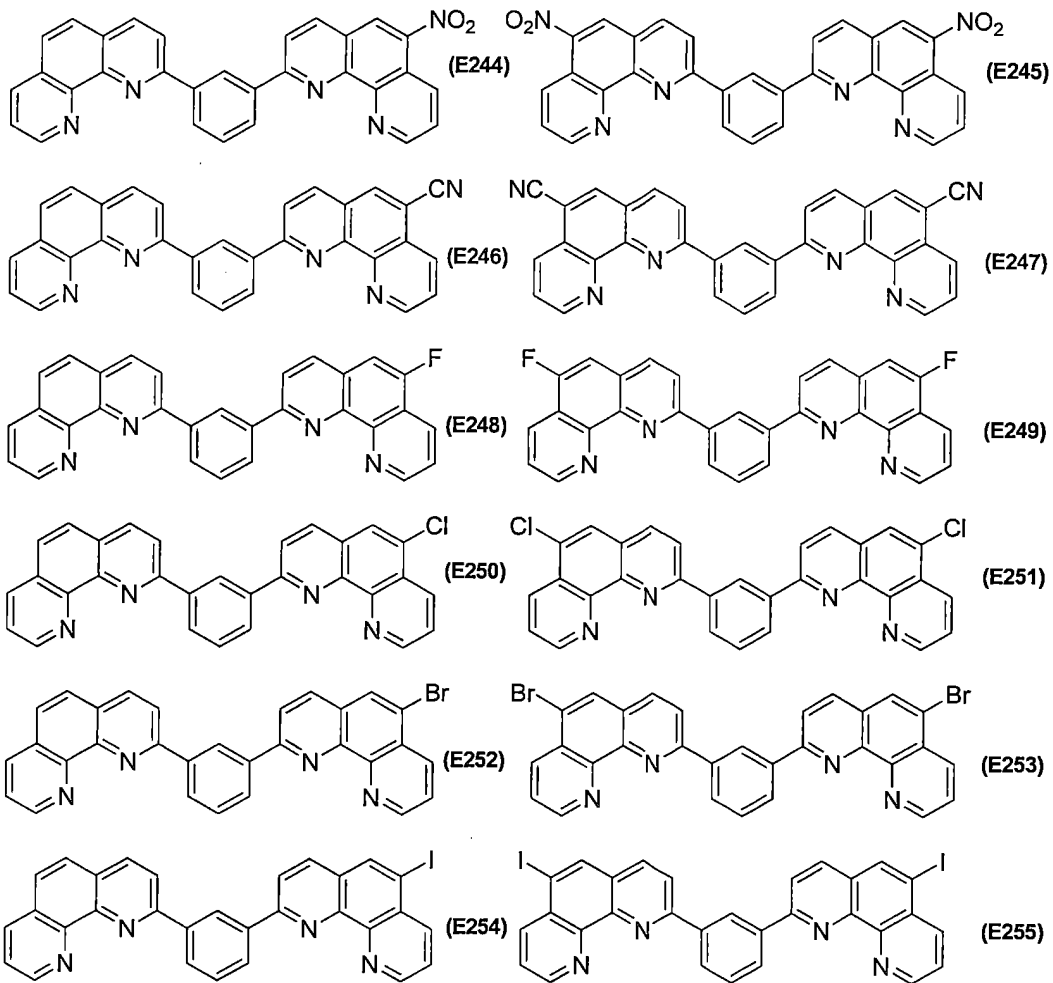
【 0057 】



【 0058 】

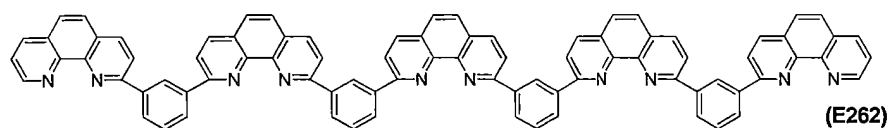
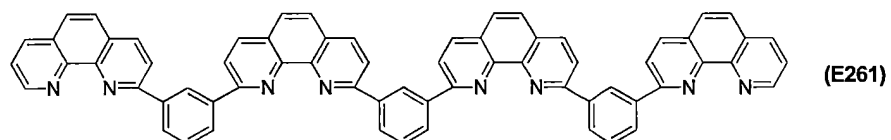
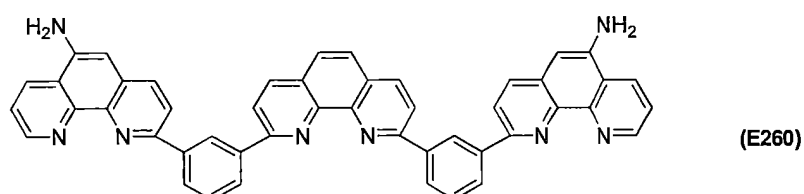
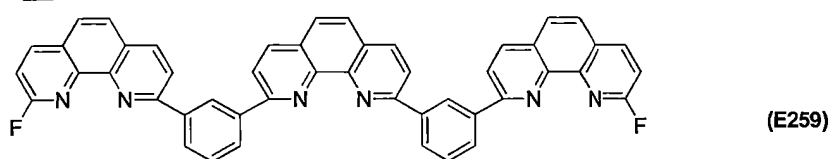
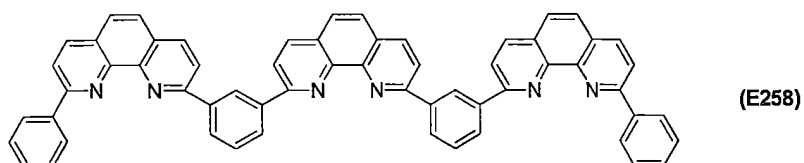
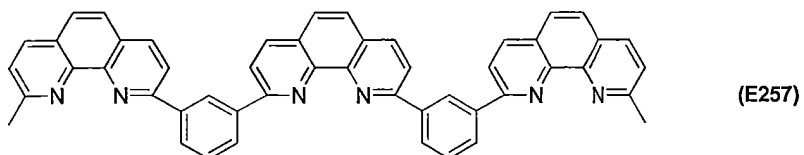
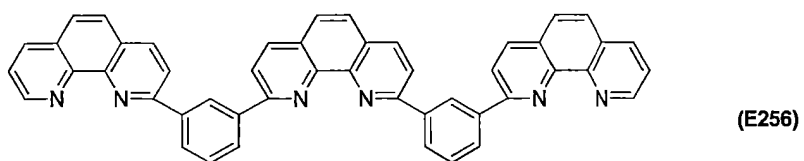


【 0059 】

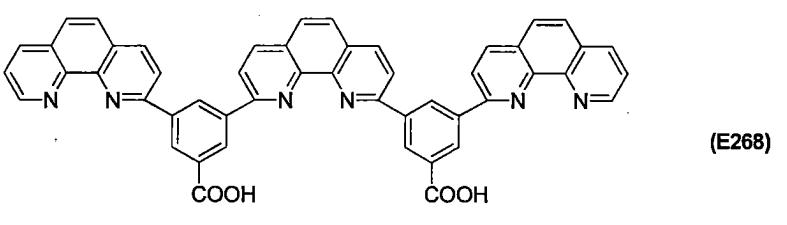
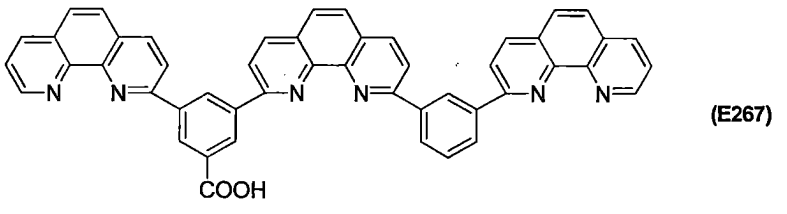
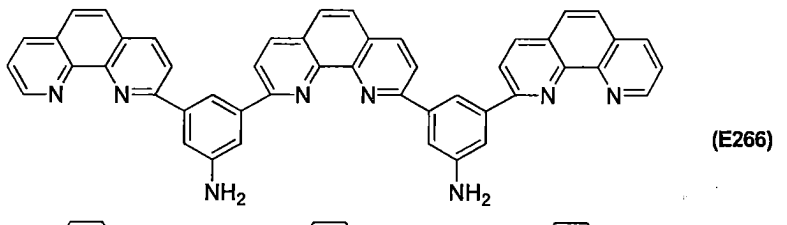
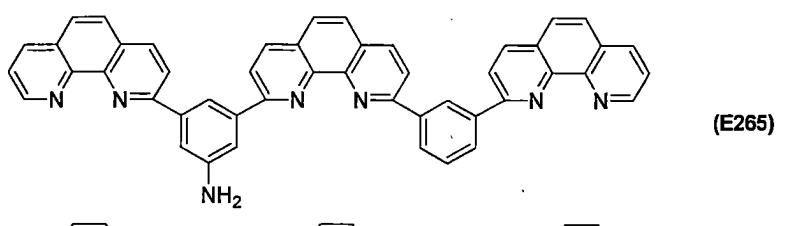
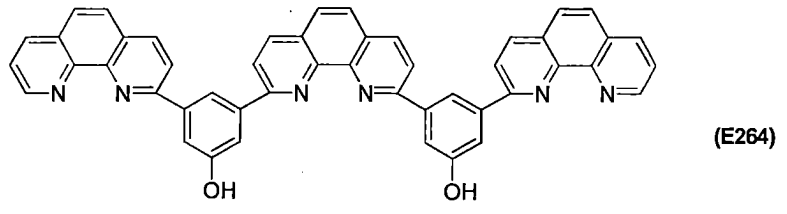
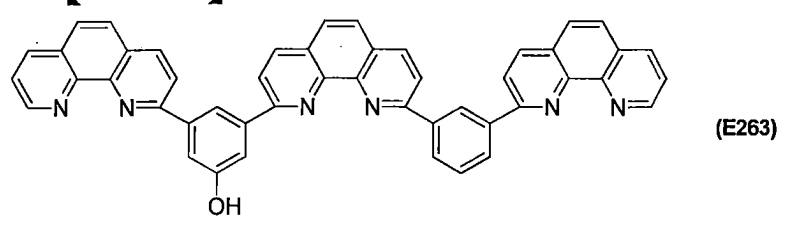


【 0060 】 作為以前述通式 (C2) 表示之含氮添加劑 (B)，具體而言可列舉以下式 (E256)~(E298) 表示之化合物，未特別予以限定。

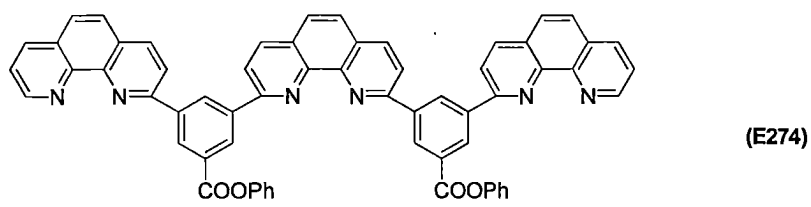
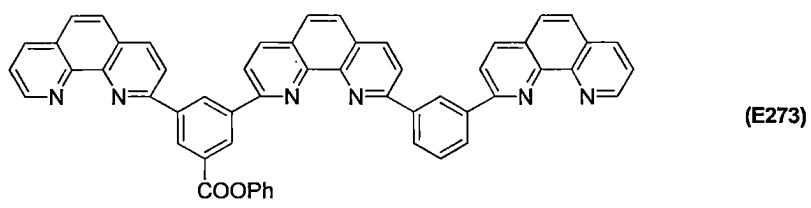
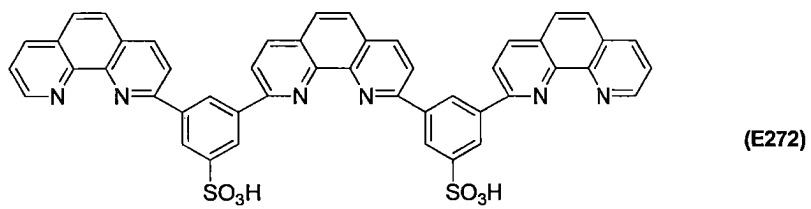
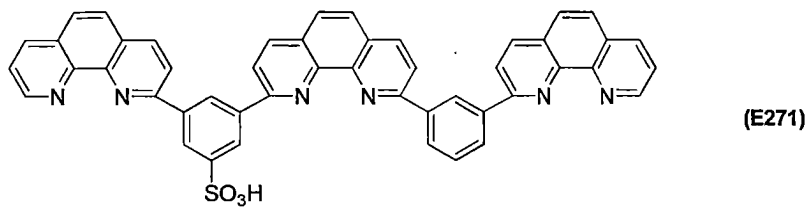
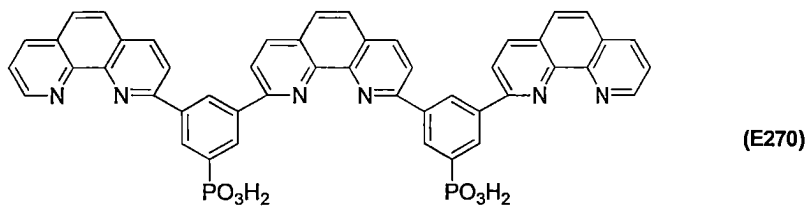
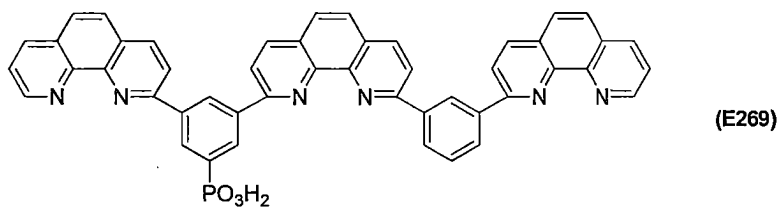
【 0061 】



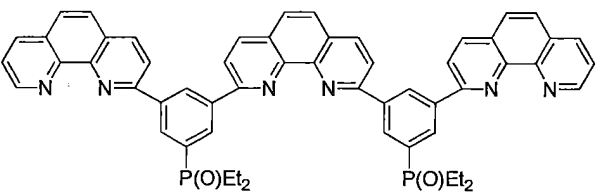
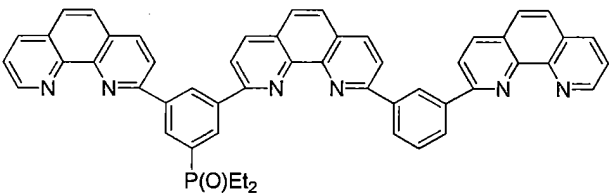
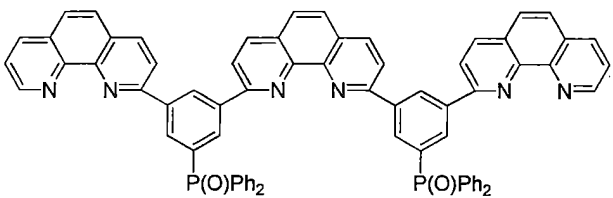
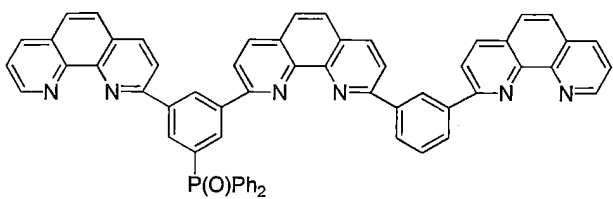
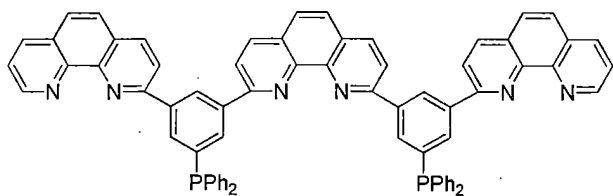
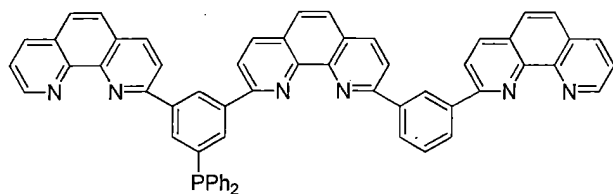
【 0062 】



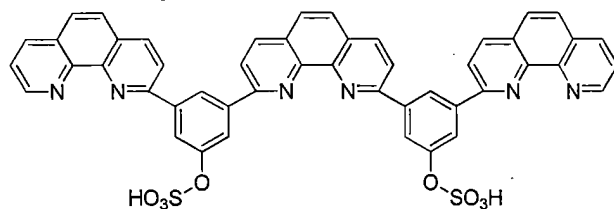
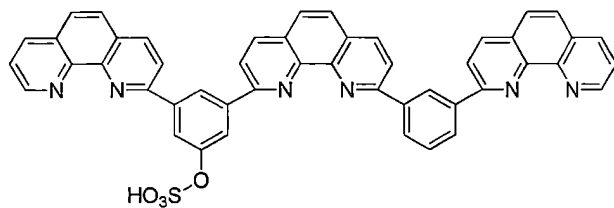
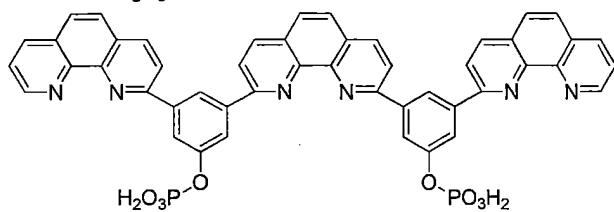
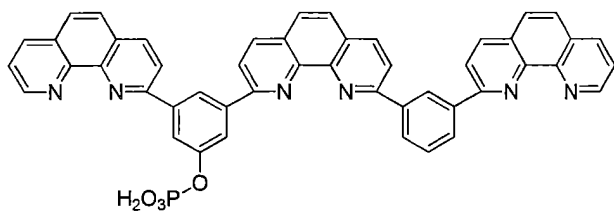
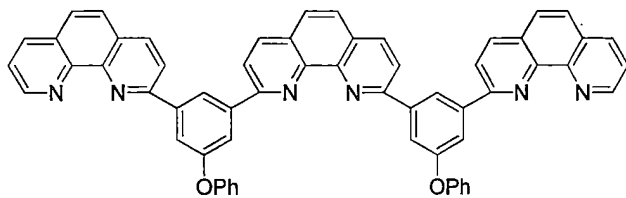
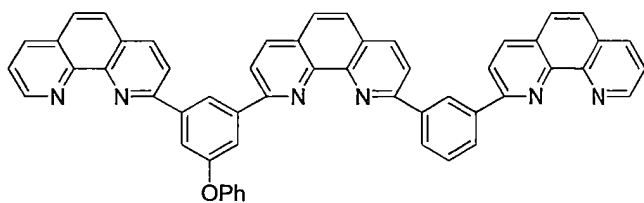
【 0063 】



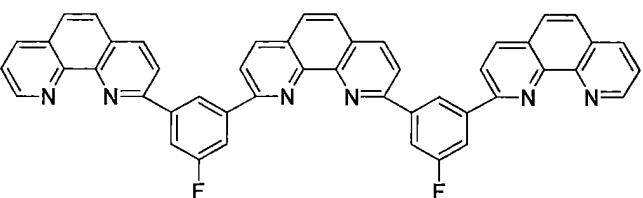
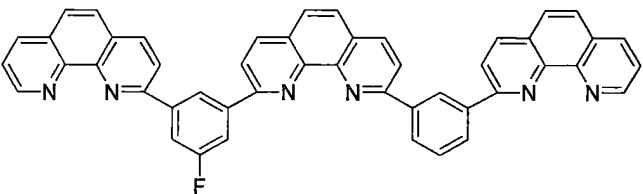
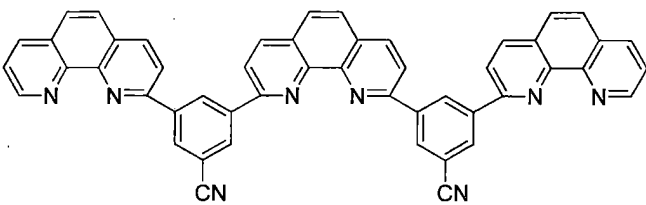
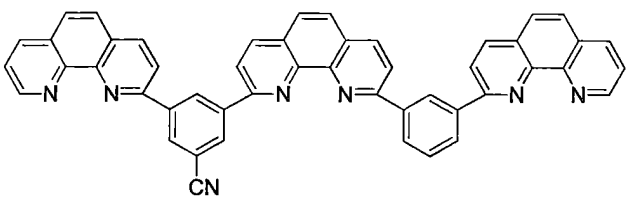
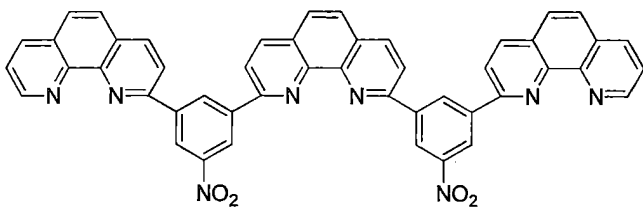
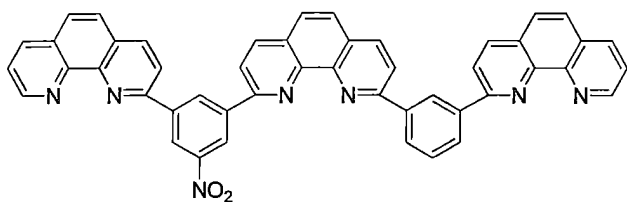
【 0064 】



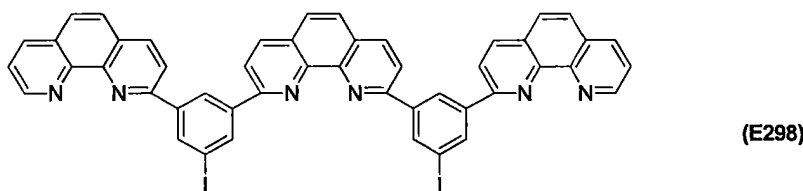
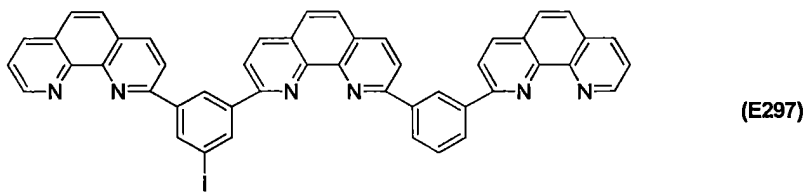
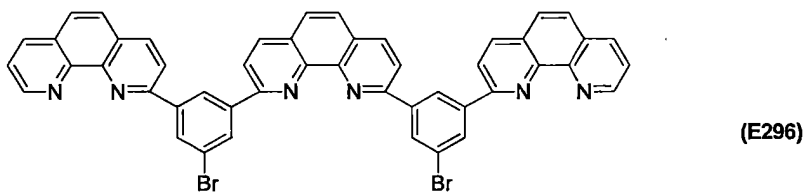
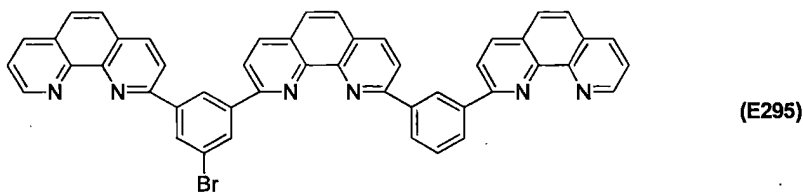
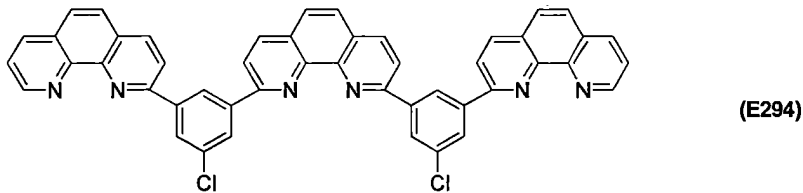
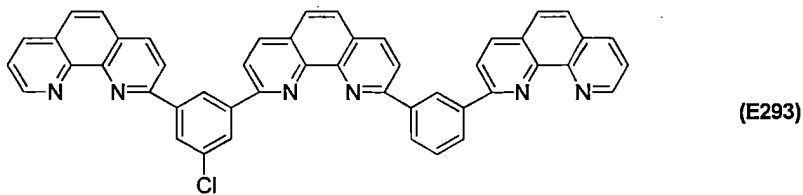
【 0065 】



【 0066 】



【 0067 】



【 0068 】此等化合物俱顯示長期耐久性優良之效果，其中，基於不具過度的結晶性而加工性優良，較佳為以 (E1)~(E13)、(E18)~(E33)、(E42)~(E141)表示之化合物，尤其是基於氧化劣化抑制效果優良，更佳為以 (E1)、(E4)、(E5)、(E6)、(E7)、(E8)、(E12)、(E13)、(E18)、(E22)、(E30)、(E42)、(E46)、(E48)、(E63)、(E86)、(E88)、(E90)、(E91)、(E92)~(E95)(E104)~(E111)、(E118)~(E123)、

(E130)~(E141)表示之化合物；基於合成簡便且可壓低成本，以(E1)、(E4)、(E12)、(E90)、(E119)、(E137)表示之化合物尤佳。

【0069】就本發明之含氮添加劑(B)，基於對水及酸的溶解性觀點，係含有碳數 1~20 之烷基及/或芳基作為通式(C1)、(C2)中的取代基 R_1 、 R_2 及/或 Ar 的取代基為佳。透過含有烷基或芳基，氮系添加劑(B)即使與燃料電池運作中生成的酸發生中和反應，亦不易溶出至膜外，效果得以維持，而能夠獲得優良的化學穩定性或耐久性。

【0070】再者，一般而言過氧化氫或羥基自由基為親水性高的化合物，茲認為其集中於高分子電解質所含之離子性基附近而引起電解質的劣化的可能性極高。因此，亦較佳使用具有與離子性基之相互作用的化合物作為本發明之含氮添加劑(B)。

【0071】亦即，作為通式(C1)、(C2)中的取代基 R_1 、 R_2 及/或 Ar 的取代基，較佳含有羧基、氧化磷基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基；基於與離子性基之相互作用較強，更佳含有羧基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基，而基於燃料電池之強酸環境下的化合物自身穩定性，含有羧基、亞磷酸基、磺酸基、羥基、胺基尤佳。

【0072】本發明中使用之添加劑(B)的含量可考量發電特性與耐久性的平衡來適當選擇，未予以限定，但更佳為高分子電解質組成物全體的 0.02 重量%以上 35 重量%以下。再佳為 0.1 重量%以上 5 重量%以下，最佳為 0.5

重量%以上 3 重量%以下。若小於 0.02 重量%時，有時耐久性不足而不佳。又，超過 35 重量%時，有時質子傳導性不足而不佳。

【0073】作為本發明之高分子電解質組成物，又以進一步含有選自 Ce、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au 的至少 1 種過渡金屬為佳。此等過渡金屬可使用選自包含所述過渡金屬、所述過渡金屬的離子、含所述過渡金屬離子的鹽、含所述過渡金屬離子的錯合物、所述過渡金屬的氧化物之群組的 1 種以上。

【0074】其中，又由作為自由基捕捉劑、過氧化物分解劑的功能較高言之，較佳使用 Ce、Mn、V、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au，更佳為 Ce、Mn、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au，再佳為 Ce、Mn、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au，最佳為 Ce、Mn、Ru、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Au。

【0075】本發明中使用之過渡金屬的含量，可考量發電特性與耐久性的平衡來適當選擇，未予以限定，但更佳為高分子電解質組成物全體的 0.02 重量%以上 35 重量%以下。再佳為 0.1 重量%以上 5 重量%以下，最佳為 0.5 重量%以上 3 重量%以下。若小於 0.02 重量%時，有時耐久性不足而不佳。又，超過 35 重量%時，有時質子傳導性不足而不佳。

【0076】此外，本發明中使用之含氮添加劑(B)與過渡金屬的含有比例，亦可考量發電特性與耐久性的平衡

來適當選擇，未予以限定，氮/過渡金屬的莫耳比例更佳為 0.1 以上 100 以下。再佳為 1 以上 20 以下，最佳為 5 以上 10 以下。若小於 0.1 時，有時質子傳導性或耐熱水性不足而不佳。又超過 100 時，有時耐久性提升效果減小而不佳。

【0077】作為含+3 價鈾離子的鹽，可列舉乙酸鈾、氯化鈾、硝酸鈾、碳酸鈾、硫酸鈾；作為含+4 價鈾離子的鹽，可列舉硫酸鈾、硫酸四銨鈾等；作為含+2 價錳離子的鹽，可列舉乙酸錳、氯化錳、硝酸錳、碳酸錳、硫酸錳；作為含+3 價錳的鹽，則可列舉乙酸錳等。其中又由氧化劣化抑制效果較高言之，較佳使用硝酸鈾、硝酸錳、乙酸錳。

【0078】所述過渡金屬離子可單獨存在，亦能以與有機化合物、聚合物等配位的錯合物形式存在。其中又若為與本發明之含氮添加劑化合物等形成的錯合物時，係形成耐溶出性優良的高分子電解質組成物而較佳。

【0079】此外，作為過渡金屬的氧化物，可列舉氧化鈾、氧化錳、氧化鈮、氧化鈷、氧化鎳、氧化鉻、氧化銻、氧化鉛。其中，由氧化劣化抑制效果較高言之，較佳使用氧化鈾、氧化錳。

【0080】根據本發明，上述 B 成分可單獨使用，惟亦可併用多種添加劑。本發明中，於含離子性基聚合物(A)中摻混含氮添加劑(B)的方法未特別限定，但例如可列舉以下方法。其中又以量產性優良觀點，更佳採用方法(1)。

(1)使含氮添加劑(B)溶解或分散於含離子性基聚合物(A)的溶液或分散液後，使用得到的液進行製膜，來製作高分子電解質膜的方法。

(2)使包括含離子性基聚合物(A)的高分子電解質膜與溶有含氮添加劑(B)的液接觸的方法。

【0081】前述(2)之予以接觸的具體方法不特別限定，可列舉例如浸漬、噴霧、模頭塗布、凹版塗布、棒式塗布、刀式塗布、空氣刀等。

【0082】其次，對本發明所使用的含離子性基聚合物(A)進行說明。

【0083】作為本發明中使用之含離子性基聚合物(A)，只要能兼備發電特性及化學穩定性，則可為含離子性基全氟系聚合物及含離子性基烴系聚合物之任一者。本發明中，含離子性基烴系聚合物係指全氟系聚合物以外之具離子性基的聚合物。此處，全氟系聚合物係指該聚合物中的烷基及/或伸烷基的氫的大部分或全部由氟原子取代者。本說明書中，茲將聚合物中的烷基及/或伸烷基的氫的85%以上由氟原子取代之聚合物定義為全氟系聚合物。作為本發明之具有離子性基之全氟系聚合物的代表例，可列舉 Nafion(註冊商標)(Du Pont 公司製)、Flemion(註冊商標)(旭硝子公司製)及 Aciplex(註冊商標)(旭化成公司製)等市售品。

【0084】此等具有離子性基之全氟系聚合物，因有極為昂貴且氣體跨越量甚大的課題，而作為本發明中使用之含離子性基聚合物(A)，由機械強度、物理耐久性、化

學穩定性等觀點，係更佳為主鏈具有芳香環的烴系聚合物，而具離子性基者。更者，相較於全氟聚合物，若為烴系聚合物時，因與如啡啉之不含氟有機化合物的親和性高，不易發生海島狀之相分離或漏出，而能夠展現更優良的發電性能或耐久性。其中又較佳為具有如作為工程塑膠所使用之充分機械強度及物理耐久性的聚合物。

【0085】芳香環不僅為烴系芳香環，亦可包含雜環等。另，還可與芳香環單元一同地以一部分脂肪族系單元來構成聚合物。芳香族單元可具有烷基、烷氧基、芳香基、芳氧基等烴系基、鹵素基、硝基、氰基、胺基、鹵化烷基、羧基、膦酸基、羥基等任意之取代基。

【0086】作為於主鏈具有芳香環之聚合物的具體例，可列舉聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚次芳基醚系聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚對苯撐、聚伸芳基系聚合物、聚次芳基酮、聚醚酮、聚次芳基膦氧化物、聚醚膦氧化物、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺砜等聚合物。另外，此處所稱「聚砜、聚醚砜、聚醚酮等」，係於其分子鏈具有砜鍵、醚鍵、酮鍵之聚合物的總稱，茲包含聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚醚酮砜等，並未限定特定之聚合物結構。

【0087】此等聚合物當中又以聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚次芳基醚系聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚次芳基酮、聚醚酮、聚次芳基膦氧化物、聚醚膦氧化物等聚合物，由機械強度、物理耐久性、加工性及耐水解性方面言係更佳。

【0088】其中，又由機械強度、物理耐久性或製造成本方面言之，再佳為芳香族聚醚系聚合物。由主鏈骨架結構的良好填充及極強的分子間凝聚力而顯示結晶性，且具有完全不溶於一般性之溶劑的性質，依此觀點，並由拉伸強伸度、撕裂強度及抗疲勞性觀點，芳香族聚醚酮(PEK)系聚合物尤佳。

【0089】於此，芳香族聚醚酮系聚合物，係指於其分子鏈至少具有醚鍵及酮鍵之聚合物的總稱，茲包含聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚醚酮砜、聚醚酮磷氧化物、聚醚酮腈等。

【0090】作為本發明所使用之含離子性基聚合物(A)，由低增濕條件下的質子傳導性或發電特性觀點，更佳為含有含離子性基之區段(A1)及不含離子性基之區段(A2)的各1個以上之嵌段共聚物。含有含離子性基之區段(A1)、不含離子性基之區段(A2)及連結前述區段間的連接子部位的各1個以上之嵌段共聚物，亦屬理想之具體例。

【0091】本發明中之區段，係表示嵌段共聚物中的部分結構，即包含1種重複單元或多種重複單元的組合，且分子量為2000以上之物。本發明中使用之嵌段共聚物係同時含有含離子性基之區段(A1)以及不含離子性基之區段(A2)。本發明中雖記載為「不含離子性基之區段」，惟該區段(A2)在未對本發明效果造成不良影響的範圍內可含有少量離子性基。以下「不含離子性基」有時亦以同樣意義使用。

代，惟未取代者於質子傳導性、化學穩定性、物理耐久性觀點言之係更佳。再佳為伸苯基與含有離子性基的伸苯基，最佳為對伸苯基與含有離子性基的對伸苯基。

【0100】其次，就本發明中使用之嵌段共聚物，列舉其較佳具體例。本發明中使用之嵌段共聚物藉由使其含離子性基之區段(A1)形成塊域，作為高分子電解質材料或高分子電解質膜，在廣泛的濕度條件下顯示高質子傳導度。

【0101】本發明中使用之嵌段共聚物所使用的離子性基較佳為帶負電荷的原子團，以具有質子交換能力為佳。作為此類官能基，較佳使用磺酸基、砒醯亞胺基、硫酸基、膦酸基、磷酸基、羧酸基。

【0102】所述離子性基茲包含形成鹽之情況。作為形成前述鹽的陽離子，可列舉任意之金屬陽離子、 NR^{4+} (R為任意有機基)等作為實例。若為金屬陽離子時，其價數等並未特別予以限定，可加以使用。

【0103】此等離子性基在高分子電解質材料中可含有2種以上，其組合可依據聚合物的結構等來適當決定。其中，由高質子傳導度觀點，至少具有磺酸基、砒醯亞胺基、硫酸基係更佳，而由原料成本觀點，至少具有磺酸基最佳。

【0104】當本發明中使用之嵌段共聚物具有磺酸基時，就其離子交換容量，由質子傳導性與耐水性的平衡觀點言之較佳為 $0.1\sim 5\text{meq/g}$ ，更佳為 1.5meq/g 以上，最佳為 2meq/g 以上。又更佳為 3.5meq/g 以下，最佳為

3meq/g 以下。若離子交換容量小於 0.1meq/g 時，有時質子傳導性不足，而大於 5meq/g 時，有時耐水性不足。

【0105】作為本發明中使用之嵌段共聚物，含離子性基之區段(A1)與不含離子性基之區段(A2)的莫耳組成比(A1/A2)更佳為 0.2 以上，再佳為 0.33 以上，最佳為 0.5 以上。又更佳為 5 以下，再佳為 3 以下，最佳為 2 以下。若莫耳組成比 A1/A2 小於 0.2 或超過 5 時，有時本發明之效果不充分，且有時低增濕條件下的質子傳導性不足、或者耐熱水性或物理耐久性不足而不佳。

【0106】就含離子性基之區段(A1)的離子交換容量，由低增濕條件下的質子傳導性觀點言係愈高愈佳，更佳為 2.5meq/g 以上，再佳為 3meq/g 以上，最佳為 3.5meq/g 以上。又更佳為 6.5meq/g 以下，再佳為 5meq/g 以下，最佳為 4.5meq/g 以下。若含離子性基之區段(A1)的離子交換容量小於 2.5meq/g 時，有時低增濕條件下的質子傳導性不足，而超過 6.5meq/g 時，有時耐熱水性或物理耐久性不足而不佳。

【0107】就不含離子性基之區段(A2)的離子交換容量，由耐熱水性、機械強度、尺寸穩定性、物理耐久性觀點言係愈低愈佳，更佳為 1meq/g 以下，再佳為 0.5meq/g，最佳為 0.1meq/g 以下。若不含離子性基之區段(A2)的離子交換容量超過 1meq/g 時，有時耐熱水性、機械強度、尺寸穩定性、物理耐久性不足而不佳。

【0108】此處，離子交換容量係指嵌段共聚物、高分子電解質材料及高分子電解質膜的每單位乾燥重量所導

入之磺酸基的莫耳量，此值愈大表示磺化程度愈高。離子交換容量可利用元素分析、中和滴定法等來測定。亦可使用元素分析法，由 S/C 比來算出，惟在含有磺酸基以外之硫源時等係難以測定。因此，本發明中，離子交換容量係定義為利用中和滴定法求得之值。本發明之高分子電解質組成物及高分子電解質膜係如後述，包含包括本發明中使用之嵌段共聚物及此外之成分的複合體之形態，惟此時離子交換容量亦以複合體的全體量為基準來求取。

【0109】中和滴定的測定例茲如下所述。測定係進行3次以上並取其平均值。

(1)拭去經質子取代且用純水充分清洗過的電解質膜之膜表面的水分後，於 100°C 真空乾燥 12 小時以上，求取乾燥重量。

(2)對電解質添加 50mL 之 5 質量%硫酸鈉水溶液，靜置 12 小時以進行離子交換。

(3)使用 0.01mol/L 氫氧化鈉水溶液滴定生成的硫酸。添加市售之滴定用酚酞溶液 0.1w/v% 作為指示劑，以呈現淡紫紅色的點作為終點。

(4)離子交換容量係由下式求得：

【0110】離子交換容量 (meq/g) = [氫氧化鈉水溶液的濃度 (mmol/ml) × 滴下量 (ml)] / 試料的乾燥重量 (g)

為獲得本發明中使用之嵌段共聚物而導入離子性基的方法可列舉使用具離子性基之單體進行聚合的方法、及藉高分子反應導入離子性基的方法。就導入離子性基

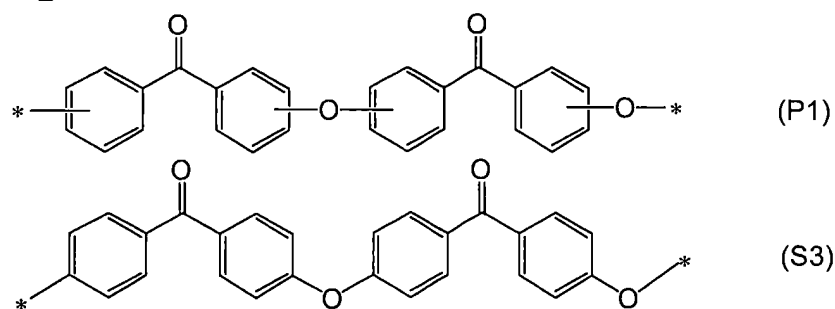
的方法而言，可參考國際公開 2006/87995 號公報、國際公開 2008/18487 號公報。

【0111】其次，就本發明中使用之嵌段共聚物具體加以說明。

【0112】作為不含離子性基之區段(A2)，更佳為在化學穩定方面，由強力分子間凝聚力而顯示結晶性的結構單元，此可得到機械強度、尺寸穩定性、物理耐久性優良的嵌段共聚物。

【0113】作為不含離子性基之區段(A2)所含有之以通式(S2)表示之結構單元的更佳具體例，於原料取得性觀點言，茲可列舉以下述通式(P1)表示之結構單元。其中，基於結晶性產生的機械強度、尺寸穩定性、物理耐久性觀點，再佳為以下式(S3)表示之結構單元。作為不含離子性基之區段(A2)中所含之以通式(S2)表示之結構單元的含量係愈多愈佳，更佳為 20 莫耳%以上，再佳為 50 莫耳%以上，最佳為 80 莫耳%以上。含量小於 20 莫耳%時，有時結晶性產生的機械強度、尺寸穩定性、物理耐久性的本發明之效果不足而不佳。

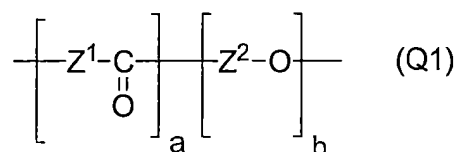
【0114】



【0115】作為不含離子性基之區段(A2)，在以通式(S2)表示之結構單元以外可共聚合之結構單元的較佳實例，

可例舉含酮基之芳香族聚醚系聚合物，即具有以下述通式(Q1)表示之結構單元而不含離子性基者。

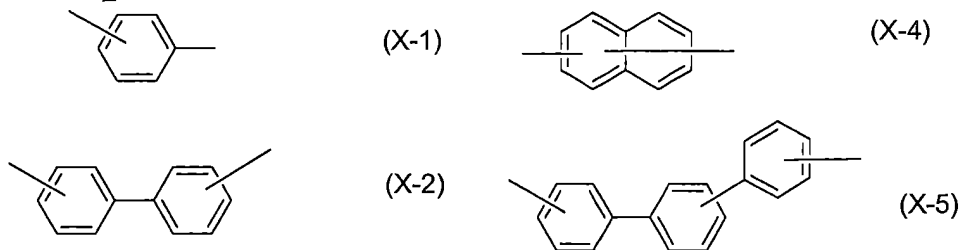
【0116】



【0117】(通式(Q1)中的 Z^1 、 Z^2 係表示含芳香環之 2 價有機基，可各自表示 2 種以上之基，惟不含離子性基； a 及 b 分別獨立表示正整數)。

以較佳作為通式(Q1)中的 Z^1 及 Z^2 的有機基而言，較佳的是 Z^1 為伸苯基，且更佳為 Z^2 係選自下述通式(X-1)、(X-2)、(X-4)、(X-5)的至少 1 種。又可由離子性基以外之基取代，惟未取代者由賦予結晶性觀點言之係更佳。作為 Z^1 及 Z^2 ，再佳為伸苯基，最佳為對伸苯基。

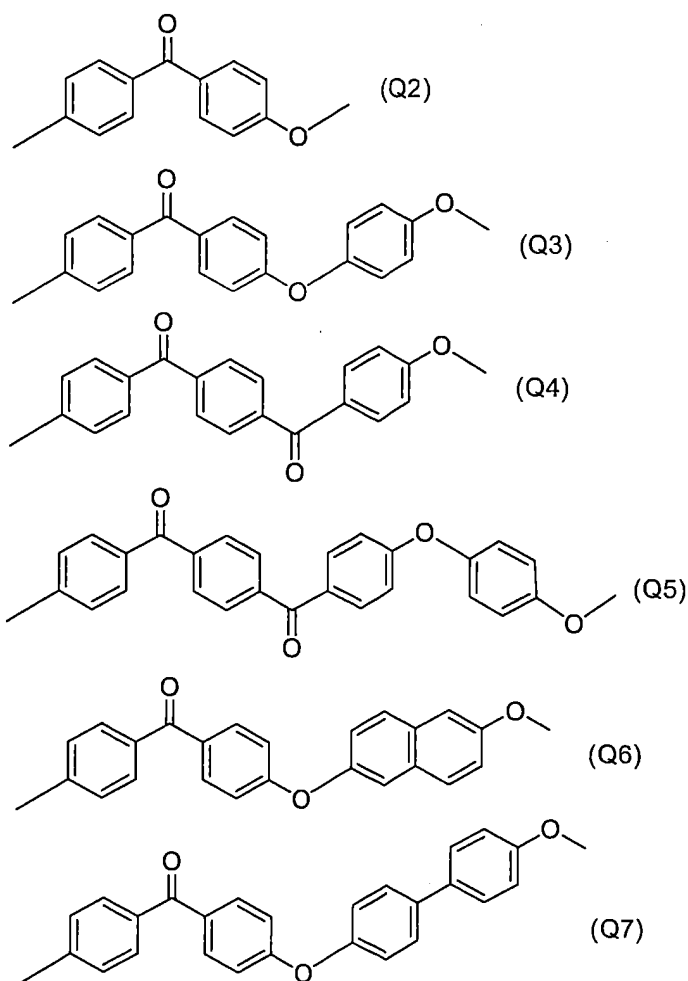
【0118】



【0119】(以通式(X-1)、(X-2)、(X-4)、(X-5)表示之基可由離子性基以外之基經任意取代)。

【0120】作為以前述通式(Q1)表示之結構單元的理想具體例，可列舉以下述通式(Q2)~(Q7)表示之結構單元等，惟未限定於此等，可考量結晶性或機械強度來適當選擇。其中由結晶性及製造成本觀點言，作為以前述通式(Q1)表示之結構單元，更佳為下述通式(Q2)、(Q3)、(Q6)、(Q7)，最佳為前述通式(Q2)、(Q7)。

【 0121 】



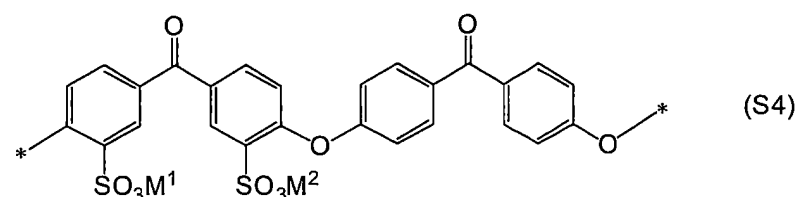
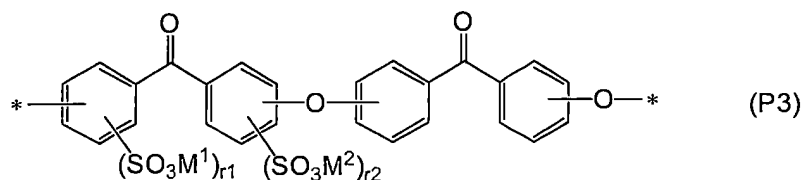
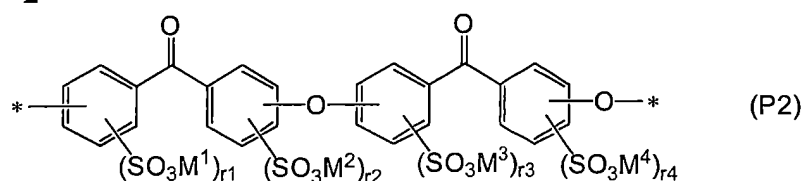
【 0122 】 (通式(Q2)~(Q7)皆以對位表示，惟只要具有結晶性，亦可包含鄰位或間位等其他鍵結位置。惟，由結晶性觀點更佳為對位)。

作為含離子性基之區段(A1)，更佳為呈化學穩定、透過拉電子效果使酸性度提高，並以高密度導入有磺酸基的結構單元，此可得到低增濕條件下之質子傳導性優良的嵌段共聚物。

【 0123 】作為含離子性基之區段(A1)所含有之以通式(S1)表示之結構單元的更佳具體例，以原料取得性觀點言，茲可列舉以下述通式(P2)表示之結構單元。其中，由原料取得性及聚合性觀點言，再佳為以下式(P3)表示

之結構單元，最佳為以下式(S4)表示之結構單元。作為含離子性基之區段(A1)中所含之通式(S1)表示之結構單元的含量係愈多愈佳，更佳為 20 莫耳%以上，再佳為 50 莫耳%以上，最佳為 80 莫耳%以上。含量若小於 20 莫耳%時，有時化學穩定性及低增濕條件下的質子傳導性的本發明之效果不足而不佳。

【0124】



【0125】(式(P2)中， $M^1 \sim M^4$ 表示氫、金屬陽離子、銨陽離子， $M^1 \sim M^4$ 可表示 2 種以上之基；又 $r_1 \sim r_4$ 分別獨立表示整數 0~2， r_1+r_2 表示整數 1~8， $r_1 \sim r_4$ 可表示 2 種以上之數值)。

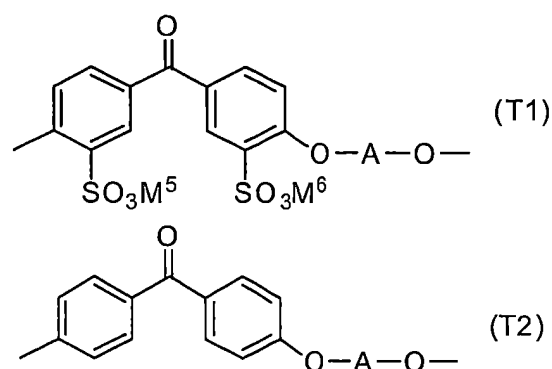
作為含離子性基之區段(A1)，在以前述通式(S1)表示之結構單元以外可共聚合之結構單元的較佳實例，可列舉含酮基之芳香族聚醚系聚合物而不含離子性基者。

【0126】關於本發明所使用之含離子性基之區段(A1)的合成方法，只要是實質上可獲得足夠分子量的方法則未特別限定，可利用例如芳香族活性二鹵化物化合物與

2 價酚化合物的芳香族親核取代反應、或鹵化芳香族酚化合物的芳香族親核取代反應來進行合成。就此等反應而言，可參考國際公開 2006/87995 號公報、國際公開 2008/18487 號公報。

【0127】就含離子性基之區段(A1)，作為在以前述通式(S1)表示之結構單元以外可共聚合之結構單元的較佳實例，包括含有以前述通式(P1)及(P2)表示之結構單元的以下述通式(T1)及(T2)表示之結構單元的芳香族聚醚酮系共聚物尤佳。

【0128】



【0129】(通式(T1)及(T2)中，A表示含芳香環之2價有機基，M⁵及M⁶表示氫、金屬陽離子、銨陽離子，A可表示2種以上之基)。

藉著改變以通式(T1)與(T2)表示之結構單元的組成比，可控制離子交換容量。若以T1與T2的合計莫耳量為基準，作為P1的導入量，較佳為75莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，最佳為100莫耳%。P1的導入量若小於75莫耳%時，有時質子傳導路徑的建構不充分而不佳。

【0130】此處，作為通式(T1)及(T2)中的含芳香環之2價有機基A，可使用得用於芳香族親核取代反應產生之芳香族聚醚系聚合物之聚合的各種2價酚化合物，未特別加以限定。再者，還可使用此等芳香族二羥基化合物中導入有磺酸基者作為單體。

【0131】含離子性基之區段(A1)、不含離子性基之區段(A2)的數量平均分子量(A1/A2)係與相分離結構的塊域大小相關，由低增濕下的質子傳導性及物理耐久性的平衡言之，更佳為0.5萬以上，再佳為1萬以上，最佳為1.5萬以上。又更佳為5萬以下，再佳為4萬以下，最佳為3萬以下。

【0132】本發明之高分子電解質組成物，尤其適用於作為高分子電解質成型體。本發明中「高分子電解質成型體」係指含有本發明之高分子電解質組成物的成型體。作為本發明之高分子電解質成型體，除膜類(含薄膜及呈薄膜狀者)外，還可為板狀、纖維狀、中空絲狀、粒狀、塊狀、微多孔狀、塗布體類、發泡體類等，視使用用途採用各種形態。由於可謀求聚合物的設計自由度之提升及機械特性或耐溶劑性等各種特性的提升，可應用於廣泛用途中。尤其當高分子電解質成型體為膜類時更為理想。

【0133】將本發明之高分子電解質組成物作為固體高分子型燃料電池用使用之際，係適用為高分子電解質膜及電極觸媒層等。其中係適用為高分子電解質膜。原因在於，在作為固體高分子型燃料電池用使用時，其通常

係以膜狀態作為高分子電解質膜或電極觸媒層黏著劑使用。本發明之高分子電解質組成物具有高化學穩定性，可特別適用於使在附近發生電化學反應的電極觸媒層黏著劑。

【0134】本發明之高分子電解質成型體可應用於各式用途。舉例言，可應用於體外循環管柱、人工皮膚等醫療用途、過濾用途、耐氯性逆滲透膜等離子交換樹脂用途、各種結構材料用途、電化學用途、增濕膜、防霧膜、抗靜電膜、太陽能電池用膜、阻氣性材料。又可適用於作為人工肌肉、致動器材料。其中可根據各種電化學用途較佳地利用。作為電化學用途，可列舉例如燃料電池、氧化還原液流電池、水電解裝置、氯鹼電解裝置等，當中最佳為燃料電池。

【0135】其次，對用以獲得本發明之高分子電解質膜的製造方法具體地說明。

【0136】習知包含含離子性基之區段(A1)、不含離子性基之區段(A2)及連結區段間的連接子部位的嵌段共聚物，因聚合時或製膜時必需為溶劑可溶性之合成上的限制，非僅含離子性基之區段(A1)，不含離子性基之區段(A2)亦由具溶解性的非晶性聚合物構成。此等不具離子性基之非晶性區段，由於缺乏聚合物分子鏈的凝聚力，成型為膜狀時韌性不足、或無法完全抑制含離子性基之區段的膨潤，而未能達到充分的機械強度或物理耐久性。又因離子性基之熱分解溫度的問題，而通常採用流延成型之故，缺乏溶解性的結晶性聚合物，係無法獲得均勻且強韌的膜。

【0137】本發明之高分子電解質膜係由具有含有以前述通式(S2)表示結構單元，且不含離子性基之區段(A2)的嵌段共聚物所構成。該不含離子性基之區段(A2)由於係顯示結晶性之區段，可藉由將至少在不含離子性基之區段(A2)中導入有保護基的嵌段共聚物前驅體成型後，將成型體所含有之該保護基的至少一部分去保護而製造。對於保護-去保護，能以國際公開 2006/87995 號公報、國際公開 2008/18487 號公報為參考。

【0138】於嵌段共聚物中，比起隨機共聚物，由於形成塊域之聚合物的結晶化而有加工性不良之傾向，因此，較佳為至少在不含離子性基之區段(A2)中導入保護基來提升加工性，對於含離子性基之區段(A1)，當加工性不良時亦以導入保護基為佳。

【0139】透過用於獲得本發明所使用之區段所進行之芳香族親核取代反應的低聚物之合成，可藉由使上述單體混合物在鹼性化合物存在下反應而得到聚合物。聚合可於 0~350℃之溫度範圍內進行，較佳為 50~250℃之溫度。若低於 0℃時，有反應不充分進行的傾向，而高於 350℃時，則有聚合物的分解亦開始發生之傾向。反應亦可於無溶劑下進行，惟在溶劑中進行較佳。作為可使用之溶劑，可列舉例如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、六甲基磷三醯胺等非質子性極性溶劑等，惟非限定於此等，只要是可在芳香族親核取代反應中作為穩定的溶劑而使用者即可。此等有機溶劑可單獨或以 2 種以上之混合物形式使用。

【0140】作為鹼性化合物，可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等，只要是可使芳香族二醇類成為活性的苯氧化物結構者，可不限定於此等而使用。又為了提高苯氧化物的親核性，添加18-冠-6等冠醚亦屬理想。此等冠醚類有時可與磺酸基的鈉離子或鉀離子配位而提升對有機溶劑的溶解性，可較佳地使用之。

【0141】於芳香族親核取代反應中，有時水會生成而成為副產物。此時，可使與聚合溶劑無關之甲苯等共存於反應系統中作為共沸物，而將水去除至系統外。作為將水去除至系統外的方法，還可使用分子篩等吸水劑。

【0142】去除反應水或導入至反應中的水所使用的共沸劑，一般而言乃實質上不妨礙聚合，可與水共蒸餾且於約 25°C ~約 250°C 之間沸騰的任意惰性化合物。普通的共沸劑係包含苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、二氯苯、三氯苯、環己烷等。理所當然，選定如其沸點低於使用之雙極性溶劑的沸點的共沸劑較為有益。一般常使用共沸劑，惟採用高反應溫度，例如 200°C 以上之溫度時，尤其在反應混合物中連續散布惰性氣體時其通常不需要。一般而言，反應較佳在惰性氣體環境下且氧氣不存在的狀態下實施。

【0143】於溶劑中進行芳香族親核取代反應時，較佳以所得聚合物濃度成為5~50重量%的方式裝入單體。少於5重量%時，有聚合度不易提高的傾向。另一方面多於50重量%時，則有反應系統的黏性過高，不易進行反應物的後處理的傾向。

【0144】聚合反應結束後，藉由蒸發自反應溶液去除溶劑，並視需求藉由清洗殘留物，可得所要之聚合物。又，亦可將反應溶液添加至聚合物的溶解度低、副產物之無機鹽的溶解度高的溶劑中，藉以去除無機鹽，並藉著使聚合物以固體形態沉澱，再濾取沉澱物而得到聚合物。回收的聚合物可視情況而定，以水、醇類或其他溶劑清洗並加以乾燥。只要可得到所要之分子量，鹵化物或苯氧化物末端基，可視情況，藉由導入能形成穩定的末端基的苯氧化物或鹵化物封端劑來使其反應。

【0145】如此所得而在本發明中使用之含離子性基聚合物的分子量，以聚苯乙烯換算重量平均分子量計係為0.1萬~500萬，較佳為1萬~50萬。如小於0.1萬時，有時成型的膜產生裂痕等機械強度、物理耐久性、耐溶劑性具不充分。另一方面超過500萬時，則有溶解性不充分且溶液黏度高、加工性不良等問題。

【0146】此外，本發明中使用之含離子性基聚合物的化學結構可透過紅外線吸收光譜，依據 $1,030\sim 1,045\text{cm}^{-1}$ 、 $1,160\sim 1,190\text{cm}^{-1}$ 的S=O吸收、 $1,130\sim 1,250\text{cm}^{-1}$ 的C-O-C吸收、 $1,640\sim 1,660\text{cm}^{-1}$ 的C=O吸收等來確認，此等的組成比可透過磺酸基的中和滴定、元素分析來獲知。又可透過核磁共振光譜($^1\text{H-NMR}$)，由例如6.8~8.0ppm的芳香族質子峰來確認其結構。還可透過溶液 $^{13}\text{C-NMR}$ 或固態 $^{13}\text{C-NMR}$ 來確認磺酸基的附加位置及排列方式。

【0147】本發明中使用之嵌段共聚物，可透過穿透式電子顯微鏡觀察來觀察其共連續的相分離結構。藉由控制嵌段共聚物的相分離結構，即含離子性基之區段(A1)與不含離子性基之區段(A2)的凝聚狀態及其形狀，在低增濕條件下亦可達成優良的質子傳導性。相分離結構可利用穿透式電子顯微鏡(TEM)、原子力顯微鏡(AFM)等來進行分析。

【0148】於本發明之高分子電解質組成物中，對含氮抗氧化劑適當選擇其極性(親水性或疏水性)，可予以集中配置於具離子性基之區段所形成的親水性塊域、不具離子性基之區段所形成的疏水性塊域。茲認為羥基自由基或過氧化氫通常存在於親水性高、具離子性基之區段所形成的親水性塊域，會將該區段切斷。因此，親水性的抗氧化劑對於穩定具離子性基之區段係屬有效。另一方面，茲認為因不具離子性基之區段所形成的疏水性塊域係為擔負機械強度的成分，透過配置疏水性的抗氧化劑，便有提升物理耐久性的效果。視需求併用此等亦屬理想。

【0149】就本發明中使用之嵌段共聚物而言，較佳為利用穿透式電子顯微鏡(TEM)以 5 萬倍進行觀察時，可觀察到相分離結構、藉由影像處理所量測之平均層間距離或平均粒子間距離為 8nm 以上 100nm 以下者。其中，更佳為平均層間距離或平均粒子間距離為 10nm 以上 50nm 以下，最佳為 15nm 以上 30nm 以下。當利用穿透式電子顯微鏡未觀察到相分離結構、或者平均層間距離

或平均粒子間距離小於 8nm 時，有時離子通道的連續性不足、傳導度不足而不佳。又層間距離超過 5000nm 時，會有機械強度或尺寸穩定性不良而不佳。

【0150】本發明中使用之嵌段共聚物係以具有相分離結構，同時具有結晶性為特徵，可利用差示掃描熱量分析法(DSC)或廣角 X 光繞射來確認結晶性。即，其係由差示掃描熱量分析法測得的結晶化熱量為 0.1J/g 以上、或由廣角 X 光繞射測得的結晶化度為 0.5% 以上的嵌段共聚物。

【0151】本發明中，「具結晶性」係指聚合物升溫時可結晶化、具可結晶化之性質或既已結晶化。另，非晶性聚合物係指非屬結晶性聚合物、實質上不進行結晶化之聚合物。從而，縱為結晶性聚合物，若未充分進行結晶化時，聚合物之狀態仍有時呈非晶狀態。

【0152】將本發明之高分子電解質組成物成型為高分子電解質膜的方法並未特別限制，可為在具縮酮等保護基的階段，由溶液狀態製膜的方法或者由熔融狀態製膜的方法等。就前者可列示例如藉由將該高分子電解質材料溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮等溶劑，並將該溶液流延塗布於玻璃板等上，再將溶劑去除來製膜的方法。

【0153】作為用於製膜的溶劑，只要是可溶解高分子電解質組成物，而在之後可被去除者即可，適合使用例如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、六甲基磷三醯胺等非質子性極性溶劑、 γ -丁內酯、

乙酸丁酯等酯系溶劑、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯系溶劑、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等伸烷基醇單烷基醚、或者異丙醇等醇類溶劑、水及此等的混合物，惟非質子性極性溶劑其溶解性最高而較佳。又爲了提高含離子性基之區段(A1)的溶解性，添加 18-冠-6 等冠醚亦屬理想。

【0154】另，本發明中，當使用嵌段共聚合時，溶劑的選擇對於相分離結構甚爲重要，混合使用非質子性極性溶劑與低極性溶劑亦屬理想方法。

【0155】爲獲得強韌的膜，將調製成所需固體成分濃度的聚合物溶液供予常壓過濾或加壓過濾等，俾去除高分子電解質溶液中存在的雜質係屬較佳方法。此處所使用之濾材未特別予以限定，較佳爲玻璃濾器或金屬性濾器。對於該過濾，聚合物溶液通過的最小濾器孔徑較佳爲 $1\mu\text{m}$ 以下。如未進行過濾則任由雜質混入，會發生膜破裂、致耐久性不充分而不佳。

【0156】其次，所得之高分子電解質膜，較佳爲將離子性基的至少一部分以金屬鹽狀態熱處理。若爲使用之高分子電解質組成物在聚合時以金屬鹽狀態聚合者，則以直接製膜、熱處理爲佳。金屬鹽的金屬只要是可與磺酸形成鹽者即可，基於價格及環境負擔觀點，較佳爲 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、W 等，此等當中更佳爲 Li、Na、K、Ca、Sr、Ba，再佳爲 Li、Na、K。

【0157】該熱處理的溫度較佳為 80~350℃，更佳為 100~200℃，尤佳為 120~150℃。熱處理時間較佳為 10 秒~12 小時，更佳為 30 秒~6 小時，尤佳為 1 分鐘~1 小時。若熱處理溫度過低，有時機械強度或物理耐久性不足。另一方面，若過高時，則有時會進行膜材料的化學分解。熱處理時間若小於 10 秒，熱處理的效果不足；另一方面，若超過 12 小時，則容易發生膜材料的劣化。經由熱處理得到的高分子電解質膜，可視需求藉由浸漬於酸性水溶液來進行質子取代。依此方法進行成形，由此本發明之高分子電解質膜便能以更良好之平衡兼備質子傳導度及物理耐久性。

【0158】作為將本發明中使用之高分子電解質組成物轉化為膜的方法，係以前述手法製作由該高分子電解質組成物構成的膜之後，將由縮酮保護的酮部位的至少一部分去保護，而回復成酮部位。據此方法，便可將包含缺乏溶解性之不含離子性基嵌段的嵌段共聚物的溶液製成膜，並可兼備質子傳導性及機械強度、物理耐久性。

【0159】作為本發明之高分子電解質膜的膜厚，適合使用較佳為 1~2000 μm 者。為獲得可耐實用之膜的機械強度、物理耐久性，厚於 1 μm 者更佳；為降低膜阻力，即達到發電性能之提升，薄於 2000 μm 者較佳。所述膜厚之更佳範圍為 3~50 μm ，特佳之範圍為 10~30 μm 。所述膜厚可透過溶液濃度或者在基板上的塗布厚度來控制。

【0160】此外，在依本發明得到的高分子電解質膜中，可於不悖離本發明目的的範圍內，進一步添加高分

子化合物一般所使用的晶核劑、塑化劑、安定劑、抗氧化劑或脫模劑等添加劑。

【0161】再者，在依本發明得到的高分子電解質膜中，於不對前述各特性造成不良影響的範圍內，倘以提升機械強度、熱穩定性、加工性等為目的，亦可使其含有各種聚合物、彈性體、填料、微粒、各種添加劑等。尚可用微多孔膜、不織布、網狀布(mesh)等加以補強。

【0162】對於將所述高分子電解質膜作為燃料電池使用時之高分子電解質膜與電極的接合法(膜電極複合體)未特別予以限制，可應用周知方法(例如電化學，1985,53,p.269.記載之化學電鍍法、電化學協會期刊(J.Electrochem.Soc.)、電化學科技(Electrochemical Science and Technology),1988,135,9,p.2209.記載之氣體擴散電極的熱壓接合法等)。

【0163】利用熱壓予以一體化時，其溫度及壓力只要依據電解質膜的厚度、含水率、觸媒層或電極基材來適當選擇即可。又，在本發明中電解質膜縱然處於乾燥狀態或吸水狀態，亦可利用沖壓予以複合化。作為具體的沖壓方法，茲可列舉壓力或間隙經規定的輥壓、壓力經規定的平板沖壓等，由工業生產性或抑制具離子性基之高分子材料的熱分解等觀點，係於 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行為佳。由保護電解質膜或電極觀點，加壓係以儘可能較弱為佳，若為平板沖壓時，較佳為 10MPa 以下之壓力；基於防止陽極、陰極的短路觀點，不經由熱壓步驟實施複合化而將電極與電解質膜重合作成燃料電池單元亦屬

較佳選項之一。如採此方法時，在作為燃料電池重複發電的情況下，有抑制短路部位被推測為原因之一的電解質膜劣化的傾向，作為燃料電池其耐久性良好。

【0164】更者，作為使用本發明之高分子電解質組成物及高分子電解質膜的固體高分子型燃料電池的用途未特別予以限定，較佳為動體的電源。尤佳可使用作為行動電話、個人電腦、PDA、電視、收音機、音樂播放器、遊戲機、頭戴式耳機、DVD播放器等可攜式機器、產業用等的人型、動物型之各種機器人、無線吸塵器等家電、玩具類、電動自行車、機車、汽車、巴士、卡車等車輛或船舶、鐵路等動體的電源、靜置式發電機等習知一次電池、二次電池的替代品或者與此等的混合電源。

[實施例]

【0165】以下，依據實施例對本發明更詳細進行說明，惟本發明非限定於此等。另，各物性的測定條件如下：

(1)離子交換容量

【0166】採用中和滴定法來進行測定。測定係進行3次並取其平均值。

(i)拭去經質子取代且用純水充分清洗過的電解質膜之膜表面的水分後，於100℃真空乾燥12小時以上，求取乾燥重量。

(ii)對電解質添加50mL之5質量%硫酸鈉水溶液，靜置12小時以進行離子交換。

(iii)使用0.01mol/L氫氧化鈉水溶液滴定生成的硫

酸。添加市售之滴定用酚酞溶液 0.1w/v%作為指示劑，以呈現淡紫紅色的點作為終點。

(iv)離子交換容量係由下式求得。

【0167】離子交換容量(meq/g)=[氫氧化鈉水溶液的濃度(mmol/ml)×滴下量(ml)]/試料的乾燥重量(g)

(2)質子傳導度

將膜狀的試料浸漬於 25℃純水 24 小時後，於 80℃、相對濕度 25~95%之恆溫恆濕槽中，在各步驟中保持 30 分鐘，以定電位交流阻抗法測定質子傳導度。

【0168】使用 Solartron 製電化學測定系統(Solartron 1287 Electrochemical Interface 及 Solartron 1255B Frequency Response Analyzer)作為測定裝置，以二端子法進行定電位阻抗測定，求取質子傳導度。交流振幅係設為 50mV。樣本係採用寬 10mm、長 50mm 的膜。測定工具係以酚樹脂製作，使測定部分敞開。使用白金板(厚 100 μ m、2 片)作為電極。電極係以電極間距離 10mm、於樣本膜的表側與背側，互相平行並與樣本膜的長度方向正交的方式配置。

(3)數量平均分子量、重量平均分子量

【0169】茲利用 GPC 測定聚合物的數量平均分子量、重量平均分子量。使用 Tosoh 製 HLC-8022GPC 作為紫外檢測器與示差折射計的一體型裝置、使用 2 根 Tosoh 製 TSK gel SuperHM-H(內徑 6.0mm、長 15cm)作為 GPC 管柱，且於 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑(含 10mmol/L 溴化鋰之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑)中，以樣本濃度 0.1 重量%、

流量 0.2mL/min、溫度 40°C 進行測定，依標準聚苯乙烯換算求取數量平均分子量、重量平均分子量。

(4)膜厚

【0170】利用裝設於 Mitutoyo 製 Granite Comparator Stand BSG-20 的 Mitutoyo 公司製 ID-C112 型來進行測定。

(5)純度之測定方法

【0171】利用下述條件之氣相層析(GC)來進行定量分析。

管柱：DB-5(J&W 公司製) L=30m $\Phi=0.53$ mm
D=1.50 μ m

載送氣體：氮氣(線速度=35.0cm/sec)

分析條件

Inj.temp. 300°C

Detct.temp. 320°C

Oven 50°C×1 分鐘

Rate 10°C/分鐘

Final 300°C×15 分鐘

SP ratio 50 : 1

(6)含氮添加劑的溶解性

含氮添加劑的溶解性係藉由測定浸漬於 60°C 之純水或 60°C 之 10 質量%硫酸後的殘留量來評定。將 100mg 之含氮添加劑與 1L 之溶劑混合後，利用攪拌機，於 60°C，以 200rpm 之速度攪拌 1 小時使含氮添加劑溶解。藉由過濾分離所得之溶解殘渣，隨後使用 2mL 水清洗 3

次，之後，於 80°C 真空乾燥 24 小時後測定溶解殘渣的質量，求取其與初始添加量 100mg 的差來測定含氮添加劑的溶解度。

(7)核磁共振光譜(NMR)

【0172】依下述測定條件進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定，以進行結構確認及含離子性基之區段(A1)與不含離子性基之區段(A2)的莫耳組成比的定量。該莫耳組成比係由 8.2ppm(來自二磺酸酯-4,4'-二氟二苯甲酮)與 6.5~8.0ppm(來自二磺酸酯-4,4'-二氟二苯甲酮除外的全部芳香族質子)所確認之譜峰的積分值來算出。

【0173】

裝置	: 日本電子公司製 EX-270
共振頻率	: 270MHz($^1\text{H-NMR}$)
測定溫度	: 室溫
溶解溶劑	: DMSO-d6
內標準物質	: TMS(0ppm)
累積次數	: 16 次

(8)化學穩定性

(A)分子量保持率

就可溶於 N-甲基吡咯啉酮(NMP)的電解質膜，依以下方法，透過使電解質膜劣化並比較劣化試驗前後的分子量來評定化學穩定性。

【0174】茲準備一對將市售電極、BASF 公司製燃料電池用氣體擴散電極「ELAT(註冊商標)LT120ENSI」 $5\text{g}/\text{m}^2\text{Pt}$ 切成 5cm 見方者，以燃料電極、氧化電極夾持

電解質膜的方式使其對向、重合，且於 150°C、5MPa 下進行熱壓 3 分鐘，而得到評定用膜電極組合體。

【0175】將該膜電極組合體裝設於英和(股)製 JARI 標準電池「Ex-1」(電極面積 25cm²)，一面保持於 80°C，一面對電池導入低增濕狀態的氫(70mL/分鐘、背壓 0.1MPaG)及空氣(174mL/分鐘、背壓 0.05MPaG)，以進行開路下的加速劣化試驗。於此條件下使燃料電池單元運作 200 小時後，取出膜-電極組合體並置入至乙醇/水的混合溶液，再進一步實施超音波處理藉以去除觸媒層。其後，測定殘留的高分子電解質膜的分子量，評定作為分子量保持率。

數量平均分子量、重量平均分子量的測定係如上進行。

(B)開路保持時間

【0176】就無法溶解於 NMP 的電解質膜，依以下方法使電解質膜劣化，並比較開路電壓的保持時間來評定化學穩定性。

【0177】以與上述相同的方法製作膜電極組合體，並予以裝設於評定用電池。接著，以與上述相同的條件進行開路下的加速劣化試驗。評定開路電壓降低至 0.7V 以下為止的時間作為開路保持時間。

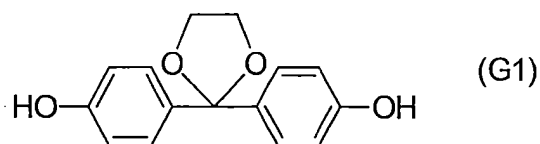
(C)電壓保持率

【0178】當進行上述(B)開路保持時間評定仍可維持 3000 小時以上、0.7V 以上時，於此中斷評定並比較初始電壓與 3000 小時後的電壓，以電壓保持率來評定化學耐久性。

合成例 1

【0179】以下述通式(G1)表示之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二氧戊環(K-DHBP)的合成

【0180】

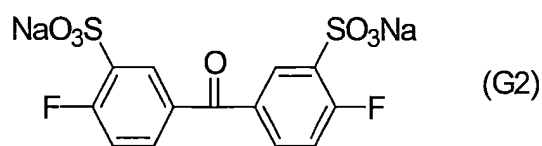


【0181】於具備攪拌器、溫度計及餾出管的 500mL 燒瓶中裝入 49.5g 之 4,4'-二羥基二苯甲酮、134g 乙二醇、96.9g 原甲酸三甲酯及 0.50g 對甲苯磺酸單水合物並加以溶解。其後，於 78~82℃保溫攪拌 2 小時。進一步將內溫緩緩升溫至 120℃，再加熱至甲酸甲酯、甲醇、原甲酸三甲酯的餾出完全停止。將該反應液冷卻至室溫後，用乙酸乙酯稀釋反應液，並以 100mL 之 5%碳酸鉀水溶液清洗有機層予以分液後，餾去溶劑。對殘留物添加 80mL 二氯甲烷使結晶析出，加以過濾、乾燥而得到 52.0g 之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二氧戊環。對該結晶進行 GC 分析的結果，係為 99.8%之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二氧戊環及 0.2%之 4,4'-二羥基二苯甲酮。

合成例 2

【0182】以下述通式(G2)表示之 3,3'-二磺酸鈉-4,4'-二氟二苯甲酮的合成

【0183】



【0184】使 109.1g 之 4,4'-二氟二苯甲酮(Aldrich 試劑)在 150mL 發煙硫酸(50%SO₃)(和光純藥試劑)中、100℃ 下反應 10 小時。其後，逐次少量地予以投入大量水中，並以 NaOH 中和後，添加 200g 食鹽以使合成物沉澱。將所得沉澱過濾分離，用乙醇水溶液進行再結晶，而得到以上述通式(G2)表示之 3,3'-二磺酸鈉-4,4'-二氟二苯甲酮。純度為 99.3%。結構係以 ¹H-NMR 確認。雜質係利用毛細管電泳(有機物)及離子層析(無機物)來進行定量分析。

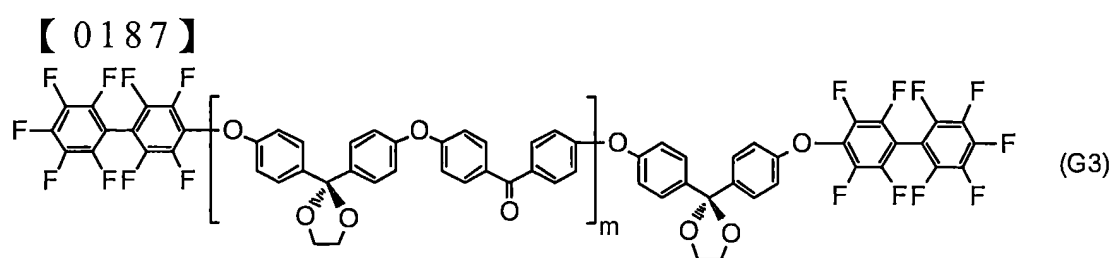
合成例 3

【0185】(以下述通式(G3)表示之不含離子性基之低聚物 a1'的合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark 分離器的 1000mL 三口燒瓶中裝入 16.59g 碳酸鉀(Aldrich 試劑、120mmol)、25.8g 前述合成例 1 中所得之 K-DHBP(100mmol)及 20.3g 之 4,4'-二氟二苯甲酮(Aldrich 試劑、93mmol)並進行氮氣取代後，於 300mL 之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、100mL 甲苯中、160℃ 下除水後，升溫去除甲苯，並於 180℃ 進行聚合 1 小時。以大量甲醇使其再沉澱以進行精製，得到不含離子性基之低聚物 a1(末端羥基)。數量平均分子量為 10000。

【0186】於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark 分離器的 500mL 三口燒瓶中裝入 1.1g 碳酸鉀(Aldrich 試劑、8mmol)、20.0g 不含離子性基之前述低聚物 a1(末端羥基)(2mmol)並進行氮氣取代後，於 100mL 之 N-甲基吡

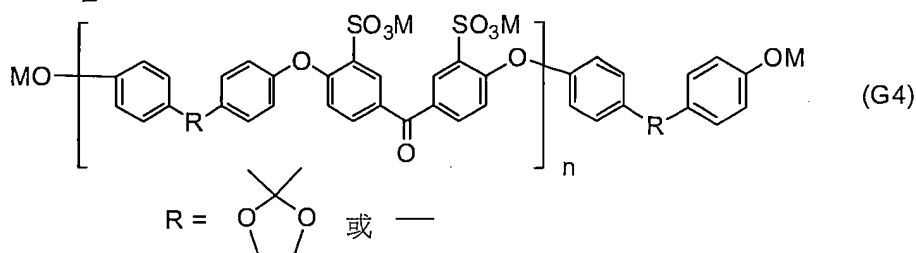
咯啞酮 (NMP)、30mL 環己烷中、100°C 下除水後，升溫去除環己烷，再加入 4.0g 十氟聯苯 (Aldrich 試劑、12mmol)，於 105°C 進行反應 1 小時。以大量異丙醇使其再沉澱藉以進行精製，得到以下式 (G3) 表示之不含離子性基之低聚物 a1' (末端氟基)。數量平均分子量為 11000，不含離子性基之低聚物 a1' 的數量平均分子量係求得為減去連接子部位 (分子量 630) 後的值 10400。



【 0188 】 (以下述通式 (G4) 表示之含離子性基之低聚物 a2 的合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark 分離器的 1000mL 三口燒瓶中裝入 27.6g 碳酸鉀 (Aldrich 試劑、200mmol)、12.9g 前述合成例 1 中所得之 K-DHBP (50mmol) 及 9.3g 之 4,4'-聯苯酚 (Aldrich 試劑、50mmol)、39.3g 前述合成例 2 中所得之 3,3'-二磺酸鈉-4,4'-二氟二苯甲酮 (93mmol) 及 17.9g 之 18-冠-6 (和光純藥、82mmol) 並進行氮氣取代後，於 300mL 之 N-甲基吡咯啞酮 (NMP)、100mL 甲苯中、170°C 下除水後，升溫去除甲苯，並於 180°C 進行聚合 1 小時。以大量異丙醇使其再沉澱藉以進行精製，得到以下式 (G4) 表示之含離子性基之低聚物 a2 (末端羥基)。數量平均分子量為 16000。

【0189】



【0190】(式(G4)中，M表示Na或K)

(含有低聚物 a2 作為含離子性基之區段(A1)、含有低聚物 a1 作為不含離子性基之區段(A2)並含有八氟聯苯撐作為連接子部位之嵌段共聚物 b1 的合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark 分離器的 500mL 三口燒瓶中裝入 0.56g 碳酸鉀(Aldrich 試劑、4mmol)、16g 含離子性基之低聚物 a2(末端羥基)(1mmol) 並進行氮氣取代後，於 100mL 之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、30mL 環己烷中、100℃下除水後，升溫去除環己烷，再加入 11g 不含離子性基之低聚物 a1'(末端氟基)(1mmol)，於 105℃進行反應 24 小時。以大量異丙醇使其再沉澱藉以進行精製，得到嵌段共聚物 b1。重量平均分子量為 34 萬。

【0191】嵌段聚合物 b1 係含有 50 莫耳%之以前述通式(S1)表示之結構單元作為含離子性基之區段(A1)，並含有 100 莫耳%之以前述通式(S2)表示之結構單元作為不含離子性基之區段(A2)。

【0192】將嵌段共聚物 b1 自身作成高分子電解質膜時，由中和滴定求得之離子交換容量為 1.8meq/g、由 ¹H-NMR 求得之莫耳組成比(A1/A2)為 56 莫耳/44 莫耳=1.27，未確認有縮酮基殘留。

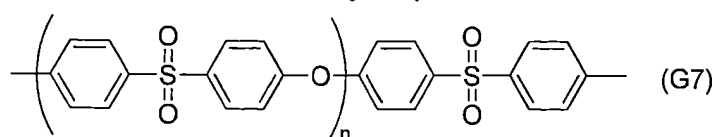
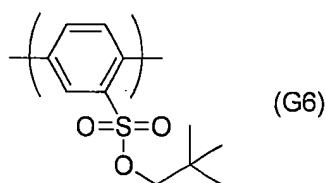
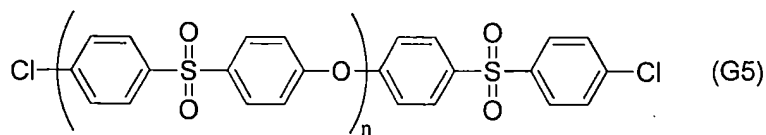
合成例 4

【0193】(包含以下式(G6)表示之區段與以下式(G7)表示之區段的聚醚砜(PES)系嵌段共聚物前驅體 b2'的合成)

混合 1.62g 無水氯化鎳與 15mL 二甲基亞砜，調整至 70°C。對其添加 2.15g 之 2,2'-聯吡啶，於該溫度下攪拌 10 分鐘，調製成含鎳溶液。

【0194】於此，在 1.49g 之 2,5-二氯苯磺酸(2,2-二甲基丙酯)與 0.50g 以下式(G5)表示之 Sumika Excel PES5200P(住友化學公司製、Mn=40,000、Mw=94,000)溶於 5mL 二甲基亞砜得到的溶液中加入 1.23g 鋅粉末，調整至 70°C。向其注入前述含鎳溶液，於 70°C 進行聚合反應 4 小時。將反應混合物添加至 60mL 甲醇中，接著加入 60mL 之 6mol/L 鹽酸並攪拌 1 小時。藉由過濾分離析出之固體並加以乾燥，而以產率 99% 得到灰白色之 1.62g 包含以下式(G6)及下式(G7)表示之區段的聚伸芳基。重量平均分子量為 20 萬。

【0195】



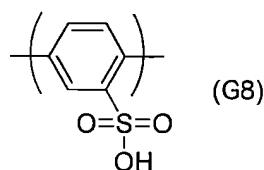
合成例 5

【0196】(包含以下式(G7)表示之區段與以下式(G8)表示之區段的 PES 系嵌段共聚物前驅體 b2 的合成)

將 0.23g 合成例 4 中所得之嵌段共聚物前驅體 b2' 添加至 0.16g 溴化鋰單水合物與 8mL 之 N-甲基-2-吡咯啉酮的混合溶液中，於 120℃ 使其反應 24 小時。將反應混合物注入至 80mL 之 6mol/L 鹽酸中並攪拌 1 小時。藉由過濾分離析出之固體。將分離之固體乾燥，得到灰白色之包含以式(G7)表示之區段與下式(G8)表示之區段的嵌段共聚物 b2。所得聚伸苯基的重量平均分子量為 18 萬。

【0197】將嵌段共聚物 b2 自身作成高分子電解質膜時，由中和滴定求得之離子交換容量為 2.0meq/g。

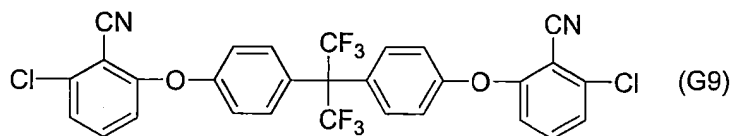
【0198】



合成例 6

【0199】(以下式(G9)表示之疏水性低聚物 -a3 的合成)

【0200】



【0201】於安裝有攪拌機、溫度計、冷卻管、Dean-Stark 管、導入氮氣之三通旋塞的 1L 三口燒瓶中秤量 49.4g 之 2,6-二氯苯甲腈 (0.29mol)、88.4g 之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (0.26mol)、47.3g 碳酸鉀 (0.34mol)。

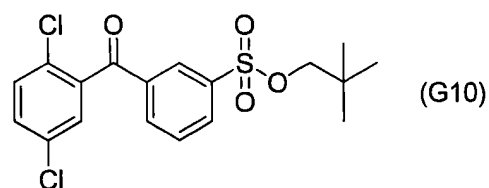
【0202】進行氮氣取代後，添加 346mL 環丁礆、173mL 甲苯並施以攪拌。將燒瓶置入油浴中，於 150℃ 進行加熱回流。若使由反應生成的水與甲苯共沸，一面以 Dean-Stark 管予以去除至系統外一面使其反應，花費約 3 小時便幾乎看不出水的生成。緩緩提高反應溫度同時去除大部分的甲苯後，於 200℃ 持續進行反應 3 小時。其次加入 12.3g 之 2,6-二氯苯甲腈(0.072mol)進一步反應 5 小時。

【0203】使所得反應液靜置冷卻後，添加 100mL 甲苯加以稀釋。過濾去除副產物之無機化合物的沉澱物，並將濾液加入至 2L 甲醇中。將沉澱之生成物過濾分離、回收並乾燥後，予以溶解於 250mL 四氫呋喃。使其在 2L 甲醇中再沉澱，得到 107g 目標低聚物 a3。低聚物 a3 的數量平均分子量為 7,400。

合成例 7

【0204】(以下式(G10)表示之親水性單體 a4 的合成)

【0205】



【0206】於具備攪拌機、冷卻管的 3L 三口燒瓶中添加 233.0g 氯磺酸(2mol)，接著添加 100.4g 之 2,5-二氯二苯甲酮(400mmol)，於 100℃ 油浴中使其反應 8 小時。於既定時間後，對 1000g 碎冰緩緩注入反應液，並以乙酸乙酯進行萃取。用食鹽水清洗有機層並以硫酸鎂加以乾

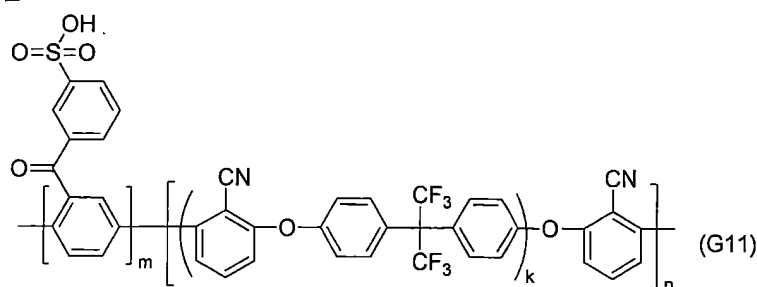
燥後，餾去乙酸乙酯，得到淡黃色的粗製結晶 3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸氯化物。粗製結晶未經精製即直接用於下一步驟。

【0207】將 38.8g 之 2,2-二甲基-1-丙醇(新戊醇)(440mmol)添加至 300mL 吡啶，再予以冷卻至約 10°C。以約 30 分鐘對其緩緩添加上述所得之粗製結晶。添加全部量後，繼而攪拌 30 分鐘使其反應。反應後，將反應液注入至 1000mL 鹽酸水中，並回收析出之固體。將所得固體溶於乙酸乙酯，並用碳酸氫鈉水溶液、食鹽水清洗後，再以硫酸鎂加以乾燥後，餾去乙酸乙酯，而得到粗製結晶。使其在甲醇中再結晶，即得到以下述結構式表示之 3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯 a4 的白色結晶。

合成例 8

【0208】(以下式(G11)表示之聚伸芳基系嵌段共聚物 b3 的合成)

【0209】



【0210】於連接有攪拌機、溫度計、氮氣導入管的 1L 三口燒瓶中，將 166mL 乾燥 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)在氮氣下添加至 13.4g 合成例 6 中合成之疏水性低聚物(1.8mmol)、37.6g 合成例 7 中合成之 3-(2,5-二氯苯甲醯

基)苯磺酸新戊酯(93.7mmol)、2.62g 雙(三苯基膦)鎳氯化物(4.0mmol)、10.5g 三苯基膦(40.1mmol)、0.45g 碘化鈉(3.0mmol)、15.7g 鋅(240.5mmol)的混合物中。

【0211】對反應系統在攪拌下加熱(最終加熱至82℃),使之反應3小時。於反應中途觀察到系統中的黏度上升。將聚合反應溶液以175mL之DMAc稀釋並攪拌30分鐘,使用矽藻土作為過濾助劑進行過濾。在安裝有攪拌機的1L三口燒瓶中,對該濾液以分作3次,每次1/3的方式每隔1小時添加溴化鋰共24.4g(281毫莫耳),並於120℃、氮氣環境下使其反應5小時。反應後,予以冷卻至室溫,並注入至4L丙酮中使其凝固。過濾收集凝固物並風乾後,以混合機粉碎之,一面於1N硫酸1500mL中攪拌一面進行清洗。過濾後,對生成物以離子交換水清洗至清洗液的pH達5以上之後,於80℃乾燥一夜,得到38.0g目標嵌段共聚物b3。該嵌段共聚物的重量平均分子量為17萬。

【0212】將嵌段共聚物b3自身作成高分子電解質膜時,由中和滴定求得之離子交換容量為2.5meq/g。

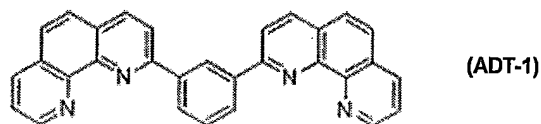
實施例 1

(ADT-1的合成)

【0213】使101g之8-氨基-7-喹啉甲醛(8-amino-7-quinolinecarboxaldehyde)在45g之1,3-二乙醯苯(東京化成工業(股)製)、100g之85%氫氧化鉀與1800mL乙醇中於回流下反應10小時,依習知方法施予處理,得到100g之ADT-1。對60℃的純水的溶解度小於

0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 5.0mg/L。
ADT-1 的分子量為 434.49。

【0214】



【0215】(添加有 ADT-1 之膜的製作)

將合成例 3 中所得之 20g 之嵌段共聚物 b 溶解於 180g 之 NMP。對該溶液添加 100mg 之 ADT-1，用攪拌機以 20,000rpm 攪拌 3 分鐘而得到聚合物濃度 20 質量%的透明溶液。將所得溶液利用玻璃纖維濾器加壓過濾後，予以流延塗布於玻璃基板上，並於 100°C 乾燥 4h 後，於氮氣下、150°C 實施熱處理 10 分鐘，得到聚縮酮酮膜(膜厚 15 μ m)。聚合物的溶解性極為良好。於 95°C 下予以浸漬於 10 質量%硫酸水溶液 24 小時以進行質子取代、去保護反應後，再浸漬於超過量的純水 24 小時加以充分清洗，而得到高分子電解質膜 f1。

【0216】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 2

【0217】除將 ADT-1 改為 6g 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f2。

【0218】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 3

【0219】除將 ADT-1 改為 4mg 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f3。

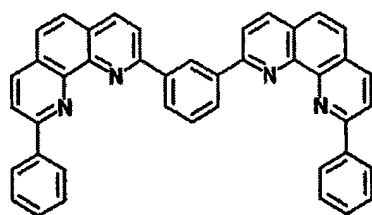
【0220】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 4

(ADT-2 的合成)

【0221】使 40.8g 實施例 1 中合成之 ADT-1 在 750mL 甲苯中、200mL 苯基鋰(0.94M 環己烷/二乙醚溶液)及冰冷卻下反應 2.5 小時，並依習知方法施予處理。使所得生成物在 118g 硝基苯中、110°C 下反應 3 小時，並依習知方法施予處理，而得到 22.8g 之下式所示之 ADT-2。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量 % 硫酸的溶解度為 3.4mg/L。ADT-2 的分子量為 586.68。

【0222】



(ADT-2)

【0223】(添加有 ADT-2 之膜的製作)

除使用 ADT-2 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f4。

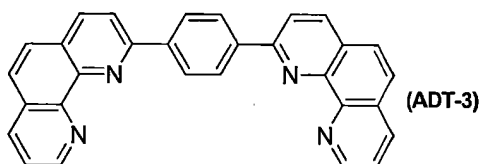
【0224】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 5

(ADT-3 的合成)

【0225】除使用 1,4-二乙醯苯來替代 1,3-二乙醯苯以外係以與實施例 1 同樣的方式合成出 ADT-3。對 60℃ 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度為 4.2mg/L。ADT-3 的分子量為 434.49。

【0226】



【0227】(添加有 ADT-3 之膜的製作)

除使用 ADT-3 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f4。

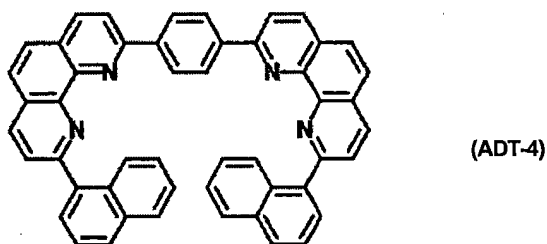
【0228】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 6

(ADT-4 的合成)

【0229】使 11.9g 之 1-溴萘(東京化成工業(股)製)與 1.6g 鋰在 58mL 二乙醚中、室溫下反應 3 小時，並將生成的濃紫色溶液，於室溫向 5.0g 之 ADT-3 的甲苯懸浮液(100mL)滴下。於室溫使其反應 3 日後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 400mL 二氯甲烷中、100g 二氧化錳及室溫下反應 3 小時，並依習知方法施予處理，而得到 1.14g 之下式所示之 ADT-4。對 60℃的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃的 10 質量%硫酸的溶解度為 1.9mg/L。ADT-4 的分子量為 686.80。

【0230】



【0231】(添加有 ADT-4 之膜的製作)

除使用 ADT-4 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f6。

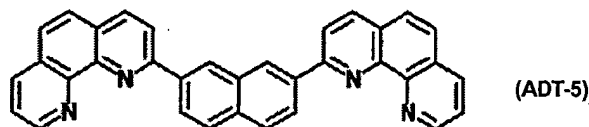
【0232】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 7

(ADT-5 的合成)

【0233】使 54.0g 之 2,7-二羟基萘(東京化成工業(股)製)溶解於 680mL 二氯甲烷、136mL 吡啶，於 0°C 滴下 228g 三氟甲磺酸酐(東京化成工業(股)製)。於 5°C 使其反應 2 小時，接著於室溫使其反應 1 日後，依習知方法施予處理，得到 143g 之 2,7-雙(三氟甲磺醯氧基)萘。將該 2,7-雙(三氟甲磺醯氧基)萘 143g 與 216mL 正丁基乙烯醚(東京化成工業(股)製)、113mL 三乙胺、2.78g 之 1,3-雙(二苯基膦基)丙烷(東京化成工業(股)製)、0.76g 乙酸鈮(和光純藥工業(股)製)、680mL 二甲基甲醯胺混合，於 70~85°C 使其反應 2 日。依習知方法施予處理，得到 40g 之 2,7-二乙醯萘。使該 2,7-二乙醯萘 4.62g 在 220mL 乙醇中、60°C 下與 7.87g 之 8-胺基-7-喹啉甲醛、7.9g 氫氧化鉀反應，並依習知方法施予處理，而得到 4.44g 之下式所示之 ADT-5。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 4.0mg/L。ADT-5 的分子量為 484.55。

【0234】



【0235】(添加有 ADT-5 之膜的製作)

除使用 ADT-5 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f7。

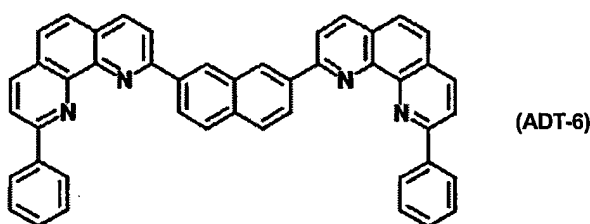
【0236】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 8

(ADT-6 的合成)

【0237】使 5.48g 以實施例 7 之方法合成之 ADT-5 在 200mL 甲苯中、22.6mL 苯基鋰(2.0M 環己烷/醚溶液)及室溫下反應 2 日，並依習知方法施予處理。使所得生成物在 400mL 二氯甲烷中、100g 二氧化錳及室溫下反應 2.5 小時，並依習知方法施予處理，而得到 0.93g 之下式所示之 ADT-6。對 60℃ 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度為 2.6mg/L。ADT-6 的分子量為 636.74。

【0238】



【0239】(添加有 ADT-6 之膜的製作)

除使用 ADT-6 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f8。

【0240】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，

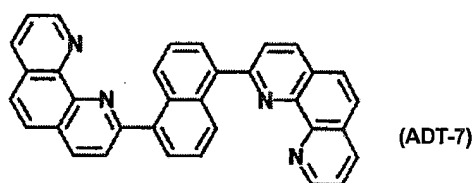
惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 9

(ADT-7 的合成)

【0241】除使用 1,5-二羥基萘(東京化成工業(股)製)來替代 2,7-二羥基萘以外係以與實施例 7 同樣的方式製得 4.60g 之 ADT-7。對 60℃ 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度為 4.5mg/L。ADT-7 的分子量為 484.55。

【0242】



【0243】(添加有 ADT-7 之膜的製作)

除使用 ADT-7 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f9。

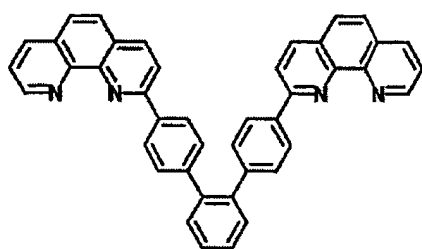
【0244】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 10

(ADT-8 的合成)

【0245】將 4.03g 之 1,2-二溴苯(東京化成工業(股)製)、7.0g 之 4-乙醯苯基硼酸(Aldrich 公司製)、11.8g 碳酸鉀、0.987g 肆(三苯基膦)鈦(東京化成工業(股)製)、35mL 水、85mL 之 1,4-二噁烷混合，於 100°C 使其反應 1 日。依習知方法施予處理，得到 3.8g 之 1,2-二(4-乙醯苯基)苯。使該 1,2-二(4-乙醯苯基)苯 3.7g 在 120mL 乙醇中、60°C 下與 4.26g 之 8-胺基-7-喹啉甲醛、3.89g 氫氧化鉀反應，並依習知方法施予處理，而得到 6.52g 之下式所示之 ADT-8。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 3.3mg/L。ADT-8 的分子量為 586.68。

【0246】



(ADT-8)

【0247】(添加有 ADT-8 之膜的製作)

除使用 ADT-8 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f10。

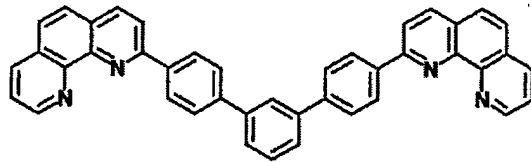
【0248】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 11

(ADT-9 的合成)

【0249】除使用 1,3-二溴苯(東京化成工業(股)製)來替代 1,2-二溴苯以外係以與實施例 10 同樣的方式製得 8.4g 之下式所示之 ADT-9。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 3.0mg/L。ADT-9 的分子量為 586.68。

【0250】



(ADT-9)

【0251】(添加有 ADT-9 之膜的製作)

除使用 ADT-9 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f11。

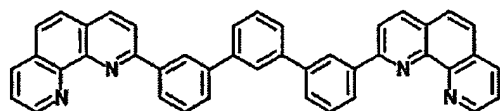
【0252】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 12

(ADT-10 的合成)

【0253】除使用 3-乙醯苯基硼酸(Aldrich 公司製)來替代 4-乙醯苯基硼酸以外係以與實施例 10 同樣的方式製得 4.94g 之下式所示之 ADT-9。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 3.6mg/L。ADT-10 的分子量為 586.68。

【 0254】



(ADT-10)

【 0255】 (添加有 ADT-10 之膜的製作)

除使用 ADT-10 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f12。

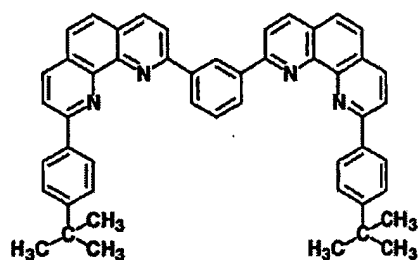
【 0256】 得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 13

(ADT-11 的合成)

【 0257】 使 5.88g 之 1-溴-4-三級丁苯(東京化成工業(股)製)與 0.76g 鋰在 50mL 二乙醚中於回流下反應 5 小時，並將生成的灰色溶液，於冰冷卻下向 4.0g 之 ADT-1 的甲苯懸浮液(150mL)滴下。於冰冷卻下使其反應 1 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 150mL 二氯甲烷中、66g 二氧化錳及室溫下反應 30 分鐘，並依習知方法施予處理，而得到 3.65g 之下式所示之 ADT-11。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量% 硫酸的溶解度為 2.9mg/L。ADT-11 的分子量為 698.90。

【 0258】



(ADT-11)

【0259】(添加有 ADT-11 之膜的製作)

除使用 ADT-11 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f13。

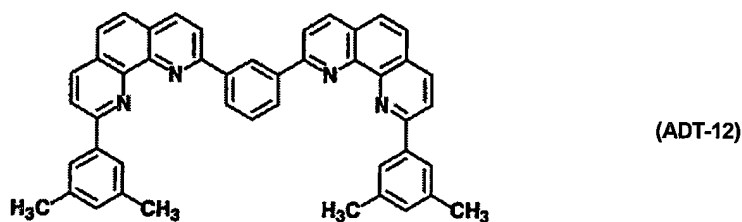
【0260】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

● 實施例 14

(ADT-12 的合成)

【0261】使 6.18g 之 5-溴-間二甲苯(東京化成工業(股)製)與 0.92g 鋰在 50mL 二乙醚中於回流下反應 5 小時，並將生成的灰色溶液，於冰冷卻下向 3.63g 之 ADT-1 的甲苯懸浮液(150mL)滴下。於室溫使其反應 2 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 200mL 二氯甲烷中、63g 二氧化錳及室溫下反應 2 小時，並依習知方法施予處理，而得到 1.4g 之下式所示之 ADT-12。對 60℃ 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度為 3.1mg/L。ADT-12 的分子量為 642.79。

【0262】



【0263】(添加有 ADT-12 之膜的製作)

除使用 ADT-12 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f14。

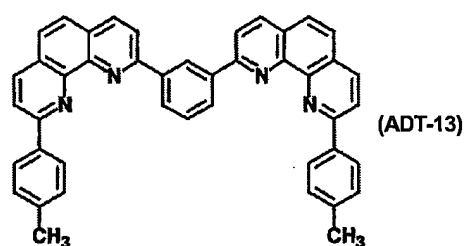
【0264】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 15

(ADT-13 的合成)

【0265】使 6.84g 之 4-溴-甲苯(東京化成工業(股)製)與 1.1g 鋰在 60mL 二乙醚中於回流下反應 5 小時，並將生成的灰色溶液，於冰冷卻下向 4.34g 之 ADT-1 的甲苯懸浮液(100mL)滴下。於冰冷卻下使其反應 2 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 200mL 二氯甲烷中、75g 二氧化錳及室溫下反應 2 小時，並依習知方法施予處理，而得到 2.1g 之下式所示之 ADT-13。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 3.2mg/L。ADT-13 的分子量為 614.74。

【0266】



【0267】(添加有 ADT-13 之膜的製作)

除使用 ADT-13 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f15。

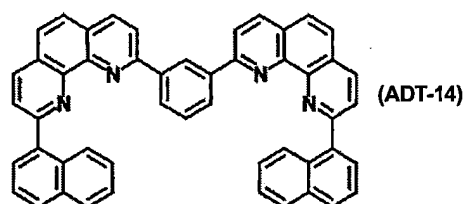
【0268】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 16

(ADT-14 的合成)

【0269】使 3.57g 之 1-溴萘(東京化成工業(股)製)與 0.48g 鋰在 50mL 二乙醚中、室溫下反應 3 小時，並將生成的濃紫色溶液，於冰冷卻下向 2.5g 之 ADT-1 的甲苯懸浮液(100mL)滴下。於室溫使其反應 2 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 500mL 二氯甲烷中、50g 二氧化錳及室溫下反應 15 分鐘，並依習知方法施予處理，而得到 0.4g 之下式所示之 ADT-14。對 60℃的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃的 10 質量%硫酸的溶解度為 2.8mg/L。ADT-14 的分子量為 686.80。

【0270】



【0271】(添加有 ADT-14 之膜的製作)

除使用 ADT-14 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f16。

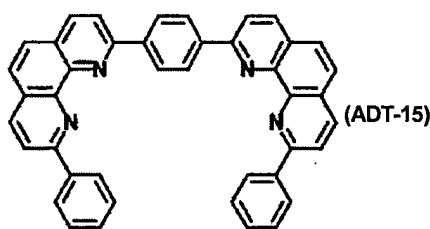
【0272】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 17

(ADT-15 的合成)

【0273】使 2.5g 之 ADT-3 在 100mL 甲苯中、11.5mL 苯基鋰(2.0M 環己烷/醚溶液)及冰冷卻下反應 1 小時，接著於室溫使其反應 4 小時，並依習知方法施予處理。使所得生成物在 400mL 二氯甲烷中、50g 二氧化錳及室溫下反應 5 分鐘，並依習知方法施予處理，而得到 0.80g 之下式所示之 ADT-15。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度為 2.5mg/L。ADT-15 的分子量為 586.68。

【0274】



【0275】(添加有 ADT-15 之膜的製作)

除使用 ADT-15 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f17。

【0276】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，

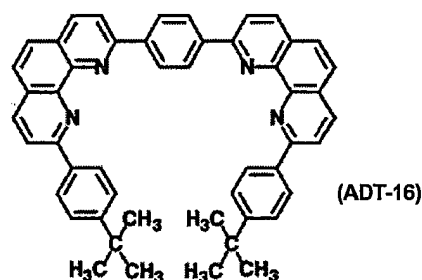
惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 18

(ADT-16 的合成)

【0277】使 3.68g 之 1-溴-4-三級丁苯(東京化成工業(股)製)與 0.48g 鋰在 50mL 二乙醚中於回流下反應 5 小時，並將生成的灰色溶液，於冰冷卻下向 2.5g 之 ADT-3 的甲苯懸浮液(150mL)滴下。於冰冷卻下使其反應 3 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物在 400mL 二氯甲烷中、55g 二氧化錳及室溫下反應 15 分鐘，並依習知方法施予處理，而得到 1.66g 之下式所示之 ADT-16。對 60°C 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60°C 的 10 質量% 硫酸的溶解度為 2.8mg/L。ADT-16 的分子量為 698.90。

【0278】



【0279】(添加有 ADT-16 之膜的製作)

除使用 ADT-16 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f18。

【0280】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評

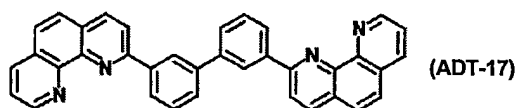
定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 19

(ADT-17)的合成

【0281】除使用 66g 之 3,3'-二乙醯聯苯(東京化成工業(股)製)來替代 45g 之 1,3-二乙醯苯以外係以與實施例 1 同樣的方式合成出 ADT-17。所得之 ADT-17 的量為 120g。對 60℃的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃的 10 質量%硫酸的溶解度為 4.6mg/L。ADT-17 的分子量為 538.64。

【0282】



【0283】(添加有 ADT-17 之膜的製作)

除使用 ADT-17 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f19。

【0284】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

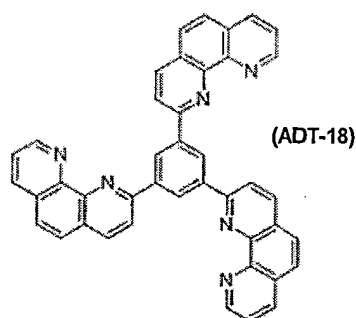
實施例 20

(ADT-18 的合成)

【0285】除使用 57g 之 1,3,5-三乙醯苯來替代 45g 之 1,3-二乙醯苯以外係以與實施例 1 同樣的方式合成出

ADT-18。所得之 ADT-18 的量為 51g。對 60℃ 的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度為 1.3mg/L。ADT-18 的分子量為 612.68。

【0286】



【0287】(添加有 ADT-18 之膜的製作)

除使用 ADT-18 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f20。

【0288】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

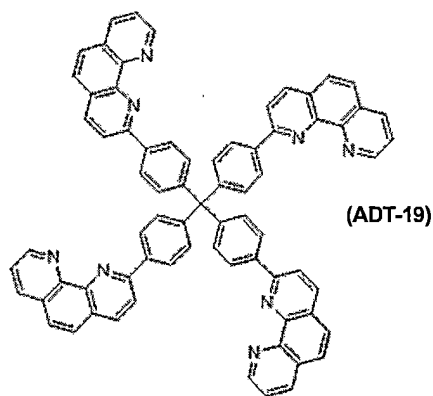
● 實施例 21

(ADT-19 的合成)

【0289】使 100g 三苯基甲醇(東京化成工業(股)製)、100g 苯胺鹽酸鹽(和光純藥工業(股)製)在 250mL 乙酸中於回流下反應 8 小時後，依習知方法施予處理。使所得生成物分散於 1L 乙醇中，並添加 110mL 濃硫酸後，用鹽冰予以冷卻至 -5℃ 並滴下異戊腈，保持於 -5℃ 攪拌 1 小時。進而一面保持冷卻一面滴下 320mL 之 30% 磷酸後，

緩緩升溫至 30℃。用冰水予以冷卻俾去除過多的反應熱同時升溫至 80℃，並使其進行回流 30 分鐘。繼而於回流下使其反應 2 小時後，依習知方法施予處理，得到 82.5g 四苯基甲烷。在氮氣環境下、250mL 二氯甲烷中將 23.3g 氯化銨與 11.6g 四苯基甲烷混合後，滴下 12.4mL 乙醯氯。於 25℃ 攪拌 2 小時、於 60℃ 攪拌 2 小時後，依習知方法施予處理。將 1.51g 所得生成物與 2.34g 之 8-胺基-7-喹啉甲醛溶解於 130mL 二噁烷，並添加 5mL 乙醇及 2.6g 氫氧化鉀。於回流下攪拌 30 小時後，依習知方法施予處理，而得到 0.479g 之 ADT-19。對 60℃ 的純水及 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度均小於 0.1mg/L。ADT-19 的分子量為 1033.18。

【0290】



【0291】(添加有 ADT-19 之膜的製作)

除使用 ADT-19 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f21。

【0292】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評

定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 22

【0293】除與 ADT-1 共同添加 200mg 之 1,2-雙(二苯基膦基)乙烷以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f22。

【0294】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 23

【0295】除使用 NRE211CS 來替代嵌段共聚物 b1 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f23。

【0296】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 24

【0297】除使用合成例 5 中所得之 PES 系嵌段共聚物 b2 來替代嵌段共聚物 b1 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f24。

【0298】得到的膜可溶於 NMP，因此，作為耐久性試驗係測定分子量保持率。茲測定重量分子量。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 25

【0299】除使用合成例 8 中所得之聚伸芳基系嵌段共聚物 b3 來替代嵌段共聚物 b3 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f25。

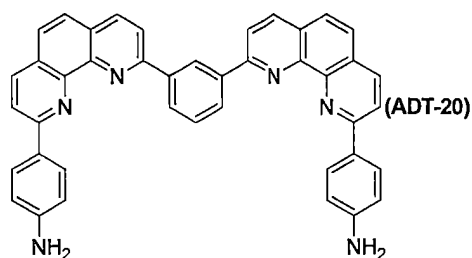
【0300】得到的膜可溶於 NMP，因此，作為耐久性試驗係測定分子量保持率。茲測定重量分子量。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 26

(ADT-20 的合成)

【0301】使 5.867g 之實施例 4 中合成之 ADT-2 與 2.123g 硝酸鉀在 150mL 之 98 質量%硫酸中、140℃下反應 8 小時後，依習知方法施予處理，由此得到前驅體化合物。使 6.090g 所得生成物與 0.24g 之載持有鈀的碳(鈀含量 10%)分散於 150mL 乙醇中。使該混合物在氫氣環境、室溫下反應 72 小時，並依習知方法施予處理，而得到 4.995g 之下式所示之 ADT-20。對 60℃的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃的 10 質量%硫酸的溶解度為 7.5mg/L。ADT-20 的分子量為 616.71。

【0302】



【0303】(添加有 ADT-20 之膜的製作)

除使用 ADT-20 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f26。

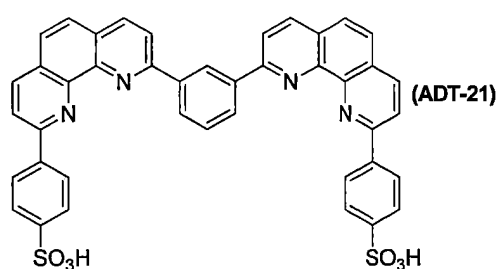
【0304】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 27

(ADT-21 的合成)

【0305】使 5.867g 之實施例 4 中合成之 ADT-2 與 5.604g 之 30wt%發煙硫酸在 150mL 之 98 質量%硫酸中、室溫下反應 24 小時後，依習知方法施予處理，由此得到 6.423g 之下式所示之 ADT-22。對 60℃的純水的溶解度小於 0.1mg/L、對 60℃的 10 質量%硫酸的溶解度為 6.3mg/L。ADT-21 的分子量為 746.81。

【0306】



【0307】(添加有 ADT-21 之膜的製作)

除使用 ADT-21 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f26。

【0308】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，

惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 28

(添加有 ADT-2+CeNO₃ 之膜的製作)

【0309】將 0.18g 之 CeNO₃ · 6H₂O(Aldrich 製試劑、0.43mmol)溶解於純水，調製成 30L 之 6.2μmol/L 的 CeNO₃ 溶液。將 20g 實施例 4 中製成的添加有 ADT-2 之膜 f4 浸漬於此溶液中 72 小時，使 CeNO₃ 摻入而得到高分子電解質膜 f28。

【0310】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

實施例 29

(添加有 ADT-2+Pt 微粒之膜的製作)

【0311】除與 ADT-2 共同使用 Pt 微粒(日本板硝子(股)製)以外，係以與實施例 4 同樣的方式製成電解質膜 f29。

【0312】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間，惟在 3000 小時以內評定未結束，從而以電壓保持率來評定電解質膜的化學耐久性。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 1

【0313】除未使用 ADT-1 以外，係以與實施例 1 同樣的方式製成電解質膜 f1'。

【0314】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 2

● 【0315】將合成例 3 中所得之 20g 之嵌段共聚物 b1 溶解於 80g 之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。將所得溶液利用玻璃纖維濾器加壓過濾後，予以流延塗布於玻璃基板上，並於 100°C 乾燥 4 小時後，於氮氣下、150°C 實施熱處理 10 分鐘，得到聚縮酮酮膜(膜厚 25 μ m)。聚合物的溶解性極為良好。於 95°C 下予以浸漬於 10 質量%硫酸水溶液 24 小時以進行質子取代、去保護反應後，再浸漬於超過量的純水 24 小時加以清洗後，於 25°C 靜置 12 小時並使其乾燥，而製成不含親水性添加劑的聚醚酮膜 f2''。

● 【0316】其次，將 0.30g 之 1,10-啡啉(Aldrich 製試劑、1.7mmol)溶解於純水，調製成 30L 之 55 μ mol/L 的 1,10-啡啉溶液。將 20g 之前述聚醚酮膜浸漬於此溶液中 72 小時，使 1,10-啡啉摻入而得到高分子電解質膜 f2'。此時所添加之 1,10-啡啉對 60°C 的純水及 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度均為 100mg/L 以上。1,10-啡啉的分子量為 180.21。

【0317】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 3

【0318】除使用 5-胺基-1,10-啡啉來替代 1,10-啡啉以外，係以與比較例 2 同樣的方式製成電解質膜 f3'。此時所添加之 5-胺基-1,10-啡啉對 60°C 的純水及 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度均為 100mg/L 以上。5-胺基-1,10-啡啉的分子量為 195.22。

【0319】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 4

【0320】除使用硝酸銻(III)六水合物(Aldrich 製)來替代 1,10-啡啉以外，係以與比較例 2 同樣的方式製成電解質膜 f4'。此時所添加之硝酸銻(III)六水合物對 60°C 的純水及 60°C 的 10 質量%硫酸的溶解度均為 100mg/L 以上。

得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 5

【0321】除使用 NRE211CS 來替代嵌段共聚物 b1 以外，係以與比較例 1 同樣的方式製成電解質膜 f6'。

【0322】得到的膜不溶於 NMP，無法測定其分子量保持率，因此，作為耐久性試驗係測定開路保持時間。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 6

【0323】除使用嵌段共聚物 b2 來替代嵌段共聚物 b1 以外，係以與比較例 1 同樣的方式製成電解質膜 f7'。

【0324】得到的膜可溶於 NMP，因此，作為耐久性試驗係測定分子量保持率。茲測定重量分子量。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

比較例 7

【0325】除使用嵌段共聚物 b3 來替代嵌段共聚物 b1 以外，係以與比較例 1 同樣的方式製成電解質膜 f8'。

【0326】得到的膜可溶於 NMP，因此，作為耐久性試驗係測定分子量保持率。茲測定重量分子量。另外測定離子交換容量與質子傳導度，將其結果示於表 1。

【0327】表 1

	IEC (meq/g)	H ⁺ 傳導度 (mS/cm)	開路保持時間 (小時)	電壓保持率 (%)	分子量保持率 (%)
實施例 1	1.77	2.5	3000~	89	-
實施例 2	1.10	1.2	3000~	99	-
實施例 3	1.8	2.8	2320	-	-
實施例 4	1.78	2.6	3000~	93	-
實施例 5	1.77	2.5	3000~	91	-
實施例 6	1.78	2.6	3000~	96	-
實施例 7	1.77	2.5	3000~	92	-
實施例 8	1.78	2.5	3000~	95	-
實施例 9	1.77	2.5	3000~	90	-
實施例 10	1.78	2.6	3000~	93	-
實施例 11	1.78	2.6	3000~	94	-
實施例 12	1.78	2.6	3000~	92	-
實施例 13	1.78	2.7	3000~	94	-
實施例 14	1.78	2.6	3000~	93	-
實施例 15	1.78	2.6	3000~	93	-
實施例 16	1.78	2.6	3000~	95	-
實施例 17	1.78	2.6	3000~	95	-
實施例 18	1.78	2.6	3000~	96	-
實施例 19	1.77	2.5	3000~	90	-
實施例 20	1.78	2.6	3000~	97	-
實施例 21	1.79	2.8	3000~	99	-
實施例 22	1.75	2.5	3000~	97	-
實施例 23	0.90	2.3	240	-	-
實施例 24	1.95	2.0	-	-	91
實施例 25	2.41	2.2	-	-	94
實施例 26	1.78	2.7	3000~	97	-
實施例 27	1.81	2.8	3000~	95	-
實施例 28	1.74	2.2	3000~	96	-
實施例 29	1.76	2.5	3000~	98	-
比較例 1	1.8	2.8	1500	-	-
比較例 2	1.76	2.5	1930	-	-
比較例 3	1.77	2.6	2410	-	-
比較例 4	1.75	2.3	1890	-	-
比較例 5	0.92	2.5	100	-	-
比較例 6	2.0	2.3	-	-	61
比較例 7	2.5	2.6	-	-	64

【0328】據表 1，添加有含氮添加劑的實施例 1~22、26、27 與比較例 2~4 的開路保持時間係較使用同一聚合物的比較例 1 為長。其中又以使用對 60℃ 的水及 60℃ 的 10 質量%硫酸的溶解度極低之添加劑的實施例 1~22，顯示大於 3000 小時的極優良之化學耐久性。此等係因啡啉聚合物其分子量較大，對水及酸的溶解性極低，在燃料

電池運作中不易溶出，從而，相較於對水或酸的溶解性高的啡啉單體或金屬離子，可賦予電解質膜更優良的耐久性。此外，關於實施例 23 與比較例 5、實施例 24 與比較例 6、實施例 25 與比較例 7，又以添加有添加劑者其開路保持時間或分子量保持率較優良。更且，併用含氮添加劑、及銻或鉑等兼作自由基捕捉劑、過氧化氫分解觸媒的過渡金屬的實施例 28、29 係顯示出優於使用同一聚合物之比較例 1 或使用同一含氮添加劑之實施例 4 的開路電壓保持率。由以上所述，本發明之含氮添加劑可賦予高分子電解質膜對燃料電池發電所生成之過氧化氫或過氧化物自由基的優良耐久性。

[產業上可利用性]

【0329】本發明之高分子電解質組成物及高分子電解質膜可應用於各種電化學裝置(例如燃料電池、水電解裝置、氯鹼電解裝置等)。此等裝置當中係適用為燃料電池用，尤其適用於以氫為燃料的燃料電池。

【0330】作為本發明之固體高分子型燃料電池的用途，未特別予以限定，可較佳使用作為行動電話、個人電腦、PDA、視訊攝影機、數位相機等可攜式機器、無線吸塵器等家電、玩具類、電動自行車、機車、汽車、巴士、卡車等車輛或船舶、鐵路等動體的電源、靜置式發電機等習知一次電池、二次電池的替代品或者與此等的混合電源。

【符號說明】

無。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102(4297)

※ 申請日：102/11/26

※ IPC 分類：

H01M 8/10 (2016.01)

C08K 5/34 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

【中文】

本發明欲提供一種藉由使用在燃料電池運作中的強酸環境下亦可抑制添加劑之溶出，具有可耐受強烈氧化環境的優良化學穩定性，並可溶解於各種廣用有機溶劑、加工性極優良，並且可達含離子性基聚合物與添加劑的混合，於製膜時可抑制相分離、可抑制製膜時之海島狀之相分離結構的形成或漏出的發生的含氮添加劑，可達到低增濕條件下之優良的質子傳導性、優良的機械強度及物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、及使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池；本發明之高分子電解質組成物係至少含有含離子性基聚合物(A)及含氮添加劑(B)的高分子電解質組成物，其特徵為含氮添加劑(B)係以特定的結構式表示。此外，本發明之高分子電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池的特徵為使用所述高分子電解質組成物所構成。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

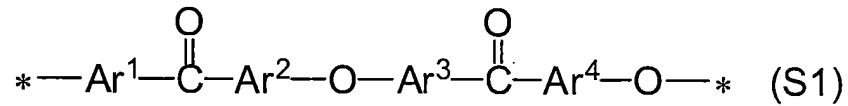
【0092】另，本發明中，連接子係指連結含離子性基之區段(A1)與不含離子性基之區段(A2)之間之部位，而定義為具有與含離子性基之區段(A1)或不含離子性基之區段(A2)相異之化學結構的部位。該連接子由於可一面抑制醚交換反應導致的隨機化、區段切斷、副反應，一面連結相異區段，為獲得本發明中使用之嵌段共聚物係不可或缺者。於無連接子時，因有發生隨機化等的區段切斷之情形，而無法充分獲得本發明之效果。

● 【0093】作為本發明中使用的嵌段共聚物係為2種以上彼此不互溶的區段鏈，亦即含離子性基之親水性區段、與不含離子性基之疏水性區段經由連接子部位連結而形成一聚合物鏈者。於嵌段共聚物中，透過由化學特性相異之區段鏈間的相斥所產生的短距離交互作用，相分離成包含各別之區段鏈的奈米或微塊域，透過區段鏈彼此經共價鍵結所產生的長距離交互作用之效果，使各塊域具有特定的規則而配置。集合包含各區段鏈的塊域所形成的高階結構係稱為奈米或微相分離結構，以高分子電解質膜的離子傳導而言，膜中的離子傳導區段的空間配置，即奈米或微相分離結構甚為重要。於此，「塊域(domain)」係指在1條或多條聚合物鏈中，類似區段凝聚而成的塊。

● 【0094】作為本發明所使用之含離子性基聚合物(A)，其中又以含有含離子性基之區段(A1)、不含離子性基之區段(A2)及連結前述區段間的連接子部位各1個以上的嵌段共聚物，即含離子性基之區段(A1)含有以下述

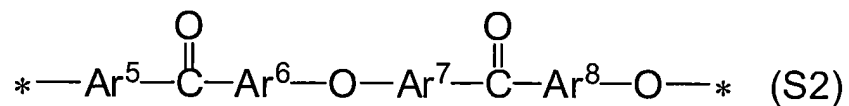
通式(S1)表示之結構單元、不含離子性基之區段(A2)含有以下述通式(S2)表示之結構單元者更佳。

【0095】



【0096】(通式(S1)中， $\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^4$ 表示任意的2價伸芳基， Ar^1 及/或 Ar^2 含有離子性基， Ar^3 及 Ar^4 可含有或不含有離子性基； $\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^4$ 可經任意取代，亦可彼此獨立地使用2種以上之伸芳基；*表示與通式(S1)或其他結構單元的鍵結部位)；

【0097】



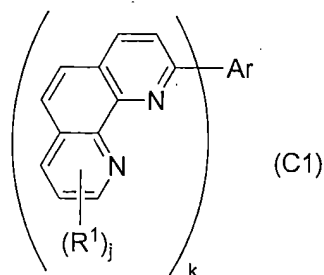
【0098】(通式(S2)中， $\text{Ar}^5\sim\text{Ar}^8$ 表示任意的2價伸芳基，可經任意取代，惟不含離子性基； $\text{Ar}^5\sim\text{Ar}^8$ 可彼此獨立地使用2種以上之伸芳基；*表示與通式(S2)或其他結構單元的鍵結部位)。

透過適當選擇本發明中使用之嵌段共聚物的化學結構、區段鏈長、分子量、離子交換容量等，可控制高分子電解質材料的加工性、塊域大小、結晶性/非晶性、機械強度、質子傳導性、尺寸穩定性等各特性。

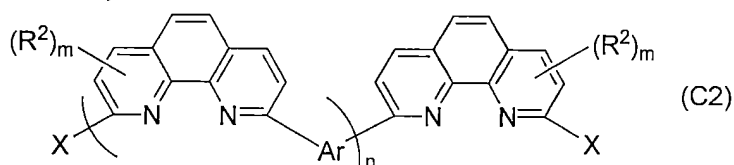
【0099】於此，作為 $\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^8$ 之較佳的2價伸芳基可例舉伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、萘二基等烴系伸芳基、吡啶二基、喹啉二基、噻吩二基等雜伸芳基等，惟未限定於此等。 Ar^1 及/或 Ar^2 可含有離子性基， Ar^3 及 Ar^4 可含有或不含有離子性基。又可以離子性基以外的基取

申請專利範圍

1. 一種高分子電解質組成物，其係至少含有含離子性基聚合物(A)及含氮添加劑(B)的高分子電解質組成物，其特徵為含氮添加劑(B)係以選自下述通式(C1)及下述通式(C2)的至少一種表示：



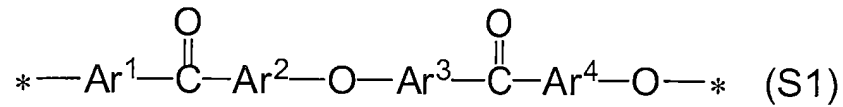
(通式(C1)中，Ar表示伸芳基， R^1 表示選自鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基，j表示0以上7以下之整數，k表示2以上之整數；所有的 R^1 可彼此相同或相異)；



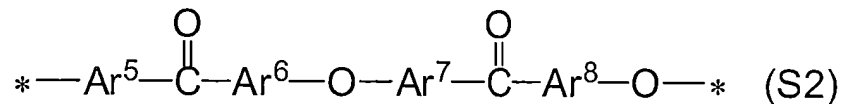
(通式(C2)中，Ar表示伸芳基， R^2 表示選自鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基，X表示選自氫原子、鹵素、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之芳氧基、羧基、

- 羧酸酯基、膦基、氧化膦基、亞磷酸基、磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基、羥基、胺基、氰基、硝基的至少一種基， m 表示0以上6以下之整數， n 表示2以上4以下之整數；所有的 R^2 及 X 可彼此相同或相異)。
- 2.如請求項1之高分子電解質組成物，其中含氮添加劑(B)之對60°C的水的溶解度及對60°C的10質量%硫酸的溶解度係20mg/L以下。
 - 3.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中含氮添加劑(B)的分子量係400以上。
 - 4.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中含氮添加劑(B)的含量係高分子電解質組成物全體的0.02重量%以上35重量%以下。
 - 5.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其進一步含有選自Ce、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au的至少1種過渡金屬。
 - 6.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中含離子性基聚合物(A)係於主鏈具有芳香環的烴系聚合物。
 - 7.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中含離子性基聚合物(A)係含有含離子性基之區段(A1)及不含離子性基之區段(A2)各1個以上的嵌段共聚物。
 - 8.如請求項7之高分子電解質組成物，其中含離子性基之區段(A1)及/或不含離子性基之區段(A2)係芳香族聚醚酮系聚合物。
 - 9.如請求項7之高分子電解質組成物，其中含離子性基之區段(A1)係含有以下述通式(S1)表示之結構單元、不

含離子性基之區段(A2)含有以下述通式(S2)表示之結構單元：



(通式(S1)中，Ar¹~Ar⁴表示任意的2價伸芳基，Ar¹及/或Ar²含有離子性基，Ar³及Ar⁴可含有或不含有離子性基；Ar¹~Ar⁴可經任意取代，亦可彼此獨立地使用2種以上之伸芳基；*表示與通式(S1)或其他結構單元的鍵結部位)；



(通式(S2)中，Ar⁵~Ar⁸表示任意的2價伸芳基，可經任意取代，惟不含離子性基；Ar⁵~Ar⁸可彼此獨立地使用2種以上之伸芳基；*表示與通式(S2)或其他結構單元的鍵結部位)。

- 10.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中該離子性基係磺酸基。
- 11.一種高分子電解質膜，其特徵為使用如請求項1至10中任一項之高分子電解質組成物。
- 12.一種膜電極複合體，其特徵為使用如請求項1至10中任一項之高分子電解質組成物。
- 13.一種固體高分子型燃料電池，其特徵為使用如請求項1至10中任一項之高分子電解質組成物。