



(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 I658638 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104111053

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl. : **H01M8/02 (2016.01)** **C08K3/10 (2018.01)**
C08K5/3432 (2006.01) **C08K5/49 (2006.01)**
C08L71/00 (2006.01) **C08L101/12 (2006.01)**
H01B1/06 (2006.01) **H01M8/10 (2016.01)**

(30)優先權：2014/04/07 日本 2014-078759

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

(72)發明人：梅田浩明 UMEDA, HIROAKI (JP)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)；藤枝佑佳 FUJIEDA, YUKA (JP)；李 晶 LI, JING (CA)；楊 雲松 YANG, YUNSONG (CA)；王 克平 WANG, KEPING (CA)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

CN 1902777A CN 102612781A
 WO 2013/094538A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 89 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、具觸媒層之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質型燃料電池

POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITION AND POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL EACH USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供：一種實際上優良的高分子電解質組成物，其具有對在燃料電池操作期間的強氧化性環境具抗性之優良的化學穩定性，及達成在低濕度條件下具優良的質子導電度、優良的機械強度及物理耐久性；使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質燃料電池。該高分子電解質組成物包括一含離子基團的高分子(A)、一含磷添加劑(B)及一含氮芳香族添加劑(C)，其中該含磷添加劑(B)及該含氮芳香族添加劑(C)係一種由特定結構式表示的化合物。

To provide a practically excellent polymer electrolyte composition having excellent chemical stability of being resistant to strong oxidizing atmosphere during operation of fuel cell, and achieving excellent proton conductivity under low-humidification conditions, excellent mechanical strength and physical durability; a polymer electrolyte membrane, a membrane electrode assembly, and a polymer electrolyte fuel cell each using the same. A polymer electrolyte composition containing an ionic group-containing polymer (A), a phosphorus-containing additive (B), and a nitrogen-containing aromatic additive (C), the phosphorus-containing additive (B) and the nitrogen-containing aromatic additive (C) being a compound represented by specific structural formulae.

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、具觸媒層之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質型燃料電池

POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITION AND POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL EACH USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種高分子電解質組成物、使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質燃料電池。

【先前技術】

【0002】燃料電池係一種能量產生器，其透過燃料(諸如氫及甲醇)的電化學氧化抽出電能。於最近幾年中，已注意到將燃料電池作為乾淨能量供應來源。在燃料電池當中，高分子電解質燃料電池係在大約 100°C 的低標準工作溫度下操作及提供高能量密度，因此已預計其廣泛應用作為相對小規模配電的動力設備及作為在汽車、船及其類似器具上的行動能量產生器。此外，亦已注意到將高分子電解質燃料電池作為小規模行動設備及可攜式設備的電源，及預計其可裝配在行動電話、個人電腦及

其類似設備中而取代二次電池，諸如鎳氫電池及鋰離子電池。

【0003】正常的燃料電池係由一些電池單元構成，該電池單元具有一在分離器間夾一膜電極複合體(於此之後亦指為 MEA)的組態，其中 MEA 係由下列構成：一陽極電極及一陰極電極，於此發生電力產生反應；及一高分子電解質膜，其提供作為在陽極與陰極間之質子導體。雖然該高分子電解質膜的主要組分為含離子基團的高分子(高分子電解質材料)，於此亦可使用一包含添加劑及其類似物的高分子電解質組成物以增加耐久性。

【0004】該高分子電解質膜所需要的特徵首先包括高質子導電度，特別是甚至在高溫及低濕度條件下之高質子導電度。因為高分子電解質膜亦作用為防止在燃料與氧間直接反應的障壁，其需要低燃料滲透性。其它特徵包括對在燃料電池操作期間的強氧化性環境具抗性之化學穩定性、能抵擋膜變薄及重覆的膨脹-乾燥循環之機械強度及物理耐久性。

【0005】習知上，已廣泛使用 Nafion(註冊商標，由 DuPont 製造)作為該高分子電解質膜，其係一全氟磺酸系系高分子。因為 Nafion(註冊商標)係透過多段式合成製造，其具有極昂貴及大量燃料交越(fuel-crossover)(燃料穿透量)的問題。此外，至於 Nafion，於此已經指出其有因為膨脹-乾燥而失去膜機械強度及物理耐久性的問題、因為低軟化點無法在高溫下使用的問題、在使用後之廢棄物處理的問題、及進一步再循環該材料有困難的

爭議。另一方面，亦已於最近幾年中積極地進行羥系系電解質膜之發展，作為在低價格下具有優良的膜特徵及能取代 Nafion(註冊商標)之高分子電解質膜。

【0006】但是，在使用於高分子電解質燃料電池的情況中，這些高分子電解質膜具有化學穩定性不足的問題。雖然該化學變質的機制尚未完全清楚，已考慮到由於在電力產生期間所產生之具有強氧化能力的過氧化氫及由非常小量可存在於系統中的金屬(諸如鐵)與過氧化氫反應所產生之羥基自由基所造成之高分子鏈及側鏈斷裂、由於高分子電解質膜變薄及變弱及燃料滲透增加，進一步產生過氧化氫、羥基自由基及其類似物質及以增加的速度向膜降解前行。此外，在與濕度改變相關聯的重覆膨脹及收縮期間，尚有該變弱的高分子電解質膜破裂及因此變成不可能產生電力的問題。

【0007】在上述處境中，於此已經使用高分子電解質組成物、施用全氟系系電解質膜及羥系系電解質膜來進行改良化學穩定性及改良耐久性之研究，其中每種膜皆包括抗氧化劑。

【0008】例如，專利文獻 1 及 2 提出一種加入磷系抗氧化劑之高分子電解質組成物。特別是，其提出將亞磷酸酯(亞磷酸鹽)系抗氧化劑加入至含磺酸基團之聚醚砜系高分子之高分子電解質組成物，及將含磷酸基團高分子(諸如聚乙烯基磷酸)加入至含磺酸基團之聚醚砜系高分子或含磺酸基團之聚醚酮系高分子之高分子電解質組成物。

【0009】專利文獻 3 至 5 提出除了磷系抗氧化劑外，加入硫系、胺系、酚系抗氧化劑及其類似物之電解質組成物。特別是，其提出將諸如亞磷酸酯(亞磷酸鹽)、硫醚、位阻胺或位阻酚之抗氧化劑加入至含磺酸基團之聚醚磺系高分子或含磺酸基團之聚伸芳基系高分子之高分子電解質組成物。

【0010】專利文獻 6 提出一種將鈾離子或錳離子加入至全氟磺酸系高分子及含磺酸基團之聚醚酮系高分子之高分子電解質組成物。

【0011】專利文獻 7 提出一種加入選自於膦化合物及單烷氧基膦(phosphinite)化合物的含磷添加劑及進一步過渡金屬原子(諸如鈾或錳)之高分子電解質組成物。

【0012】專利文獻 8 提出一種藉由氮原子(諸如咪唑或吡啶)配位至卑金屬原子(諸如錳或鐵)之過氧化物分解觸媒。專利文獻 9 及專利文獻 10 提出一種將啡啉衍生物或啡啉與鈾離子或錳離子之錯合物加入至全氟系電解質膜之高分子電解質組成物。

[引證表列]

[專利文獻]

專利文獻 1	日本專利特開 2003-151346 號公報
專利文獻 2	日本專利特開 2000-11756 號公報
專利文獻 3	日本專利特開 2003-201403 號公報
專利文獻 4	日本專利特開 2007-66882 號公報
專利文獻 5	日本專利特開 2005-213325 號公報
專利文獻 6	日本專利特開 2006-99999 號公報

專利文獻 7 WO 2013/94538 A

專利文獻 8 日本專利特開 2007-38213 號公報

專利文獻 9 WO 2011/57768 A

專利文獻 10 WO 2011/57769 A

【發明內容】

[技術問題]

【0013】但是，在專利文獻 1 至 5 中所描述的高分子電解質組成物中，僅加入一般抗氧化劑及光安定劑來抑制塑膠材料由於熱及光之變質，及其無法獲得在類似燃料電池操作環境(高溫、溼度、強酸性)之條件下具有令人滿意的化學穩定性及耐久性之高分子電解質組成物。

【0014】同樣地，在專利文獻 9 中所描述的 2,2'-雙吡啶基及 1,10-啡啉可由在操作期間所產生及溶析在該膜外之過氧化氫及羥基自由基氧化，因此它們仍然無法說成已獲得令人滿意的化學穩定性及耐久性。

【0015】此外，在專利文獻 6 中，因為該磺酸基團係由多價金屬的鈰離子或錳離子離子交換，會有該高分子電解質組成物的質子導電度惡化、溶劑溶解度及溶液膜形成能力由於離子交聯而惡化及膜脆化的問題。

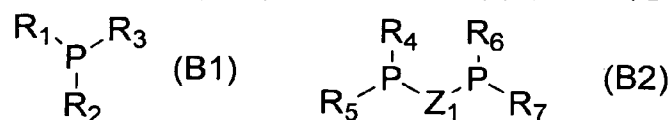
【0016】再者，在專利文獻 7 中之磷系添加劑、在專利文獻 8 中之 2,2'-雙吡啶基、在專利文獻 10 中之 1,10-啡啉及其類似物係允許與金屬形成配位(錯合物)的結構，因此鬆弛該離子交聯及改良耐久性，同時維持溶劑溶解度及膜形成能力。但是，該錯合物結構比較具親水性及可在操作期間溶析在膜外，因此它們仍然無法說成已獲得令人滿意的化學穩定性及耐久性。

【0017】如上所述，根據先述技藝的高分子電解質組成物在經濟、加工性、質子導電度、機械強度、化學穩定性及物理耐久性上不足夠，因此它們無法提供作為工業有用的高分子電解質組成物。

【0018】因應相關技藝的背景，本發明提供一種實際上可高度應用的高分子電解質組成物，其具有能夠抵擋在燃料電池操作期間的強氧化性環境之優良的化學穩定性，及能在低濕度條件下達成優良的質子導電度、優良的機械強度及物理耐久性；及提供使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質燃料電池。

[問題之解決]

【0019】為了解決上述問題，本發明採用下列方法。也就是說，根據本發明的高分子電解質組成物包括一包含含離子基團的高分子(A)、含磷添加劑(B)與含氮芳香族添加劑(C)之高分子電解質組成物，其中該含磷添加劑(B)係至少一種選自於由下列通式(B1)表示的化合物及由下列通式(B2)表示的化合物之化合物；及該含氮芳香族添加劑(C)係至少一種選自於由下列通式(C1)表示的化合物及由下列通式(C2)表示的化合物之化合物。



其中在通式(B1)及(B2)中， R_1 至 R_7 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示之烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示之

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0021】於此之後，將詳細地描述本發明。為了解決上述問題，發明人已在燃料電池及其類似物中的高分子電解質膜上進行詳細研究，及已發現將特定的含磷添加劑(B)加入至含離子基團的高分子(A)，及進一步加入特定的含氮芳香族添加劑(C)使得可能製造出一高分子電解質組成物，特別是一用於燃料電池的高分子電解質膜，而在低濕度條件下之質子導電度及電力產生特徵、諸如膜形成等加工性、諸如抗氧化性等化學耐久性、自由基抗性及抗水解性、及諸如膜的機械強度及抗熱水性等物理耐久性上表現出優良性能。發明人已透過進一步多種檢驗完成本發明。

【0022】在本發明中，該添加劑於此意謂著一種包含在該高分子電解質組成物中除了含離子基團的高分子(A)外之化合物，及一種混合至該含離子基團的高分子之化合物。在本發明中，“添加劑”係一種主要作用為抗氧化劑之化合物；及係一種具有至少一種在例如“Polymer Additives Handbook”第6至77頁，2010，CMC Publishing Co., Ltd.中所描述的功能之化合物：作為“自由基鏈起始抑制劑(金屬去活劑)”的功能，其讓作用為觸媒以產生羥基自由基及過氧化物自由基的金屬離子(諸如， Fe^{2+} 及 Cu^{2+})去活，因此阻礙由該自由基起始的連鎖反應；作為“自由基清除劑”的功能，其讓所產生的羥基

自由基及過氧化物自由基去活以抑制由羥基自由基及過氧化物自由基之連鎖反應；及作為”過氧化物分解劑”的功能，其阻礙過氧化氫分解變成自由基的反應。

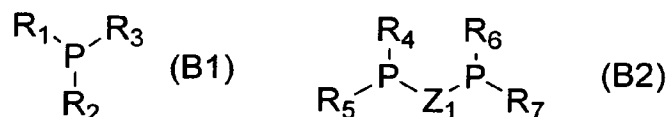
【0023】雖然在本發明中之改良耐久性的機制尚未完全清楚，發明人假設下列二種機制。

【0024】1.功能分開的機制，其中由通式(B1)或(B2)表示的含磷添加劑具有高度作為將具有強氧化能力的羥基自由基、過氧化物自由基及過氧化氫清除、分解及解毒之”過氧化物分解劑”或”自由基清除劑”的功能，同時由通式(C1)或(C2)表示的含氮芳香族添加劑係強烈配位至非常少量存在於系統中用以促進羥基自由基及過氧化物自由基之產生的金屬且使該金屬去活而作用為”金屬去活劑”。再者，另一種功能分開的機制係該含磷添加劑作用為”金屬去活劑”，及該含氮芳香族添加劑作用為”過氧化物分解劑”或”自由基清除劑”。

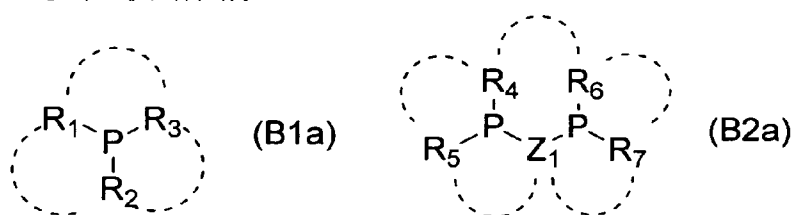
【0025】2.因解毒過氧化氫或羥基自由基所產生之由通式(C1)或(C2)表示的含氮芳香族化合物的氧化物係被由通式(B1)或(B2)表示的含磷添加劑還原而返回原始含氮芳香族化合物，同時在抗溶析性上較差之含磷添加劑的氧化物係由在燃料電池操作期間所產生之氫還原而返回原始含磷添加劑。藉此，抑制在抗溶析性及抗熱水性上較差的添加劑氧化物之溶析，及週期性改良過氧化氫、羥基自由基及過氧化物自由基的分解效率的機制。

[含磷添加劑(B)]

【0026】於此，將描述在本發明中所使用的含磷添加劑(B)。在本發明中，使用作為含磷添加劑(B)的化合物係一種由下列通式(B1)或(B2)表示之化合物。



其中在通式(B1)及(B2)中， R_1 至 R_7 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示之烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，鹵素原子及氫原子； Z_1 代表一選自於下列的二價取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團，及具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)或 OC_mH_nO (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，其中 m 及 n 在每個式中係獨立的；及 R_1 至 R_7 及 Z_1 可任意地結合以形成如由通式(B1a)及(B2a)表示之環狀結構。



【0027】在有些情況下，由通式(B1)及(B2)表示的含磷化合物在燃料電池操作期間氧化成各別含五價磷氧化物化合物。特別是，作為由通式(B1)表示的含磷化合物之實施例，在有些情況下，磷化合物(PR_3)係氧化成由通式 $O=PR_3$ 表示的氧化磷化合物；單烷氧基磷化合物($PR_2(OR)$)係氧化成由通式 $O=PR_2(OR)$ 表示的次磷酸酯

(phosphinate) 化合物；亞磷酸酯 (phosphonite) 化合物 ($\text{PR}(\text{OR})_2$) 係氧化成由通式 $\text{O}=\text{PR}(\text{OR})_2$ 表示的磷酸酯化合物；及亞磷酸酯 (亞磷酸酯類) 化合物 ($\text{P}(\text{OR})_3$) 係氧化成由通式 $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ 表示的磷酸酯 (磷酸) 化合物。

【0028】在此當中，就抗溶析性而論，磷化合物 (在通式 (B1) 及 (B2) 中， R_1 至 R_7 及 Z_1 全部係烴基團的化合物)、單烷氧基磷化合物 (在通式 (B1) 中， R_1 至 R_3 之任何一個係由 OC_aH_b (a 及 b 係整數) 表示的化合物；或在通式 (B2) 中，當 Z_1 係 $\text{OC}_f\text{H}_g\text{O}$ (f 及 g 係整數) 時， R_4 至 R_7 係由烴基團表示，及當 Z_1 係烴基團時， R_4 至 R_5 之任何一個係由 OC_hH_i (h 及 i 係整數) 表示，及 R_6 至 R_7 之任何一個係由 OC_jH_k (j 及 k 係整數) 表示的化合物) 係較佳，及磷化合物係最佳。

【0029】再者，就對金屬的配位能力、將過氧化氫、烴基自由基及過氧化物自由基解毒的能力及含氮芳香族化合物氧化劑的還原效率而論，具有二個磷原子之雙牙含磷化合物 (B2) 係較佳；及從抗水解性及抗溶析性的觀點來看，具有二個磷原子的磷化合物係最佳。在雙牙含磷化合物 (B2) 的情況中，其可藉由螯合效應提高作為金屬去活劑的效應、提高作為過氧化物分解劑或自由基清除劑的效應、及提高含氮芳香族化合物氧化劑的還原效率，同時維持抗溶析性。於此，螯合效應指為當一配位基係與金屬配位時，多牙配位基 (在一分子中具有二或更多個具有配位能力的原子之配位基) 可藉由形成螯合環而比單牙基配位基 (在一分子中具有一個具有配位能力

的原子之配位基)較好地安定化(去活)錯合物之效應，及以該效應為基準，目標物質諸如過氧化物與在該化合物中的活性磷原子可能彼此接近。

【0030】至於該雙牙含磷化合物(B2)，從對金屬的配位能力、將過氧化氫、羥基自由基及過氧化物自由基的解毒能力及含氮芳香族化合物氧化劑的還原效率之觀點來看， Z_1 較佳為由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的直鏈結構烴基團，及進一步較佳為直鏈結構脂肪烴基團。因為 Z_1 係一直鏈烴基團時，其可提供高的金屬去活能力、過氧化物分解能力、自由基清除能力及含氮芳香族化合物氧化劑的還原能力，而沒有抑制磷原子配位至金屬及接近過氧化物、自由基或含氮芳香族化合物氧化劑。再者，當 Z_1 係直鏈結構脂肪烴基團時，由於提供具有彈性的含磷化合物，可進一步提高上述效應。當 Z_1 係具有環狀或分枝結構的烴基團時，由於立體障礙或其類似狀況無法與金屬形成穩定的配位結構，或在某些情況中，無法成功地接近過氧化物、自由基或含氮芳香族化合物氧化劑與其反應(解毒)。

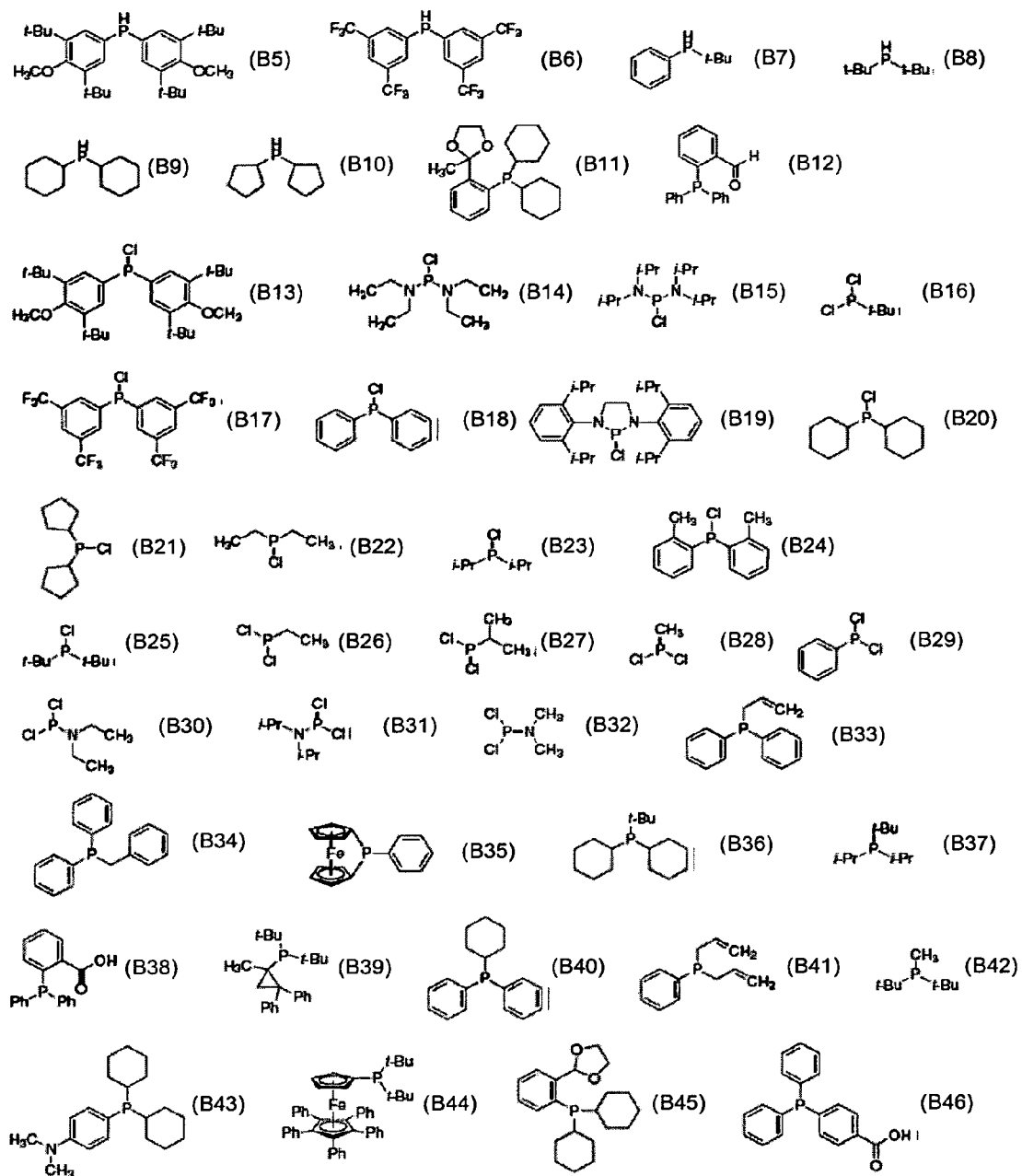
【0031】再者，在通式(B2)中，在由 Z_1 表示之烴基團 C_mH_n 中，就對金屬的配位能力而論， m 較佳為 20 或較小，進一步較佳為 10 或較小，及最佳為 6 或較小。當 m 係 20 或較大時，在分子中的活性磷原子彼此分開太遠，因此，在某些情況中，伴隨著螯合效應的金屬配位能力及過氧化物分解能力、自由基清除能力及含氮芳香族化合物氧化劑的還原能力係不足。

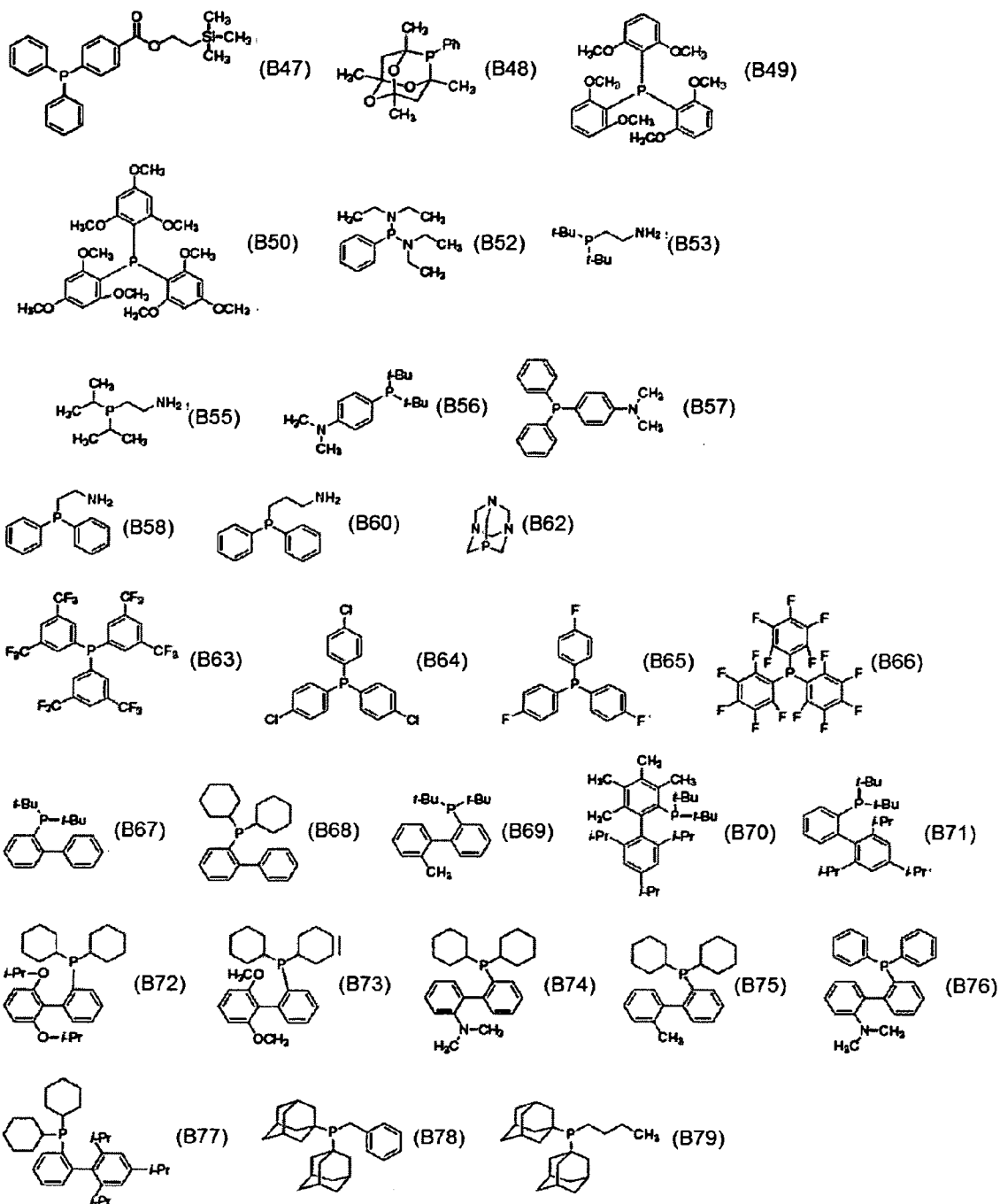
【0032】就化學穩定性及製造方法而論，最好由通式 (B1) 及 (B2) 表示的含磷添加劑 (B) 係一 R_1 至 R_3 之至少一個或 R_4 至 R_7 之至少一個係芳香烴基團的化合物。該含磷添加劑 (B) 具有至少一個芳香烴基團，藉此該含磷添加劑 (B) 可藉由在芳香烴基團之 π 電子與磷原子間的電子交互作用安定化，及可建構出更穩定的高分子電解質組成物製造方法。

【0033】在本發明中，該含磷添加劑 (B) 係與含氮芳香族添加劑 (C) 組合著使用，亦可使用複數種含磷添加劑，及再者，亦可一起使用其它抗氧化劑，諸如硫醚、位阻胺或位阻酚。

【0034】該磷化合物的特定實施例包括三甲磷、三乙磷、三丙磷、三異丙基磷、三正丁基磷、三(二級丁基)磷、三異丁基磷、三(三級丁基)磷、三戊磷、三己磷、三庚磷、三辛磷、三(乙基己基)磷、三壬磷、三癸磷、三(羥甲基)磷、三(2-羧基乙基)磷、二環己基乙基磷、雙(三級丁基)新戊基磷、二金鋼烷基磷、三環戊磷、三環己基磷、三烯丙基磷、三苄基磷、苯基磷、甲苯基磷、(2,4,6-三(三級丁基)苯基)磷、(甲氧基苯基)磷、二苯基磷、雙(甲氧基苯基)磷、苯基-二(甲氧基苯基)磷、二苯基(甲氧基苯基)磷、三(甲氧基苯基)磷、(羥基苯基)二苯基磷、雙(羥基苯基)苯基磷、三(羥基苯基)磷、二甲苯基磷、雙(3,5-二甲基苯基)磷、雙(三氟甲基苯基)磷、雙(三級丁基)苯基磷、三苯磷、二苯基甲苯基磷、三(二甲基苯基)磷、三(三甲基苯基)磷、二乙基苯基磷、二環己基

苯基膦、二環己基甲基苯基膦、二環己基(三甲基苯基)膦、二苯基乙烯基膦、二乙烯基苯基膦、三磺基苯基膦、三(五氟苯基)膦、三(三氟甲基苯基)膦、三甲苯基膦、三[4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)苯基]膦、三萘基膦、三呋喃基膦、三硫基苯基膦、二甲基苯基膦、甲基二苯基膦、乙基二苯基膦、丙基二苯基膦、異丙基二苯基膦、(4-(N,N-二甲基胺基)苯基)-雙(三級丁基)膦、二環己基(甲基苯基)膦、二烯丙基苯基膦、三(二甲基)胺基膦、三(二乙基)胺基膦、二苯基三甲基矽烷基膦、三(三甲基矽烷基)膦、二苯基膦基苯磺酸及其鹽、(苯基亞膦基(phenylphosphinidene))雙(苯磺酸)及其鹽、三(磺基苯基)膦及其鹽、三(甲基磺基苯基)膦及其鹽、三(二甲基磺基苯基)膦及其鹽、二環己基膦基-2,6-二甲氧基-1,1'-聯苯磺酸及其鹽、由下列式(B5)至(B79)表示的化合物及其類似物。包含在本發明的高分子電解質組成物中之膦化合物不限於上述實施例。





【0035】同樣地，該雙牙磷化合物的特定實施例包括雙(二苯基磷基)甲烷、雙(二苯基磷基)乙烷、雙(二苯基磷基)丙烷、雙(二苯基磷基)丁烷、雙(二苯基磷基)戊烷、雙(二苯基磷基)己烷、雙(二苯基磷基)庚烷、雙(二苯基磷基)辛烷、雙(二苯基磷基)壬烷、雙(二苯基磷基)癸烷、

雙[雙(五氟苯基)膦基]乙烷、雙(二苯基膦基)乙烯、雙(二苯基膦基)乙炔、雙[(苯基丙烷磺酸)膦]丁烷及其鹽、((二苯基膦基)苯基)二苯基膦、雙(二甲基膦基)甲烷、雙(二甲基膦基)乙烷、雙(二乙基膦基)乙烷、雙(二環己基膦基)甲烷、雙(二環己基膦基)乙烷、雙(二環己基膦基)丙烷、雙(二環己基膦基)丁烷、雙(二苯基膦基)苯、雙(二苯基膦基苯基)醚、雙(二苯基膦基)二苯基酮、2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘(於此之後亦指為 BINAP)、雙(二苯基膦基甲基)苯、雙(二環己基膦基苯基)醚、雙(二環己基膦基)二苯基酮、伸苯基二膦及四苯基二膦、由下列式(B87)至(B110)表示的化合物、及其類似物。

【0036】在這些磷化合物當中，就抗溶析性及抗熱水性及成本而論，雙(二苯基磷基)甲烷、雙(二苯基磷基)乙烷、雙(二苯基磷基)丙烷、雙(二苯基磷基)丁烷、雙(二苯基磷基)戊烷、雙(二苯基磷基)己烷、雙(二苯基磷基)庚烷、雙(二苯基磷基)辛烷、雙(二苯基磷基)壬烷、雙(二苯基磷基)癸烷、雙[雙(五氟苯基)磷基]乙烷、雙(二苯基磷基)乙烯、雙(二苯基磷基)乙炔、雙[(苯基丙烷磺酸)磷]丁烷及其鹽、((二苯基磷基)苯基)二苯基磷、雙(二甲基磷基)甲烷、雙(二甲基磷基)乙烷、雙(二乙基磷基)乙烷、雙(二環己基磷基)甲烷、雙(二環己基磷基)乙烷、雙(二環己基磷基)丙烷、雙(二環己基磷基)丁烷、雙(二苯基磷基)苯、雙(二苯基磷基)苯基)醚、雙(二苯基磷基)二苯基酮、BINAP、雙(二苯基磷基)甲基)苯、雙(二環己基磷基)苯基)醚、雙(二環己基磷基)二苯基酮、伸苯基二磷及四苯基二磷係更佳；雙(二苯基磷基)乙烷、雙(二苯基磷基)丙烷、雙(二苯基磷基)丁烷、雙[雙(五氟苯基)磷基]乙烷、雙[(苯基丙烷磺酸)磷]丁烷及其鹽、((二苯基磷基)苯基)二苯基磷、雙(二環己基磷基)乙烷、雙(二環己基磷基)丙烷、雙(二環己基磷基)丁烷、雙(二苯基磷基)苯及BINAP係進一步較佳；及雙(二苯基磷基)乙烷、雙(二苯基磷基)丙烷、雙(二苯基磷基)丁烷、雙(二苯基磷基)苯及BINAP係最佳。

【0037】再者，該單烷氧基磷化合物的實施例包括甲氧基二苯基磷、乙氧基二苯基磷、丁氧基二苯基磷、由下列式(B111)及(B112)表示的化合物及其類似物。此

係整數)表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，氫原子，胺基，氰基或硝基。同樣地，就抑制滲出而論， R_8 至 R_{15} 及 R_{16} 至 R_{23} 之至少一個進一步較佳為胺基。於此，該胺基代表一級至三級胺基或四級銨陽離子。

【0041】至於該含氮芳香族添加劑(C)，就對金屬的配位能力而論，由通式(C1)表示的化合物係更佳。如與由通式(C2)表示的化合物比較，在由通式(C1)表示的化合物中，二個含氮芳香環縮合，及一包含 N 原子且具有金屬配位能力的芳香環固定，而顯示出較高的金屬配位能力，如為一種螯合效應。另一方面，已考慮到由通式(C2)表示的化合物在金屬配位能力上稍微較差，因為二個含氮芳香環可自由轉動。同樣地，因為在通式(C1)中之縮合的二個含氮芳香環無法自由轉動且無如上所述之二個芳香環間之立體扭轉，已考慮到在二個芳香環中會由於共振效應而有電子交互作用。藉此，由通式(C1)表示的含氮芳香族化合物之還原性被改良，及已考慮到藉由與過氧化物及自由基反應所產生之含氮芳香族化合物的氧化劑更容易地由上述含磷添加劑還原，及可返回原始含氮芳香族化合物。

【0042】就成本而論，該含氮芳香族添加劑(C)更佳為至少一種選自於下列通式(C3)至(C13)的化合物；就對金屬的配位能力而論，進一步較佳為至少一種選自於通式(C4)至(C13)的化合物；及最佳為至少一種選自於通式(C4)至(C6)及(C8)至(C10)的化合物。

芳香族添加劑(C)之含量，及其不受限。但是，在該高分子電解質組成物中之添加劑的總加入量較佳為 0.01 重量%或較多及 15 重量%或較少，更佳為 0.05 重量%或較多及 3 重量%或較少，及進一步較佳為 0.1 重量%或較多及 2 重量%或較少。當總加入量係小於 0.01 重量%時，在某些情況中，耐久性變成不足。此外，當總加入量超過 15 重量%時，在某些情況中，質子導電度變成不足。

【0046】同樣地，在形成高分子電解質組成物的膜之高分子電解質膜中，該添加劑的總加入量較佳為 0.02 重量%或較多及 35 重量%或較少，更佳為 0.1 重量%或較多及 5 重量%或較少，及進一步較佳為 0.5 重量%或較多及 3 重量%或較少。當總加入量係小於 0.02 重量%時，在某些情況中，耐久性變成不足夠。此外，當總加入量超過 35 重量%時，在某些情況中，質子導電度變成不足夠。

[過渡金屬]

【0047】亦較佳的是，本發明之高分子電解質組成物進一步包括至少一種選自於由下列所組成之群的過渡金屬：Ce、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag 及 Au。至於這些過渡金屬，於此可使用選自於由這些過渡金屬、這些過渡金屬的離子、包含這些過渡金屬離子的鹽、及這些過渡金屬之氧化物所組成之群之一或多種。

【0048】在此當中，從高度作為自由基清除劑及過氧化物分解劑的功能之觀點來看，較佳的金屬為 Ce、Mn、V、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag 及 Au；

更佳的金屬為 Ce、Mn、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag 及 Au；進一步較佳的金屬為 Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag 及 Au；及最佳的金屬為 Pt、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd 及 Au。

【0049】可考慮在電力產生特徵與耐久性間之平衡適當地選擇在本發明中所使用的過渡金屬含量，及其不受限制。但是，其含量較佳為 0.01 重量%或較多及 15 重量%或較少，相對於整體高分子電解質組成物；進一步較佳為 0.05 重量%或較多及 3 重量%或較少，及最佳為 0.1 重量%或較多及 2 重量%或較少。

【0050】同樣地，在形成高分子電解質組成物的膜之高分子電解質膜中，該過渡金屬的含量較佳為 0.02 重量%或較多及 35 重量%或較少，更佳為 0.1 重量%或較多及 5 重量%或較少，及進一步較佳為 0.5 重量%或較多及 3 重量%或較少。

【0051】於此，當該過渡金屬係包括過渡金屬的鹽或氧化物時，該過渡金屬的含量係定義為相等於在該化合物中的過渡金屬含量(僅有過渡金屬部分)。

【0052】再者，亦可考慮在電力產生特徵與耐久性間之平衡適當地選擇在本發明中所使用的含磷添加劑(B)、含氮芳香族添加劑(C)及過渡金屬之含量比率，及其不受限制。但是，在該芳香環中的磷對過渡金屬之莫耳比率及氮對過渡金屬之莫耳比率較佳為 0.01 或較大及 100 或較小。在該芳香環中之磷對過渡金屬的莫耳比率及氮對過渡金屬的莫耳比率更佳為 20 或較小，及進一步較佳為 10 或較小。

【0053】該包含過渡金屬離子的鹽之實施例包括包含正三價鈾離子的鹽、包含正四價鈾離子的鹽、包含正二價錳離子的鹽及包含正三價錳的鹽。該包含正三價鈾離子的鹽包括醋酸鈾、氯化鈾、硝酸鈾、碳酸鈾、硫酸鈾及其類似物。包含正四價鈾離子的鹽包括硫酸鈾、硫酸銨鈾(IV)及其類似物。包含正二價錳離子的鹽包括醋酸錳、氯化錳、硝酸錳、碳酸錳、硫酸錳及其類似物。包含正三價錳的鹽包括醋酸錳及其類似物。在此當中，使用硝酸鈾及硝酸錳因為其對氧化變質之高度抑制效應而係較佳。

【0054】該過渡金屬離子可單獨存在或可以與有機化合物配位的錯合物存在。在此當中，從該添加劑在燃料電池操作期間的溶析及該高分子電解質組成物之離子交聯及凝膠化被抑制(優良的抗凝膠性)之觀點來說，本發明之含磷化合物(B)及含氮芳香族化合物(C)的錯合物係較佳；及再者，當該含磷添加劑(B)係由通式(B1)表示的雙牙化合物及該含氮芳香族添加劑(C)係由通式(C1)表示的啡啉化合物時係進一步較佳，因為其可形成具有更優良的抗溶析性及抗凝膠性之錯合物。再者，當該含磷化合物(B1)係雙牙磷化合物或雙牙單烷氧基磷化合物時係最佳，因為其可形成具有更優良的抗溶析性及凝膠抗性之錯合物。

【0055】此外，該過渡金屬的氧化物之實施例包括氧化鈾、氧化錳、氧化鈦、氧化鈷、氧化鎳、氧化鉻、氧化銻及氧化鉛。在此當中，氧化鈾及氧化錳因為其對抑制氧化變質之高度效應而係較佳。

[含離子基團的高分子(A)]

【0056】其次，將描述在本發明中所使用之含離子基團的高分子(A)。

【0057】在本發明中所使用之含離子基團的高分子(A)可係任何全氟系高分子及烴系高分子，只要該高分子可滿足電力產生特徵及化學穩定性二者。

【0058】該全氟系高分子於此意謂著在一高分子中的烷基及/或伸烷基之大部分或全部氫原子係經氟原子取代的高分子。該包含離子基團之全氟系高分子之典型實施例可包括商業產品，諸如 Nafion(註冊商標，由 DuPont 製造)、Flemion(註冊商標，由 Asahi Glass Co., Ltd. 製造)及 Aciplex(註冊商標，由 Asahi Kasei Corporation 製造)。

【0059】這些全氟系高分子非常昂貴及具有大量氣體交越(gas cross-over)的問題。同樣地，從機械強度、物理耐久性、化學穩定性及其類似性質的觀點來看，在本發明中所使用之含離子基團的高分子(A)較佳為烴系高分子，及更佳為在主鏈中具有芳香環之烴系高分子。於此，該芳香環可不僅包括烴系芳香環，而且亦包括雜環及其類似物。再者，脂肪族系單元可與該芳香環單元一起構成該高分子作為其一部分。

【0060】該在主鏈中具有芳香環之烴系高分子之特定實施例包括下列高分子：諸如聚砜、聚醚砜、聚氧化伸苯基、聚伸芳基醚系高分子、聚硫化伸苯基、聚硫化伸芳基砜、聚對伸苯基、聚伸芳基系高分子、聚伸芳基酮、聚醚酮、聚氧化伸芳基磷、聚氧化醚磷、聚苯并噁唑、

聚苯并噻唑、對苯并咪唑、芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺及聚醯亞胺砒。

【0061】在此當中，從機械強度、物理持久性及製造成本的觀點來看，芳香族聚醚系高分子進一步較佳。再者，從具有由好的主鏈骨架結構填充及由極強的分子間聚集力造成之結晶性及具有完全不溶於一般溶劑的性質之觀點來看，及從優良的抗拉強度及拉伸、撕裂強度及抗疲勞性的觀點來看，芳香族聚醚酮系高分子係特別佳。於本文中指出之芳香族聚醚酮系高分子係在主鏈中具有至少一個芳香環、一醚鍵結及一酮鍵結之高分子的通稱，及包括芳香族聚醚酮、芳香族聚醚酮酮、芳香族聚醚醚酮、芳香族聚醚醚酮酮、芳香族聚醚酮醚酮酮、芳香族聚醚酮砒、芳香族聚醚酮氧化膦、芳香族聚醚酮膦及其類似物。

【0062】該含離子基團的高分子(A)之離子基團較佳為具有負電荷的原子基團，及較佳為具有質子交換能力的原子基團。該型式的官能基較佳包括磺酸基團、磺醯亞胺基團、硫酸基團、膦酸基團、磷酸基團及羧酸基團。同樣地，該離子基團包括該基團變成各別鹽之基團。形成這些鹽的陽離子可包括任意的金屬陽離子、 NR_4^+ (R係任意的有機基團)及其類似物。可不特別限制價數及其類似性質地使用金屬陽離子。較佳的金屬陽離子之特定的實施例包括陽離子，諸如 Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、Ti、Al、Fe、Pt、Rh、Ru、Ir 及 Pd。在此當中，較佳為使用不貴且能容易質子取代的陽離子 Na、K 及 Li。在此

當中，從高質子導電度的觀點來看，更佳為包括至少磺酸基團、磺醯亞胺基團或硫酸基團；最佳為從原料成本的觀點來看，包括至少磺酸基團。

【0063】可應用之引進離子基團的方法包括使用具有離子基團的單體進行聚合之方法；及在聚合物反應中引進離子基團之方法。

【0064】至於藉由使用具有離子基團之單體進行聚合的方法，可使用在重覆單元中具有離子基團之單體。此方法係例如揭示在 *Journal of Membrane Science*, 197, 2002, 第 231-242 頁中。該方法容易控制高分子的離子交換容量，因此較佳。

【0065】藉由聚合物反應引進離子基團的方法可藉由例如描述在 *Polymer Preprints, Japan*, 51, 2002, 第 750 頁及其類似文獻中的方法完成。可藉由例如將具有羥基的高分子磷酸酯化而完成將磷酸基團引進在主鏈中具有芳香環之烴系高分子中。可藉由例如將具有烷基或羥基烷基的高分子氧化而完成引進羧酸基團。可藉由例如將具有羥基的高分子硫酸酯化而完成引進硫酸基團。對將磺酸基團引進在主鏈中具有芳香環之烴系高分子中來說，例如，可使用描述在日本專利特開平 02-16126 號公報、日本專利特開平 02-208322 號公報或其類似文獻中的方法。特別是，例如，可藉由讓在主鏈中具有芳香環之烴系高分子在諸如氯仿之溶劑中與諸如氯磺酸之磺化劑反應，或藉由讓烴系高分子在濃硫酸或發煙硫酸中反應來進行磺化。該磺化劑無特別限制，只要該試劑可將

高分子磺酸化，及除了上述外，可使用三氧化硫及其類似物。在藉由上述方法磺酸化在主鏈中具有芳香環之烴系高分子之情況中，可藉由磺化劑的使用量、反應溫度及反應時間來控制該磺化程度。可藉由例如使用一讓磺酸基團與磺醯胺基團反應的方法完成將磺醯亞胺基團引進在主鏈中具有芳香環之烴系高分子中。

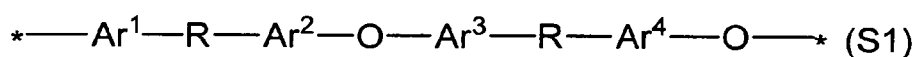
【0066】如此獲得之含離子基團的高分子(A)之分子量的較佳範圍，以相對聚苯乙烯的重量平均分子量，係在 1,000 至 5000,000 內，更佳為 10,000 至 500,000。當該分子量係小於 1,000 時，該模塑膜之任何機械強度包括破裂、物理耐久性及耐溶劑性可能不夠。另一方面，當該分子量超過 5000,000 時，溶解度不足及溶液黏度高，因此在某些情況中產生差的加工性。

【0067】從在低濕度條件下之質子導電度及電力產生特徵的觀點來看，在本發明中所使用之含離子基團的高分子(A)更佳為一嵌段高分子，其包括一包含離子基團的鏈段(A1)及一不包含離子基團的鏈段(A2)。於此，為了方便起見，於本文中描述為“不包含離子基團的鏈段(A2)”，但是該鏈段(A2)在不影響作為電解質膜的性能之決定性副作用的範圍內不排除包含少量離子基團。同樣地，具有連接該等鏈段的連結劑部分之嵌段高分子進一步較佳。連結劑之存在可連接不同鏈段，同時有效地抑制側反應。

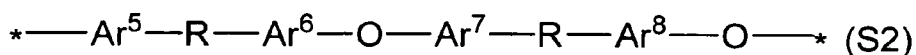
【0068】該包含離子基團的鏈段(A1)及不包含離子基團的鏈段(A2)之數量平均分子量係與該相分離結構的區

段尺寸相關，及從在低濕度條件下的質子導電度與物理耐久性間之平衡的觀點來看，它們每個更佳為 5,000 或較大，進一步較佳為 10,000 或較大，及最佳為 15,000 或較大。此外，每個的數量平均分子量更佳為 50,000 或較小，進一步較佳為 40,000 或較小，及最佳為 30,000 或較小。

【0069】至於該嵌段高分子(A)的型式，該包含離子基團的鏈段(A1)包括由下列通式(S1)表示之構成單元及該不包含離子基團的鏈段(A2)包括由通式(S2)表示之構成單元進一步較佳。



其中在通式(S1)中，Ar¹至Ar⁴各自代表任意的二價伸芳基；Ar¹及Ar²之至少一個具有離子基團作為取代基；Ar³及Ar⁴可或可不包含離子基團作為取代基；Ar¹至Ar⁴自者可任意地以除了離子基團外的基團取代；對每個構成單元來說，Ar¹至Ar⁴可相同或不同；R代表酮基團或可經誘導成酮基團的保護基團，及每個可相同或不同；及符號*表示一與通式(S1)或與其它構成單元的鍵結部分。

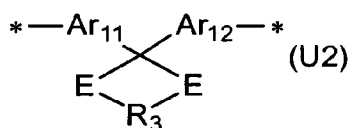
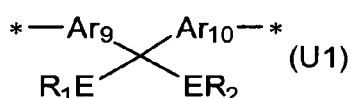


其中在通式(S2)中，Ar⁵至Ar⁸每個代表任意的二價伸芳基、可經任意取代及不具有離子基團；對每個構成單元來說，Ar⁵至Ar⁸可相同或不同；R代表酮基團或可經誘導成酮基團的保護基團，及每個可相同或不同；及符號*表示一與通式(S2)或與其它構成單元的鍵結部分。

【0070】該可經誘導成酮基團的保護基團之特定實施例有通常在有機合成中所使用的保護基團，及該保護基團代表一在隨後步驟移除的前提下暫時引進及可藉由去保護返回原始酮基團的取代基。

【0071】此等保護基例如詳細描述在 Theodora W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", U.S., John Wiley & Sons, Inc. 1981 中，及它們可較佳地使用。可考慮到反應性及保護反應及去保護反應的產率、包含該保護基團的狀態之穩定性、製造成本及其類似性質適當地選擇該等反應。在此當中，特別是，較佳為使用在縮酮部分處保護/去保護酮部分之方法及在縮酮部分處藉由雜原子類似物(諸如硫縮酮)保護/去保護酮部分之方法。

【0072】包含保護基團的更佳構成單元包括至少一種選自於下列通式(U1)及(U2)的單元。



其中在式(U1)及(U2)中，Ar₉至Ar₁₂各自係任意的二價伸芳基；R₁及R₂每個係至少一種選自於H及烷基的基團；R₃係任意的伸烷基；E係O或S，每個可代表二或更多種基團；及由式(U1)及(U2)表示的基團可經任意取代。

【0073】在此當中，從化合物的氣味、反應性、穩定性及其類似性質之觀點來說，最佳的是在通式(U1)及(U2)中之 E 係 O，也就是說，在縮酮部分處保護/去保護酮部分之方法係最佳。

【0074】在通式(U1)中，從穩定性的觀點來看， R_1 及 R_2 更佳為烷基，進一步較佳為具有 1 至 6 個碳的烷基，及最佳為具有 1 至 3 個碳的烷基。此外，在通式(U2)中，從穩定性的觀點來看， R_3 更佳為具有 1 至 7 個碳的伸烷基，及最佳為具有 1 至 4 個碳的伸烷基。 R_3 的特定實施例包括 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 及其類似物，及 R_3 不限於這些實施例。

【0075】在由通式(U1)及(U2)表示的構成單元當中，從諸如抗水解性之穩定性的觀點來看，使用至少具有通式(U2)的構成單元係更佳。再者，在通式(U2)中， R_3 較佳為具有 1 至 7 個碳的伸烷基，也就是說，由 $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1}$ ($n1$ 係 1 至 7 的整數) 表示之基團；及從穩定性及容易合成的觀點來看，最佳為至少一種選自於 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 之基團。

【0076】該去保護反應可於水及酸存在下，在均相或非均相條件下進行，但是從機械強度、物理耐久性及耐溶劑性的觀點來看，在模塑成膜或其類似物後進行酸處理的方法係更佳。特別是，可藉由將其沈浸在鹽酸水溶液或硫酸水溶液中去保護該模塑膜。可適當地選擇酸濃度及水溶液溫度。

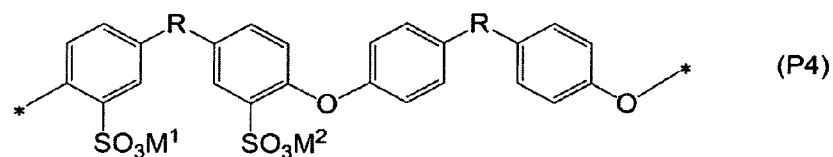
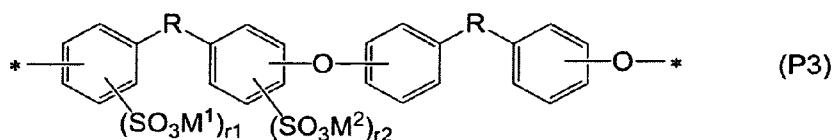
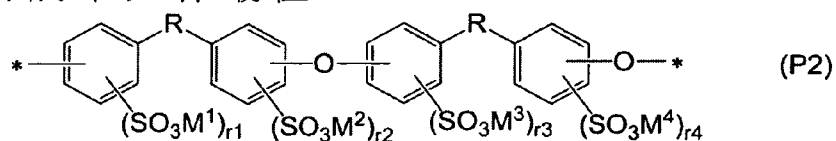
【0077】包括由通式(S1)及(S2)表示的構成單元之嵌段高分子當透過去保護使用作為電解質膜時，其藉由該拉電子性酮基團化學安定化全部的伸芳基，及藉由透過提供結晶性而韌化及透過藉由降低玻璃轉換溫度而軟化進一步改良物理耐久性。

【0078】在通式(S1)及(S2)中，Ar¹至Ar⁸包括：烴系伸芳基，諸如伸苯基、伸萘基、伸聯苯基及萘二基；及雜伸芳基，諸如吡啶二基、喹【口+号】啉二基及噻吩二基。較佳的基團為伸苯基，及最佳的基團為對-伸苯基。

【0079】作為該包含離子基團的鏈段(A1)，一化學安定、因為拉電子效應增加酸性及在高密度處引進離子基團的構成單元係更佳。同樣地，作為該不包含離子基團的鏈段(A2)，一化學安定及藉由強分子間內聚力而具有結晶性的構成單元係更佳。

【0080】由通式(S1)表示且包括在包含離子基團的鏈段(A1)中之構成單元的含量更佳為20莫耳%或較多，進一步較佳為50莫耳%或較多，及最佳為80莫耳%或較多。同樣地，由通式(S2)表示且包括在不包含離子基團的鏈段(A2)中之構成單元的含量更佳為20莫耳%或較多，進一步較佳為50莫耳%或較多，及最佳為80莫耳%或較多。當由通式(S2)表示且包括在不包含離子基團的鏈段(A2)中之構成單元的含量係小於20莫耳%時，當透過去保護使用作為電解質膜時，就由於結晶性之機械強度、尺寸穩定性及物理耐久性而論，本發明的效應趨向於不足夠。

【0081】由通式(S1)表示的更佳構成單元之特定實施例包括由下列通式(P2)表示的構成單元，從原料可用度的觀點來看。在此當中，從原料可用度及可聚合性的觀點來看，由式(P3)表示的構成單元係更佳，及由式(P4)表示的構成單元係最佳。



其中在式(P2)、(P3)及(P4)中， M^1 至 M^4 各自可代表氫、金屬陽離子及銨陽離子 NR_4^+ (R係任意的有機基團)； M^1 至 M^4 可代表二或更多種基團； r_1 至 r_4 各自獨立地係0至2的整數； r_1+r_2 表示1至8的整數；對每個構成單元來說， r_1 至 r_4 可不同；R代表酮基團或可經誘導成酮基團的保護基團，及每個可相同或不同；及符號*表示一與式(P2)、(P3)及(P4)或與其它構成單元的鍵結部分。

【0082】至於在本發明中所使用的嵌段高分子，該包含離子基團的鏈段(A1)對不包含離子基團的鏈段(A2)之莫耳組成物比率(A1/A2)更佳為0.2或較大，進一步較佳

為 0.33 或較大，及最佳為 0.5 或較大。此外，該莫耳組成物比率(A1/A2)更佳為 5 或較小，進一步較佳為 3 或較小，及最佳為 2 或較小。當該莫耳組成物比率(A1/A2)係小於 0.2 或超過 5 時，在低濕度條件下之質子導電度趨向於不足夠，及抗熱水性及物理耐久性趨向於不足夠。

【0083】從在低濕度條件下之質子導電度的觀點來看，該包含離子基團的鏈段(A1)之離子交換容量較佳為 2.5 毫當量/克或較大，更佳為 3 毫當量/克或較大，及進一步較佳為 3.5 毫當量/克或較大。此外，從抗熱水性及物理耐久性的觀點來看，其離子交換容量較佳為 6.5 毫當量/克或較小，更佳為 5 毫當量/克或較小，及進一步較佳為 4.5 毫當量/克或較小。

【0084】從抗熱水性、機械強度、尺寸穩定性及物理耐久性的觀點來看，該不包含離子基團的鏈段(A2)之離子交換容量較佳為低值，及較佳為 1 毫當量/克或較小，更佳為 0.5 毫當量/克或較小，及進一步較佳為 0.1 毫當量/克或較小。

【0085】當該嵌段高分子具有磺酸基團時，從在質子導電度與防水性間之平衡的觀點來看，其離子交換容量較佳為在 0.1 至 5 毫當量/克的範圍內，更佳為 1.5 毫當量/克或較大，及進一步較佳為 2 毫當量/克或較大。該離子交換容量更佳為 3.5 毫當量/克或較小，及進一步較佳為 3 毫當量/克或較小。當該離子交換容量係小於 0.1 毫當量/克時，在某些情況中，質子導電度變成不足夠。當該離子交換容量係大於 5 毫當量/克時，在某些情況中，防水性變成不足夠。

【0086】於本文中，該離子交換容量係定義為藉由中和滴定法所獲得的值。如下進行中和滴定法。進行三或更多次測量及取其平均。

(1)電解質膜係經質子取代及以純水完全沖洗。在擦拭掉於電解質膜表面上的水後，該膜係在 100°C 下真空乾燥 12 小時或更多，及獲得乾重量。

(2)將 50 毫升 5 重量%硫酸鈉水溶液加入至該電解質，及允許所產生的溶液靜置 12 小時用以進行離子交換。

(3)使用 0.01 莫耳/升氫氧化鈉水溶液滴定所產生的硫酸。加入可商業購得用於滴定的 0.1w/v%酚酞溶液作為指示劑。在顏色轉成淡紫紅色的點處係定義為終點。

(4)從下列式獲得離子交換容量。

離子交換容量(毫當量/克)=[氫氧化鈉水溶液濃度(毫莫耳/毫升)x 滴定量(毫升)]/樣品的乾重量(克)

【0087】用以合成構成該包含離子基團的鏈段(A1)及該不包含離子基團的鏈段(A2)之寡聚物的方法不特別限制，只要該方法係一種獲得實質上足夠的分子量之方法。例如，該合成可透過使用下列反應進行：芳香族活性二鹵化物化合物與二價酚化合物之芳香族親核基取代反應；或經鹵化的芳香族酚化合物之芳香族親核基取代反應。

【0088】至於使用來合成構成該包含離子基團的鏈段(A1)之寡聚物的芳香族活性二鹵化物化合物，從化學穩定性、製造成本及精確控制離子基團量之可用性的觀點

來看，使用一將離子基團引進芳香族活性二鹵化物化合物中的化合物作為單體係較佳。具有磺酸基團作為該離子基團的單體之較佳特定實施例可包括 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯基砒、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基砒、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯基苯基氧化膦、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基苯基氧化膦及其類似物。在此當中，從化學穩定性及物理耐久性的觀點來看，更佳的化合物係 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯基酮及 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮；及從聚合活性的觀點來看，最佳的化合物係 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮。

【0089】同樣地，使用來合成構成該包含離子基團的鏈段(A1)之寡聚物及構成該不包含離子基團的鏈段(A2)之寡聚物之不具有離子基團的芳香族活性二鹵化物化合物之實施例可包括 4,4'-二氯二苯基砒、4,4'-二氟二苯基砒、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氟二苯基酮、4,4'-二氯二苯基苯基氧化膦、4,4'-二氟二苯基苯基氧化膦、2,6-二氯苯并膦、2,6-二氟苯并膦及其類似物。在此當中，從提供結晶性、機械強度、物理耐久性及抗熱水性的觀點來看，4,4'-二氯二苯基酮及 4,4'-二氟二苯基酮係更佳；及從聚合活性的觀點來看，4,4'-二氟二苯基酮係最佳。這些芳香族活性二鹵化物化合物可單獨使用，及亦可與複數種芳香族活性二鹵化物化合物一起使用。

【0090】同樣地，使用來合成構成該包含離子基團的鏈段(A1)之寡聚物及構成該不包含離子基團的鏈段(A2)之寡聚物之不包含離子基團的單體之實施例可包括經鹵化的芳香族羥基化合物。該化合物可藉由與上述芳香族活性二鹵化物化合物共聚合而合成一鏈段。雖然該經鹵化的芳香族羥基化合物不特別限制，其包括下列作為實施例：4-羥基-4'-氯二苯基酮、4-羥基-4'-氟二苯基酮、4-羥基-4'-氯二苯基砒、4-羥基-4'-氟二苯基砒、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)砒、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氟苯基)砒、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)酮、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氟苯基)酮及其類似物。它們可單獨使用，及可以其二或更多種的混合物使用。再者，該芳香族聚醚系化合物可藉由讓這些經鹵化的芳香族羥基化合物在經活化經雙鹵化的芳香族化合物與芳香族二羥基化合物間之反應中進行反應而合成。

【0091】該用於嵌段高分子的合成方法不特別限制，只要該方法係一種獲得實質上足夠的分子量之方法。例如，該合成可透過使用以下來完成：構成該包含離子基團的鏈段之寡聚物及構成該不包含離子基團的鏈段之寡聚物的芳香族親核基取代反應。

【0092】在係進行以獲得構成該嵌段高分子的鏈段之寡聚物或來自該寡聚物的嵌段高分子之芳香族親核基取代反應中，上述單體混合物或鏈段混合物係於鹼性化合物存在下反應。該聚合可在溫度範圍 0 至 350°C 下進行，及 50 至 250°C 的溫度係較佳。當該溫度係低於 0°C 時，

該反應趨向於不充分地進行，及當溫度高於 350°C 時，高分子分解趨向於開始發生。

【0093】雖然該聚合反應可沒有溶劑而進行，但以在溶劑中進行該反應為較佳。合適的溶劑包括非質子極性溶劑，諸如 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-咪唑啉酮及六甲基磷酸三醯胺 (hexamethylphosphone triamide) 及其類似物，但不限於這些溶劑，及可施用任何溶劑，只要該溶劑可在該芳香族親核基取代反應中用作為安定的溶劑。這些有機溶劑可單獨或以其二或更多種的混合物使用。

【0094】在該芳香族親核基取代反應中所使用的鹼性化合物之實施例包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉及碳酸氫鉀，但不限於這些化合物，及可使用任何鹼性化合物，只要該化合物可將該芳香族雙醇改變成該活性酚鹽 (phenoxide) 結構。此外，為了增加該酚鹽的親核性，加入冠狀醚諸如 18-冠-6 係較佳。在某些情況中，這些冠狀醚與在該磺酸基團中的鈉離子及鉀離子配位，因此改良對有機溶劑的溶解度及可適宜地使用。

【0095】在該芳香族親核基取代反應中，在某些情況中，會產生水作為副產物。此時，與聚合溶劑無關，甲苯或其類似物可造成共存在於該反應系統中以將水以共沸物從該系統中移除。至於從該反應系統移除水的方法，可使用諸如分子篩之吸水劑。

【0096】欲使用來移除反應水或在反應期間所引進的水之共沸劑正常係一不實質上干擾聚合的任意無活性化合物，其與水進行共蒸餾及在溫度範圍約 25°C 至約 250°C 下沸騰。該正常共沸劑包括苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、二氯苯、三氯苯、環己烷及其類似物。自然地，選擇具有沸點比欲使用的雙極性溶劑沸點低之共沸劑係有用的。雖然正常使用一共沸劑，當使用高反應溫度例如 200°C 或較高時，並非總是需要使用共沸劑，特別是當將惰性氣體連續噴灑到反應混合物上時。正常來說，該反應係想要在無氧存在的惰性環境中之狀態下進行。

【0097】當該芳香族親核基取代反應係在溶劑中進行時，較佳的是充入單體，以使欲獲得的高分子濃度係 5 至 50 重量%。當欲獲得的高分子濃度係小於 5 重量%時，聚合度趨向於不增加。另一方面，當該濃度係大於 50 重量%時，該反應系統的黏度變成過高，其趨向於造成在反應產物的後處理上困難。

【0098】在聚合反應完成後，藉由蒸發從該反應溶液中移除溶劑，及如需要，在沖洗殘餘物後獲得想要的高分子。此外，亦可藉由下列方法獲得高分子：將該反應溶液加入至一具有低的高分子溶解度及高的無機鹽副產物溶解度之溶劑中，因此移除該無機鹽及以固體析出該高分子；及過濾出沈澱物。如適當的話，以水、醇或其它溶劑沖洗所回收的高分子，接著乾燥。當獲得想要的分子量時，在某些情況中，可藉由引進形成穩定的終端

基團之酚鹽或鹵化物封端劑造成該鹵化物或酚鹽終端基團反應。

【0099】當使用一嵌段高分子作為在本發明的高分子電解質組成物中之含離子基團的高分子(A)時，該含磷添加劑(B)及含氮芳香族添加劑(C)可藉由適當地選擇其極性(親水及疏水性質)，集中位於由包含離子基團的鏈段(A1)形成之親水性區段中及在由不包含離子基團的鏈段(A2)形成之疏水性區段中。要考慮到的是，羥基自由基及過氧化氫通常具有高親水性及存在於由包含離子基團的鏈段(A)所形成之親水性區段中，因此切割該鏈段。因此，該親水性添加劑係有效安定化該包含離子基團的鏈段(A1)。另一方面，由不包含離子基團的鏈段(A2)所形成之疏水性區段係一促成機械強度的組分，因此藉由對其放置該疏水性添加劑，該疏水性區段係視為具有改良物理耐久性的效應。如需要的話，結合使用親水性添加劑及疏水性添加劑亦較佳。

【0100】使用作為該含離子基團的高分子(A)之較佳嵌段高分子係一種允許使用 TEM 在倍率 50,000 下觀察到該相分離結構的高分子，及由影像處理決定提供 5 奈米或較大及 500 奈米或較小的平均層間距離或平均顆粒間距離。在此當中，10 奈米或較大及 50 奈米或較小的平均層間距離或平均顆粒間距離係更佳，及 15 奈米或較大及 30 奈米或較小進一步較佳。當無法透過穿透式電子顯微鏡觀察到該相分離結構時，或當該平均層間距離或平均顆粒間距離係小於 5 奈米時，在某些情況中，該離

子通道的連續性不足及導電度變成不足。此外，當該層間距離超過 500 奈米時，在某些情況中，機械強度及尺寸穩定性變差。

【0101】該使用作為含離子基團的高分子(A)之嵌段高分子較佳為具有結晶性，同時保持該相分離結構。更特別的是，最好藉由示差掃描卡計(DSC)或藉由寬角度 X 射線繞射儀證實該嵌段高分子具有結晶性。特別是，較佳為藉由示差掃描卡計測量具有結晶熱 0.1 焦耳/克或較大，或藉由寬角度 X 射線繞射儀測量具有結晶程度 0.5% 或較大。用語”具有結晶性”意謂著該高分子當加熱時可結晶，具有可結晶性質或已經結晶。此外，用語”非晶相高分子”意謂著一非為結晶高分子及不實質上發展出結晶的高分子。此外，甚至對結晶高分子來說，當該高分子未充分地發展出結晶時，在某些情況中，該高分子係呈非晶相狀態。

[加入添加劑的方法]

【0102】在本發明中，將該含磷添加劑(B)及含氮芳香族添加劑(C)加入至該含離子基團的高分子(A)之方法不特別限制，及從優異的大量生產力之觀點來看，較佳為使用(1)至(3)的任何方法。

(1)將該含磷添加劑(B)及含氮芳香族添加劑(C)溶解或分散在該含離子基團的高分子(A)之溶液或分散液中，然後使用所產生的溶液形成膜因此製備該高分子電解質膜之方法。

(2)將已溶解之含磷添加劑(B)及/或含氮芳香族添加劑(C)的液體施用在由含離子基團的高分子(A)構成之高分子電解質膜上的方法。

(3)將該由含離子基團的高分子(A)構成之高分子電解質膜沈浸進已溶解含磷添加劑(B)及/或含氮芳香族添加劑(C)的液體中之方法。

[其它]

【0103】根據本發明的高分子電解質組成物作為該高分子電解質形成物件係特別佳。在本發明中的用語”高分子電解質形成物件”意謂著所形成的物件包括本發明之高分子電解質組成物。本發明之高分子電解質形成物件可依用途而呈不同形狀，諸如膜(包括薄膜及薄膜狀物)、板、纖維、中空纖維、顆粒、塊狀、細孔、塗層及發泡體。因為改良高分子設計的自由度及改良多種特徵(諸如機械特徵及耐溶劑性)，它們可應用在廣泛使用範圍中。特別是，當該高分子電解質形成物件係膜時，該使用係較佳。

【0104】將本發明的高分子電解質組成物形成高分子電解質膜之方法不特別限制，及於此可使用以溶液狀態或以熔融狀態形成膜的方法。在前者情況中，於此可例示出一種藉由將高分子電解質材料溶解在諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮之溶劑中，及在玻璃板或其類似物上進行該溶液之流延塗布，接著移除溶劑之形成膜的方法。

【0105】可使用於該膜形成的合適溶劑係一種可溶解該高分子電解質組成物，然後允許移除其之溶劑。較佳

S

使用的溶劑之實施例有：非質子極性溶劑，諸如 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-咪唑啉酮及六甲基磷酸三醯胺；酯系溶劑，諸如 γ -丁內酯及醋酸丁酯；碳酸酯系溶劑，諸如碳酸乙二酯及碳酸丙二酯；伸烷基二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚及丙二醇單乙基醚；醇系溶劑，諸如異丙醇；水；及其混合物。在這些當中，非質子極性溶劑因為最高的溶解度係較佳。此外，為了增加該包含離子基團的鏈段(A1)之溶解度，加入冠狀醚諸如 18-冠-6 係較佳。

【0106】為了獲得具韌性的膜，較佳的方法為讓經製備以便提供必需的固體濃度之高分子溶液接受常壓過濾或正壓過濾，因此從該高分子電解質溶液中移除外源物質。雖然於本文中所使用的過濾媒質不特別限制，但玻璃過濾器及金屬過濾器係較佳。對過濾來說，允許該高分子溶液通過之最小過濾器孔洞尺寸較佳為 1 微米或較小。

【0107】其次，讓如此獲得之高分子電解質膜在該離子基團的至少一部分係金屬鹽之狀態下接受熱處理係較佳。當所使用的高分子電解質材料係以金屬鹽狀態聚合時，較佳為在該條件下形成該膜及執行該熱處理。該金屬鹽的金屬係一種能與離子基團形成鹽之金屬，及從價格及環境負載的觀點來看，較佳的金屬包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、

Cu、Zn、Zr、Mo 及 W。在這些當中，更佳的金屬為 Li、Na、K、Ca、Sr 及 Ba，及進一步更佳的金屬為 Li、Na 及 K。該熱處理溫度較佳為在範圍 80 至 350°C 內，更佳為 100 至 200°C，及特別佳為 120 至 150°C。該熱處理時間較佳為 10 秒至 12 小時，進一步較佳為 30 秒至 6 小時，及特別佳為 1 分鐘至 1 小時。當該熱處理溫度過低時，在某些情況中，機械強度及物理耐久性變成不足夠。另一方面，當該熱處理溫度過高時，在某些情況中，進行該膜材料之化學分解。當該熱處理時間係短於 10 秒時，在某些情況中，該熱處理效應變成不足夠。反之，當該熱處理時間超過 12 小時時，該膜材料趨向於惡化。

【0108】如需要時，藉由熱處理所獲得的高分子電解質膜可藉由將其沈浸進酸性水溶液中進行質子取代。藉由以此方法模塑，該高分子電解質膜使得同步達成較好的質子導電度與物理耐久性平衡係可能的。

【0109】較佳為該高分子電解質膜之厚度適合以在 1 至 2,000 微米內的範圍使用。為了讓該膜之機械強度及物理耐久性達到可實行的使用程度，該厚度較佳為大於 1 微米。為了減少膜電阻或改良電力產生性能，該厚度較佳為小於 2,000 微米。進一步較佳的膜厚度範圍為 3 至 50 微米，及特別佳的範圍為 10 至 30 微米。該膜厚度可藉由溶液濃度或藉由在基材上的塗層厚度控制。

【0110】此外，於此可在不違悖本發明之目標的範圍內，進一步將使用於普通高分子化合物的添加劑(諸如結晶成核劑、塑化劑、安定劑、抗氧化劑及脫模劑)加入至該高分子電解質膜。

【0111】再者，於此可在不相反地影響上述特徵之範圍內加入不同高分子、彈性體、充填劑、細顆粒、不同添加劑及其類似物，以提高機械強度、熱穩定性、加工性及其類似性質。此外，該高分子電解質膜可以細孔膜、不織布、篩網及其類似物補強。

【0112】本發明之高分子電解質形成物件可應用於多種用途。例如，其可應用在醫療用途，諸如體外循環管柱或人造皮、過濾器用途、離子交換樹脂用途，諸如抗氯逆滲透膜、不同結構用材料、電化學用途、增濕膜、防霧膜、抗靜電膜、太陽能電池膜及阻氣材料。同樣地，該高分子電解質形成物件係合適於人造肌肉及致動器材料。在此當中，本發明的高分子電解質形成物件更佳為使用在不同的電化學用途中。該電化學用途的實施例包括燃料電池、氧化還原液流電池、水電解槽及氯鹼電解槽。在此當中，特別佳為使用於燃料電池。

【0113】當將本發明的高分子電解質組成物使用於高分子電解質燃料電池時，高分子電解質膜、電極觸媒層及其類似物係較佳。在此當中，其係合適地使用於高分子電解質膜。本發明的高分子電解質組成物具有高化學穩定性，及因此該組成物亦可特別佳使用作為在其附近中發生電化學反應之電極觸媒層的黏著劑。

【0114】該高分子電解質燃料電池具有一結構，其中在該高分子電解質膜的二邊上相繼地積層一觸媒層、一電極基材及一分離器。在此當中，在該電解質膜的二邊上積層一觸媒層的膜(即，具有一觸媒層/電解質膜/觸媒

層的層構造)係稱為具有觸媒層的電解質膜(CCM)；及在電解質膜的二邊上相繼地積層一觸媒層及一氣體擴散基材的膜(即，具有一氣體擴散基材/觸媒層/電解質膜/觸媒層/氣體擴散基材的層構造)係稱為電極-電解質膜複合體或膜電極複合體(MEA)。

【0115】至於用來製造 CCM 方的法，通常使用一塗布系統，其將一用於形成觸媒層的觸媒層糊狀組成物施用在電解質膜表面上及乾燥。

【0116】當藉由加壓器來製備一膜電極複合體(MEA)時，於此可施用一已知的方法，諸如描述在 *Journal of Electrochemistry*, 1985, 53, 第 269 頁, (Electrochemical Society of Japan)中之"Chemical Plating Methods"；及描述在 *Electrochemical Science and Technology*, 1988, 135, 9, 第 2209 頁中之"Hot press joining of gas-diffusion electrode"。可依電解質膜的厚度、水含量、觸媒層及電極基材適當地選擇在加壓期間的溫度及壓力。此外，根據本發明，可施用加壓複合物，甚至當該電解質膜係呈乾燥狀態或呈吸水狀態時。特定的加壓方法包括特定壓力及間隙(clearance)的輥式壓製機、特定壓力及其類似條件的平壓機；及從工業生產力及抑制具有離子基團的高分子材料熱分解之觀點來看，該加壓以在 0°C 至 250°C 的溫度範圍下進行為較佳。從保護電解質膜及電極的觀點來看，該加壓較佳為在儘可能較低的壓力下進行，及在平壓機的情況中，10 MPa 或較小的壓力係較佳。從防止陽極及陰極電極短路的觀點來看，可選擇的較佳方

法為連結該電極及電解質膜因此形成該燃料電池，而沒有施加藉由加壓方法之複合物形成。若使用該方法，當作為燃料電池重覆電力產生時，趨向於抑制推測係源自短路的位置之電解質膜變質，此改良燃料電池的耐久性。

[實施例]

【0117】於此之後，本發明將參照實施例更詳細地說明，但是本發明不限於這些實施例。測量物理性質的條件如下。

(1)離子交換容量(IEC)

【0118】藉由在下列(i)至(iv)中所描述的中和滴定法測量離子交換容量。進行測量三次，然後取其平均。

(i)電解質膜經質子取代及以純水完全沖洗。在擦拭掉於電解質膜表面上的水後，該膜在 100℃ 下真空乾燥 12 小時或更久，及獲得乾重量。

(ii)將 50 毫升 5 重量%硫酸鈉水溶液加入至電解質，及允許所產生的溶液靜置 12 小時用以進行離子交換。

(iii)使用 0.01 莫耳/升氫氧化鈉水溶液滴定所產生的硫酸。加入可商業購得用於滴定的 0.1w/v%酚酞溶液作為指示劑。顏色轉變成淡紫紅色的點定義為終點。

(iv)藉由下式獲得離子交換容量。

離子交換容量(毫當量/克)=[氫氧化鈉水溶液濃度(毫莫耳/毫升)×滴定量(毫升)]/[樣品的乾重量(克)]

(2)質子導電度(H 導電度)

【0119】在 25°C 下，將該膜形樣品沈浸在純水中 24 小時。然後，在各別步驟，每 30 分鐘將樣品保持在 80 °C 恆溫濕器中及在相對溼度 25 至 95% 下。在此之後，藉由控制電位 AC 阻抗方法來測量質子導電度。所使用的測量設備係 Solartron Inc. 的電化學測量系統 (Solartron 1287 Electrochemical Interface and Solartron 1255B Frequency Response Analyzer)。藉由 2 探針方法進行該控制電位阻抗測量及獲得質子導電度。AC 振幅係 50 毫伏特。所使用的樣品係寬度 10 毫米及長度 50 毫米之膜。藉由酚樹脂製造該測量治具及打開該測量部分。所使用的電極係鉑板 (2 片板，每片具有厚度 100 微米)。該等電極係安排成於其之間的距離變成 10 毫米，及使得其在該樣品膜的前及後側係彼此平行及與該樣品膜的縱方向正交。

(3) 數量平均分子量及重量平均分子量

【0120】藉由 GPC 測量高分子的數量平均分子量及重量平均分子量。應用由 TOSOH Corporation 製造的 HLC-8022GPC 作為紫外線偵測器及微分繞射儀的整合分析器。使用二種由 TOSOH Corporation 製造的 TSK gel Super HM-H 管柱 (內徑 6.0 毫米，長度 15 公分) 作為 GPC 管柱。在 0.1 重量 % 樣品濃度，0.2 毫升/分鐘流速，40 °C 之條件下，使用 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑 (包含 10 毫莫耳/升溴化鋰的 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑) 進行測量。就標準聚苯乙烯獲得數量平均分子量及重量平均分子量。

(4)膜厚度

【0121】使用安裝在由 Mitsutoyo Co.製造的花崗石比較器架子 BSG-20 上之由 Mitsutoyo Co.製造的 ID-C112 進行膜厚度之測量。

(5)純度測量方法

【0122】藉由氣相層析法 (GC) 在下列條件下進行定量分析。

管柱：DB-5(由 J & W Inc.製造) L=30 公尺， $\phi=0.53$ 毫米，D=1.50 微米

載劑：氮(線速度=35.0 公分/秒)

分析條件

注射溫度：300°C

偵測器溫度：320°C

烘箱：50°C x1 分鐘

速率：10°C /分鐘

最後：300°C x15 分鐘

SP 比率：50：1

(6)加入的添加劑量之測量

【0123】藉由誘導耦合電漿 (ICP) 發射光譜測定分析來評估在電解質膜中的添加劑加入量。將電解質膜切割成 5 公分 x5 公分的尺寸，及在 110°C 減壓下乾燥該經切割的樣品 2 小時。然後，精確地稱重該經乾燥的樣品及允許保持在 550°C 下 2 天。將剩餘的灰分溶解在 0.1 N 硝酸水溶液中以完全萃取出該添加劑。藉由 ICP 發射光譜測定法分析經因此處理的液體，以測定磷、氮及多種金屬元素的量，因此執行添加劑之定量。

(7)添加劑的抗熱水性

【0124】藉由測定在沈浸於 95°C 熱水中後之剩餘比例來評估該添加劑的抗熱水性。將該電解質膜切割成二片矩形片，每片長度約 5 公分及寬度約 10 公分。將該經切割的樣品沈浸在 95°C 熱水中 8 小時以溶析出該添加劑。將在沈浸於熱水中前及後之電解質膜各別切割成 5 公分 x 5 公分的尺寸。藉由 ICP 發射光譜測定法分析每片經切割的樣品以測定添加劑之含量，及以該添加劑的剩餘比例評估抗熱水性。

(8)核磁共振(NMR)光譜

【0125】在下列條件下進行 $^1\text{H-NMR}$ 測量，以證實該結構及定量該包含離子基團的鏈段(A1)對該不包含離子基團的鏈段(A2)之莫耳組成比率。該莫耳組成比率係從顯示在 8.2ppm(源自於二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮)及 6.5 至 8.0ppm(源自於除了二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮外的全部芳香族質子)處之積分波峰值來計算。

設備：EX-270，由 JOEL Ltd.製造

共振頻率：270 MHz($^1\text{H-NMR}$)

測量溫度：室溫

溶解溶劑：DMSO-d6

內部參考物質：TMS(0ppm)

累積次數：16 次

(9)化學穩定性

(A)分子量保持率

【0126】至於可溶在 N-甲基吡咯啉酮(NMP)中的電解質膜，該電解質膜係藉由下列方法變質，及藉由比較在降解測試前及後之間的分子量來評估化學穩定性。

【0127】於此製備一對可商業購得的電極，"ELAT(註冊商標，用於燃料電池的氣體擴散電極，由 BASF GmbH 製造) LT120ENSI"，其具有 5 克/平方公尺 Pt，將每片切割成 5 平方公分。將該等電極彼此面對重疊，以便將一電解質膜夾在中間作為燃料電極及氧化電極。在溫度 150 °C 及壓力 5 MPa 下進行熱壓 3 分鐘，因此獲得用於評估的膜電極複合體。

【0128】將如此獲得之膜電極複合體放置在 JARI 標準電池 "EX-1"(25 平方公分電極面積，由 EIWA Corporation 製造)上。同時將該複合體的溫度保持在 80 °C 下，將呈低濕度狀態的氫氣(70 毫升/分鐘，背壓 0.1MPaG)及空氣(174 毫升/分鐘，背壓 0.05MPaG)引進電池，因此進行在斷路中的加速降解測試。在上述條件下操作燃料電池的電池 200 小時後，取出該膜電極複合體，然後將其沈浸在乙醇與水之混合溶液中，及藉由超音波進一步處理以移除該觸媒層。然後，測量剩餘的高分子電解質膜之分子量以評估為分子量保持率。

(B)斷路電壓滯留時間

【0129】至於不溶在 NMP 中的電解質膜，該電解質膜係藉由下列方法變質，及藉由比較斷路電壓的貯留時間來評估化學穩定性。

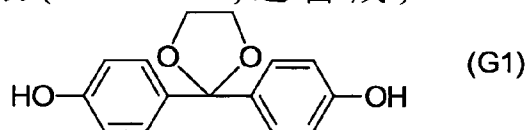
【0130】使用類似於上述的方法製備一膜電極複合體，及將該複合體放在評估電池上。然後，在類似於上述的條件下，進行在斷路下的加速降解測試。評估直到該斷路電壓減低至 0.7 伏特或較小的時間作為該斷路電壓貯留時間。

(C)電壓保持率

【0131】當甚至上述(B)斷路電壓貯留時間之評估使得維持 0.7 伏特或較大的電壓 3,000 小時或較長的時期係可能時，停止評估，及藉由在初始電壓與於 3,000 小時後之電壓間進行比較而以電壓保持率評估化學耐久性。

[合成實施例 1]嵌段共聚物 b1 之合成

【0132】(由下列通式 (G1) 表示的 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環(K-DHBP)之合成)

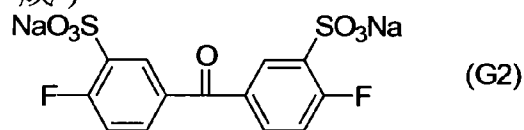


【0133】在配備有攪拌器、溫度計及蒸餾管的 500 毫升燒瓶中，加入 49.5 克 4,4'-二羥基二苯基酮(DHBP)、134 克乙二醇、96.9 克原甲酸三甲酯及 0.50 克對-甲苯磺酸水合物至因此溶解。攪拌該溶液 2 小時，同時將溫度保持在 78 至 82℃ 下。再者，將內部溫度逐漸增加至 120℃，及繼續加熱直到甲酸甲酯、甲醇及原甲酸三甲酯之蒸餾完全停止。在該反應溶液冷卻至室溫後，藉由醋酸乙酯稀釋該反應溶液，然後以 100 毫升 5%碳酸鉀水溶液沖洗有機層。在分離該溶液後，蒸發掉溶劑。將 80 毫升二氯甲烷加入至殘餘物，沈積結晶，然後過濾及乾燥以

S

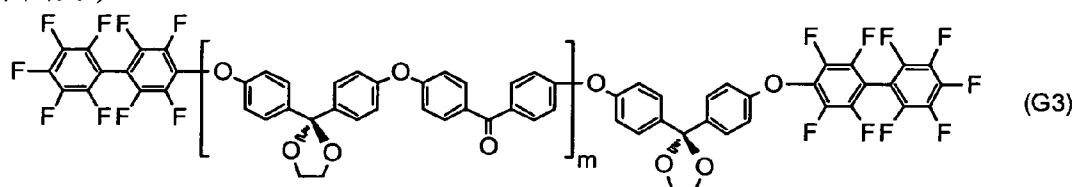
獲得 52.0 克 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環。透過結晶的 GC 分析，證實其係 99.8% 的 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環及 0.2% 的 4,4'-二羥基二苯基酮。

(由下列通式(G2)表示的 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮二鈉之合成)



【0134】讓 109.1 克的 4,4'-二氟二苯基酮(Aldrich 試劑)在 150 毫升發煙硫酸(50%SO₃)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的試劑)中，於 100°C 下反應 10 小時。然後，將該溶液逐漸傾入大容量水中，及在使用 NaOH 中和該溶液後，加入 200 克氯化鈉以析出合成產物。藉由過濾分離所獲得的析出產物，接著使用乙醇水溶液再結晶，因此獲得由通式(G2)表示的 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮二鈉。純度為 99.3%。該結構係由 1H-NMR 證實。藉由毛細管電泳(有機物質)及藉由離子層析法(無機物質)定量地分析雜質。

(由下列通式(G3)表示之不包含離子基團的寡聚物之合成)



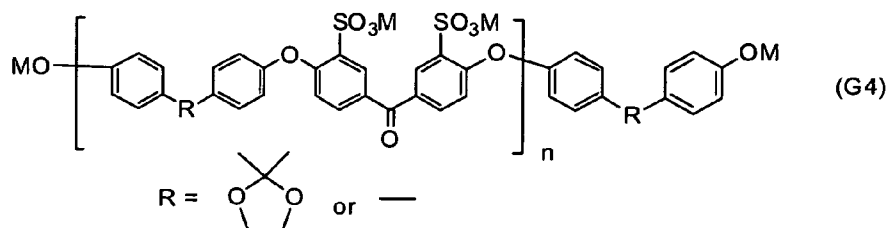
其中在式(G3)中，m 代表正整數。

【0135】在配備有攪拌器、氮氣輸入管及 Dean-Stark 捕集器的 1000 毫升三頸燒瓶中，加入 16.59 克碳酸鉀

(Aldrich 試劑，120 毫莫耳)、25.8 克 K-DHBP(100 毫莫耳)及 20.3 克 4,4'-二氟二苯基酮(Aldrich 試劑，93 毫莫耳)。在氮清洗後，所產生的成分在 300 毫升 N-甲基吡咯啉酮(NMP)及 100 毫升甲苯中，於 160°C 下除水。然後，加熱所產生的成分以移除甲苯，及在 180°C 下聚合 1 小時。透過使用大量甲醇再沈澱來進行純化，因此獲得不包含離子基團(終端 OM 基團；同時期間，在 OM 基團中的符號 M 代表 Na 或 K，及隨後的表示遵循此實施例)的寡聚物。其數量平均分子量係 10,000。

【0136】在配備有攪拌器、氮氣輸入管及 Dean-Stark 捕集器的 500 毫升三頸燒瓶中，加入 1.1 克碳酸鉀(Aldrich 試劑，8 毫莫耳)及 20.0 克(2 毫莫耳)寡聚物(終端 OM 基團)。在氮清洗後，所產生的成分在 100°C 下，於 100 毫升 N-甲基吡咯啉酮(NMP)及 30 毫升環己烷中除水及加熱以移除環己烷。再者，加入 4.0 克十氟聯苯(Aldrich 試劑，12 毫莫耳)，及讓該溶液在 105°C 下反應 1 小時。透過使用大量異丙醇再沈澱進行純化，因此獲得由式(G3)表示的不包含離子基團(終端氟基團)之寡聚物。其數量平均分子量係 11,000，及該不包含離子基團的寡聚物 a1'之數量平均分子量係獲得為 10,400，其係減去連結劑部分(分子量 630)。

(由下列通式(G4)表示的包含離子基團之寡聚物之合成)



其中在式(G4)中，M代表Na或K。

【0137】在配備有攪拌器、氮氣輸入管及 Dean-Stark 捕集器的 1000 毫升三頸燒瓶中，加入 27.6 克碳酸鉀 (Aldrich 試劑，200 毫莫耳)、12.9 克(50 毫莫耳)K-DHBP、9.3 克 4,4'-聯苯酚 (Aldrich 試劑，50 毫莫耳)、40.6 克(96 毫莫耳) 3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮二鈉及 17.9 克 18-冠-6-醚 (82 毫莫耳，Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)。在氮清洗後，所產生的成分在 300 毫升 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 及 100 毫升甲苯中，於 170°C 下除水。然後，加熱所產生的成分以移除甲苯及在 180°C 下聚合 1 小時。透過使用大量異丙醇再沈澱來進行純化，因此獲得由式(G4)表示的包含離子基團(終端 OM 基團)寡聚物。其數量平均分子量係 29,000。

(使用由通式(G4)表示的寡聚物作為該包含離子基團的鏈段(A1)及由通式(G3)表示的寡聚物作為該不包含離子基團的鏈段(A2)來合成聚縮酮酮(PKK)系嵌段共聚物 b1)

【0138】在配備有攪拌器、氮氣輸入管及 Dean-Stark 捕集器的 500 毫升三頸燒瓶中，加入 0.56 克碳酸鉀 (Aldrich 試劑，4 毫莫耳)及 29 克(1 毫莫耳)包含離子基團(終端 OM 基團)的寡聚物 a2。在氮清洗後，所產生的

成分在 100°C 下，於 100 毫升 N-甲基吡咯啉酮(NMP)及 30 毫升環己烷中除水，然後加熱所產生的成分以移除環己烷。再者，加入 11 克(1 毫莫耳)不包含離子基團(終端氟基團)的寡聚物 a1'，讓該溶液在 105°C 下反應 24 小時。透過使用大量異丙醇再沈澱來進行純化，因此獲得嵌段共聚物 b1。其重量平均分子量係 400,000。

【0139】該嵌段高分子 b1 包括 50 莫耳%由通式(S1)表示的構成單元作為該包含離子基團的鏈段(A1)、及 100 莫耳%由通式(S2)表示的構成單元作為該不包含離子基團的鏈段(A2)。

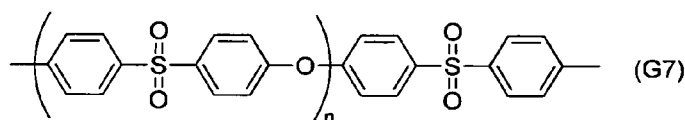
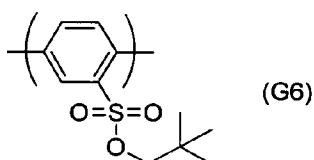
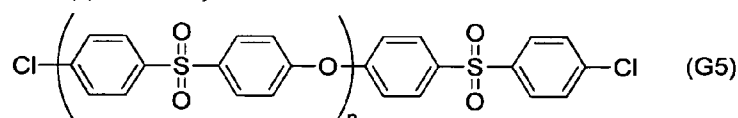
【0140】當該嵌段共聚物 b1 其自身使用作為高分子電解質膜時，從中和滴定法獲得的離子交換容量係 2.3 毫當量/克，從 1H-NMR 獲得的莫耳組成比率(A1/A2)係 58 莫耳/42 莫耳=1.38，及其無法證實有殘餘的縮酮基團。
[合成實施例 2]嵌段共聚物 b2 之合成

(聚醚砜(PES)系嵌段共聚物前驅物 b2'之合成，其結構係由下列式(G6)表示的鏈段及由下列式(G7)表示的鏈段)

【0141】在 70°C 下，於 15 毫升二甲基亞砜中攪拌 1.78 克無水氯化鎳。將 2.37 克 2,2'-雙吡啶基加入至該混合物，然後在相同溫度下攪拌所產生的混合物 10 分鐘以製備一含鎳溶液。

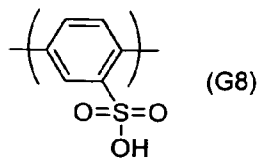
【0142】於此，藉由將 1.64 克 2,5-二氯苯磺酸(2,2-二甲基丙基)酯及 0.55 克由下列式(G5)表示的聚醚砜(Sumica Excel PES5200P, $M_n=40,000$, $M_w=94,000$ ，由

Sumitomo Chemical Co., Ltd.製造)溶解在 5 毫升二甲基亞砷中獲得一溶液。再者，將 1.35 克的鋅粉加入至該溶液，及將所產生的溶液之溫度調整至 70°C。將上述含鎳溶液傾入該溶液中，及在 70°C 下進行聚合反應 4 小時。將該反應混合物加入至 60 毫升甲醇，隨後，加入 60 毫升 6 莫耳/升鹽酸，攪動該混合物 1 小時。藉由過濾分離已沈積的固體，及乾燥所產生的固體，及在產率 97% 下獲得 1.75 克灰白色包含由下列式 (G6) 及下列式 (G7) 表示的鏈段之嵌段共聚物前驅物 b2' (聚伸芳基前驅物)。其重量平均分子量係 210,000。



(聚醚砷 (PES) 系嵌段共聚物 b2 之合成，其結構係由上述式 (G7) 表示的鏈段及由下列式 (G8) 表示的鏈段)

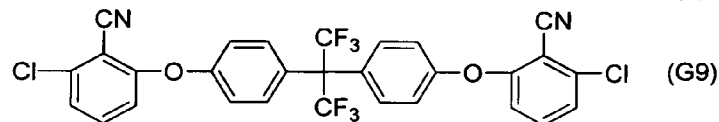
【0143】將 0.25 克的該嵌段共聚物前驅物 b2' 加入至 0.18 克溴化鋰單水合物與 8 毫升 N-甲基-2-吡咯啉酮之混合溶液，及讓該混合物在 120°C 下反應 24 小時。將該反應混合物傾入 80 毫升 6 莫耳/升鹽酸中，攪動 1 小時。藉由過濾分離已沈積的固體。乾燥該經分離的固體及獲得一灰白色嵌段共聚物 b2，其結構係由式 (G7) 表示的鏈段及由下列式 (G8) 表示的鏈段。



【0144】如此獲得之聚伸芳基的重量平均分子量係 190,000。當該嵌段共聚物 b2 其自身係高分子電解質膜時，藉由中和滴定法獲得的離子交換容量係 2.02 毫當量/克。

[合成實施例 3]嵌段共聚物 b3 之合成

(由下列式 (G9) 表示的疏水性寡聚物之合成)



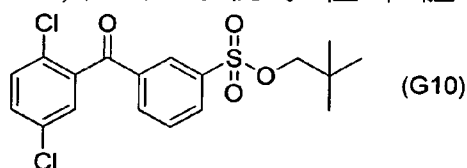
【0145】在配備有攪拌器、溫度計、冷卻管、Dean-Stark 管及氮氣輸入三向栓之 1 升三頸燒瓶中，稱入 51.9 克 (0.30 莫耳) 2,6-二氯苯并腈、92.8 克 (0.27 莫耳) 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷及 49.7 克 (0.36 莫耳) 碳酸鉀。

【0146】在氮清洗後，進一步加入 363 毫升環丁砜及 181 毫升甲苯，攪動該混合物。將該燒瓶沈浸在油浴中，及在 150°C 下加熱及迴流該成分。當該反應進行，同時由該反應所產生的水接受與甲苯共沸及經由 Dean-Stark 管移出系統外時，水之產生在約 3 小時內變成幾乎無法證實。在藉由逐漸增加反應溫度移除大部分甲苯後，該反應於 200°C 下繼續 3 小時。其次，加入 12.9 克 (0.076 莫耳) 2,6-二氯苯并腈，及進一步進行該反應 5 小時。

【0147】在允許所獲得的反應液體靜置冷卻後，對其加入 100 毫升甲苯及稀釋該液體。藉由過濾移除無機化

合物副產物的析出物，及將該濾出液充入 2 升甲醇中。過濾、收集及乾燥所析出的產物，然後將其溶解在 250 毫升四氫呋喃中。以 2 升甲醇再沈澱該混合物以獲得 109 克標的寡聚物。該寡聚物的數量平均分子量係 8,000。

(由下列式(G10)表示的親水性單體之合成)

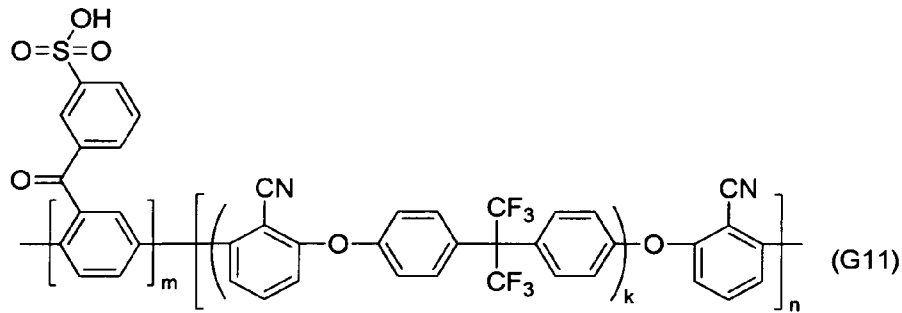


【0148】在配備有攪拌器及冷卻管的 3 升三頸燒瓶中，加入 245 克(2.1 莫耳)氯磺酸，接著 105 克(420 毫莫耳)2,5-二氯二苯基酮。讓該混合物在 100°C 油浴中反應 8 小時。在預定時間後，將該反應液體逐漸傾入 1,000 克碎冰中，及以醋酸乙酯進行萃取。以氯化鈉溶液沖洗有機層，接著以硫酸鎂乾燥，然後蒸發掉醋酸乙酯以獲得淡黃色的氯化 3-(2,5-二氯苄醯基)苯磺酸粗產物結晶。在下一個步驟中，如其所是般使用粗產物結晶沒有純化。

【0149】將 41.1 克(462 毫莫耳)的 2,2-二甲基-1-丙醇(新戊基醇)加入至 300 毫升吡啶，及將所產生的混合物冷卻至約 10°C。將上述獲得的粗產物結晶逐漸加入至該經冷卻的混合物約 30 分鐘。在加入全部的粗產物結晶後，進一步攪拌該混合物 30 分鐘及造成反應。在反應後，將該反應液體傾入 1000 毫升鹽酸水溶液中，及收集已沈積的固體。將如此獲得之固體溶解在醋酸乙酯中，及以碳酸氫鈉水溶液及氯化鈉溶液沖洗，接著以硫酸鎂乾燥，然後蒸發掉醋酸乙酯以獲得粗產物結晶。以甲醇

再結晶該粗產物結晶以獲得由上述結構式表示的 3-(2,5-二氯苄醯基)苯磺酸新戊基酯之白色結晶。

(由下列式(G11)表示之聚伸芳基系嵌段共聚物 b3 之合成)



【0150】 在氮環境中，將 166 毫升經乾燥的 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)加入至配備有攪拌器、溫度計及氮氣輸入管的 1 升三頸燒瓶中，其中該燒瓶含有 15.1 克(1.89 毫莫耳)的上述疏水性寡聚物、39.5 克(98.4 毫莫耳)的 3-(2,5-二氯苄醯基)苯磺酸新戊基酯、2.75 克(4.2 毫莫耳)的二氯化雙(三苯膦)鎳、11.0 克(42.1 毫莫耳)的三苯膦、0.47 克(3.15 毫莫耳)的碘化鈉及 16.5 克(253 毫莫耳)鋅之混合物。

【0151】 在攪動下加熱該反應系統(最終加熱至溫度 82°C)及造成反應 3 小時。在該反應時期期間，觀察到該反應系統的黏度增加。以 180 毫升 DMAc 稀釋該聚合反應溶液及攪拌所產生的溶液 30 分鐘，然後，使用矽鈣石作為助濾劑過濾該反應混合物。使用配備有攪拌器的 1 升三頸燒瓶，將 25.6 克(295 毫莫耳)溴化鋰加入至該濾出液三次(每次係三分之一的液份部分，區間 1 小時)。在氮環境中，讓所產生的混合物在 120°C 下反應 5 小時。

在反應後，將該混合物冷卻至室溫及傾入 4 升丙酮中用以固化。凝固及風乾該固化的產物，然後在混合器中壓碎，及以 1500 毫升 1N 硫酸在攪動下沖洗所產生的物質。在過濾後，以離子交換水沖洗該產物直到沖洗液體的 pH 變成 5 或較大。然後，在 80°C 下乾燥該產物過夜，因此獲得 39.1 克標的嵌段共聚物 b3。該嵌段共聚物的重量平均分子量係 200,000。

【0152】當該嵌段共聚物 b3 其自身係高分子電解質膜時，藉由中和滴定法獲得的離子交換容量係 2.3 毫當量/克。

[實施例 1]

【0153】將 20 克在合成實施例 1 中獲得的嵌段共聚物 b1 溶解在 80 克 NMP 中。將 200 毫克 1,2-雙(二苯基膦基)乙烷(於此之後指為"DPPE"，由 Aldrich 製造)加入至該溶液，然後使用攪拌器以 20,000rpm 攪拌該混合物 3 分鐘以獲得濃度 20 質量%的高分子透明溶液。該高分子的溶解度極好。使用玻璃纖維過濾器加壓過濾所產生的溶液，接著流延塗布在玻璃基材上。在 100°C 下乾燥 4 小時後，於 150°C 之氮環境中熱處理該塗層 10 分鐘以獲得聚縮酮酮膜(膜厚度 15 微米)。在 95°C 下，將該膜沈浸在 10 重量%硫酸水溶液中 24 小時以進行質子取代及去保護反應，然後將該膜沈浸在大過量容量的純水中 24 小時以完全沖洗。

【0154】隨後，將 0.30 克的 5-胺基-1,10-啡啉(1.5 毫莫耳)溶解在純水中以製備 30 升之 50 微莫耳/升的 5-胺

基-1,10-啡啉溶液。在此溶液中，將 20 克聚醚酮膜沈浸 72 小時以包括 5-胺基-1,10-啡啉，因此獲得該高分子電解質膜。

【0155】 因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 2]

【0156】 使用與實施例 1 相同的方式獲得該電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.28 克 1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 3]

【0157】 使用與實施例 1 相同的方式獲得該電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.51 克 4,7-二苯基-1,10-啡啉(bathphenanthroline)外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的

化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 4]

【0158】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.25 克的 2,2'-雙吡啶基外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 5]

【0159】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成三苯膦外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 6]

【0160】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了使用 4 克 DPPE、9 克 5-胺基-1,10-啡啉及 90 升 5-胺基-1,10-啡啉水溶液，且聚醚酮膜的沈浸時間改變成

120 小時外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 7]

【0161】使用與實施例 6 相同的方式獲得電解質膜，除了使用 2 毫克 DPPE、6 毫克 5-胺基-1,10-啡啉及 15 升 5-胺基-1,10-啡啉水溶液外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 8]

【0162】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成 (R)-(+)-2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘(BINAP)，及 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.28 克 3,3'-二甲基-2,2'-雙吡啶基外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 9]

【0163】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成 1,2-雙(二苯基膦基)苯外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 10]

【0164】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成 1,2-雙(二苯基膦基)癸烷外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 11]

【0165】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成二苯基甲氧基膦外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 12]

【0166】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成二甲氧基苯基膦外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 13]

【0167】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成三苯氧基膦外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 14]

【0168】 使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了該嵌段高分子 b1 改變成 Nafion(註冊商標)NRE211CS(由 DuPont 製造)，其係氟系電解質高分子。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 15]

【0169】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了該嵌段高分子 b1 改變成 PES 系嵌段共聚物 b2 外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 16]

【0170】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了該嵌段高分子 b1 改變成聚伸芳基系嵌段共聚物 b3 外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 17]

(DPPE 與硝酸鈾(III)之錯合物的合成)

【0171】將 2.5 克(6.28 毫莫耳)的 DPPE 及 680 毫克(1.57 毫莫耳)的硝酸鈾六水合物加入至 100 毫升回收燒瓶。將 50 毫升乙醇傾入該混合物中，及在 25°C 下攪拌該混合物 24 小時。在旋轉式蒸發器中濃縮該白色懸浮液及移除溶劑。如此獲得之白色固體係如其所是般使用作為添加劑，沒有純化。

(包含 DPPE-鈾錯合物(DPPE-Ce)及 5-胺基-1,10-啡啉的高分子電解質膜之製造)

【0172】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成上述 DPPE-Ce 外。因為所獲得的膜不

溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 18]

【0173】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成二氫 [(R)-(+)-2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘]鈦(II)(BINAP-Ru)外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 19]

【0174】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 改變成四(三苯膦)鉑(0)錯合物外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 20]

【0175】再者，將 20 克在實施例 1 中獲得的電解質膜沈浸在 30 升藉由將 21.7 毫克(0.125 毫莫耳)醋酸錳溶解在純水中所獲得之包括醋酸錳的水溶液中 72 小時，及因此獲得該高分子電解質膜。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 21]

【0176】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.54 克二氫(1,10-啡啉)鈹(II)外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80 °C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 22]

【0177】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.63 克(2,2'-雙吡啶)二氫鉑(II)外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久

性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 23]

【0178】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉改變成 0.67 克二氫(1,10-啡啉)鉑(II)外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 24]

【0179】再者，將 20 克在實施例 3 中所獲得的電解質膜沈浸在 30 升藉由將 32.7 毫克(0.125 毫莫耳)氯化釷三水合物溶解於純水中所獲得之包含氯化釷的水溶液中 72 小時，因此獲得該高分子電解質膜。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[實施例 25]

【0180】再者，將 20 克在實施例 2 中所獲得的電解質膜沈浸在 30 升藉由將 36.4 毫克(0.125 毫莫耳)硝酸鈷六水合物溶解於純水中所獲得之包含硝酸鈷的水溶液中 72 小時，因此獲得該高分子電解質膜。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。但是，該評估無法在 3,000 小時內完成，因此以電壓保持率評估該電解質膜的化學耐久性。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 1]

【0181】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 量改變成 0.4 克及不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 2]

【0182】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉量改變成 0.6 克及不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜

之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 3]

【0183】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 DPPE 量改變成 0.8 克及不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 4]

【0184】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了 5-胺基-1,10-啡啉量改變成 1.2 克及不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 5]

【0185】使用與實施例 1 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 及 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 6]

【0186】使用與實施例 14 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 及 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 7]

【0187】使用與實施例 15 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 及 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 8]

【0188】使用與實施例 16 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 及 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 9]

【0189】使用與實施例 17 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 10]

【0190】使用與實施例 22 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 11]

【0191】使用與實施例 13 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 12]

【0192】使用與實施例 14 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯留時間作為耐久性測試。此外，在 80℃ 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 13]

【0193】使用與實施例 14 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜不溶於 NMP 中，無法測量該分子量保持率，因此測量該斷路電壓貯

留時間作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 14]

【0194】 使用與實施例 15 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 15]

【0195】 使用與實施例 15 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 16]

【0196】 使用與實施例 16 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 DPPE 外。因為所獲得的膜可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 17]

【0197】 使用與實施例 16 相同的方式獲得電解質膜，除了不使用 5-胺基-1,10-啡啉外。因為所獲得的膜

可溶於 NMP 中，測量該分子量保持率作為耐久性測試。此外，在 80°C 及 25%RH 下測量所獲得的電解質膜之離子交換容量、抗熱水性及質子導電度。結果顯示在表 1 中。

[比較例 18]

【0198】將 20 克在合成實施例 1 中所獲得的嵌段共聚物 b1 溶解在 80 克 NMP 中，進一步加入 45 毫克硝酸鈾，及在 20,000rpm 下攪拌該混合物。在攪拌期間溶液黏度增加及膠凝化，因此使用玻璃纖維過濾器加壓過濾係困難，及該混合物無法接受膜形成。

表 1

實施例	含離子基團的高分子(A)				含磷添加劑(B)				含氮芳香族添加劑(C)				高分子電解質組成物				評估結果			
	含離子基團的高分子(A)	含磷添加劑(B)	含氮芳香族添加劑(C)	(B)+(C)的含量 (在電解質膜中) (重量%)	過渡金屬	IEC(毫當量/克)	H ⁺ 導電率 (毫西門子/公分)	抗熱水性 (%)	斷路電壓停留時間 (小時)	電壓保持率 (%)	分子量保持率 (%)									
實施例 1	b1	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.25	3.0	95	>3000	97	-									
實施例 2	b1	DPPE	1,10-啡啡	1.5	-	2.23	2.8	91	>3000	94	-									
實施例 3	b1	DPPE	4,7-二胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.23	2.7	95	>3000	95	-									
實施例 4	b1	DPPE	2,2'-雙吡啶基	1.5	-	2.23	2.8	93	>3000	92	-									
實施例 5	b1	三苯基膦	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.25	2.9	92	>3000	93	-									
實施例 6	b1	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	35	-	1.60	1.3	99	>3000	99	-									
實施例 7	b1	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	0.02	-	2.27	3.2	85	2850	-	-									
實施例 8	b1	BINAP	3,3'-二甲基-2,2'-雙吡啶基	1.5	-	2.22	2.5	90	>3000	91	-									
實施例 9	b1	1,2-雙(二苯基膦基)苯	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.25	2.5	96	>3000	94	-									
實施例 10	b1	1,2-雙(二苯基膦基)乙烷	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.25	2.9	92	>3000	91	-									
實施例 11	b1	二苯基甲氧基膦	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.26	3.1	90	>3000	88	-									
實施例 12	b1	二甲氧基基膦	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.26	3.2	87	>3000	85	-									
實施例 13	b1	三苯氧基膦	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.26	3.3	75	2750	-	-									
實施例 14	NRE211CS	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	0.87	2.0	95	2700	-	-									
實施例 15	b2	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	1.78	1.8	91	-	-	92									
實施例 16	b3	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.20	1.9	89	-	-	94									
實施例 17	b1	DPPE-Cc	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.10	2.6	88	>3000	97	-									
實施例 18	b1	BINAP-Ru	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.11	2.5	92	>3000	95	-									
實施例 19	b1	四(二苯基膦)鎢(0)錯合物	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.13	2.7	90	>3000	95	-									
實施例 20	b1	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	醋酸鎂	2.10	2.6	89	>3000	97	-									
實施例 21	b1	DPPE	5-胺基-1,10-啡啡	1.5	-	2.12	2.7	88	>3000	96	-									
實施例 22	b1	DPPE	二氮(1,10-啡啡)鎢(II)	1.5	-	2.14	2.8	86	>3000	94	-									
實施例 23	b1	DPPE	(2,2'-雙吡啶)-二氮鎢(II)	1.5	-	2.11	2.6	88	>3000	97	-									
實施例 24	b1	DPPE	4,7-二胺基-1,10-啡啡	1.5	氯化鈣	2.10	2.6	90	>3000	96	-									
實施例 25	b1	DPPE	1,10-啡啡	1.5	硝酸鈣	2.11	2.7	89	>3000	95	-									
比較例 1	b1	DPPE	-	2	-	2.20	2.2	92	2850	-	-									
比較例 2	b1	-	5-胺基-1,10-啡啡	1	-	2.23	2.8	87	2610	-	-									
比較例 3	b1	DPPE	-	4	-	2.16	1.9	94	2950	-	-									
比較例 4	b1	-	5-胺基-1,10-啡啡	2	-	2.15	2.6	88	2820	-	-									
比較例 5	b1	-	-	0	-	2.30	3.4	-	1600	-	-									
比較例 6	NRE211CS	-	-	0	-	0.92	2.5	-	250	-	-									
比較例 7	b2	-	-	0	-	2.02	2.3	-	-	-	58									
比較例 8	b3	-	-	0	-	2.30	2.6	-	-	-	62									
比較例 9	b1	DPPE-Cc	-	1	-	2.12	2.7	82	2850	-	-									
比較例 10	b1	-	(2,2'-雙吡啶)-二氮鎢(II)	0.5	-	2.16	2.9	81	2700	-	-									
比較例 11	b1	三苯氧基膦	-	1	-	2.27	3.3	54	2010	-	-									
比較例 12	NRE211CS	DPPE	-	1	-	0.87	2.1	94	800	-	-									
比較例 13	NRE211CS	-	5-胺基-1,10-啡啡	0.5	-	0.90	2.2	90	2000	-	-									
比較例 14	b2	DPPE	-	1	-	1.92	2.0	90	-	-	73									
比較例 15	b2	-	5-胺基-1,10-啡啡	0.5	-	1.85	2.1	85	-	-	81									
比較例 16	b3	-	5-胺基-1,10-啡啡	0.5	-	2.20	2.3	84	-	-	80									
比較例 17	b3	DPPE	-	1	-	2.1	2.1	88	-	-	71									
比較例 18	b1	-	-	0	硝酸鈣	-	-	-	-	-	不可測量									



【符號說明】

無。

I658638

發明摘要

※ 申請案號：104111053

※ 申請日：104年4月7日

※IPC 分類：

H01M 8/02 (2016.01)
C08K 3/10 (2018.01)
C08K 5/3432 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)

【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、具觸媒層之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質型燃料電池

POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITION AND POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL EACH USING THE SAME

【中文】

本發明提供：一種實際上優良的高分子電解質組成物，其具有對在燃料電池操作期間的強氧化性環境具抗性之優良的化學穩定性，及達成在低濕度條件下具優良的質子導電度、優良的機械強度及物理耐久性；使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質燃料電池。該高分子電解質組成物包括一含離子基團的高分子(A)、一含磷添加劑(B)及一含氮芳香族添加劑(C)，其中該含磷添加劑(B)及該含氮芳香族添加劑(C)係一種由特定結構式表示的化合物。

【英文】

To provide a practically excellent polymer electrolyte composition having excellent chemical stability of being resistant to strong oxidizing atmosphere during operation of fuel cell, and achieving excellent proton conductivity under low-humidification conditions, excellent mechanical strength and physical durability; a polymer electrolyte membrane, a membrane electrode assembly, and a polymer electrolyte fuel cell each using the same. A polymer electrolyte composition containing an ionic group-containing polymer (A), a phosphorus-containing additive (B), and a nitrogen-containing aromatic additive (C), the phosphorus-containing additive (B) and the nitrogen-containing aromatic additive (C) being a compound represented by specific structural formulae.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

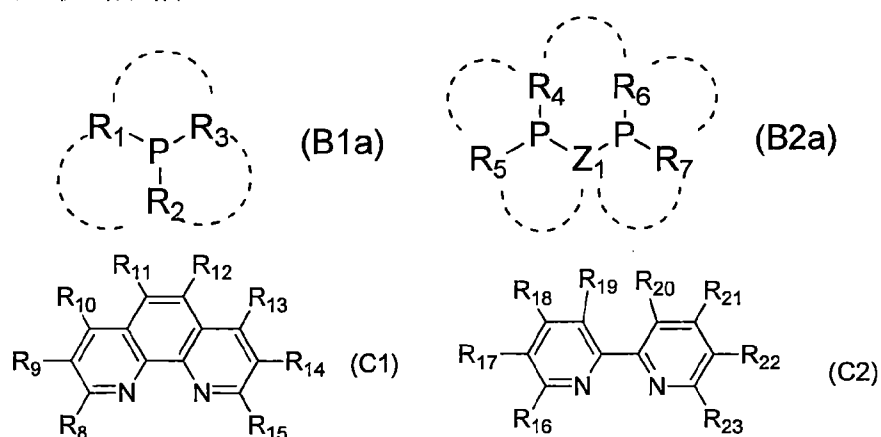
無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

(2018年8月23日)

烷氧基，鹵素原子及氫原子； Z_1 代表一選自於下列的二價取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，及具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 或 OC_mH_nO (m 及 n 係整數) 表示之烷氧基； m 及 n 在每個式中係獨立的；及 R_1 至 R_7 及 Z_1 可任意結合以形成如由通式 (B1a) 及 (B2a) 表示的環狀結構。



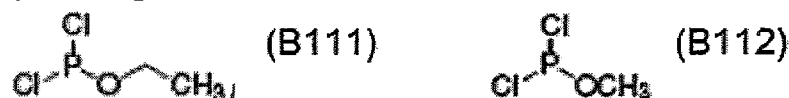
其中在通式 (C1) 及 (C2) 中， R_8 至 R_{23} 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示之烴基團；具有直鏈、環狀或分枝結構由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 表示之烷氧基；鹵素原子、氫原子、羧基、羧酸酯基團 (carboxylate group)、磺酸基團、硫酸酯基團 (sulfate group)、羥基、胺基、氰基及硝基；及 m 及 n 在每個式中係獨立的。

[發明的優良效應]

【0020】本發明可提供一種實際上優良的高分子電解質組成物，其具有優良的抗強氧化性環境之化學穩定性、及在低濕度條件下達成優良的質子導電度、優良的機械強度及物理耐久性；使用其之高分子電解質膜、膜電極複合體及高分子電解質燃料電池。

(2018年8月23日)

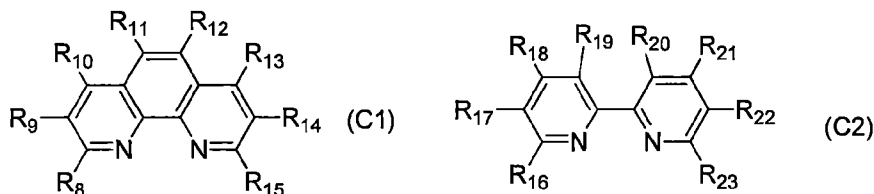
外，該雙牙單烷氧基磷化合物的實施例包括 3,5-雙[(二苯基磷基)氧基]乙基苯甲酸酯及其類似物。



[含氮芳香族添加劑(C)]

【0038】其次，將描述在本發明中所使用的含氮芳香族添加劑(C)。

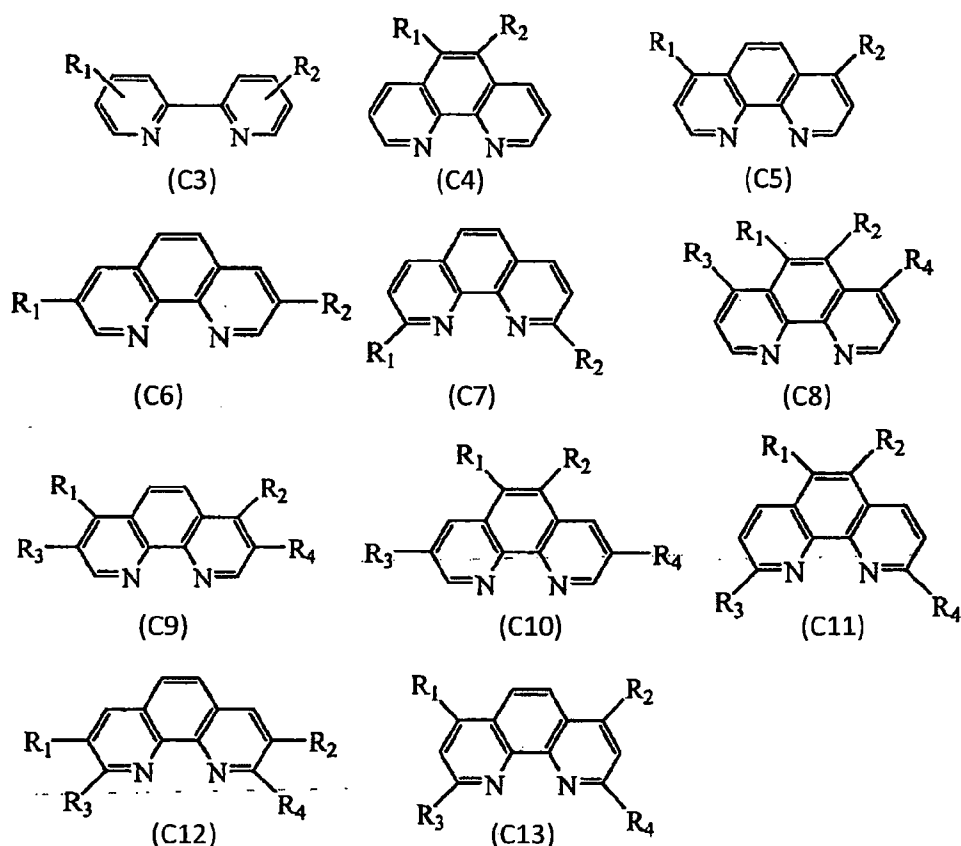
【0039】在本發明中所使用的含氮芳香族添加劑(C)係由下列通式(C1)或(C2)表示之含氮芳香族化合物。



其中在通式(C1)及(C2)中， R_8 至 R_{23} 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團；具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基；鹵素原子、氫原子、羧基、羧酸酯基團、磺酸基團、硫酸酯基團、羥基、胺基、氰基及硝基；及 m 及 n 在每個式中係獨立的。

【0040】在含氮芳香族添加劑(C1)及(C2)中，就抗溶解性而論， R_8 至 R_{23} 較佳為具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，鹵素原子，氫原子，胺基，氰基，硝基，硫酸酯基團或羧酸酯基團；及從化學穩定性的觀點來看，更佳為具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n

(2018年8月23日)



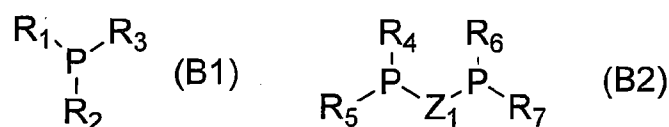
【0043】其中在通式(C3)至(C13)中， R_1 至 R_4 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，鹵素原子，氫原子，羧基，羧酸酯基團，磺酸基團，硫酸酯基團，羥基，胺基，氰基及硝基；及在通式(C3)至(C7)中的 R_1 及 R_2 之至少一個及在通式(C8)至(C13)中的 R_1 至 R_4 之至少一個係胺基。

【0044】同樣地，至於該含氮芳香族添加劑(C)，例如，亦可較佳地使用具有鹽結構者，如啡啉鹽酸鹽、雙吡啶對-甲苯磺酸鹽及其類似物。

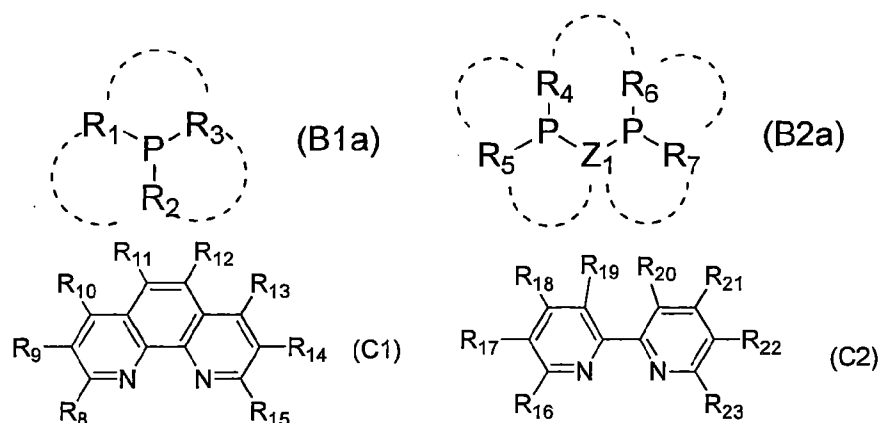
【0045】可考慮在電力產生特徵與耐久性間之平衡而適當地選擇在本發明中所使用的含磷添加劑(B)及含氮

申請專利範圍

1. 一種高分子電解質組成物，其包含一含離子基團的高分子(A)、一含磷添加劑(B)及一含氮芳香族添加劑(C)，其中該含磷添加劑(B)係至少一種選自於由下列通式(B1)表示的化合物及由下列通式(B2)表示的化合物之化合物，及該含氮芳香族添加劑(C)係至少一種選自於由下列通式(C1)表示的化合物及由下列通式(C2)表示的化合物之化合物，該含磷添加劑(B)及含氮芳香族添加劑(C)的總含量係 0.01 重量%或較多及 15 重量%或較少：



其中在通式(B1)及(B2)中， R_1 至 R_7 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烷氧基，鹵素原子及氫原子； Z_1 代表一選自於下列的二價取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數)表示的烴基團，及具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數)或 OC_mH_nO (m 及 n 係整數)表示的烷氧基； m 及 n 在每個式中係獨立的；及 R_1 至 R_7 及 Z_1 可任意地結合以形成如由通式(B1a)及(B2a)表示的環狀結構：

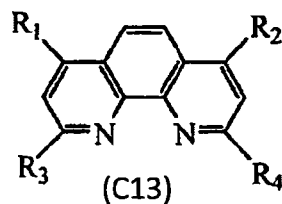
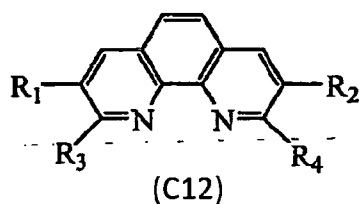
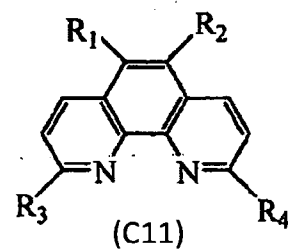
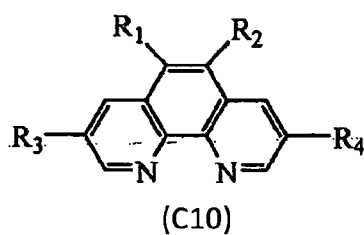
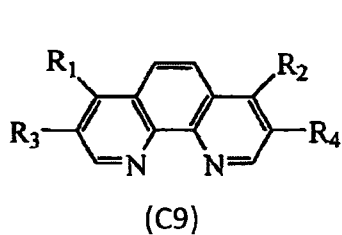
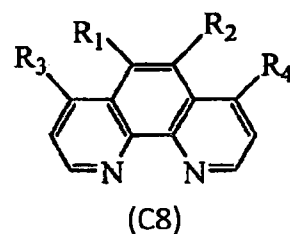
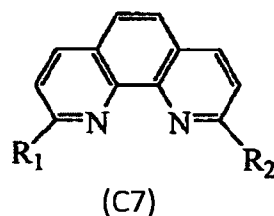
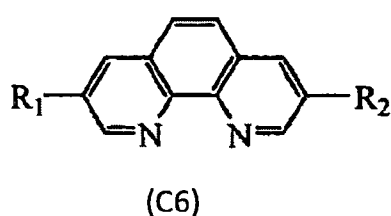
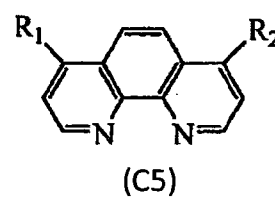
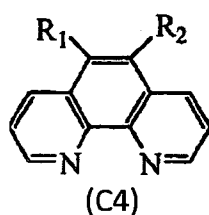
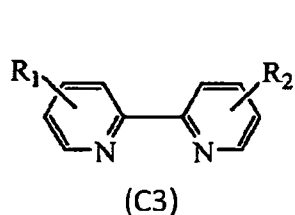


其中在通式 (C1) 及 (C2) 中， R_8 至 R_{23} 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烷氧基，鹵素原子，氫原子，羧基，羧酸酯基團 (carboxylate group)，磺酸基團，硫酸酯基團 (sulfate group)，羥基，胺基，氰基及硝基；及 m 及 n 在每個式中係獨立的。

2. 如請求項 1 之高分子電解質組成物，其中該含磷添加劑 (B) 為至少一種選自於下列的化合物：雙(二苯基膦基)甲烷、雙(二苯基膦基)乙烷、雙(二苯基膦基)丙烷、雙(二苯基膦基)丁烷、雙(二苯基膦基)戊烷、雙(二苯基膦基)己烷、雙(二苯基膦基)庚烷、雙(二苯基膦基)辛烷、雙(二苯基膦基)壬烷、雙(二苯基膦基)癸烷、雙[雙(五氟苯基)膦基]乙烷、雙(二苯基膦基)乙烯、雙(二苯基膦基)乙炔、雙[(苯基丙烷磺酸)膦]丁烷及其鹽、((二苯基膦基)苯基)二苯基膦、雙(二甲基膦基)甲烷、雙(二甲基膦基)乙烷、雙(二乙基膦基)乙烷、雙(二環己基膦基)甲烷、雙(二環己基膦基)乙烷、雙(二環己基膦基)丙

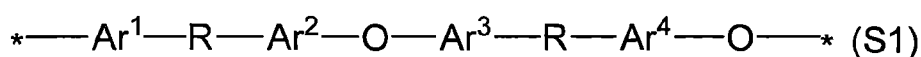
烷、雙(二環己基膦基)丁烷、雙(二苯基膦基)苯、雙(二苯基膦基苯基)醚、雙(二苯基膦基)二苯基酮、BINAP、雙(二苯基膦基甲基)苯、雙(二環己基膦基苯基)醚、雙(二環己基膦基)二苯基酮、伸苯基二膦及四苯基二膦。

3. 如請求項 1 或 2 之高分子電解質組成物，其中該含氮芳香族添加劑(C)係一種在通式(C1)中的 R_8 至 R_{15} 之至少一個係胺基的化合物，或一種在通式(C2)中的 R_{16} 至 R_{23} 之至少一個係胺基的化合物。
4. 如請求項 1 或 2 的高分子電解質組成物，其中該含氮芳香族添加劑(C)係選自於下列通式(C3)至(C13)之至少一種：

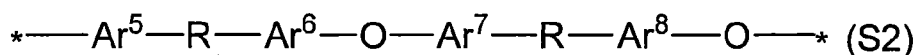


其中在通式(C3)至(C13)中， R_1 至 R_4 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烷氧基，鹵素原子，氫原子，羧基，羧酸酯基團，磺酸基團，硫酸酯基團，羧基，胺基，氰基及硝基；及在通式(C3)至(C7)中的 R_1 及 R_2 之至少一個及在通式(C8)至(C13)中的 R_1 至 R_4 之至少一個係胺基。

5. 如請求項 1 或 2 的高分子電解質組成物，更包含至少一種選自於由下列所組成之群的過渡金屬：Ce、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag 及 Au。
6. 如請求項 1 或 2 的高分子電解質組成物，其中該含離子基團的高分子(A)係一種在主鏈中具有芳香環之烴系高分子。
7. 如請求項 6 之高分子電解質組成物，其中該含離子基團的高分子(A)係一種芳香族聚醚酮系高分子。
8. 如請求項 1 或 2 的高分子電解質組成物，其中該含離子基團的高分子(A)係一種嵌段高分子，其包括一包含離子基團的鏈段(A1)及一不包含離子基團的鏈段(A2)。
9. 如請求項 8 之高分子電解質組成物，其中該包含離子基團的鏈段(A1)包括一由下列通式(S1)表示的構成單元，及該不包含離子基團的鏈段(A2)包括一由下列通式(S2)表示的構成單元：



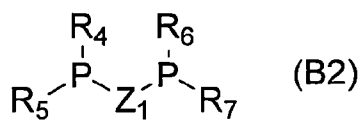
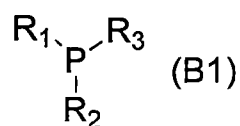
其中在通式(S1)中，Ar¹至Ar⁴各自代表一任意的二價伸芳基；Ar¹及Ar²之至少一個具有一離子基團作為取代基；Ar³及Ar⁴可或可不包括離子基團作為取代基；Ar¹至Ar⁴各自可任意地以除了離子基團外的基團取代；對每個構成單元來說，Ar¹至Ar⁴可相同或不同；R代表酮基團或可經誘導成酮基團的保護基團，及每個可相同或不同；及符號*表示一與通式(S1)或與其它構成單元的鍵結部分；



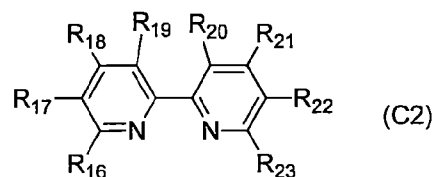
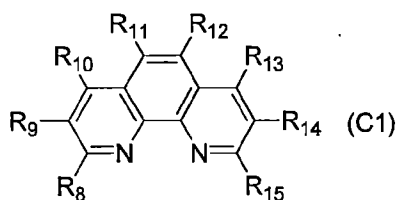
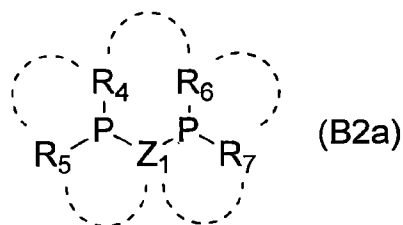
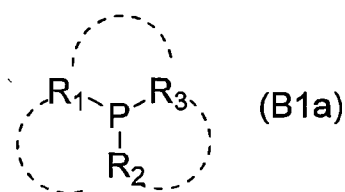
其中在通式(S2)中，Ar⁵至Ar⁸各自代表一任意的二價伸芳基，其可任意地經取代及不具有離子基團；對每個構成單元來說，Ar⁵至Ar⁸可相同或不同；R代表酮基團或可經誘導成酮基團的保護基團，及每個可相同或不同；及符號*表示一與通式(S2)或與其它構成單元的鍵結部分。

- 10.如請求項1或2的高分子電解質組成物，其中該含離子基團的高分子(A)之離子基團係磺酸基團。
- 11.一種高分子電解質膜，其係包含一含離子基團的高分子(A)、一含磷添加劑(B)及一含氮芳香族添加劑(C)之高分子電解質膜，其中該含磷添加劑(B)係至少一種選自於由下列通式(B1)表示的化合物及由下列通式(B2)表示的化合物之化合物，及該含氮芳香族添加劑(C)係至少一種選自於由下列通式(C1)表示的化合物及由下列通式(C2)表示的化合物之化合物，該含磷添加劑(B)及含氮芳香族添加劑(C)的總含量係0.02重量%或較多

及 35 重量 % 或較少：



其中在通式 (B1) 及 (B2) 中， R_1 至 R_7 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烷氧基，鹵素原子及氫原子； Z_1 代表一選自於下列的二價取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，及具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 或 OC_mH_nO (m 及 n 係整數) 表示的烷氧基； m 及 n 在每個式中係獨立的；及 R_1 至 R_7 及 Z_1 可任意地結合以形成如由通式 (B1a) 及 (B2a) 表示的環狀結構：



其中在通式 (C1) 及 (C2) 中， R_8 至 R_{23} 各自獨立地代表一選自於下列的取代基：具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 C_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烴基團，具有直鏈、環狀或分枝結構之由通式 OC_mH_n (m 及 n 係整數) 表示的烷氧基，鹵素原子，氫原子，羧基，羧酸酯基

團，磺酸基團，硫酸酯基團，羥基，胺基，氰基及硝基；及 m 及 n 在每個式中係獨立的。

12. 一種具有觸媒層的高分子電解質膜，其係由如請求項 11 的高分子電解質膜構成。

13. 一種膜電極複合體，其由如請求項 11 的高分子電解質膜構成。

14. 一種高分子電解質燃料電池，其由如請求項 11 的高分子電解質膜構成。