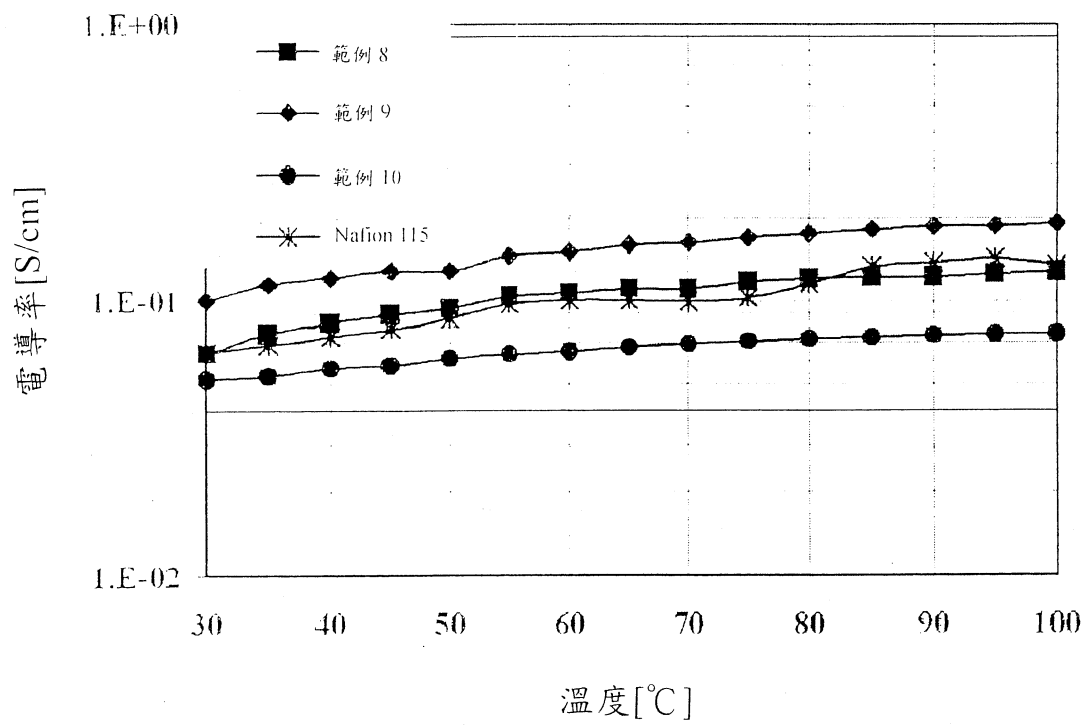
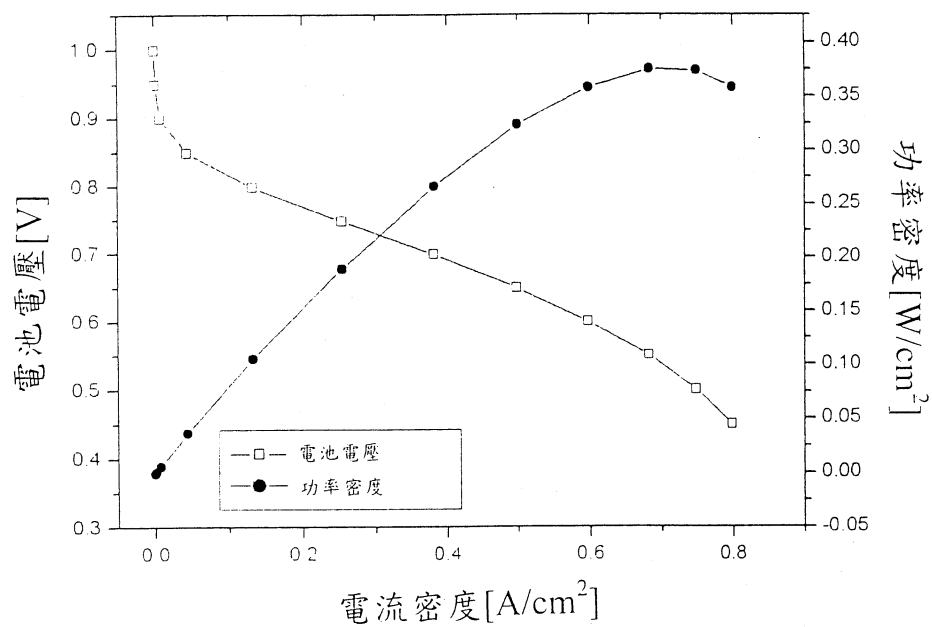
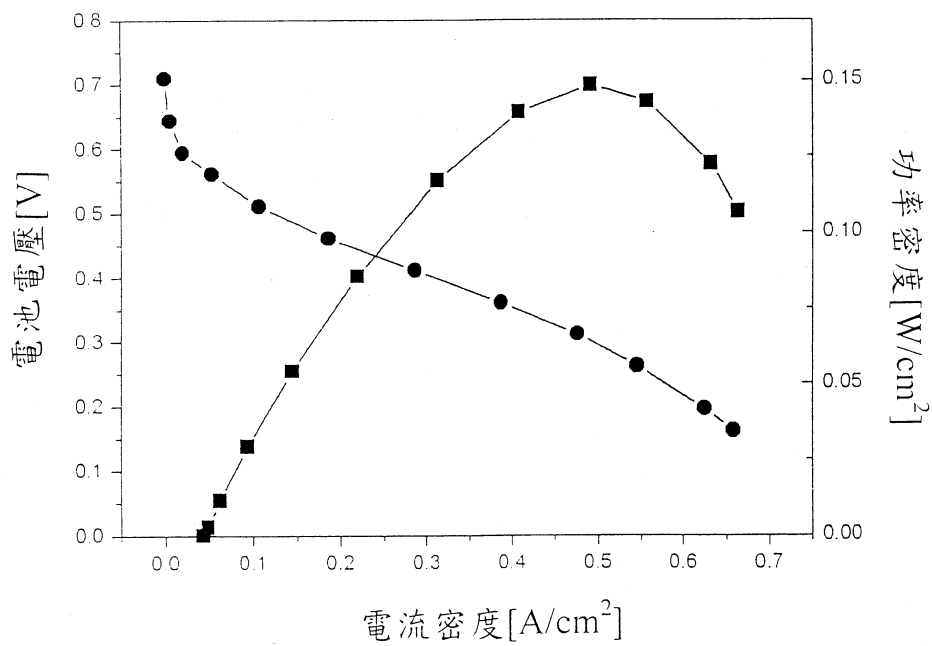




圖一



圖二



圖三

發明專利說明書

940343TW.11

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94138560

※申請日期：94.11.3

※IPC 分類：(08G65/38, 81/00, (08)5/22
H01M8/10

一、發明名稱：(中文/英文)

支化及磺化之多嵌段共聚物及使用該共聚物之電解質膜

BRANCHED AND SULPHONATED MULTI BLOCK COPOLYMER AND ELECTROLYTE
MEMBRANE USING THE SAME

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學股份有限公司 LG Chem, Ltd.

代表人：(中文/英文) 鄭奎常 JUNG, KYU-SANG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 150-721 首爾特別市 永登浦區 汝矣島洞 20 LG 雙峰大樓東館

LG TWIN TOWERS, EAST TOWER 20, YEOUIDO-DONG, YEONGDEUNGPO-GU,

SEOUL 150-721 REPUBLIC OF KOREA

國籍：(中文/英文) 南韓 KR

三、發明人：(共8人)

姓名：(中文/英文)

- | | |
|--------|-----------------|
| 1. 申程圭 | SHIN, CHONG-KYU |
| 2. 太永智 | TAE, YOUNG-JI |
| 3. 張宰赫 | CHANG, JAE-HYUK |
| 4. 李奉根 | LEE, BONG-KEUN |
| 5. 曹彰涯 | CHO, CHANG-AE |
| 6. 李尚鉉 | LEE, SANG-HYUN |
| 7. 柳煌燦 | YOO, HWANG-CHAN |
| 8. 文高永 | MOON, GO-YOUNG |

國籍：(中文/英文) 1-8：南韓 KR

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

南韓 2004/12/22 10-2004-0110487

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

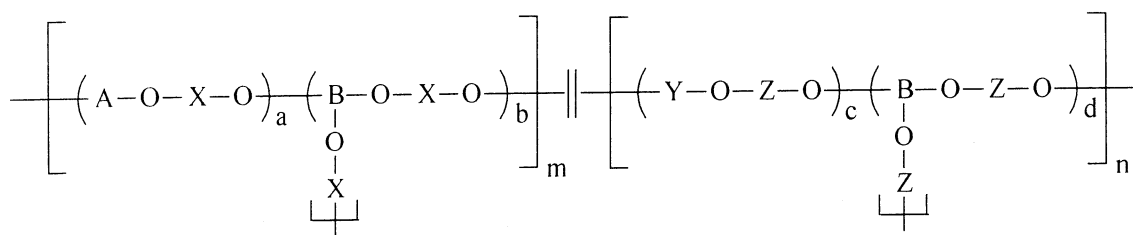
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

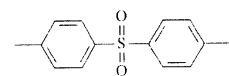
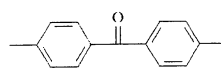
本發明係關於一支化及磺化之多嵌段共聚物及一使用該共聚物之電解質膜，更精確地說，本發明係關於一支化及磺化之多嵌段共聚物，其係具高水準的質子導電性、優異的機械性能及化學穩定性，並係由下述化學式1表示之重複單元組成，隨磺酸基的增加，其性能不會降低，有利於薄膜之有效生產，而且其特點係易於調節高分子骨架中磺酸基之分佈、位置及數量，及一製備該支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，一加氫支化及磺化之多嵌段共聚物，一支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜及一應用該支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜之燃料電池。

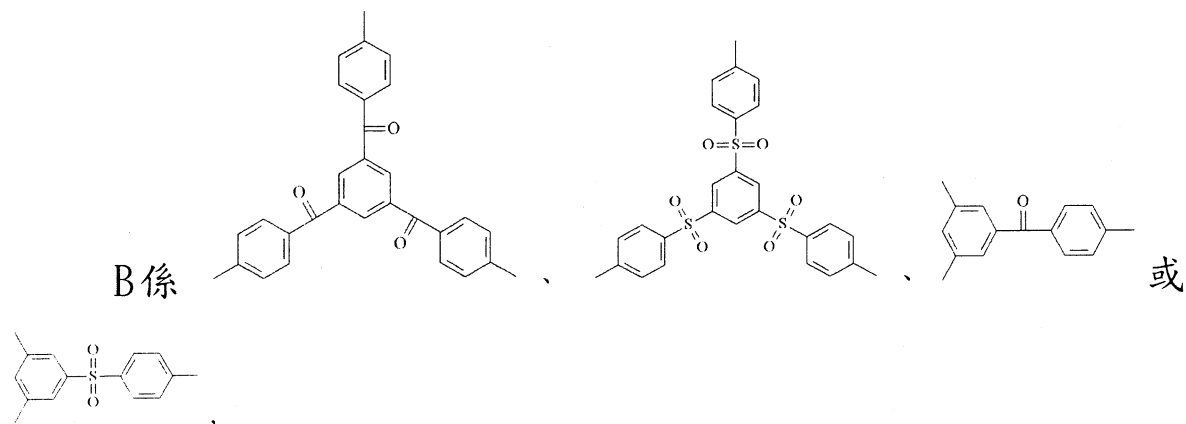
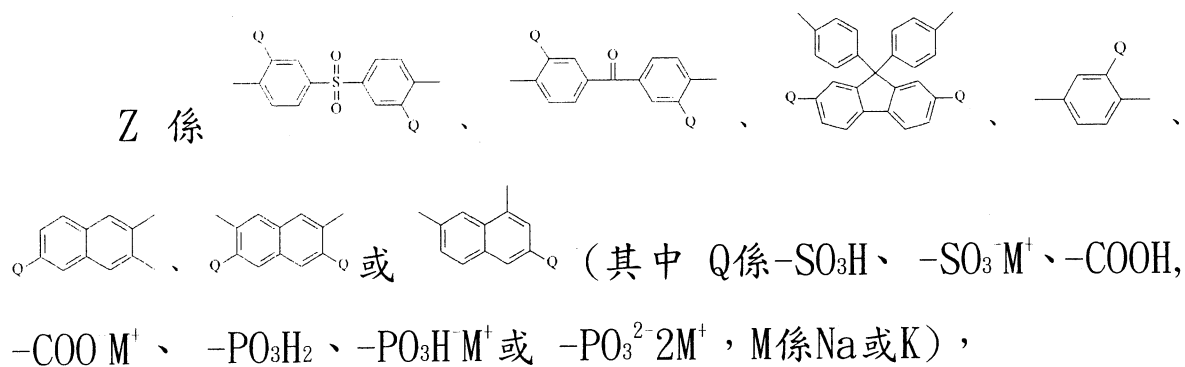
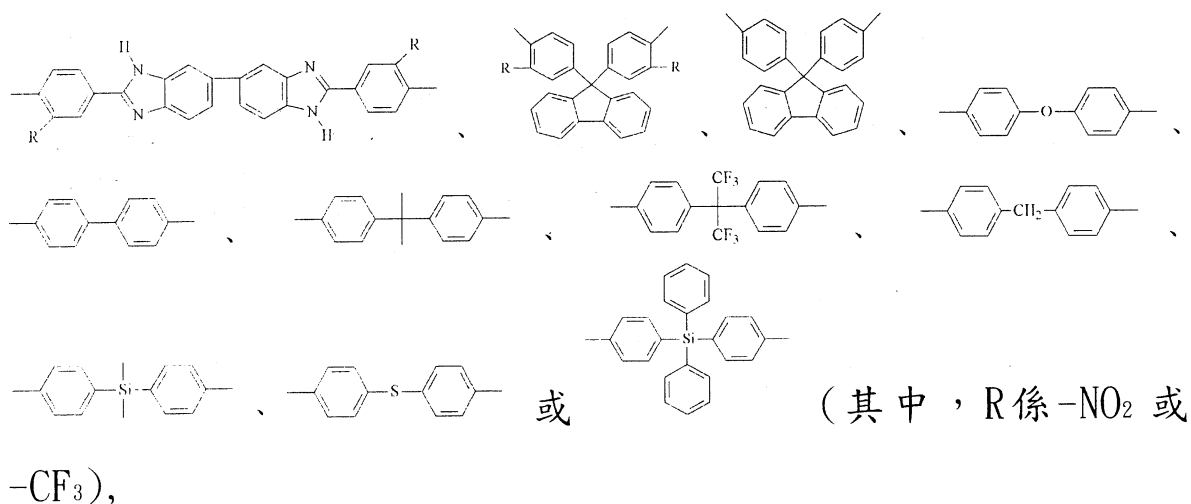
[化學式1]



在化學式1中，

A、X與Y分別係





b/a 爲 $0 < b/a < 1$, d/c 爲 $0 < d/c < 1$, m 爲 $1 \leq m < 100$,
 n 爲 $1 \leq n < 100$.

【先前技術】

燃料電池係一種能量轉換裝置，其係將燃料之化學能直接轉換成電能，其被人們作為下世紀能源進行研究開

發，其特點係具有能量效率高及污染物排放降低之環保特性。

在燃料電池中，聚合物電解質膜燃料電池（PEMFC）因其工作溫度低，啟動快，並具有水密性（固態電解質使用的一個目標）而應用於汽車及家用電源供應，其作為一種攜帶型電源供應，正引起人們的觀注。與其他燃料電池相比，該燃料電池係具有高電流密度之高功率燃料電池，並具有諸多優點，諸如，其係在 100°C 以下工作，其結構簡單、啟動快、回應迅速及耐久性優異，其係可以採用甲醇或天然氣，另外還可以採用氫氣作燃料者。此外，因其輸出密度高，可以小型化，人們已經將其作為攜帶型燃料電池進行研究開發。

該聚合物電解質膜之燃料電池由雙電極及一擔當電解質之聚合物膜組成。該聚合物電解質膜藉由引入磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）之聚合物膜作電解質啟動，採用氫氣或甲醇作燃料。尤其係，該採用甲醇作燃料之聚合物電解質膜燃料電池被稱為“直接甲醇燃料電池（DMFC）”，正係該系統通過電化學反應直接將甲醇轉換成電流，滿足我們對簡單化及系統之負載回應的期望。

一般說來，用於聚合物電解質膜燃料電池之電解質膜分為兩類：全氟聚合物電解質及碳氫化合物聚合物電解質。因其碳氟（C-F）之間的強結合力及氟原子典型特點之遮罩效應，該全氟聚合物電解質作為質子交換膜，除具優異導電性之外，還具化學穩定性及優異的機械性能。因此，該全氟聚合物電解質已經在工業上用作聚合物膜，用於聚

合物電解質膜之燃料電池。由美國杜邦公司提供的Nafion（全氟磺酸聚合物）係商業質子交換膜之範例之一種，因其優異的離子導電性、化學穩定性及離子選擇性，如今已得到廣泛應用。雖然全氟聚合物電解質膜具有優異的容量，但係因其價格昂貴，甲醇穿透高，溫度超過80°C時效率降低，其在商業應用方面受到限制。因此，人們積極進行在價格方面可與全氟聚合物電解質膜競爭之碳氫化合物離子交換膜之研究。

● 燃料電池之操作要求用於燃料電池之聚合物電解質膜，在任何情況下都穩定，因此可利用之聚合物僅限於芳烴類聚醚等。在燃料電池工作期間，電化學應力諸如水解、氧化及還原等，導致聚合物膜降解，從而引起燃料電池之容量下降。因此，有人曾嘗試將具出色化學穩定性及機械性能之聚醚酮或聚醚砜聚芳醚聚合物應用於燃料電池。

● 美國專利第4,625,000號案說明瞭聚醚砜作聚合物電解質膜之後磺化製程。然而，該聚合物之後磺化在調節聚合物骨架之磺酸基(-SO₃H)的分佈、位置及數量方面受到限制，而且隨著磺酸基的增加，導致膜含水量增加，從而引起電解質膜性能下降之問題。

美國專利第6,090,895號案說明一磺化聚合物，諸如磺化聚醚醚酮、磺化聚醚砜及磺化聚苯乙烯等之交聯製程。然而，它無法提出利用上述交聯之磺酸聚合物，生產薄膜之有效方法。

歐洲專利第1,113,17 A2號案說明一嵌段共聚合物電解質膜，其係由具或不具磺酸之嵌段組成。一由脂肪族嵌

段及芳烴嵌段組成之嵌段共聚物，利用磺酸進行磺化，無法控制聚合物骨架內磺酸基之位置與數量，導致磺化期間脂肪族聚合物鍵斷裂。日本教授Watanabe在其論文中（《大分子》，2003，36，9691-9693）說明採用氯磺酸（ ClSO_3H ），將磺酸基選擇性引入一含芳化合物之聚合物內芳位之方法。然而，該方法存在物理性能下降之問題，精確地說，該方法之磺化度增加，導致薄膜內含水量增加，引起聚合物電解質之物理性能下降。

美國專利第 2004-186262 號案說明製備一多嵌段共聚物之電解質膜之方法，將其中由碳氫化合物組成之疏水性嵌段與由碳氫化合物組成並具離子導電性之親水性嵌段進行交聯。根據該方法，採用亞硫酰二氯（ SOCl_2 ），一具 $-\text{SO}_3\text{K}$ 形式之共聚物轉化成 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ，利用多嵌段共聚物之低溶解度，來製備薄膜。該製備之薄膜被再次水解形成一聚合物薄膜，具 $-\text{SO}_3\text{H}$ 之形式，以賦予該薄膜質子導電性。但該方法亦存在問題，雖然它可以自多嵌段共聚物製備具離子導電性之聚合物薄膜，但係其製備方法複雜，亞硫酰二氯係一有毒物質，而且該聚合物薄膜之機械完整性遠遠達不到燃料電池之工作要求。

【發明內容】

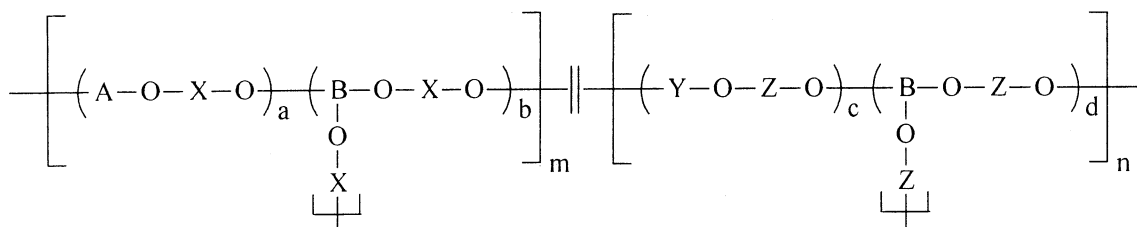
為了解決上述方法之問題，本發明的目的之一係提供一支化及磺化之多嵌段共聚物，其係具高質子導電性及優異的機械性能，同時其在化學上係穩定的，以及提供一製備該共聚物之方法，採用上述共聚物製備一支化及

磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，及一製備該電解質膜之方法。本發明的另一個目的係提供一支化及磺化之多嵌段共聚物，其係能夠調節聚合物骨架內之磺酸基的分佈、位置及數量，而且該薄膜之製備，即使隨著磺酸基增加，其物理性能亦不會降低，及一製備該支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，及利用該共聚物製備一支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜。

本發明還有一個目的係提供一燃料電池，其係採用上述具優異質子導電性、機械性能及化學穩定性之電解質膜製備者。

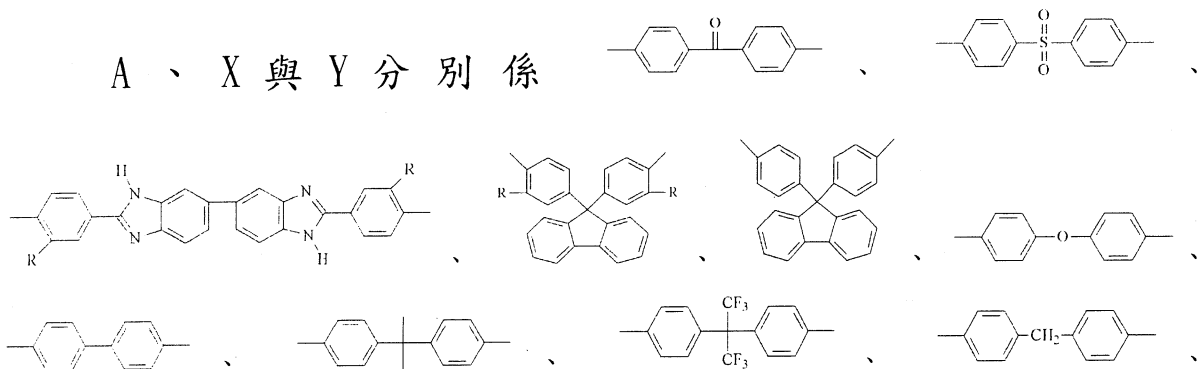
爲了達到上述之目的，本發明提供一支化及磺化之多嵌段共聚物，其係由化學式1所表述之重複單元組成者。

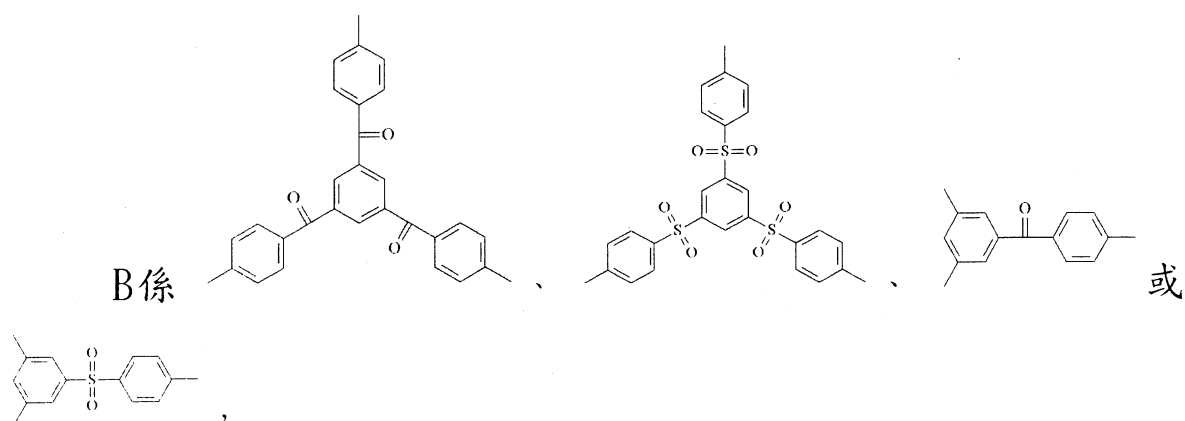
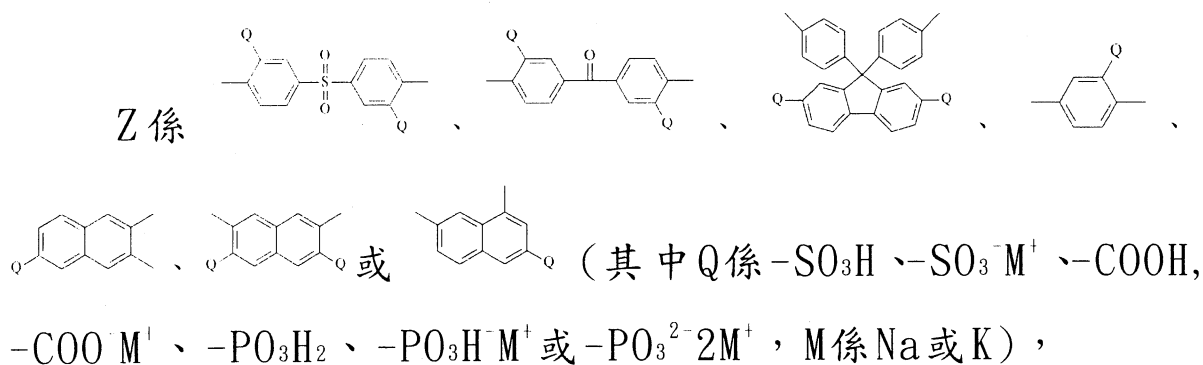
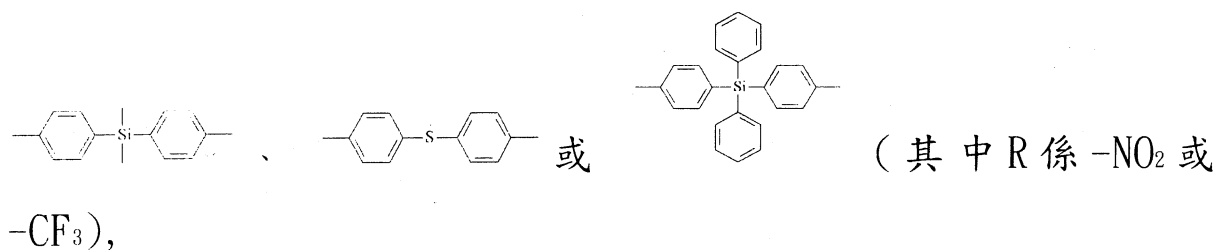
[化學式 1]



在化學式1中，

A、X與Y分別係





b/a 為 $0 < b/a < 1$, d/c 為 $0 < d/c < 1$, m 係 $1 \leq m < 100$, n 係 $1 \leq n < 100$ 。

本發明還提供一製備該支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，其係由下述步驟組成：

a) 通過雙酚 A 單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化疏水性嵌段；

b) 將雙酚 A 單體或芳香二鹵代單體，及具酸取代基之雙酚 A 單體或具酸取代基之芳香二鹵代單體及支化劑，加到上述 a) 中製備之支化疏水性嵌段中進一步聚合，製備一親水性嵌段，同時製備一支化多嵌段共聚物。

本發明還進一步提供一製備支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，其係由下述步驟組成：

a) 通過雙酚A單體或芳香二鹵代單體，具酸取代基之雙酚單體或具酸取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化親水性嵌段；

b) 將雙酚A單體、芳香二鹵代單體及支化劑加入到上述a) 中製備之支化疏水性嵌段中進一步聚合，製備一疏水性嵌段，同時製備一支化多嵌段共聚物。

本發明還提供一製備支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，其係由下述步驟組成：

a) 通過雙酚A單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化疏水性嵌段；

b) 通過雙酚A單體或芳香二鹵代單體，具酸取代基之雙酚A單體或具酸取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化親水性嵌段；

c) 通過上述a) 步中製備之支化疏水性嵌段與上述b) 步中製備之支化親水性嵌段反應，製備一支化及磺化之多嵌段共聚物。本發明還提供一加氫支化及磺化之多嵌段共聚物，其製備特點係將酸溶液加入至支化及磺化之多嵌段共聚物中，導致磺酸鹽被磺酸所置換。該支化及磺化之多嵌段共聚物係由化學式1表示之重複單元組成，其中Q係 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 或 $-\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ 。

本發明還進一步提供一支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，其特點係採用上述加氫支化及磺化之多嵌段共聚物製備者。

本發明提供一用於支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜之製備方法，其製備特點係將該加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，溶於一有機溶劑中，藉由溶液傾倒製備一具規則厚度之聚合物膜。

本發明還提供一燃料電池，其特點係利用上述支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜製備者。

下面將對本發明進行詳細說明。

本發明之支化及磺化之多嵌段共聚合物由化學式1所表示之重複單元組成。

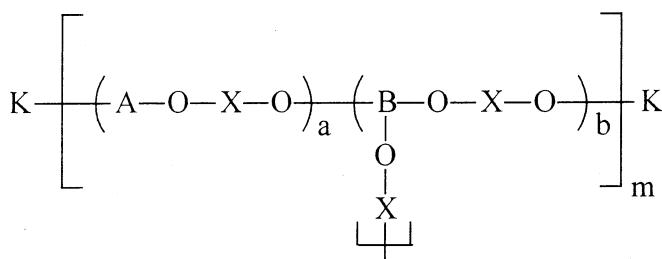
該由化學式1所表示之重複單元組成之支化及磺化之多嵌段共聚合物，係藉由一不包含酸性取代基之支化疏水性嵌段及一包含酸性取代基之支化親水性嵌段聚合而製備者。因此，無需後磺化或磺化聚合物之交聯，支化劑即能夠形成共聚合物之主鏈，維持薄膜機械完整度之疏水性嵌段，與賦予薄膜離子導電性之親水性嵌段交替化合。

該支化及磺化之多嵌段共聚合物由化學式1表示之重複單元組成，可由下述方法製備，但這些方法只係說明共聚合物製備制程之範例，其製備並不總係限於此。

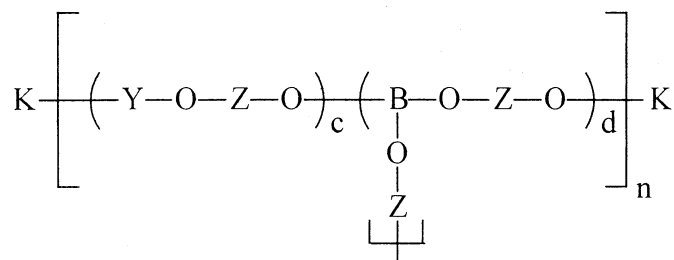
該支化及磺化之多嵌段共聚合物之製備方法在下文舉例說明之：首先，該支化及磺化之多嵌段共聚合物由步驟a)及步驟b)製備，步驟a)係將雙酚A單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一由下文化學式2表示之支化疏水性嵌段；而步驟b)則將雙酚A單體或芳香二鹵代單體，在苯環上包含一個或多個酸取代基的雙酚A單體或在苯環上具一個或多個酸取代基的芳香二鹵代單體，加入至上文步驟a)中

製備之支化疏水性嵌段中進一步聚合，製備一由化學式3表示之親水性嵌段。同時製備一由化學式1表示之重複單元組成之支化多嵌段共聚合物。其次，該支化及磺化之多嵌段共聚合物由步驟a)及步驟b)製備，步驟a)係將上文疏水性嵌段與雙酚A單體或芳香二鹵代單體，苯環上具一個或多個酸性取代基之雙酚A單體或苯環上具一個或多個酸性取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一由下文化學式3表示之支化親水性嵌段；而步驟b)則將雙酚A單體、芳香二鹵代單體及一支化劑，加入到在步驟a)中製備之支化親水性嵌段中，聚合製備一由下面化學式2表示之疏水性嵌段；同時製備一由化學式1表示之重複單元組成之支化多嵌段共聚合物。接著，該支化及磺化之多嵌段共聚合物由步驟a)、步驟b)及步驟c)製備，步驟a)係將雙酚A單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一由下文化學式2表示之支化疏水性嵌段；步驟b)係將該支化疏水性嵌段與雙酚A單體或芳香二鹵代單體，苯環上具一個或多個酸性取代基之雙酚A單體或苯環上具一個或多個酸性取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一由化學式3表示之支化親水性嵌段；而步驟c)則係將步驟a)中製備之支化疏水性嵌段與步驟b)製備之支化親水性嵌段反應，製備一由化學式1表示之重複單元組成之支化及磺化之多嵌段共聚合物。

[化學式 2]

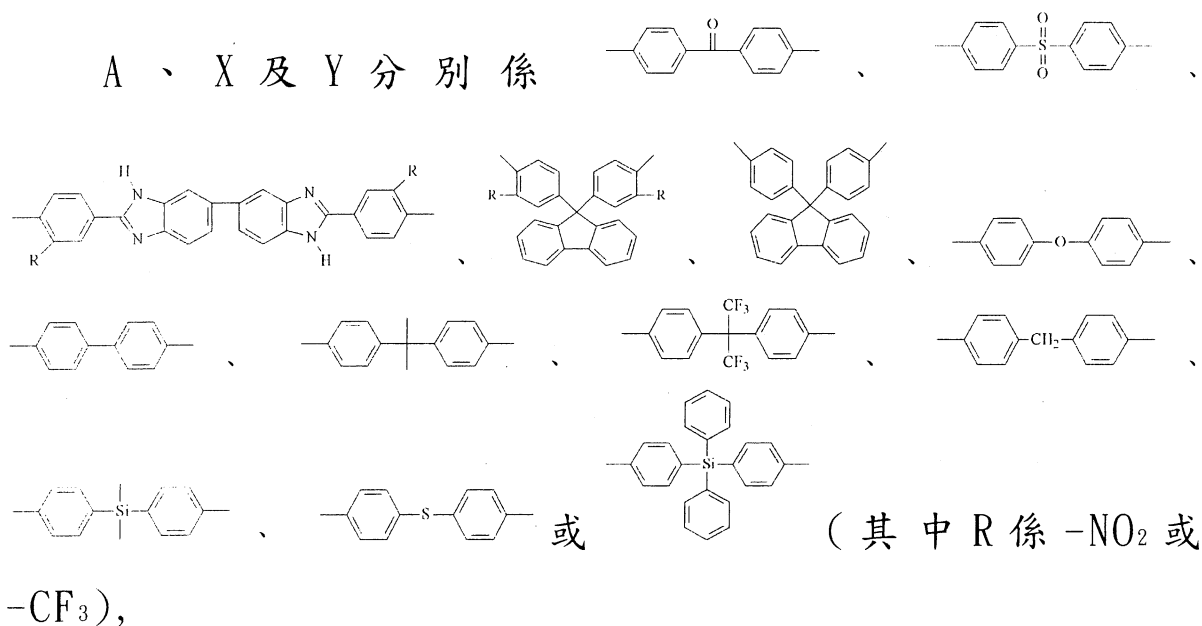


[化學式 3]

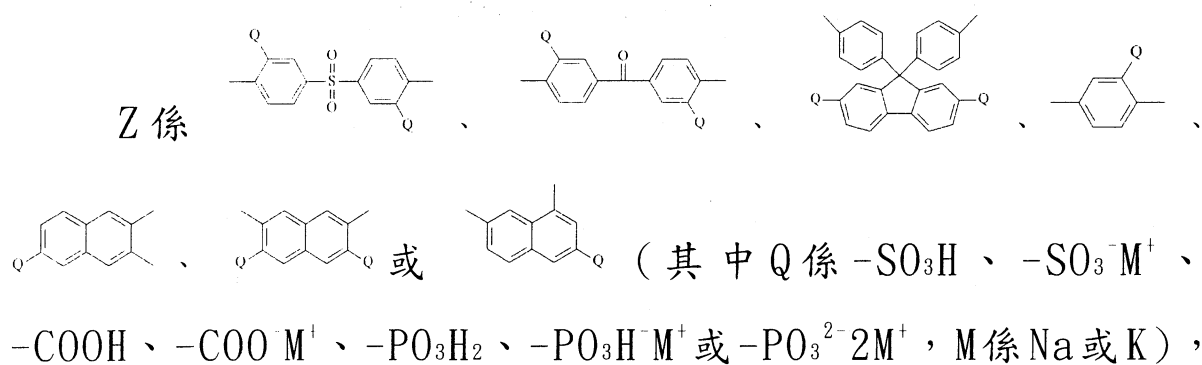


在化學式2與化學式3中，

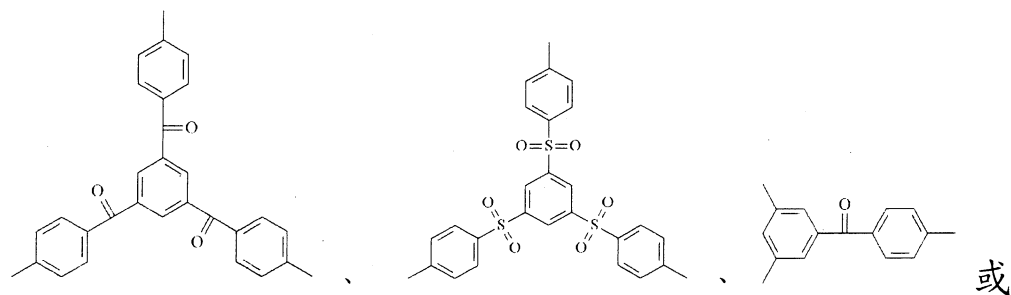
A、X及Y分別係

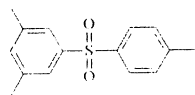


Z 係



B 係





K係-F、-Cl、-Br、-I、-NO₂或-OH， b/a 係 $0 < b/a < 1$ ， d/c 係 $0 < d/c < 1$ ， m 係 $1 \leq m < 100$ ， n 係 $1 \leq n < 100$ 。

上文製備方法所用之雙酚A單體或芳香二鹵代單體可以係4,4'-二氟二苯甲酮、雙(4-氟苯)砜、2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷或4,4-雙苯酚之一種。

苯環上具一個或多個酸性取代基之苯酚A單體或苯環上具一個或多個酸性取代基之芳香二鹵代單體可以係對苯二酚磺酸鉀、2,7-二羥基萘-3,6-雙磺酸二鈉鹽、1,7-二羥基萘-3-磺酸單鈉鹽、2,3-二羥基萘-6-磺酸單鈉鹽、5,5'-羰基雙(2-氟苯磺酸鉀)或2,2'-[9,9-雙(4-羥苯基)芴]磺酸鉀之一種。在這些化合物中，5,5'-羰基雙(2-氟苯磺酸鉀)係可採用發煙硫酸直接磺化4,4-二氟二苯甲酮及4,4-二氟二苯砜而製備者，2,2'-[9,9-雙(4-羥苯基)芴]磺酸鹽也可用ClSO₃H直接磺化9,9-雙(4-羥苯基)芴而製備者。

支化劑能夠形成磺化之多嵌段共聚物之主鏈，並以[3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮、[3,5-雙(4-氟磺酰基)苯](4-氟苯)甲酮、3,5-二氟-4'-氟二苯甲酮或3,5-二氟-4'-氟苯)砜舉例說明之。[3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮可由1,3,5-苯三羰基三氯、氯化鋁及氟苯的friedel-crafts反應製備，其他具類似結構之支化劑亦可由類似之friedel-crafts反應製備。

對一支化親水性嵌段及一支化疏水性嵌段之製備來說，將一單體溶於一具碳酸酐之有機溶劑中，在140-150

°C 攪拌 3-4 小時。然後，將 azotrope 從混合物中脫除，接著於 170-190°C 攪拌 6-24 小時進一步反應。反應完成後，將反應產品沈澱，並將沈澱物過濾、洗滌並乾燥。

該碳酸酐用作一觸媒，此時，可以使用任一常見碳酸酐，但以碳酸鉀 (K_2CO_3) 為佳。

只要能夠溶解該反應物及產品，該有機溶劑並不限於特定之一種，但以 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基亞砷 (DMSO) 或 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 為佳。

接著，將該混合物在 140-150°C 下攪拌 3-5 小時，隨後通過 Dean-Stark trap (分水蒸餾接受管) 脫除甲苯及 azotrope。

繼續脫除，直到蒸餾 azotrope 不再通過 Dean-Stark trap 餾出。

完全脫除 azotrope 後，將反應混合物於 170-190°C 攪拌 6-24 小時進一步反應。

反應完成之後，將產品直接放入去離子水或甲醇中，或用去離子水或甲醇稀釋該產品，過濾脫除反應產物中包含的鹽。殘餘物在去離子水中沈澱。並將該沈澱過濾，用熱去離子水 (80°C) 及甲醇洗滌幾次，得到一親水性或一疏水性嵌段共聚物。

上述製備之由化學式 2 表示之支化疏水性嵌段的重量平均分子量係 1,000 - 500,000 (g/mol)，由化學式 3 表示之支化親水性嵌段的重量平均分子量係 1,000 - 500,000 (g/mol)。

偶聯反應可能在化學式2表示之支化疏水性嵌段之末端基團 (K) 及化學式3表示之支化親水性末端基團 (K) 之間進行，通過該反應，疏水性嵌段及親水性嵌段交替化合，從而製備一支化及磺化之多嵌段共聚合物。

本發明還提供一加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，其製備特點係將酸溶液加入至支化及磺化之多嵌段共聚合物中，用磺酸取代磺酸鹽。該共聚合物由化學式1表示之重複單元組成，其中 Q 係 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 或 $-\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ 。

也就是說，當支化及磺化之多嵌段共聚合物中 Q 係 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^- \text{M}^+$ 或 $-\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ 時，該共聚合物包含磺酸鹽。因此，要求藉由在共聚合物中加入鹽酸或硫酸溶液，用磺酸取代磺酸鹽，製備聚合物電解質膜。此時，以濃度為 0.5 - 10 M 之酸溶液處理該支化及磺化之多嵌段共聚合物 1-24 小時為佳。

本發明通過採用加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，提供一支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜，其特點係通過將該加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物溶於一溶劑中，最好係溶於濃度為 20% (w/v) 之一磺化共聚合物溶液中，然後進行溶液傾倒，最好係將溶液澆到玻璃板上製備者。

此時，該溶劑可以係任一有機溶劑，更精確地說，可以使用磺化嵌段共聚合物製備所用之同一有機溶劑。

該澆注通過傳統方法實施，尤以採用塗佈器使電解質膜厚為幾千 μm 厚為佳。澆注完成後，將該磺化共聚合物之

電解質膜放入一真空烘箱中乾燥，除去溶劑，得到一薄膜型支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜。此時，將溫度緩慢從室溫升至80℃，接著乾燥24小時，然後將該膜在110℃進一步乾燥24小時。

本發明還提供一包含該磺化嵌段共聚合物之電解質膜之燃料電池。本發明之磺化嵌段共聚合物之電解質膜具有較高質子導電性、優異機械性能與化學穩定性，因此可以用作一質子電解質膜，還可進一步用作一離子交換膜，用於不溶於水或甲醇之離子導電聚合物薄膜，尤其係用於高溫燃料電池（舉例而言，聚合物電解質燃料電池，直接甲醇燃料電池等）。

【實施方式】

本發明實用及目前較佳之實施例在下文範例中加以說明。

然而，那些熟悉本領域的人們應該認識到，對此次公開所作的各種改動及改善仍屬於本發明的精神與範圍之內。

範例1 一支化疏水性嵌段共聚合物之製備

（製備支化劑）

將5g 1,3,5-苯三羰基三氯(18.8 mmol)，6.7g氯化鋁(50.0 mmol)及50 mL蒸餾二氯甲烷(DCM)放入一250 mL圓底燒瓶中，在氮氣存在下於25℃下攪拌反應30分鐘。將20 mL二氯甲烷及4.5g氟苯(48.8 mmol)加到100mL滴液漏斗

內，並讓氟苯溶液逐滴滴入圓底燒瓶中。在氮氣條件下將該反應混合物攪拌4小時，在其中加入20 mL蒸餾水。將該反應混合物進一步攪拌12個多小時。採用二氯甲烷抽提該反應混合物之有機層，並脫除該有機溶劑，得到一粗產品。利用乙醇將該粗產品重結晶，得到白色支化劑[3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮(產率：70%)。

該[3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮之結構通過 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁共振光譜及元素分析加以確認。

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$: δ (ppm) 8.24(s, 3H), 7.96(m, 6H), 7.46(m, 6H)

(一支化疏水性嵌段之製備)

將Dean-stark(分水蒸餾接受管)裝置連接到該500mL圓底燒瓶上，在圓底燒瓶中加入17.238g 4,4'-二氟二苯甲酮(79.00 mmol)、1.053g [3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮(2.37 mmol)、24.502g 9,9-雙(4-羥苯基)芴(69.92 mmol)、19.327g 碳酸鉀(139.84 mmol)、200 mL N-甲基-2-吡咯烷酮及120 mL苯。

在氮氣條件下，在142°C油浴中對該反應混合物攪拌4小時，在此期間，苯進行回流，連於Dean-stark裝置分子篩上之azotrope用加壓氮氣完全脫除。然後，將反應溫度升至182°C，加入100 mL N-甲基-2-吡咯烷酮，然後進行縮聚反應12小時。

反應完成後，將該反應物的溫度降低至60°C，然後將溫度升高至120°C，在真空條件下脫除反應物中殘餘的近200mL N-甲基-2-吡咯烷酮。

然後，將反應物溫度降至室溫，在反應物中加入300 mL 甲基四氫呋喃（THF）稀釋該反應物。將該稀釋的反應物放入3L甲醇中。將共聚合物從溶劑中分離並過濾。將該所得之餅狀共聚合物在80°C 真空烘箱中乾燥12個多小時，得到34.8g重量平均分子量為5,000 g/mol，以氟元素作末端基團之白色支化疏水性嵌段。

範例2 一支化及磺化之多嵌段共聚合物之製備將13.082g (2.616 mmol) 上文範例1中製備之支化疏水性嵌段與10.162g (46.572 mmol) 4,4'-二氟二苯甲酮、0.93g (2.093 mmol) [3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮、11.945g (52.328 mmol) 對苯二酚磺酸鉀、14.463g(104.650 mmol) 碳酸鉀、200 mL二甲基亞砷及120 mL苯混合。

在氮氣存在下，將該反應混合物於142°C攪拌油浴4小時，在此期間，苯進行回流，連於Dean-stark裝置之分子篩上之azotrope 採用加壓氮氣完全脫除。然後，將反應溫度升至182°C，加入二甲基亞砷，然後進行縮聚反應12小時。

反應完成後，在該反應物中加入200mL二甲基亞砷，稀釋該反應物。將該稀釋的反應物放入3L甲醇中。將共聚合物從溶劑中分離並過濾。將該所得之餅狀共聚合物在一真空烘箱中於80°C 乾燥12個多小時，得到支化及磺化之多嵌段共聚合物-1，其中一支化疏水性嵌段及一支化親水性嵌段通過化學鍵交替連接。

範例3 一支化及磺化之多嵌段共聚合物之製備

支化及磺化之多嵌段共聚合物-2以範例2中之相同方式製備，只係加入10.254g (2.051 mmol)範例1中製備之支化疏水性嵌段、12.231g (56.055 mmol)4,4-二氟二苯甲酮、3.038g (6.836 mmol) [3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮、11.945g (52.328 mmol) 對苯二酚磺酸鉀及14.464g (104.657 mmol) 碳酸鉀。

● 範例4 一支化及磺化之多嵌段共聚合物之製備 支化及磺化之多嵌段共聚合物-3以範例2中之相同方式製備，只係加入14.102g (2.051 mmol)範例1中製備之支化疏水性嵌段、7.824g (35.859 mmol)4,4-二氟二苯甲酮、0.716g (1.612 mmol) [3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮、9.197g (40.291 mmol)對苯二酚磺酸鉀及11.136g (80.580 mmol) 碳酸鉀。

● 範例5-7 加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物之製備

將10g範例2-4中製備之每種支化及磺化之多嵌段共聚合物溶於10% (w/v) 硫酸溶液中，然後攪拌12小時。共聚合物中之磺酸鹽被硫酸取代，然後將該反應物用蒸餾水反複洗滌、過濾，直到濾液為中性。將該過濾後之磺酸形態之支化及磺化之多嵌段共聚合物，於80°C 真空烘箱中乾燥12小時，得到加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物。

範例8-10 支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜之製

備

將10g範例5-7中製備之每種加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，溶於90mL N,N-二甲基甲酰胺中。將該反應溶液用BORU玻璃濾器（孔徑3）過濾脫除雜質。將該濾液（10% w/V）放入一真空條件下，並將溫度升至120°C，以脫除濾液中殘餘的N,N-二甲基甲酰胺，得到一濃度約20%（w/V）之溶液。

將該溶液負載到DURAN玻璃基材上，共聚合物溶液在該玻璃基材上之厚度由塗布器調節。將該玻璃基材上之共聚合物溶液，於80°C真空烘箱中乾燥12個多小時，得到一支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜，厚度係50-120 μ m。

對上文範例8-10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚合物之IEC（離子交換容量）、質子電導率、MeOH（甲醇）穿透率、水/甲醇吸收率及質子交換膜燃料電池及直接甲醇燃料電池之容量進行了測定。

a) IEC

將0.5g範例8-10中製備之每種支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜在100°C超純水中水解2小時，浸入100mL NaCl溶液中約10小時，用鈉離子(Na⁺)取代氫離子(H⁺)。該被取代之氫離子(H⁺)用0.1 N NaOH標準溶液滴定，通過測定用於滴定之NaOH的用量，根據數學公式1計算IEC值。結果見第1表。此時，用杜邦提供的nafion 115的IEC值作為比較資料。

[數學公式 1]

$$\text{IEC} (-\text{SO}_3\text{H mequiv./g}) = (\text{消耗的NaOH標準溶液 (mL)} \times 0.1 \text{ N}) / \text{乾燥的薄膜重量(g)}$$

【第1表】

區劃	IEC (mequiv./g)	透明性	應力 (Mpa)	應變 (%)
範例 8	1.44	透明、優異的機械強度	61.5	120
範例 9	1.65	透明、優異的機械強度	64.8	80
範例 10	1.26	透明、優異的機械強度	52.4	160
Nafion 115	0.91	透明、良好的機械強度	15.7	150

如第1表所示，與已經應用於傳統聚合物膜的nafion相比，範例8-10製備之支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜顯示出優異的IEC容量。其透明性、應力及應變都與nafion的相似或相同。

b) 質子電導率

通過恒電勢雙電極法，還測定了範例8-10中製備之每種支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜的質子電導率。

1×1 (cm²) 及 1.5×1.5 (cm²) 炭紙電極對貼在一壓力固定，面積為2×2 (cm²) 之一樣品的兩側，超純水從其外流過，並在電極兩端加5 mV AC電壓，頻率1 MHz ~ 100 Hz。此時，通過流過電極兩端的交流電得到阻抗，用於測定每種支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜的質子電導率。

對該支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜及nafion 115 膜的質子電導率進行了測定，結果見圖一。如圖一所示，與已經應用於傳統聚合物電解質膜的nafion相比，證明該支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜其質子電導率與nafion相同或得到了改善。

c) 甲醇穿透率

通過擴散池裝置，測定了範例8-10中製備之每種支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質薄的甲醇穿透率。

將10M的甲醇溶液放入左池，純水放入右池。範例8-10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜插在兩池之間。採取右池中溶液樣品，在此期間，取樣觀察左池中甲醇濃度($C_i(t)$)隨時間消耗的變化(t)，計算甲醇穿透率。該甲醇穿透率($D_i \cdot K_i$)由下述數學公式2計算，其中考慮了電解質膜的厚度(L)、膜暴露面積(A)、左池體積(V)及右池中甲醇的初始濃度(C_{io})。

[數學公式 2]

$$C_i(t) = \{(A \cdot D_i \cdot K_i \cdot C_{io}) / V \cdot L\} \times t$$

【第2表】

區劃	範例8	範例9	範例 10	Nafion 115
室溫	8.92E-7	1.51E-6	6.36E-7	2.40E-6
40 °C	1.40E-6	1.98E-6	9.53E-7	3.43E-6

60 °C	2.41E-6	3.15E-6	1.68E-6	5.50E-6
80 °C	2.92E-6	4.43E-6	2.24E-6	7.16E-6

如第2表所示，與已經應用於傳統聚合物膜的nafion相比，範例8-10製備之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜的高溫甲醇穿透率得到了改善。

d) 水/甲醇吸收率

將範例8-10中每種支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜在超純水或甲醇中水解4小時，溫度分別為室溫、40°C、60°C、80°C及100°C。除去膜表面的水或甲醇，測定膜重。將該膜在100°C的真空烘箱中乾燥12個多小時，然後測定該膜的重量。通過下述數學公式3計算水吸收率或甲醇吸收率。

[數學公式 3]

$$\text{吸收率(\%)} = \left\{ \frac{(\text{吸收後膜的重量} - \text{乾燥後膜的重量})}{\text{乾燥後膜的重量}} \right\} \times 100$$

【第3表】

性能	範例 8		範例 9		範例 10		Nafion 115	
	水	甲醇	水	甲醇	水	甲醇	水	甲醇
室溫	18	30	30	50	15	22	18	52
40℃	24	45	42	80	20	35	25	85
60℃	40	60	55	100	28	50	28	130
80℃	50	-	84	-	35	-	32	-
100℃	65	-	100	-	46	-	38	-

如第3表所示，與已經應用於傳統聚合物膜的nafion相比，證明範例8-10中之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜具優異的吸水率及甲醇吸收率。

e) 聚合物電解質燃料電池的容量考慮到離子電解質膜的電導率、機械完整度及其它性能，採用上文範例10中製備之厚度為100 μm 的支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜，用於評價聚合物電解質燃料電池之容量。此時，製備5層膜電極組 (MEA)，並且0.5mg Pt/ cm^2 負載在陽極與陰極上。該電極尺寸係5×5 cm^2 ，該電解質膜尺寸係10×10 cm^2 。爲了製備均勻分散無聚集之觸媒淤漿，混合適量IPA、nafion溶液及水（10重量百分比觸媒墨水溶劑），得到一分散良好的混合溶劑。將該溶劑與一觸媒混合並攪拌。超聲處理5分鐘，接著通過球磨粉碎觸媒塊，使其成爲更小的粒子。範例10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜及GDE的熱壓條件如下：將熱壓機溫度升至140℃，

在0.1牛頓的情況下保持5分鐘，確保熱量傳遞充分。然後，在1牛頓下保持2分鐘，讓電解質膜與GDE粘緊。

將該得到的MEA裝配到一單獨的池中，在下述條件下測定該聚合物電解質燃料電池的容量：單個電池的溫度係70℃，氫氣與空氣的流速分別係300 sccm 與1200 sccm，陽極及陰極的鼓泡器管路的溫度分別設定為80℃與85℃，濕度係100%。OCV超過1.0V，脈衝以恒壓模式給定。結果見圖二。結果，範例10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜在0.6V時的容量係0.6A/。

f) 直接甲醇燃料電池的容量考慮到離子電解質膜的電導率、機械完整度及其它性能，採用上文範例10中製備之厚度為100 μm 的支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，用於評價直接甲醇燃料電池的容量。Pt-Ru黑用作一陽極觸媒，Pt黑用作一陰極觸媒。為了製備均勻分散無聚集之觸媒淤漿，混合適量IPA、nafion溶液及水（10重量百分比觸媒墨水溶劑），得到一分散良好的混合溶劑。將該溶劑與一觸媒混合並攪拌。超聲處理5分鐘，接著通過球磨粉碎觸媒塊，使其成為更小的粒子。

上文範例10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，厚度為100 μm ，將其插在夾緊裝置內，然後在一熱乾燥器（80℃）內加熱20分鐘，完全除去水份。

0.1~20 cc/cm^2 該所得之觸媒墨水被取來用噴槍噴在鉛板前面，得到小於30 μm 的活性層（2 mg/cm^2 ）。該載氣壓力係0.01~2大氣壓。採用熱乾燥器加熱，在鉛板後噴塗範例10中支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，在此

期間，觸媒淤漿溶劑連續揮發。

上面產生之電極包括活性層及位於之間的範例10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜，在溫度140℃，壓力5~100 kg/cm²條件下熱壓3~10分鐘，最後得到MEA。此時，該電解質膜比電極稍大。該電極尺寸係3×3 cm²，電解質膜尺寸係6×6 cm²。在下述條件下，測定該製備之電極-電解質膜組（MEA）的輸出密度，結果見圖三。

工作溫度	80 °C
觸媒用量	2 mg/cm ²
燃料	2 M CH ₃ OH
氧	1000 cc/min 1kfg 壓

如圖三所示，範例10中製備之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜在0.3 V之容量係0.54 A/cm²。

【工業適用性】

本發明之電解質膜不僅具高質子導電性，而且具優異機械性能及化學穩定性。此外，因其具有調節聚合物骨架內磺酸基之分佈、位置及數量之效應，隨磺酸基的增加，膜性能不會下降，本發明之電解質膜能夠有效地用於製備薄膜。

那些熟悉本領域的人們應該認識到，上文公開的理論及特定實施例可作為改動或設計其他實施例之基礎，

用於本發明之相同目的。那些熟悉本領域的人們還應該認識到，此類相當之實施例仍無法脫離本發明附加申請專利範圍所闡明的精神與範圍。

【圖式簡單說明】

圖一所示者為nafion 115及根據本發明實施例，製備的支化及磺化之多嵌段共聚聚合物的質子電導率。

圖二所示者為採用本發明一實施例，製備的支化及磺化之多嵌段共聚聚合物之聚合物電解質燃料電池的容量。

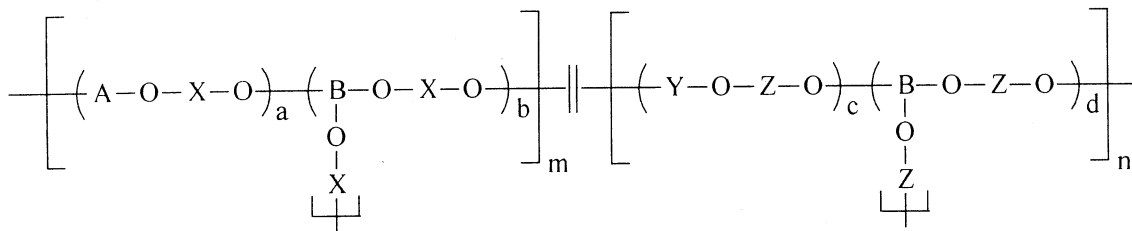
圖三所示者為採用本發明一實施例，製備的支化及磺化之多嵌段共聚聚合物之直接甲醇燃料電池的容量。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

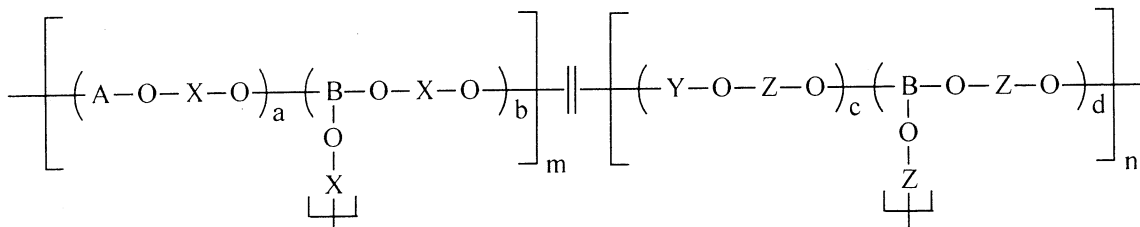
本發明係關於一支化及磺化之多嵌段共聚物及一採用該支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜，更精確地說，係關於一由化學式1表示之重複單元所組成之支化及磺化之多嵌段共聚物及一種製備該支化及磺化之多嵌段共聚物之方法，一加氫支化及磺化之多嵌段共聚物，一支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜及應用該支化及磺化之多嵌段共聚物之電解質膜之燃料電池。



本發明之電解質膜具較高質子導電性、優異的機械性能及化學穩定性，因其能夠調節聚合物骨架內磺酸基的分佈、位置及數量，隨磺酸基的增加，膜性能不會降低，從而可以有效地用於薄膜生產。

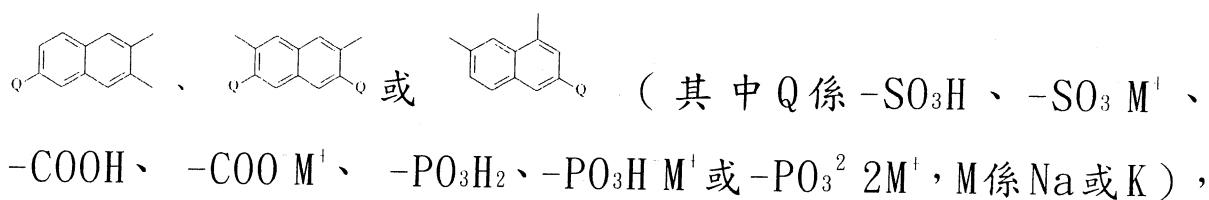
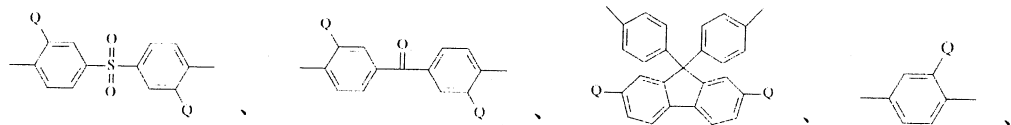
六、英文發明摘要：

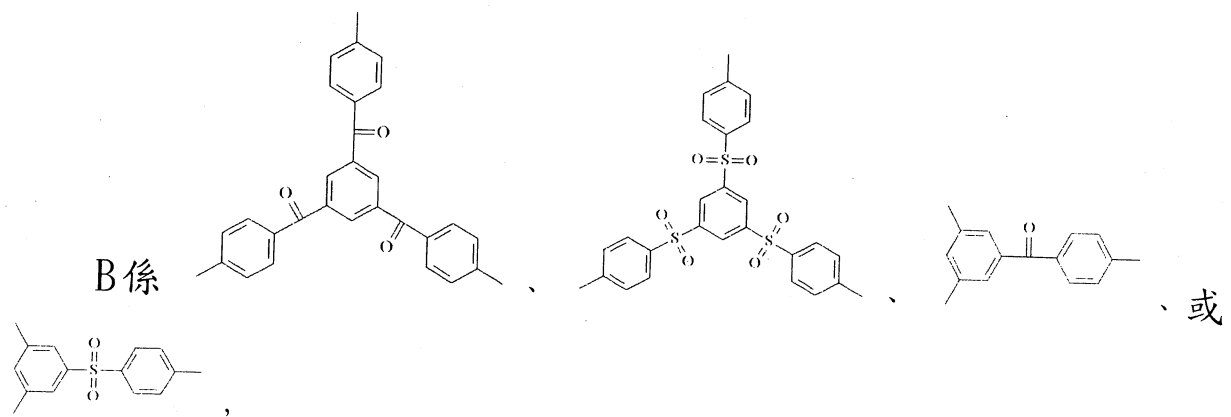
The present invention relates to a branched and sulphonated multi block copolymer and an electrolyte membrane using the same, more precisely, a branched and sulphonated multi block copolymer composed of the repeating unit represented by formula 1 and a preparation method thereof, a hydrogenated branched and sulphonated multi block copolymer, a branched and sulphonated multi block copolymer electrolyte membrane and a fuel cell to which the branched and sulphonated multi block copolymer electrolyte membrane is applied.



The electrolyte membrane of the present invention has high proton conductivity and excellent mechanical properties as well as chemical stability, so it can be effectively used for the production of thin film without the decrease of membrane properties according to the increase of sulfonic acid group since it enables the regulation of the distribution, the location and the number of sulfonic acid group in polymer backbone.

1. 一種支化及磺化之多嵌段共聚合物，其係由下述化學式 1 表示之重複單元組成者：

$$\left[\text{---} \left(\text{A---O---X---O} \right)_a \left(\text{B} \begin{array}{c} \text{---O---X---O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{X} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right)_b \right]_m \parallel \left[\text{---} \left(\text{Y---O---Z---O} \right)_c \left(\text{B} \begin{array}{c} \text{---O---Z---O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Z} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right)_d \right]_n \text{---}$$
$$\text{Ph} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{Ph}$$




b/a 係 $0 < b/a < 1$ ， d/c 係 $0 < d/c < 1$ ， m 係 $1 \leq m < 100$ ， n 係 $1 \leq n < 100$ 。

2. 一種如申請專利範圍第 1 項所述支化及磺化之多嵌段共聚物的製備方法，其係由下述步驟組成：

a) 通過雙酚 A 單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化疏水性嵌段；

b) 將雙酚 A 單體或芳香二鹵化單體，具酸性取代基之雙酚 A 單體或具酸性取代基之芳香二鹵代單體及支化劑加入至上文步驟 a) 中之支化疏水性嵌段中，聚合製備一親水性嵌段，同時製備一支化多嵌段共聚物。

3. 一種如申請專利範圍第 1 項所述支化及磺化之多嵌段共聚物的製備方法，其係由下述步驟組成：

a) 通過雙酚 A 單體或芳香二鹵代單體，具酸性取代基之雙酚 A 單體或具酸性取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化親水性嵌段；

b) 將雙酚 A 單體、芳香二鹵代單體及支化劑加入至上文步驟 a) 中製備之支化親水性嵌段中進一步聚合，製備一疏

水性嵌段，同時製備一支化多嵌段共聚合物。

4. 一種如申請專利範圍第1項所述支化及磺化之多嵌段共聚合物的製備方法，其係由下述步驟組成：

a)通過雙酚A單體、芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化疏水性嵌段；

b)通過雙酚A單體或芳香二鹵代單體，具酸性取代基之雙酚A單體或具酸性取代基之芳香二鹵代單體及支化劑聚合，製備一支化親水性嵌段；

c)通過步驟 a)中製備之支化疏水性嵌段與步驟 b)製備之支化親水性嵌段反應，製備一支化及磺化之多嵌段共聚合物。

5. 如申請專利範圍第2項至第4項中任一項所述支化及磺化之多嵌段共聚合物的製備方法，其中該支化劑係從由[(3,5-雙(4-氟苯甲酰)苯](4-氟苯)甲酮、[3,5-雙(4-氟磺酰)苯](4-氟苯)甲酮、3,5-二氟-4'-氟二苯甲酮及(3,5-二氟-4'-氟苯)砜所組成之族群中選取之一種或多種化合物者。

6. 如申請專利範圍第2項至第4項中任一項所述支化及磺化之多嵌段共聚合物的製備方法，其中該支化疏水性嵌段之重量平均分子量係 1,000 - 500,000 (g/mol)，而該支化親水性嵌段之重量平均分子量係 1,000 - 500,000 (g/mol)。

7. 一種加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，其特徵係在申請專利範圍第 1 項所述之支化及磺化之多嵌段共聚合物中加入酸溶液，以磺酸取代磺酸鹽而製備者，其中 Q 係 $-\text{SO}_3 \text{M}^+$ 、 $-\text{COO M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H M}^+$ 或 $-\text{PO}_3^{2-} 2\text{M}^+$ 。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物，其中加入支化及磺化之多嵌段共聚合物中之酸溶液之濃度係 0.5 - 10 M。

9. 一種支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜，其特徵係由申請專利範圍第 8 項所述之加氫支化及磺化之多嵌段共聚合物所製備者。

10. 一種製備支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜之方法，其特徵包括以下步驟：將申請專利範圍第 1 項所述之支化及磺化之多嵌段共聚合物溶於一有機溶劑中，並將溶劑傾倒，製備一具有規則厚度之聚合物電解質膜。

11. 一種燃料電池，其係包含申請專利範圍第 9 項所述之支化及磺化之多嵌段共聚合物之電解質膜。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之燃料電池，其中該燃料電池係聚合物電解質燃料電池或直接甲醇燃料電池。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

