

發明專利說明書

200400877

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116864

※申請日期：92年06月20日

※IPC分類：B2B 7/60

壹、發明名稱：

(中) 高分子層合膜、其製造方法及其用途

(外) 高分子積層膜、その製造方法およびその用途

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學工業股份有限公司

(外) 住友化学工業株式会社

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(外)

地 址：(中) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 吉村研

(外) 吉村研

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市天久保二—一三—一〇—二〇五

(外) 日本国茨城県つくば市天久保2-13-10-205

2. 姓名：(中) 信田浩志

(外) 信田浩志

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市春日二—四〇—一—三一五

(外) 日本国茨城県つくば市春日2-40-1-315

3. 姓名：(中) 岩崎克彦

(外) 岩崎克彦

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市櫻二—五—一 B—一〇三

(外) 日本国茨城県つくば市桜2-5-1 B-103

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

200400877

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116864

※申請日期：92年06月20日

※IPC分類：B2B 7/60

壹、發明名稱：

(中) 高分子層合膜、其製造方法及其用途

(外) 高分子積層膜、その製造方法およびその用途

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學工業股份有限公司

(外) 住友化学工業株式会社

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(外)

地 址：(中) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 吉村研

(外) 吉村研

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市天久保二一三一一〇二〇五

(外) 日本国茨城県つくば市天久保2-13-10-205

2. 姓名：(中) 信田浩志

(外) 信田浩志

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市春日二四〇一一三一五

(外) 日本国茨城県つくば市春日2-40-1-315

3. 姓名：(中) 岩崎克彦

(外) 岩崎克彦

地 址：(中) 日本國茨城縣筑波市櫻二五一一 B一一〇三

(外) 日本国茨城県つくば市桜2-5-1 B-103

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|---------------|--|
| 1. 日本 | ； 2002/06/28 | ； 2002-189447 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2002/07/30 | ； 2002-220867 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2003/03/31 | ； 2003-094089 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電解質膜，更詳細而言，係關於高分子電解質之層合膜者。

【先前技術】

電解質膜係作為一次電池、二次電池或固體高分子型燃料電池等之電化學元件之隔膜使用。例如，於支鏈上具有超強酸之全氟烷基磺酸，主鏈為全氟烷基之脂肪族高分子電解質膜，因為作為燃料電池之特性優異，傳統上以使用其為主。然而，如此之高分子膜係具有於燃料電池中電解槽面受到壓力而變形之問題，希望能提升機械性強度。

近年來，可取代上述之電解質膜之廉價電解質膜之開發逐漸熱絡。其中，耐熱性優異且薄膜強度之芳香族聚醚上，導入磺酸基之高分子電解質膜，亦即，具有磺酸基之主鏈為芳香族之芳香族高分子電解質膜被認為最有希望，曾提出例如磺化聚醚酮（特表平 11-502249 號公報）、磺化聚醚砜（特表平 10-45913 號公報及特開平 10-21943 號公報）等之高分子電解質膜。

然而，使用這些電解質膜之燃料電池，就發電特性等之觀點上，均為不能充份地滿足者，而要求電解質膜之改善。

【發明內容】

(2)

發明之揭示

本發明者等人為解決傳統上電解質膜之上述課題，努力研究的結果，由特定的高分子電解質所形成膜與其他高分子電解質所形成膜積層而成之層合膜，可達成該目的，發現顯示作為燃料電池之質子傳導膜等之優異特性，再加上各種檢討而完成本發明。

亦即，本發明係提供含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ）及 1 種選自全氟烷基磺酸高分子電解質及非超強酸高分子電解質之成群所形成膜（Ⅱ）所形成之層合膜，以及全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜（Ⅲ）及非超強酸高分子電解質所形成膜（Ⅳ）所形成之層合膜。

另外，本發明係提供上述兩種層合膜之製造方法及其用途者。

用以實施發明之最佳型態

以下，詳細地說明本發明。

本發明之層合膜之一係由含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ）及 1 種選自全氟烷基磺酸高分子電解質及非超強酸高分子電解質之成群所形成膜（Ⅱ）所形成之層合膜。

本發明中之非超強酸高分子電解質或全氟烷基磺酸高分子電解質係具有離子交換基而且不含超強酸基之高分子電解質，作為該電解質之離子交換基，例如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-$

(3)

COOH 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 及 $\text{Ph}(\text{OH})$ (Ph 係表示苯基) 等之陽離子取代基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''$ 及 $-\text{NH}_3$ 等 (R 係表示烷基、環烷基及芳基等) 之陰離子取代基等。離子取代基亦可部份或全部與離子對形成鹽。

作為非超強酸高分子電解質，可舉例如 (A) 主鏈為脂肪族烴所形成之高分子，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質；(B) 主鏈之部份氫原子為氟所取代之脂肪族烴所形成之高分子，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質；(C) 主鏈為具有芳香環之高分子，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質；(D) 主鏈為實質上不含有碳原子之聚矽氧烷及聚磷脂 (polyphosphazenes) 等之高分子，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質；(E) 為至少 2 種以上之重覆單位選自構成 (A) 至 (D) 之導入磺酸基及/或磷酸基前之高分子之重覆單位所形成之共聚物，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質；(F) 主鏈或支鏈上含有氮原子，以離子鍵結而導入硫酸或磷酸等之酸性化合物之型式之高分子電解質等。

作為上述 (A) 之高分子電解質，可舉例如聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸及聚 (α -甲基苯乙烯) 磺酸等。

另外，作為上述 (B) 之高分子電解質，可舉例如以碳化氟乙烯單體及烴乙烯單體之共聚所形成之主鏈，及具有磺酸基之烴支鏈所構成之磺酸型聚苯乙烯-交聯-乙烯

(4)

— 四 氟 乙 烯 共 聚 物 (ETFE, 例 如 特 開 平 9-102322 號 公 報)。另 外, 作 為 上 述 (B) 之 高 分 子 電 解 質, 可 舉 例 如 以 碳 化 氟 乙 烯 單 體 及 烴 乙 烯 單 體 之 共 聚 體 所 形 成 之 膜 上, 交 聯 聚 合 α , β , β -三 氟 苯 乙 烯, 於 其 中 導 入 磺 酸 基 之 固 體 高 分 子 電 解 質 膜 之 磺 酸 型 聚 (三 氟 苯 乙 烯) - 交 聯 - ETFE 膜 (例 如, 美 國 特 許 第 4,012,303 號 及 美 國 特 許 第 4,605,685 號) 等。

作 為 上 述 (C) 之 高 分 子 電 解 質, 可 舉 例 如 即 使 主 鏈 為 氧 原 子 等 之 異 原 子 所 中 斷 者 亦 可, 例 如 聚 醚 醚 酮、聚 砵、聚 醚 砵、poly (arylene ether)、聚 醯 亞 胺、聚 ((4 - 苯 氧 基 苯 醯) - 1, 4 - 亞 苯 基)、聚 亞 苯 基 硫 化 物 (Polyphenylene Sulfide) 及 polyphenyl quinoxalene 等 之 單 獨 聚 合 物 中, 分 別 導 入 磺 酸 基 者。磺 基 芳 基 化 聚 苯 并 咪 唑、磺 基 烷 基 化 聚 苯 并 咪 唑、磷 酸 烷 基 化 聚 苯 并 咪 唑 (例 如 特 開 平 9-110982)、磷 酸 化 聚 (亞 苯 基 醚) (例 如 J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969(1974)) 等。

另 外, 作 為 上 述 (D) 之 高 分 子 電 解 質, 可 舉 例 如 於 聚 磷 脂 導 入 磺 酸 基 者, Polymer Prep., 41, No.1, 70(2000) 所 記 載 之 具 有 磺 酸 基 之 聚 矽 氧 烷 等。

作 為 上 述 (E) 之 高 分 子 電 解 質, 無 規 共 聚 物 中 導 入 磺 酸 基 及 / 或 磷 酸 基 者, 交 替 共 聚 物 中 導 入 磺 酸 基 及 / 或 磷 酸 基 者 及 嵌 段 共 聚 物 中 導 入 磺 酸 基 及 / 或 磷 酸 基 者 均 可。作 為 無 規 共 聚 物 中 導 入 磺 酸 基 者, 可 舉 例 如 磺 酸 化 聚 醚 砵 - 二 烴 基 聯 苯 共 聚 物 (例 如 特 開 平 11-116679 號 公

(5)

報。)

另外，作為上述 (F) 之高分子電解質，可舉例如於特表平 11-503262 所記載之含有磷酸之聚苯并咪唑等。

上述 (E) 之高分子電解質所含有之嵌段共聚物中，作為具有磺酸基及/或磷酸基之嵌段共聚物之具體例，例如特開 2001-250567 號公報所記載之具有磺酸基及/或磷酸基之嵌段共聚物。

另一方面，作為全氟烷基磺酸高分子電解質之例，舉例 (B') 主鏈之全部氫原子為氟所取代之脂肪族烴所形成之高分子，導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質，例如，Nafion (DUPONT 社之登錄商標，以下相同) 所代表之支鏈上具有全氟烷基磺酸，主鏈為全氟烷基之高分子為其例。

本發明所使用之全氟烷基磺酸高分子電解質或非超強酸高分子電解質 (以下，有時亦稱為高分子電解質) 之重量平均分子量係通常為 1000 至 1000000 程度，離子取代基當量重量通常為 500 至 5000g/莫耳程度。

上述之 (A) 至 (F) 之非超強酸高分子電解質中 (C) 之主鏈為具有芳香環之高分子，係以使用導入磺酸基及/或磷酸基型式之高分子電解質為宜。

本發明中所使用之全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜或非超強酸高分子電解質所形成膜 (以下，有時亦寫為高分子電解質) 係由如上述之高分子電解質所形成者，作為該製法，可使用如溶媒鑄造法等。具體上，將如上述之

(6)

高分子電解質之溶液塗佈於基材上製膜後，除去溶媒而可製造高分子電解質膜。

在此，作為基材只要對溶媒具有耐性，製膜後之膜可剝離者，並無特別的限制，通常可使用玻璃板、PET（聚對苯二甲酸乙二醇酯）、薄膜、不銹鋼板、不銹鋼條及矽晶圓等。此等基材，因應需要，表面上亦可施以離型處理、壓紋加工及去光澤加工。高分子電解質膜之厚度並無特別的限制，以 10 至 300 μm 為宜。為得到耐用的膜強度係以比 10 μm 厚者為宜，為降低膜抵抗，亦即提升發電性能係以比 300 μm 薄為宜。相關膜厚係依據溶液濃度或塗佈於基板上之厚度而可控制。

高分子電解質之溶液通常係使用可溶解上述之高分子電解質，之後可除去之溶媒所調製的。作為相關溶媒，例如適合使用 N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯酮及二甲基亞碲等之非質子性極性溶媒、二氯甲烷、氯仿、1，2-二氯乙烷、氯苯及二氯苯等之含氯溶媒、甲醇、乙醇及丙醇等之醇類、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚及丙二醇單乙醚等之烷基二醇單烷基醚。這些可單獨使用，亦可因應需要混合 2 種以上之溶媒使用。其中，二甲基乙醯胺、二氯甲烷及甲醇之混合溶媒、二甲基甲醯胺及二甲基亞碲，因溶解性高，所以適宜。

作為塗佈的方法，可使用噴霧法，但使用條狀被覆法或旋轉被覆法時，可得到均勻層面，所以以此等方法為

(7)

宜，尤其使用旋轉被覆機時，可形成均勻薄層尤佳。

本發明中所使用之含有超強酸基之芳香族高分子電解質係具有超強酸基之芳香族高分子所形成之電解質，超強酸基位於芳香族高分子之支鏈或主鏈均可。

在此，所謂芳香族高分子係意味主鏈以芳香族環為主，例如苯等之單環式芳香族環、萘及聯苯等之多環式芳香族環、吡啶基等之雜環式芳香族環及苯并咪唑等之多環雜環式芳香族環等所構成之高分子。

作為如此之高分子只要主鏈係以芳香族環所組成者，並無特別的限制，可舉例如聚亞苯基醚、聚亞萘、聚亞苯、聚亞苯基硫化物、聚醚醚酮、聚醚醚砜、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚苯并咪唑及聚醯亞胺等之高分子。其中，適合者可舉例如聚亞苯基醚、聚亞苯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚砜及聚醚砜等之高分子。

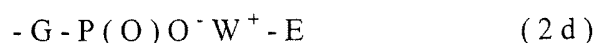
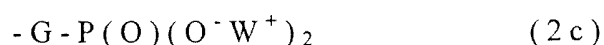
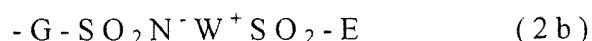
此等高分子中之芳香族環，除了超強酸基以外，亦可具有取代基，作為如此之取代基，可舉例如羥基、甲基、乙基及丙基等之碳原子數為1至6個之烷基、甲氧基及乙氧基等之碳原子數為1至6個之烷氧基、苄基等之碳原子數為7至12個之芳烷基、苯基及萘基等之芳基、氟原子、氯原子及溴原子等之鹵素等。具有複數個取代基亦可，此時，這些亦可互異。其中係以氟原子取代者為宜。

含有超強酸基之芳香族高分子電解質為支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子時，係主鏈如上述之芳香族高分子，支鏈上具有超強酸基者。在此，所謂超強酸基係意味

(8)

實質上比 100% 硫酸更強的酸。

作為如此之超強酸基，可舉例如下述一般式 (2a) 至 (2d) 所表示的基。



(式中，G 係表示部份或全部的氫為氟所取代之伸烷基 (alkylene)、部份或全部的氫為氟所取代之伸芳烷基 (aralkylene 基) 或部份或全部的氫為氟所取代之伸芳基 (arylene 基)， W^+ 係表示陽離子，E 係表示部份或全部的氫為氟所取代之烷基、部份或全部的氫為氟所取代之芳烷基，或部份或全部的氫為氟所取代之芳基。)

在此，作為 W^+ 之代表例，可舉例如氫離子、鈉離子及鋰離子等之鹼金屬離子等。使用於燃料電池用時，係以氫離子為宜。

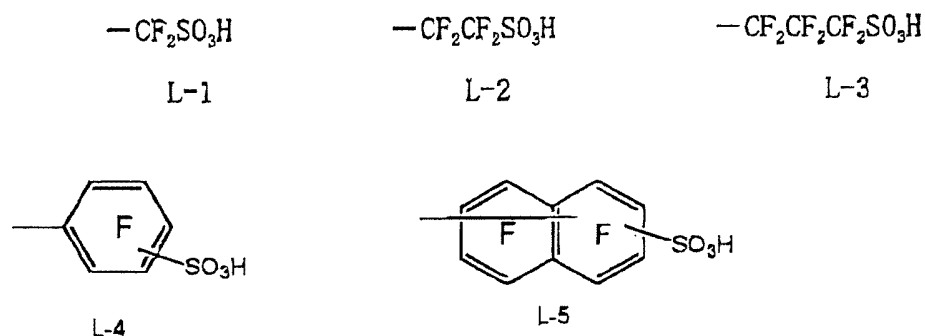
另外，G 中之伸烷基係通常碳原子數為 1 至 6 個程度，伸芳烷基係通常碳原子數為 7 至 12 個程度，伸芳基係通常碳原子數為 6 至 10 個程度。其中，G 係以全部的氫為氟所取代之伸烷基、全部的氫為氟所取代之伸芳烷基，或全部的氫為氟所取代之伸芳基為宜。作為 G 之適合例，可舉例如二氟亞甲基、四氟乙撐基、六氟丙撐基、

(9)

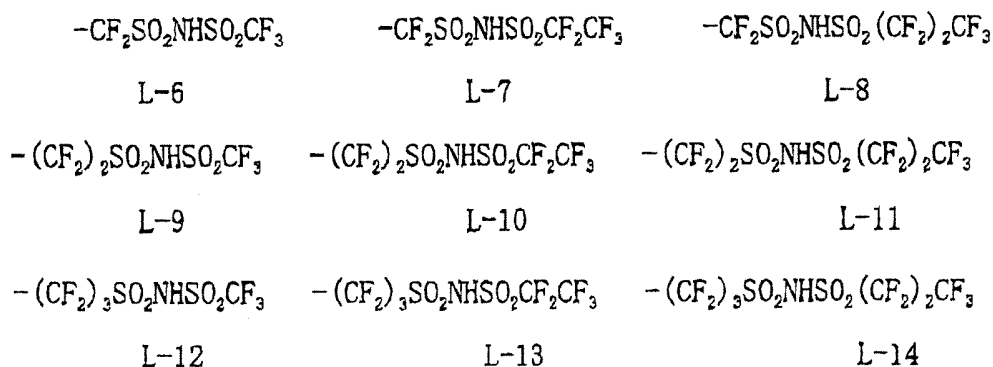
六氟亞苄基、四氟亞苯基及六氟亞萘基等。

E 中之烷基係通常碳原子數為 1 至 6 個程度，芳烷基係通常碳原子數為 7 至 12 個程度，芳基係通常碳原子數為 6 至 10 個程度。其中，E 係以全部的氫為氟所取代之烷基、全部的氫為氟所取代之芳烷基，或全部的氫為氟所取代之芳基為宜。作為 E 之適合例，可舉例如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟苄基、五氟苯基及七氟萘基等。

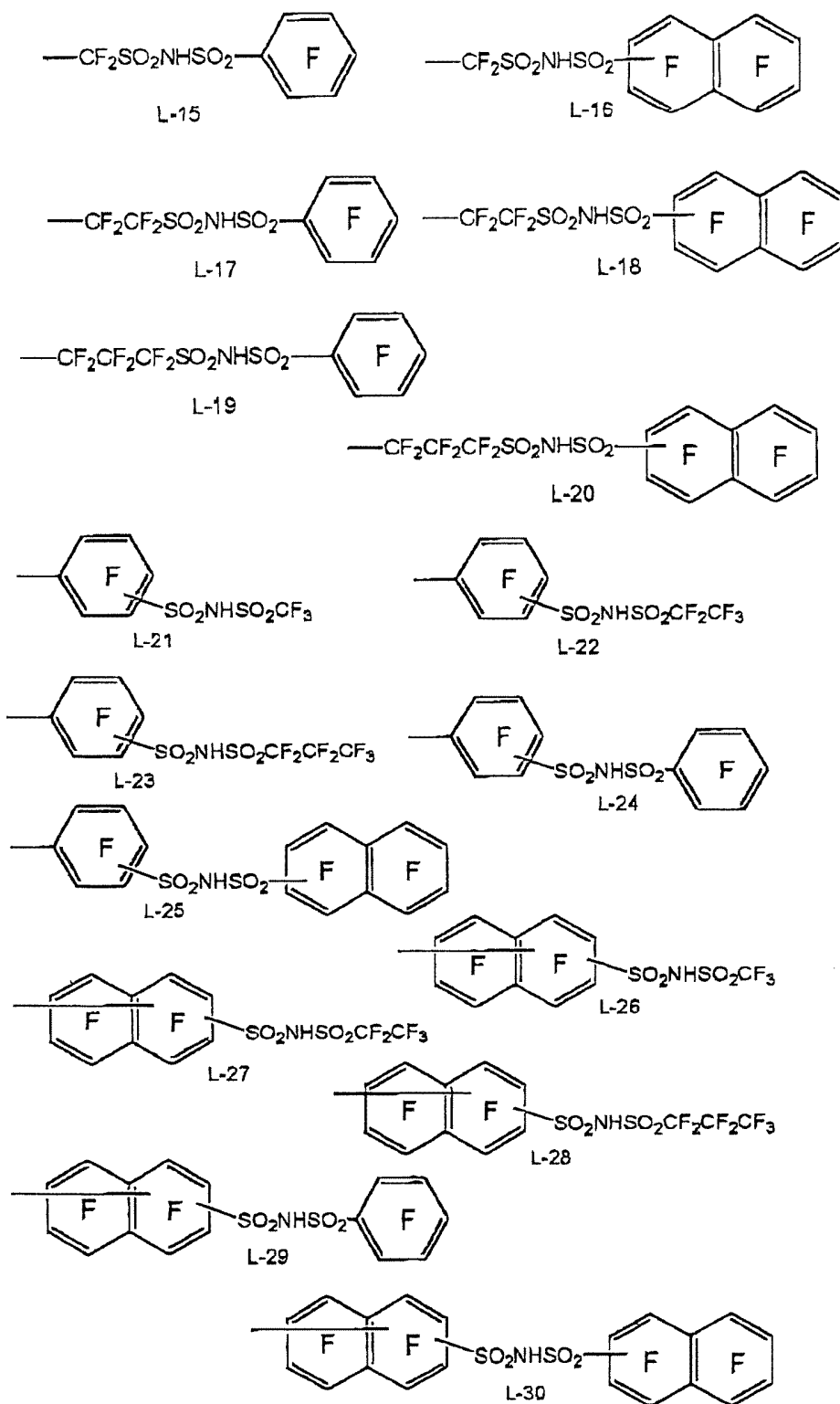
作為上述 (2a) 之超強酸基之適宜例，可舉例如下述之 L-1 至 L-5 所示之基。



另外，作為上述 (2b) 之超強酸基之適宜例，可舉例如下述之 L-6 至 L-30 所示之基。

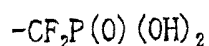


(10)

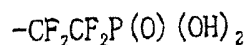


作為上述 (2c) 之超強酸基之適宜例，可舉例如下述之 L-31 至 L-35 所示之基。

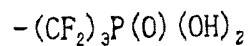
(11)



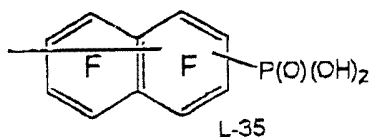
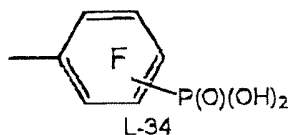
L-31



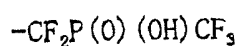
L-32



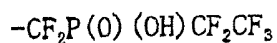
L-33



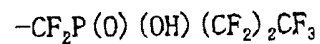
另外，作為上述（2d）之超強酸基之適宜例，可舉例如下述之 L-36 至 L-60 所示之基。



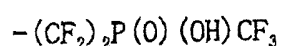
L-36



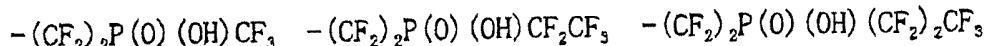
L-37



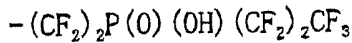
L-38



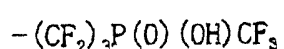
L-39



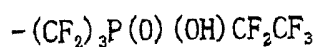
L-40



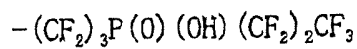
L-41



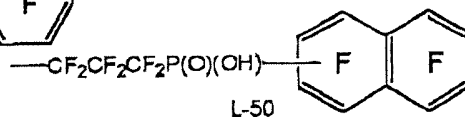
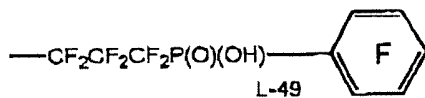
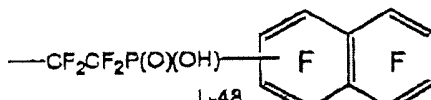
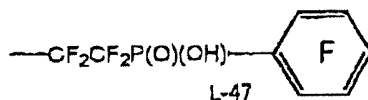
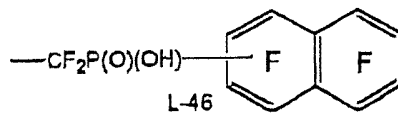
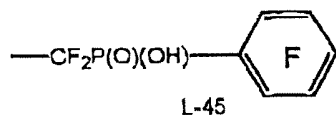
L-42



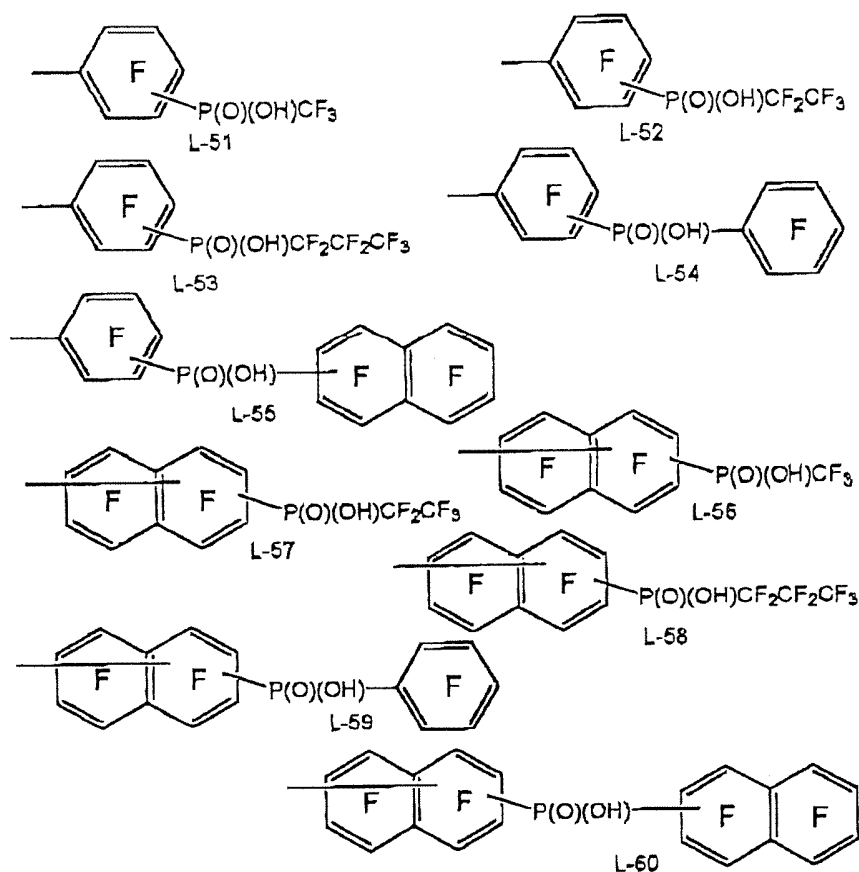
L-43



L-44



(12)



如上述中之 L-1 至 L-60 中，以使用 L-1 至 L-30 爲宜。

作爲支鏈上具有如上述之超強酸基之芳香族高分子之例，可舉例如含有下述一般式 (1) 所表示之構造之高分子。

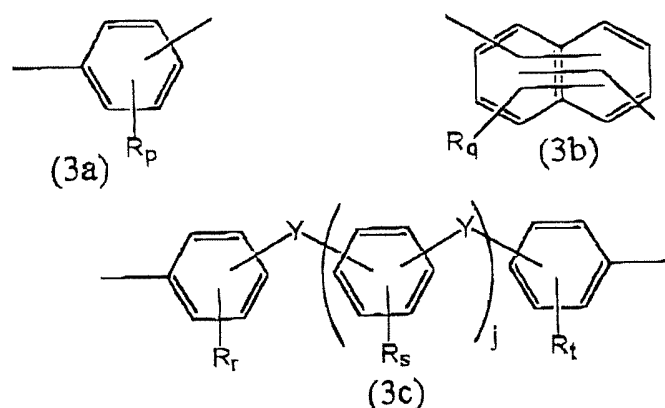


(式中，A 係表示 2 價芳香族基，A' 係表示超強酸基所取代之 2 價芳香族基。Z 及 Z' 係表示分別獨立地直接鏈結或 2 價基。m 及 n 係表示重覆單位之數量，n 爲 10 至 100000 之範圍，各 n 個重覆單位可爲相同，亦可爲相

(13)

異， m 為 0 至 100000 之範圍，各 m 個重覆單位可為相同，亦可為相異。）

在此， A 係表示 2 價芳香族基，作為其例，可舉例如選自下述式 (3a) 至 (3c) 之 2 價芳香族基。



(式中， R 係表示羥基、碳原子數為 1 至 6 個之烷基、碳原子數為 1 至 6 個之烷氧基、碳原子數為 7 至 12 個之芳烷基、芳基及鹵素。 p 、 r 、 s 及 t 係分別表示獨立的 0 至 4 而 q 係表示 0 至 6 之數， R 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。 j 係表示 0 或 1 之數， Y 係表示直接鏈結或 2 價基， Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。)

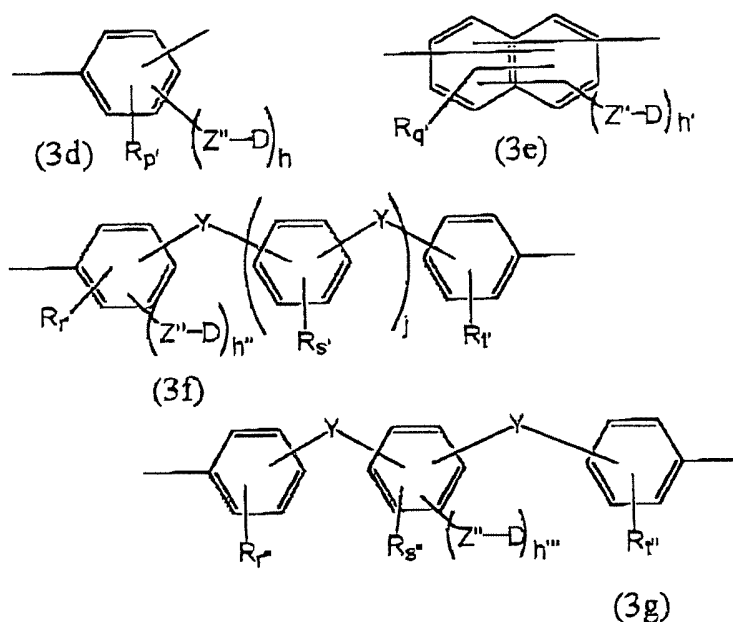
作為 R 中之碳原子數為 1 至 6 個之烷基，可舉例如甲基、乙基及丙基等，作為碳原子數為 1 至 6 個之烷氧基，例如甲氧基及乙氧基等，作為碳原子數為 7 至 12 個之芳烷基，例如苄基及甲苯醯基等，作為芳基，例如苯基及萘基等，作為鹵素，例如氟原子、氯原子及溴原子等。

另外， Y 係表示直接鏈結或 2 價基，作為 Y 具體上可

(14)

舉例如直接鍵結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基及碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基等。以直接鍵結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、碳原子數為 1 至 10 個之伸烷基及碳原子數為 1 至 10 個之伸烷二氧基等為宜。Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。在此，作為碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基，可舉例如亞甲基、乙撐基、丙撐基及丁撐基等。作為碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基，可舉例如甲二氧基及乙二氧撐基等。

另外，式 (1) 中之 A' 係表示超強酸基所取代之 2 價芳香族基，作為該代表例，可舉例如選自下述式 (3d) 至 (3g) 之 2 價芳香族基。



(式中，R 係表示羥基、碳原子數為 1 至 6 個之烷基、碳原子數為 1 至 6 個之烷氧基、碳原子數為 7 至 12

(15)

個之芳烷基、芳基及鹵素。 Z'' 及 Y 係表示相互獨立地直接鏈結或 2 價基， Z'' 為複數時，這些可為相同，亦可為相異， Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。 D 係表示超強酸基， D 為複數時，這些可為相同。 h 、 h'' 及 $h' ''$ 係分別表示獨立的 1 至 4 而 h' 係表示 1 至 6 之數， $(p' + h)$ 、 $(r' + h'')$ 、 $(s' + h' '')$ 係分別表示獨立的 1 至 4 而 s' 、 t' 、 r'' 及 t'' 係分別表示獨立的 0 至 4 而 $(q' + h')$ 係表示 1 至 6 之數， R 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。 j 係表示 0 或 1 之數。)

在此， R 及 Y 係如上述之 A 中所記載。 D 係表示超強酸基，作為相關之超強酸基，可舉例如選自上述 (2a) 至 (2d) 之超強酸基。另外， Z'' 係表示直接鏈結或 2 價基，作為 Z'' 具體上可舉例如直接鏈結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷基或碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷二氧基等之與 Y 同樣的 2 價基外，為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷基、為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷二氧基、為氟所取代之碳原子數為 6 至 12 個程度之伸芳基、為氟所取代之碳原子數為 6 至 12 個程度之伸芳氧基及為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷氧基。

以直接鏈結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、碳原子數為 1 至 10 個之伸烷基、碳原子數為 1 至 10 個之伸烷二氧基、為氟所取代之碳原子數為 1 至 10 個之伸烷基、為氟

(16)

所取代之碳原子數為 1 至 10 個之伸烷二氧基、為氟所取代之碳原子數為 6 至 10 個程度之伸芳基、為氟所取代之碳原子數為 6 至 10 個程度之伸芳氧基及為氟所取代之碳原子數為 1 至 10 個程度之伸烷氧基等為宜。

在此，作為碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基，可舉例如亞甲基、乙撐基、丙撐基及丁撐基等。作為碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基，可舉例如甲二氧基及乙二氧撐基等。作為為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基，可舉例如二氟亞甲基、四氟乙撐基、六氟丙撐基、八氟丁撐基等。作為為氟所取代碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基，可舉例如 2, 2, 3, 3-四氟丁二氧撐基及 2, 2-雙(三氟甲基)丙二氧撐基等。作為為氟所取代碳原子數為 6 至 12 個程度之伸芳基，可舉例如亞苯基及四氟亞苯基等。作為為氟所取代碳原子數為 6 至 12 個程度之伸芳氧基，可舉例如亞苯氧基及四氟亞苯氧基等。作為為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個程度之伸烷氧基，可舉例如亞甲氧基、二氟亞甲氧基、乙氧撐基、四氟乙氧撐基等。

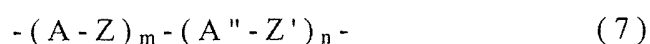
另外，式(1)中之 Z 及 Z' 係表示分別獨立地直接鏈結或 2 價基，作為 Z 及 Z'，可舉例與上述 Y 同樣的 2 價基。m 及 n 係表示重覆單位之數量，n 通常為 10 至 100000 之範圍，各 n 個重覆單位可為相同，亦可為相異。m 通常為 0 至 100000 之範圍，各 m 個重覆單位可為相同，亦可為相異。n 係以 15 以上為宜，以 20 以上尤

(17)

佳。另外， n 係以 50000 以下為宜，以 10000 以下尤佳。 m 係以 50000 以下為宜，以 10000 以下尤佳。各 n 個重覆單位及各 m 個重覆單位係可以為嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物、多重嵌段共聚物或交聯共聚物之任何鏈結型式。

支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子之分子量之數平均分子量通常為 5000 至 500000，以 10000 至 300000 之範圍為宜，以 15000 至 100000 尤佳。

如上述之支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子係依據例如使下述一般式 (7) 所表示之芳香族高分子及



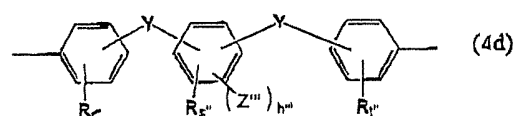
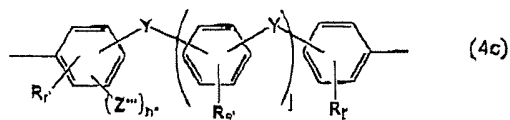
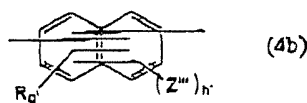
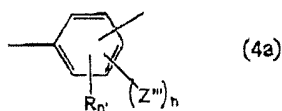
下述一般式 (8)



進行反應而可得。

另外，式 (7) 中之 A 、 Z 、 Z' 、 m 及 n 具有與上述相同的意義， A'' 係表示將上述 A' 中所取代之超強酸基，以氫原子取代之 2 價芳香族基。作為 A'' 之例，可舉例如選自下述一般式 (4a) 至 (4d) 之基。

(18)



(上述式中之 R 、 Y 、 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 r'' 、 s'' 、 t'' 、 h 、 h' 、 h'' 、 h''' 及 j 係表示與上述相同的意義， Z' 係表示官能基。)

在此，作為官能基，可舉例如鹵素、羥基、硝基、氨基、羧酸基、羧酸鹵化物基、磺酸基、磺酸鹵化物基、伸烷基鹵化物基、羥基伸烷基及烯丙基等，以鹵素及羥基為宜，以鹵素尤佳。作為鹵素係以氯、溴及碘為宜。

式(8)中， D 具有與上述相同的意義， E 係表示因反應，鍵結芳香環及超強酸基之直接鍵結或成為2價基的基。

作為上述之方法並無特別的限制，可舉例如 E 為鹵素， Z' 為鹵素之組合，於金屬存在下進行反應，形成直接鍵結之方法等。作為鹵素可舉例如氟、氯、溴及碘，以氯、溴及碘為宜。該反應通常即使不使用溶媒之狀態下亦可進行，但以適當的溶媒中進行為宜。作為溶媒，可使用烴溶媒、醚溶媒、酮溶媒、醯胺溶媒、砜溶媒及亞砜溶

(19)

媒等。以使用四氫呋喃、二乙醚、二甲基亞碲、環丁碲、 N, N -二甲基甲醯胺、 N, N -二甲基乙醯胺、 N -甲基吡咯酮及 N, N' -二甲基咪唑二酮等為宜。作為金屬，可舉例如銅、鈉、鋰、鉀、鋅、鐵、鉻、鎳及鎂等，以銅、鋅或鈉為宜。所使用之金屬量係使用鹵化烷基及/或鹵化芳基之合計之 $1/2$ 之當量以上。反應溫度係以約 -10°C 至約 250°C 為宜，以約 0°C 至約 200°C 尤佳。

另外，一般式 (7) 所表示之高分子，例如具有 Z' 之芳香族高分子，例如於芳香族高分子中，以高分子反應導入 Z' 之方法等而可得之。

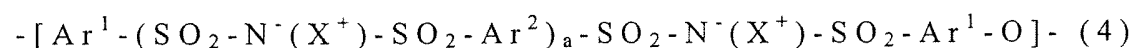
作為該方法，可舉例如使 N -溴代琥珀醯醇亞胺作用而導入溴之方法，使氯氣、溴及碘等直接作用而導入鹵素的方法、使用三溴化磷而將羥基轉換為溴之方法及使用氯化亞硫酸而將羥基轉換為溴之方法等。(McMurry 有機化學(上)，291 至 296 頁，東京化學同人，1992 年)

在此，依據高分子反應，作為導入 Z' 之芳香族高分子係如上所述，只要主鏈係以芳香族環所構成為主者，並無特別的限制，可舉例如聚亞苯基醚、聚亞萘、聚亞苯、聚醚碲、聚亞苯基硫化物、聚醚醯酮、聚醚醚碲、聚碲、聚醚碲、聚醚酮及聚苯并咪唑等之高分子。其中，以使用聚亞苯基醚、聚亞萘、聚亞苯及聚醚碲高分子為宜。此等高分子係由任意 2 種以上之高分子所形成之嵌段共聚物、無規共聚物、交替共聚物、多重嵌段共聚物或交聯共聚物等之共聚物為宜。

(20)

此等高分子可由 Aldrich 社、住友化學工業株式會社等之廠商取得。例如由住友化學工業株式會社可取得以 SUMIKAEXCEL PES3600P、PES4100P、PES4800P、PES5200P 及 PES5003P（任一種均為住友化學工業株式會社之註冊商標，以下亦同）之商品名市售之聚醚砵類。

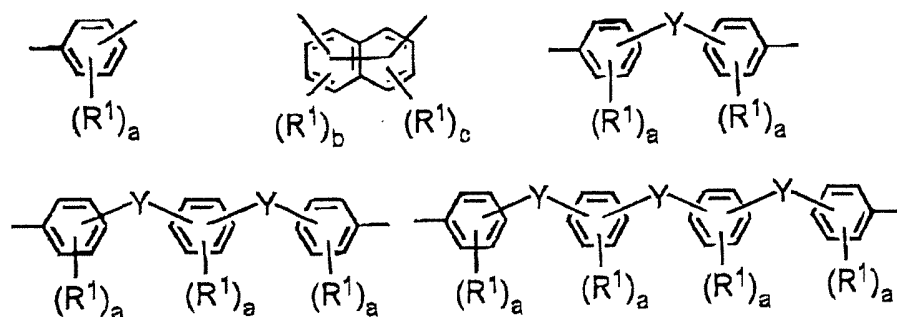
含有超強酸基之芳香族高分子電解質為主鏈上具有超強酸基之芳香族高分子時，係主鏈如上述之芳香族高分子，並且於主鏈中具有超強酸基者。作為主鏈中具有超強酸基之芳香族高分子，可舉例如具有下述式（4）



（式中之 Ar^1 及 Ar^2 係表示分別獨立地具有取代基亦可之 2 價芳香族基， a 係表示 0 至 3 之整數， X^+ 係表示選自氫離子、鹼金屬離子及銨之離子。）

所表示之聚合單位之高分子。

式（4）中之 Ar^1 及 Ar^2 係表示分別獨立地具有取代基亦可之 2 價芳香族基，作為具有取代基亦可之 2 價芳香族基，可舉例如下述之基。



(21)

(式中之 R^1 係表示碳原子數為 1 至 10 個之烴基、碳原子數為 1 至 10 個之烴氧基、乙醯基、苯醯基、硝醯基、磺酸基、羧基、膦酸基或鹵原子， a 為 0 至 4 之整數， b 及 c 為 0 至 4 之整數， b 及 c 之合計為 0 至 6 之整數。 R^1 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。 Y 係表示直接鍵結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、或 $-C(R^3)_2-$ 。 R^3 係表示氫原子、碳原子數為 1 至 10 個之烴基或碳原子數為 1 至 10 個之鹵化烴基，2 個 R^3 可為相同，亦可為相異，亦可形成環。 Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異。)

在此，作為碳原子數為 1 至 10 個之烴基，可舉例如甲基、乙基、丙基、苯基及萘基等。作為碳原子數為 1 至 10 個之烴氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基及苯氧基等。作為鹵原子，可舉例如氟、氯及溴等。

另外，作為 R^3 之碳原子數為 1 至 10 個之鹵化烴基，可舉例如三氟甲基等。作為以 2 個 R^3 所形成環者，可舉例如環己烷環及苐環等。

二硫醯亞胺基中之離子解離度係依鄰接芳香族基之 Ar^1 及 Ar^2 之取代基而改變，取代基之電子吸引力愈高，解離度愈高。因此，作為 Ar^1 及 Ar^2 係以電子吸引力高之取代基所取代者，例如以鹵原子取代者為宜，以氟原子取代者尤佳。其中， Ar^1 及 Ar^2 為四氟亞苯基時，因為二硫醯亞胺基之離子解離度高，所以最適宜。

(22)

另外，作為 X^+ ，可舉例如氫原子、鹼金屬離子及銨離子，層合膜若使用於燃料電池， X^+ 係以氫離子為宜。

主鏈上具有超強酸基之芳香族高分子時，通常具有式 (4) 所表示之聚合單位及其以外之聚合單位者，任何之交替共聚物、無規共聚物及嵌段共聚物均可。

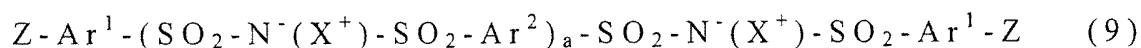
在此，作為式 (4) 所表示之聚合單位以外之適合的聚合單位，可舉例如下述式 (5) 所示之聚合單位等。另外，亦可具有式 (5) 之聚合單位之其他與此相異之聚合單位，作為如此之聚合單位，並無特別的限制，可舉例如下述式 (6) 所表示之聚合單位等。



(式中之 Ar^3 及 Ar^4 係表示分別獨立地具有取代基亦可之 2 價芳香族基)

在此，作為具有取代基亦可之 2 價芳香族基，可舉例如與上述相同者。)

上述式 (4) 及 (5) 所示之具有聚合單位之高分子，例如下述式 (9) 所示之化合物，(10) 所示之芳香族二醇等為原料，將其聚合而可製得。



(23)

(式中之 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a 及 X^+ 係表示與上述相同的意義， Z 係表示鹵原子或硝基。)

在此，作為鹵原子係可舉例如氟、氯及溴等。以氟及氯為宜，以氟尤佳。

另外，芳香族二醇(10)之代表例，例如氫靛、間苯二酚、鄰苯二酚、2-甲基氫靛、2,6-二甲基氫靛、2-甲氧基氫靛、2-苯基氫靛、2,6-二苯基氫靛、2-磺基氫靛、2,6-二磺基氫靛、2-甲基間苯二酚、2,4-二甲基間苯二酚、2-苯基間苯二酚、2,4-二苯基間苯二酚、1,2-二羥基萘、1,4-二羥基萘、1,5-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、6,7-二羥基-2-萘磺酸、2,7-二羥基萘-3,6-二磺酸、4,5-二羥基萘-2,7-二磺酸、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二磺基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二苯基聯苯、2,4'-二羥基聯苯、2,2'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯基甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、9,9-雙(4-羥基苯基)芴、4,4'-二羥基二苯基醚、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)硫醚、4,4'-二羥基

(24)

二苯甲酮、4, 4' - 二羥基二苯磺、4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二磺基二苯磺、雙(3, 5 - 二甲基 - 4 - 羥基苯基)磺及此等之鹼金屬鹽(鈉鹽及鉀鹽)等。此等亦可使用2種以上。

其中之氫軋、4, 4' - 二羥基聯苯、2, 2 - 雙(4 - 羥基苯基)丙烷、4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二苯基聯苯及4, 4' - 二羥基二苯基醚，因為此等之鹼金屬鹽等之反應性高，所以適合使用。

另一種原料之式(9)所表示之化合物，可如下所述製造。

$a = 0$ 者，例如使對應之磺醯氯化合物之 $Z - Ar^1 - SO_2Cl$ 及磺胺化合物之 $Z - Ar^1 - SO_2NH_2$ 反應而可容易地製造。通常，邊調整系統內之 pH 值為 7 至 8，邊添加 2 倍當量以上的鹼，於溶媒中反應。

作為溶媒，例如可使用丙酮、2 - 丁酮、四氫呋喃、1, 4 - 二噁烷、乙腈、N, N - 二甲基乙醯胺、N, N - 二甲基甲醯胺、二甲基亞磺及此等之 2 種以上之混合物等。作為鹼則可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、三乙基胺、吡啶及二甲基氨基吡啶等。反應溫度係以約 $0^\circ C$ 至約 $150^\circ C$ 程度為宜，以約 $20^\circ C$ 至約 $80^\circ C$ 程度尤佳。反應時間通常為約 1 小時至約 20 小時程度。

另外，在此所使用之磺胺化合物係例如使對應之磺醯氯化合物之 $Z - Ar^1 - SO_2Cl$ 於溶液中，於 2 倍當量以上的鹼存在下，與氨或氯化銨等反應而可製造。

(25)

式 (10) 所表示之化合物中之 $m = 1$ 者，例如依據磺胺化合物之 $Z-Ar^1-SO_2NH_2$ 與對應之雙磺醯氯化合物之 $ClSO_2-Ar^2-SO_2Cl$ 之反應，或磺醯氯化合物之 $Z-Ar^1-SO_2Cl$ 與對應之雙磺胺化合物之 $NH_2SO_2-Ar^2-SO_2NH_2$ 之反應，而可容易地製造。反應係與例如 $m = 0$ 時同樣的條件下實施。在此所使用之雙磺胺化合物亦可由對應之雙磺醯氯化合物，與氨或氯化銨等反應而可製造。

另外，式 (10) 所表示之化合物中之 a 為 2 及 3 者，例如依據雙磺醯氯化合物與雙磺胺化合物，及磺醯氯化合物或磺胺化合物之三元系反應而可製造。低聚物之鏈長係可依此等之莫耳比而控制，鏈長若產生分佈狀況，於化合物 (10) 之階段之精製多變為困難，因為難以提升最後聚合物之分子量，所以使用 $a = 0$ 或 $a = 1$ 之化合物 (3) 為宜。

製造化合物 (10) 時所使用之磺醯氯化合物之代表例，可舉例如 4-氟苯磺醯氯、3-氟苯磺醯氯、2-氟苯磺醯氯、二氟苯磺醯氯、三氟苯磺醯氯、四氟苯磺醯氯、五氟苯磺醯氯、4-氯苯磺醯氯、3-氯苯磺醯氯、2-氯苯磺醯氯、二氯苯磺醯氯、三氯苯磺醯氯、4-溴苯磺醯氯、3-溴苯磺醯氯、2-溴苯磺醯氯、二溴苯磺醯氯、4-硝基苯磺醯氯及 3-硝基苯磺醯氯等。這些亦可使用 2 種以上。另外，亦可使用磺醯氟化合物取代這些磺醯氯化合物。

製造化合物 (10) 時所使用之雙磺醯氯化合物之代表

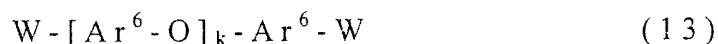
(26)

例，可舉例如 1，4-苯二磺醯氯、1，3-苯二磺醯氯、1，2-苯二磺醯氯、4，4'-聯苯二磺醯氯及萘二磺醯氯等。這些亦可使用 2 種以上。另外，亦可使用雙磺醯氟化合物取代這些雙磺醯氯化合物。

如上述之式 (9) 所表示之化合物，式 (10) 所表示之芳香族二醇等為原料，作為聚合其之方法，並無特別的限制，例如於鹼之共存下，①使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇進行反應之方法，②使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇與下式 (11) 所表示之化合物進行反應之方法，③使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇進行反應後，與下式 (12) 所表示之具有羥基之化合物進行反應之方法，④使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇進行反應後，與下式 (13) 所表示之化合物進行反應之方法，⑤使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇進行反應後，與下式 (11) 所表示之化合物及下式 (12) 所表示之具有羥基之化合物進行反應之方法，⑥使上述式 (9) 所表示之化合物與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇進行反應後，與上述式 (10) 所表示之芳香族二醇及下式 (13) 所表示之化合物進行反應之方法等。



(27)



(式中之 Ar^4 係表示與上述相同的意義， Ar^5 及 Ar^6 係表示分別獨立地具有取代基亦可之 2 價芳香族基，W 係表示鹵原子或硝基，k 係表示 1 至 5000 的數。)

在此，作為鹵原子係可舉例如氟、氯及溴等。

式 (11) 所表示之化合物之代表例，可舉例如 4，4' - 二氟二苯甲酮、4，4' - 二氯二苯甲酮、2，4' - 二氟二苯甲酮、4，4' - 二溴二苯甲酮、3，4' - 二硝基二苯甲酮、4，4' - 二氟二苯砒、4，4' - 二氟 - 3，3' - 二磺基二苯砒、4，4' - 二氟 - 3，3' - 二磺基二苯砒二鉀鹽、4，4' - 二氟 - 3，3' - 二磺基二苯砒二鈉鹽、4，4' - 二氯二苯砒、4，4' - 二氯 - 3，3' - 二磺基二苯砒、4，4' - 二氯 - 3，3' - 二磺基二苯砒二鉀鹽、4，4' - 二氯 - 3，3' - 二磺基二苯砒二鈉鹽、4，4' - 二溴二苯砒、4，4' - 二硝基二苯砒、2，6 - 二氟苯甲腈、2，6 - 二氯苯甲腈、六氟苯、十氟聯苯及八氟萘等。

這些亦可使用 2 種以上。

以使用其中之 4，4' - 二氟二苯甲酮、4，4' - 二氟二苯砒、4，4' - 二氯二苯砒及十氟聯苯等為宜。

作為式 (12) 所表示之具有羥基之化合物中之 Ar^5 ，可舉例如與上述相同之具有取代基亦可之 2 價芳香族基。 Ar^5 可與 Ar^3 及 Ar^4 等相同，亦可為相異。作為相關之具

(28)

有羥基之化合物 (12)，並無特別的限制，可舉例如末端上具有羥基之聚亞苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜及聚亞苯基硫化物等之芳香族高分子。這些亦可使用 2 種以上。

另外，式 (13) 所表示之化合物中之 Ar^6 ，可舉例如與上述相同之具有取代基亦可之 2 價芳香族基。 Ar^6 可與 Ar^3 、 Ar^4 及 Ar^5 等為相同，亦可為相異。作為相關之化合物 (13)，並無特別的限制，可舉例如末端上具有鹵素或硝基之聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜及聚亞苯基硫化物等之芳香族高分子。這些亦可使用 2 種以上。

上述之化合物 (12) 及 (13) 之數平均分子量係以 2000 至 500000 為宜，以 5000 至 200000 尤佳，以 8000 至 100000 最好。數平均分子量若小於 2000 時，嵌段共聚物之薄膜強度或耐熱性將降低，數平均分子量若大於 500000 時，溶解性將降低。

聚合反應係依據於鹼之共存下實施之已知之方法而可實施。作為鹼係可使用具有聚合活性之已知物。以使用鹼金屬氫氧化物及鹼金屬碳酸鹽等為宜。其中以使用碳酸鉀尤佳。

另外，聚合反應即使於不使用溶媒之熔融狀態亦可進行，但以於溶媒中進行為宜。作為溶媒，可使用芳香族烴溶媒、醚溶媒、酮溶媒、醯胺溶媒、砜溶媒及亞砜溶媒等。以使用二甲基亞砜、環丁砜、N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮、N，N'-

(29)

二甲基咪唑二酮及二苯磺等為宜。

聚合反應之反應溫度通常為 20℃ 至約 300℃，以約 50℃ 至約 200℃ 為宜。

本發明之另一個層合膜係由全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜（Ⅲ）及非超強酸高分子電解質所形成膜（Ⅳ）所形成之層合膜。所使用之全氟烷基磺酸高分子電解質及非超強酸高分子電解質係與上述相同。

依據製膜上述之含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ），可製得含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ）。作為該製法，可使用如溶媒鑄造法等。具體上，將具有超強酸基之芳香族高分子之溶液塗佈於基材上製膜後，除去溶媒之方法，可舉例如上述高分子電解質膜所示之相同方法。

本發明之層合膜係由含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ）及高分子電解質膜（Ⅱ）積層，或全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜（Ⅲ）及非超強酸高分子電解質所形成膜（Ⅳ）積層而成。

作為該方法，可舉例如使膜（Ⅰ）及膜（Ⅱ）接合的方法、於膜（Ⅱ）上塗佈具有超強酸基之芳香族高分子溶液而乾燥的方法、於膜（Ⅱ）上塗佈高分子電解質溶液而乾燥的方法，將膜（Ⅱ）浸漬於具有超強酸基之芳香族高分子溶液而使之乾燥的方法及將膜（Ⅰ）浸漬於高分子電解質溶液而使之乾燥的方法等。

其中，以使用於膜（Ⅱ）上塗佈高分子電解質溶液而

(30)

乾燥的方法爲宜。作爲塗佈後乾燥之方法係以上述之溶媒鑄造法爲宜。

另外，本發明之層合膜係由如上所述之全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜（Ⅲ）及非超強酸高分子電解質所形成膜（Ⅳ）所形成之層合膜時，作爲該製造方法，可舉例如上述之使膜（Ⅲ）及膜（Ⅳ）接合的方法、於膜（Ⅲ）上塗佈非超強酸高分子電解質溶液而乾燥的方法、於膜（Ⅳ）上塗佈全氟烷基磺酸高分子電解質溶液而乾燥的方法，將膜（Ⅲ）浸漬於非超強酸高分子電解質溶液而使之乾燥的方法及將膜（Ⅳ）浸漬於全氟烷基磺酸高分子電解質溶液而使之乾燥的方法等。

其中，以使用於膜（Ⅳ）上塗佈全氟烷基磺酸高分子電解質溶液而乾燥的方法爲宜。作爲塗佈乾燥的方法係以使用上述之溶媒鑄造法爲宜。

該方法中之作爲全氟烷基磺酸高分子溶液之溶媒爲含有二氯甲烷、氯仿及 1，2-二氯乙烷等之含鹵素溶媒，因爲可提高膜（Ⅲ）及膜（Ⅳ）之接合性，所以適宜。以二氯甲烷/醇/水之混合溶媒尤佳。含鹵素溶媒之含量係相對於溶媒總量之 1wt%以上爲宜。

另外，上述之含有高分子電解質、具有超強酸基之芳香族高分子或全氟烷基磺酸高分子電解質之溶液中，因應需要，可添加高分子所使用之可塑劑、安定劑、離型劑及保水劑等之添加劑使用。另外，上述膜（Ⅰ）至膜（Ⅳ），爲提升該機械性強度等爲目的，可與任何多孔膜

(31)

複合化而使用。另外，為提升此等膜之機械性強度等為目的，已知照射電子束及放射線等之交聯方法，對於膜（I）至膜（IV）及此等之層合膜，亦可使用該方法。

依據任意組合上述之積層方法而可積層三層以上。具體上可舉例如將（I）及（II）層交互地積層三層以上之膜、積層2種以上之（I）層與（II）層所形成之層合膜、積層2種以上之（II）層與（I）層所形成之層合膜、積層2種以上之（I）層與2種以上之（II）層所形成之層合膜以及組合這些之層合膜等。

另外，將（III）及（IV）層交互地積層三層以上之膜、積層2種以上之（III）層與（IV）層所形成之層合膜、積層2種以上之（IV）層與（III）層所形成之層合膜、積層2種以上之（III）層與2種以上之（IV）層所形成之層合膜以及組合這些之層合膜等。

使用本發明之層合膜為燃料用電池用之電解質膜使用時，就提升發電性能之觀點而言，膜（I）至少為單面之表層為宜，成為兩面之表層尤佳。

本發明之層合膜中，膜（I）之積層量，相對於全部之積層重量，通常為0.1wt%至50wt%，以0.2wt%至40wt%為宜，以0.3wt%至30wt%尤佳。

其次，說明關於本發明之燃料電池。

本發明之燃料電池係於層合膜之兩面上，接合作為集電體之固定催化劑之電極材料而可製造。

作為電極材料係可使用已知之材料，但因多孔性之碳

(32)

織布、碳不織布或碳紙可有效地將原料氣體輸往催化劑，所以適合。

作為催化劑係只要可活性化氫或氧之氧化還原反應，並無特別的限制，可使用已知的方法，以使用鉑微粒子為宜。鉑微粒子常常為活性碳或石墨等之粒子狀或纖維狀之碳所載持而使用，適合使用。另外，為碳所載持之鉑與全氟烷基磺酸樹脂之醇溶液共同混合而漿化者，依據塗佈於電極材料及/或膜（Ⅱ）或膜（Ⅲ）後乾燥，因為使電極材料、高分子電解質及燃料氣體三者接觸，亦即有效地構成三相界面，所以適合使用。具體的方法，例如可使用 J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 所記載之方法等之已知之方法。

【實施方式】

實施例

以下係為更具體地說明本發明用之實施例，但本發明並不以這些實施例為限。

實施例及比較例所示之物性係以下述之評估方法所測定。

[評估方法]

燃料電池特性之評估

將碳所載持之鉑催化劑，與 Nafion（DUPONT 社之登

(33)

錄商標)之低級醇溶液(10wt%含水)(Aldrich社製)混合成漿狀，塗佈於作為電極材料之多孔性之碳織布後乾燥，而得作為固定催化劑之電極材料之集電體。將此集電體於膜之兩面上重疊，而得集電體－膜接合體。該接合體的一面流過加濕氧氣，另一面則流過加濕氫氣，保持該接合體於80℃，進行測定該發電特性。

接合特性評估

評估燃料電池特性後，取出集電體－膜接合體，使碳織布與膜剝離，調查催化劑層與碳織布是否接合，與膜是否接合。

拉伸試驗 (Tensile Test)

依據日本工業規格(JIS K 7127)，於23℃之相對濕度為50%下，以10mm/min之試驗速度測定。

參考例 1 支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子之合成

燒瓶中，放入40g之市售聚(氧－4，4'－聯苯氧撐－4，4'－二苯磺)及500ml之二氯甲烷，於其中加入37.4g(210mmol)之N-溴代琥珀醯醇亞胺，將燒瓶保持於0℃，邊攪拌，邊以30分鐘滴入65.4g之濃硫酸。於室溫下攪拌4小時後，反應液中注入冰水，加入7.56g之Na₂SO₃(60mmol)。之後，加入NaOH水溶液，使系統之pH值成為10後，減壓餾去二氯甲烷，過濾後，進行乾

(34)

燥，而得 63.1g 之聚合物 (a)。進行元素分析、 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 測定之結果可知，所得之聚合物 (a) 之苯環中導入溴基。聚合物 (a) 中導入 27 重量 % 之溴基。依據以 N,N-二甲基乙醯胺 (以下稱爲 DMAc) 爲展開溶媒之膠體穿透層析法 (GPC) 測定，測定分子量的結果係數平均分子量以聚苯乙烯換算爲 34000。

燒瓶中，放入 15.01g 之 5-碘-八氟戊基-3-氧雜戊烷磺醯氟、5ml 的水、5ml 的二氯甲烷、4.80g 之 2,6-二甲基吡啶及 0.1ml 之氟化四正丁銨之 1MTFT 溶液，於室溫下反應四天。以二氯化烷萃取 3 次，減壓餾去溶媒後，加入 30ml 之 THF 及 2.82g 之碳酸鉀，於室溫下攪拌 10 小時。濾出固體，將濾液濃縮時析出白色固體。將白色固體以 THF/甲苯之混合溶媒再結晶而得 12.3g 之白色固體。所得之白色固體，依據 ^{19}F -NMR 及元素分析之結果可確認為 5-碘-八氟-3-氧雜戊烷磺酸鉀 (b)。

將內部的空氣以氮氣取代之燒瓶中，放入 0.500g 之聚合物 (a)、0.500g (7.87mmol) 之銅粉末及 10ml 之二甲基亞碲，於 120℃ 下攪拌 2 小時。其次，加入保存於 120℃ 之 1.00g (2.16mmol) 之 (b) 之 10ml 之二甲基亞碲溶液。於 120 下，進行反應 40 小時後，加入 100ml 之 1N-HCl 水溶液，使聚合物沈澱。乾燥所沈澱之聚合物而得支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子 (c)。

參考例 2 磺化芳香族高分子之合成

(35)

將 99mg 之無水氯化亞銅及 266mg 之 2-甲基苯并噁唑於 1ml 之甲苯中，於大氣壓之室溫下，攪拌 15 分鐘。於其中加入 8.5g 之 2-苯基苯酚及 30ml 之甲苯，於氧氣環境之 50℃ 下，攪拌 5 小時。反應終了後，注入含有鹽酸之甲醇中，析出聚合物，過濾後乾燥而得聚（2-苯基苯醚）（以下稱為 PE1）。

配備有共沸蒸餾裝置之燒瓶中，加入 3.0g 之 SUMIKAEXCEL PES5003P（住友化學工業製，羥基末端之聚醚磺）、0.75g 之 PE1、0.04g 之碳酸鉀、15ml 之 DMAc 及 3ml 之甲苯，加熱攪拌，於甲苯及水之共沸條件下脫水後，蒸餾除去甲苯。於其中，添加 0.05g 之 4,4'-二氟二苯甲酮，於 160℃ 下，加熱攪拌 5 小時。於反應液中滴入大量的鹽酸酸性甲醇，過濾回收所得之沈澱物，於 80℃ 下減壓乾燥，而得 3.8g 之嵌段共聚物。

將 2g 所得之嵌段共聚物與 20ml 之 98% 之硫酸，於室溫下攪拌成均勻溶液後，再繼續攪拌 2 小時。將所得之溶液滴入大量的冰水中，過濾回收所得之沈澱物。進一步，重覆以離子交換水之攪拌器洗淨至洗液成中性後，於 40℃ 下減壓乾燥，而得磺化芳香族高分子（d）。

參考例 3 將磺化芳香族高分子與聚乙烯製多孔膜複合化所成之高分子電解質膜之製造

將（d）以 15 質量%之濃度溶解於 DMAc，塗佈於固定於玻璃板上之聚乙烯製多孔膜（膜厚為 15 μ m，空隙率

(36)

為 48%，0.05 μm 之孔徑）。於常壓下乾燥溶媒，而得磺化芳香族高分子與聚乙烯製多孔膜之複合膜。膜厚為 27 μm 。

實施例 1 使用旋轉被覆機之層合膜之製造及燃料電池特性試驗

將 (e) 切成 4cm 正方形，固定於旋轉被覆機之玻璃板上。以 1000rpm 旋轉玻璃板，將 2ml 之上述 (c) 之二氯甲烷/甲醇 (15vol%/85vol%) 溶液 (3wt%)，以 2 秒鐘的時間滴入於旋轉中心而被覆。以 60℃ 之乾燥機，乾燥 10 分鐘後，剩下之另一面亦同樣地被覆，而得目的之層合膜 (f)。膜厚為 28 μm 。膜之特性評估結果如表 1 所示。燃料電池特性試驗結果係表示電流密度為 0.50(A/cm²) 時之電解槽之電壓。

比較例 1 未進行積層之膜之燃料電池特性試驗

(e) 膜之特性評估結果如表 1 所示。燃料電池特性試驗結果係表示電流密度為 0.50(A/cm²) 時之電解槽之電壓。

(37)

膜之特性評估結果

[表 1]

	燃料電池特性評估	接合特性評估
實施例 1	0.58 V	接合於膜及碳纖維雙方。
比較例 1	0.48 V	僅接合於碳纖維。

支鏈上具有超強酸基之芳香族高分子被覆於高分子電解質膜之表層時，可改善集電體及電解質膜界面之接合性，提升燃料電池之發電特性。

參考例 4（磺化芳香族高分子膜之製造例）

將（d）以 15 質量％之濃度溶解於 DMAc，流延塗佈於玻璃板上，於常壓下乾燥溶媒，而得磺化芳香族高分子膜（g）。膜厚為 27 μm 。

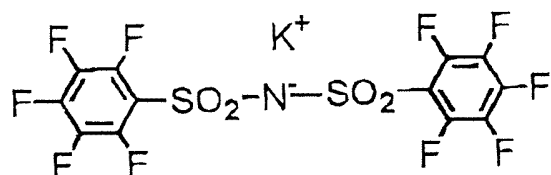
參考例 5（二硫醯亞胺之製造例）

室溫下，氯化銨水溶液中，滴入五氟苯醯氯之丙酮溶液，其間，以氫氧化鈉水溶液調整 pH = 7。過濾所析出之生成物，由甲苯再結晶，而得五氟苯磺胺。以 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR 及 IR 確認構造。

於五氟苯磺胺之四氫呋喃溶液中，加入 2 倍莫耳數之 NaH，接著緩慢加入等莫耳數之五氟苯醯氯，於 60℃ 下進行反應。將反應容量過濾後，濃縮濾液，溶解於甲醇後，於其中加入 KOH 甲醇溶液，而得目的之二硫醯亞胺

(38)

之鉀鹽 (h)。由丙酮-甲醇之混合溶液再結晶精製。 ^{19}F -NMR(ppm): -130、-142、-154



參考例 6 ((h) 與氫軋所形成交替共聚物之製造例)

於燒瓶中，氮氣流下，加入 2.58g 之 (h)、0.551g 之氫軋、0.795g 之碳酸鉀及 12ml 之二甲基亞碲，於 80℃ 下，加熱攪拌 19 小時。反應終了後，將反應液滴入 10% 之鹽酸甲醇溶液中，過濾回收所得之沈澱物，以甲醇洗淨後，於 60℃ 下減壓乾燥，而得 3.00g 之褐色固體之二硫醯亞胺聚合物 (i)。

實施例 2 使用旋轉被覆機之層合膜之製造及燃料電池特性試驗

將參考例 4 之 (g) 切成 4cm 正方形，固定於旋轉被覆機之玻璃板上。旋轉玻璃板，將 2ml 之上述 (i) 之二氯甲烷/甲醇 (15vol%/85vol%) 溶液 (3wt%)，以 2 秒鐘的時間滴入於旋轉中心而被覆。以 60℃ 之乾燥機，乾燥 10 分鐘後，剩下之另一面亦同樣地被覆，而得目的之層合膜 (j)。膜厚為 29 μm 。膜之特性評估結果如表 2 所示。燃料電池特性試驗結果係表示電流密度為 0.50 (A/cm²) 時之電解槽之電壓。

(39)

比較例 2 未進行積層之膜之燃料電池特性試驗

(g) 膜之特性評估結果如表 2 所示。燃料電池特性試驗結果係表示電流密度為 $0.50(\text{A}/\text{cm}^2)$ 時之電解槽之電壓。

表 2

膜之特性評估結果

	燃料電池特性評估	接合特性評估
實施例 2	0.67V	接合於膜及碳纖維雙方。
比較例 2	0.59V	僅接合於碳纖維。

主鏈中具有上述式 (4) 所示之聚合單位之高分子被覆於高分子電解質膜之表層時，可改善集電體及電解質膜界面之接合性，提升燃料電池之發電特性。

參考例 7

於燒瓶中，氮氣下，加入 55.9g(300mmol)之 4,4'-二羥基聯苯、66.1g(280mmol)之間二溴苯及 200g 之二苯甲酮，於 100°C 下加熱。系統內成均勻狀態。再加入 44.2g 之碳酸鉀及 60ml 之甲苯攪拌，所發生的水於甲苯之共沸脫水下除去，再餾去甲苯。於其中添加 143mg 之溴化亞銅，將燒瓶加熱至 200°C ，進行反應 6 小時。反應後，於反應液投入甲醇，而得 36g 之所析出之聚合物。回

(40)

收率為 48%。

其次，燒瓶中，加入 72.0g 之 SUMIKAEXCEL PES5003P（住友化學工業製，末端為羥基型之聚醚砜）及 24.0g 之上述（k），以 480ml 之 DMAc 攪拌溶解。再加入 2.52g 之碳酸鉀及 4.81g 之十氟聯苯，於 80℃ 下 4 小時，於 100℃ 下 2 小時，於 110℃ 下 1 小時，進行反應。之後，將反應液滴入大量的鹽酸酸性甲醇溶液，過濾回收甲醇中之不溶性沈澱物，於 80℃ 下減壓乾燥，而得 96g 之嵌段共聚物（l）。

將 90g 之所得之嵌段共聚物（l），溶解於 450ml 之濃硫酸，於 60℃ 下，反應 3 日後，於反應液中滴下大量的冰水，過濾回收所得之沈澱物。重覆以離子交換水洗淨至洗液成中性後，於 40℃ 下減壓乾燥，而得磺化芳香族高分子（m）。

將（m）溶解於 DMAc，調製成 15wt% 溶液。塗佈於玻璃板上，於 80℃ 下乾燥，而得磺化芳香族高分子膜（n）。（n）之膜厚為 47 μ m。依據以 DMAc 為展開溶媒之 GPC 測定之分子量測定結果，數平均分子量以聚苯乙烯換算為 56000。另外，相對於每單位重量之所得之高分子，磺酸基之莫耳數（離子交換容量）為 1.62meq/g。

實施例 3

將（m）切成 4cm 正方形，固定於旋轉被覆機之玻璃板上。以 1000rpm 旋轉玻璃板，將 Nafion 之 5wt% 之醇 /

(41)

水溶液（Aldrich 社製），以 2 秒鐘的時間滴入於旋轉中心而旋轉被覆，於 60℃ 下乾燥，同樣的面，進行同樣的旋轉被覆操作 3 次。之後，相反面上亦同樣地被覆，而得目的之層合膜（p）。（p）之膜厚為 53 μ m。膜之特性評估結果如表 3 所示。

實施例 4

使用於 3 g 之 Nafion 之 5 wt% 之醇 / 水溶液中，添加 4 g 之二氯甲烷所調製成之溶液，於單側上進行 8 次之旋轉被覆以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得層合膜（q）。（q）之膜厚為 55 μ m。膜之特性評估結果如表 3 所示。

比較例 3

（n）膜之特性評估結果如表 3 所示。

比較例 4

Aldrich 社製之 Nafion 膜（膜厚為 50 μ m）之特性評估結果如表 3 所示。

(42)

表 3

	燃料電池特性評估		接合特性評估
	電流密度為 0.50 A/cm^2	電解槽之電壓為 0.20 V 時之電流密度	
實施例 3	0.68 V	1.96 A/cm^2	接合於膜及碳 織布雙方。
實施例 4	0.68 V	1.80 A/cm^2	接合於膜及碳 織布雙方。
比較例 3	0.61 V	1.38 A/cm^2	僅接合於碳織 布。
比較例 4	0.65 V	1.38 A/cm^2	接合於膜及碳 織布雙方。

實施例 5 及比較例 5

進行 (q) 及與上述相同之 Nafion 膜 (膜厚為 $50 \mu\text{m}$) 之拉伸試驗。膜之彈性率及膜之破裂點應力如表 4 所示。

表 4

	拉伸試驗結果	
	彈性率 (MPa)	破裂點應力 (MPa)
實施例 5	720	26
比較例 5	186	20

(43)

由上述之實施例及比較例得知，具有全氟烷基磺酸高分子膜及非全氟烷基磺酸高分子電解質膜之層合膜係可改善集電體與電解質膜界面之接合性，提升燃料電池之發電特性。而且明白該層合膜與全氟烷基磺酸高分子膜相比較，亦具有顯示高彈性率及高破裂點應力等之優異的機械特性。

產業上利用性

本發明之層合膜係成為發電性能優異並且就機械性強度之觀點上亦優異之電解質膜。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：高分子層合膜、其製造方法及其用途

關於含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（Ⅰ）及 1 種選自全氟烷基磺酸高分電解質及非超強酸高分子電解質之成群所形成膜（Ⅱ）所形成之層合膜，以及全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜（Ⅲ）及非超強酸高分子電解質所形成膜（Ⅳ）所形成之層合膜。本發明之層合膜係成為發電性能優異並且就機械強度之觀點上亦優異之電解質膜。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種層合膜，其特徵為，由含有超強酸基之芳香族高分子電解質所形成膜（I）及1種選自全氟烷基磺酸高分子電解質及非超強酸高分子電解質之成群所形成膜（II）所形成。

2.如申請專利範圍第1項之層合膜，其中含有超強酸基之芳香族高分子電解質係以式（1）

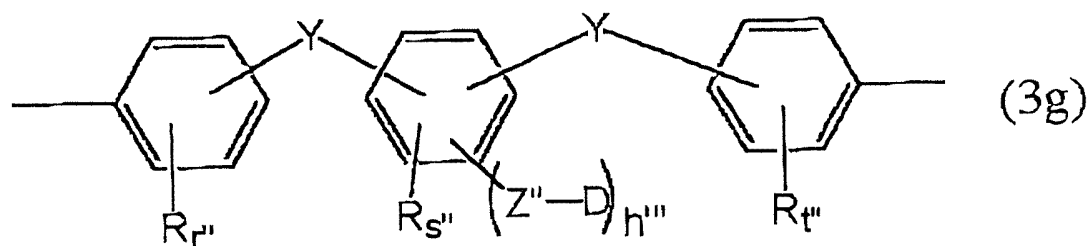
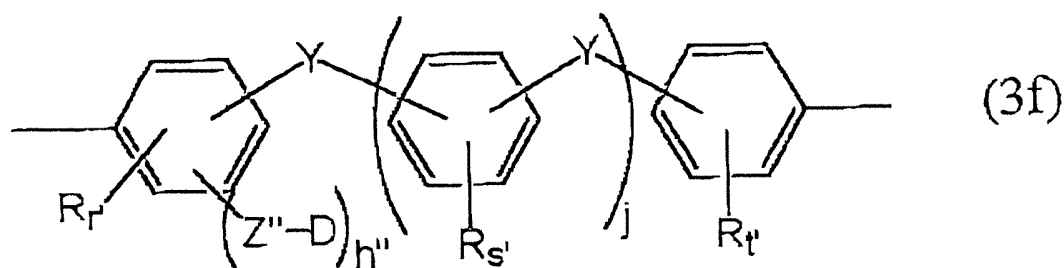
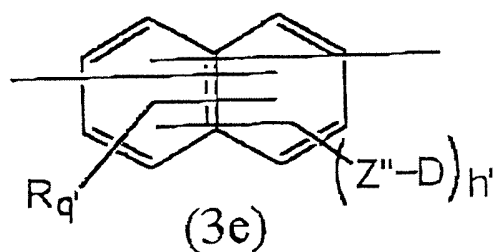
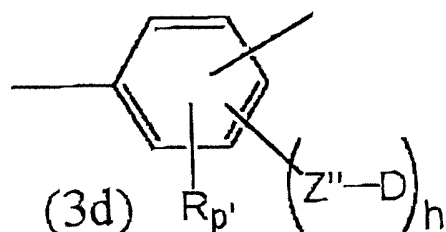
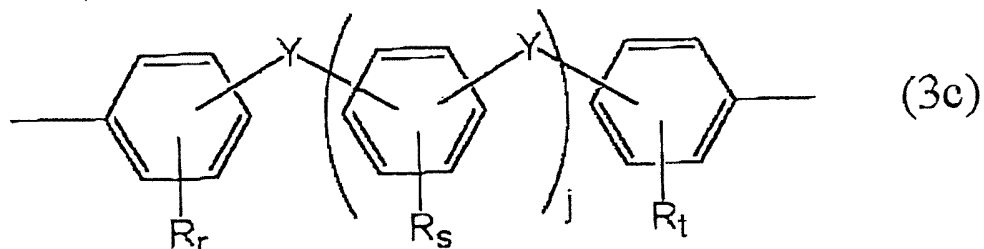
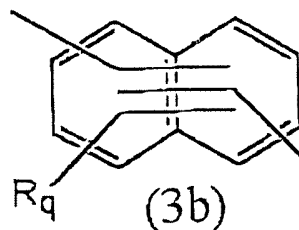
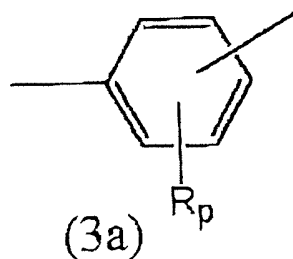


（式中，A係表示2價之芳香族基，A'係表示超強酸基所取代之2價芳香族基。Z及Z'係表示分別獨立地直接鏈結或2價基。m及n係表示重覆單位之數量，n為10至100000之範圍，各n個重覆單位可為相同，亦可為相異，m為0至100000之範圍，各m個重覆單位可為相同，亦可為相異）

所表示。

3.如申請專利範圍第2項之層合膜，其中A係表示選自式（3a）至（3c）之2價芳香族基，A'係選自式（3d）至（3g）之2價芳香族基

(2)



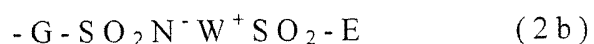
(式中，R 係表示羥基、碳原子數為 1 至 6 個之烷基、碳原子數為 1 至 6 個之烷氧基、碳原子數為 7 至 12 個之芳烷基、芳基及鹵素；p、r、s 及 t 係分別表示獨立的 0 至 4 而 q 係表示 0 至 6 之數，R 為複數時，這些可為相同，亦可為相異；j 係表示 0 或 1 之數；Y 係表示直接

(3)

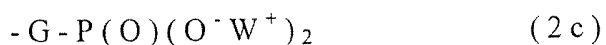
鏈結或 2 價基，Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異；Z'' 及 Y 係表示相互獨立地直接鏈結或 2 價基，Z'' 為複數時，這些可為相同，亦可為相異；D 係表示超強酸基，D 為複數時，這些可為相同，亦可為相異；h、h'' 及 h' '' 係分別表示獨立的 1 至 4，h' 係表示 1 至 6 之數，(p' + h)、(r' + h'')、(s' + h' '') 係分別表示獨立的 1 至 4，s'、t'、r'' 及 t'' 係分別表示獨立的 0 至 4，而 (q' + h') 係表示 1 至 6 之數；j 係表示 0 或 1 之數。)

4.如申請專利範圍第 3 項之層合膜，其中 Z、Z' 及 Y 係表示相互獨立地，選自直接鏈結、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基及碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基等的基；Z'' 係選自直接鏈結、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、可為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個之伸烷基、可為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個之伸烷二氧基、可為氟所取代之碳原子數為 6 至 12 個之伸芳基、可為氟所取代之碳原子數為 6 至 12 個之伸芳氧基及可為氟所取代之碳原子數為 1 至 20 個之伸烷氧基之成群的基。

5.如申請專利範圍第 2 項之層合膜，其中超強酸基係選自式 (2a) 至 (2d)



(4)

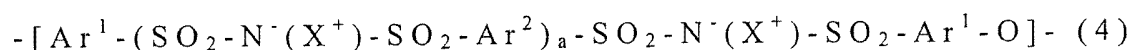


(式中，G 係表示部份或全部的氫為氟所取代之伸烷基、部份或全部的氫為氟所取代之伸芳烷基或部份或全部的氫為氟所取代之伸芳基， W^+ 係表示陽離子，E 係表示部份或全部的氫為氟所取代之烷基、部份或全部的氫為氟所取代之芳烷基或部份或全部的氫為氟所取代之芳基)

所表示的基。

6.如申請專利範圍第 5 項之層合膜，其中 W 為氫離子。

7.如申請專利範圍第 1 項之層合膜，其中含有超強酸基之芳香族高分子電解質，係具有如式 (4)



(式中之 Ar^1 及 Ar^2 係表示分別獨立地具有取代基亦可之 2 價之芳香族基，a 係表示 0 至 3 之整數， X^+ 係表示選自氫離子、鹼金屬離子及銨之離子)

所表示之聚合單位之高分子。

8.如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中含有超強酸基之芳香族高分子電解質係於該主鏈上更具有式 (5)



(5)

(式中之 Ar^3 係表示具有取代基亦可之 2 價芳香族基)

所表示之重覆單位之高分子。

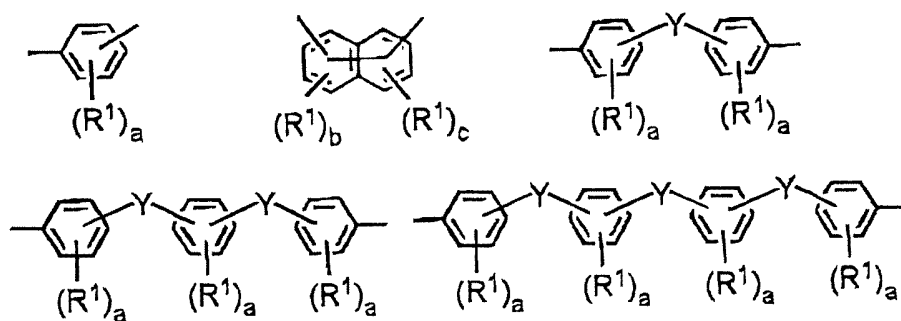
9. 如申請專利範圍第 8 項之層合膜，其中含有超強酸基之芳香族高分子電解質係於該主鏈上更具有式 (6)



(式中之 Ar^4 係表示具有取代基亦可之 2 價芳香族基)

所表示之重覆單位之高分子。

10、如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中具有取代基亦可之 2 價芳香族基係至少 1 種選自該芳香族基的基



(式中之 R^1 係表示碳原子數為 1 至 10 個之烴基、碳原子數為 1 至 10 個之烴氧基、乙醯基、苯醯基、硝醯基、磺酸基、羧基、磷酸基或鹵原子，a 為 0 至 4 之整數，b 及 c 為 0 至 4 之整數，b 及 c 之合計為 0 至 6 之整數)

(6)

數； R^1 為複數時，這些可為相同，亦可為相異；Y 係表示直接鍵結、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、或 $-C(R^3)_2-$ ； R^3 係表示氫原子、碳原子數為 1 至 10 個之烴基或碳原子數為 1 至 10 個之鹵化烴基，2 個 R^3 可為相同，亦可為相異，亦可形成環；Y 為複數時，這些可為相同，亦可為相異）。

11、如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中 Ar^1 為四氟伸苯基。

12、如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中 a 為 0 或 1。

13、如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中含有超強酸基之芳香族高分子電解質係至少含有 1 個以上之式 (4) 所表示之重覆單位及式 (5) 所表示之重覆單位之嵌段之嵌段共聚物。

14、如申請專利範圍第 7 項之層合膜，其中 X^+ 為氫離子。

15、如申請專利範圍第 1 項之層合膜，其中非超強酸高分子電解質為芳香族高分子電解質。

16、如申請專利範圍第 1 項之層合膜，其中膜 (II) 係至少單面的表層。

17、如申請專利範圍第 1 項之層合膜，其中層合膜中之膜 (II) 之比率為 0.1wt% 至 50wt%。

18、一種層合膜，其特徵為，全氟烷基磺酸高分子電解質所形成膜 (III) 及非超強酸高分子電解質所形成膜

(7)

(IV) 所形成。

19、如申請專利範圍第 18 項之層合膜，其中非超強酸高分子為烴高分子。

20、如申請專利範圍第 19 項之層合膜，其中烴高分子為芳香族烴高分子。

21、如申請專利範圍第 18 項之層合膜，其中膜(III)係至少單面的表層。

22、如申請專利範圍第 18 項之層合膜，其中層合膜中之膜(III)之比率為 0.1wt%至 50wt%。

23、一種層合膜之製造方法，其特徵為，1 種選自全氟烷基磺酸高分子電解質及非超強酸高分子電解質之成群所形成膜(II)上，塗佈含有超強酸基之芳香族高分子溶液，將其乾燥而成。

24、一種層合膜之製造方法，其特徵為，於非超強酸高分子電解質所形成膜(IV)上，塗佈全氟烷基磺酸高分子溶液，將其乾燥而成。

25、如申請專利範圍第 24 項之製造方法，其中全氟烷基磺酸高分子溶液之溶媒為含有 1wt%以上之含鹵素溶媒之溶媒。

26、一種燃料電池，其特徵為，由申請專利範圍第 1 項或第 18 項之層合膜所形成。

27、如申請專利範圍第 26 項之燃料電池，其中作為集電體係使用將載持催化劑之碳及全氟烷基磺酸樹脂之混合物固定於電極材料者。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無