

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96129320

※申請日期： 96.08.09

※IPC 分類：

Cat 210/2 (2006.01)
H01M 8/2 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
H01B 4/12 (2006.01)
Cat 1 5/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子電解質材料、以及使用它之高分子電解質成型體與它之製法、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

POLYMERIC ELECTROLYTE MATERIAL, POLYMERIC ELECTROLYTE ARTICLE THEREOF AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, MEMBRANE ELECTRODE COMPLEX AND SOLID POLYMERIC FUEL CELL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東麗股份有限公司(東レ株式会社)

TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)

榊原定征/SAKAKIBARA, SADAYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋室町2丁目1番1號

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 出原大輔/IZUHARA, DAISUKE

2. 岡田有理子/OKADA, YURIKO

國籍：(中文/英文)

1. ~2. 日本/Japan

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/8/11 特願 2006-219539

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性，且可得優良機械強度、燃料阻斷性及長期耐久性之實用性優良的高分子電解質材料，以及使用它之高分子電解質成型體、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【先前技術】

燃料電池係藉氫、甲醇等燃料之電化學氧化，釋出電能的一種發電裝置，近年來已成備受矚目之清潔能源。其中固體高分子型燃料電池因標準操作溫度低如 100℃ 左右，且能量密度高，可期待能廣泛應用於較小規模之分散式發電設施，汽車、船舶等移動體的發電裝置。又，其作為小型移動機器、攜帶機器之電源亦已受到矚目，其取代鎳氫電池、鋰離子電池等二次電池裝載於手機、個人電腦等亦受到期待。

固體高分子型燃料電池除了以氫氣為燃料之習知固體高分子型燃料電池(下作 PEFC)外，直接供給甲醇之直接甲醇型燃料電池(下作 DMFC)亦受矚目。DMFC 因燃料為液體，不用重組器，具有能量密度提高，攜帶機器每次充填的使用時間延長之優點。

燃料電池通常係由起發電反應之陽極及陰極等電極及作為陽極與陰極間之質子導體的高分子電解質膜構成膜電極複合體(以下或簡稱 MEA)，此 MEA 夾以隔片而構成電池單元。高分子電解質膜主要由高分子電解質材料構成。高分子電解質材料亦可用作電極觸媒層之黏結劑等。

高分子電解質膜之要求特性有，第一，高質子傳導度。又，高分子電解質膜為擔負作為防止燃料與氧直接反應的阻障之功能，有燃料透過性低之要求。尤其以甲醇等有機溶劑作為燃料之 DMFC 用高分子電解質膜，稱為甲醇穿越(以下或簡稱 MCO)的甲醇透過，有引起電池功率及能量效率下降之問題。其它要求特性者，於使用甲醇等高濃度燃料之 DMFC，對於高濃度燃料之長期耐久性：耐溶劑性亦為重要特性。此外尚有，耐抗燃料電池操作中之強氧化氛圍的化學穩定性，耐薄膜化、重複膨潤乾燥之機械強度及物理耐久性等。

目前，高分子電解質膜多係使用全氟磺酸系聚合物 NAFION(註冊商標)(杜邦公司製)。NAFION(註冊商標)因係經多段合成而製造故非常貴，且因形成團簇構造，有燃料穿越大之問題。並因耐熱水性、耐熱甲醇性不足，有隨膨潤乾燥而膜失去機械強度、物理耐久性之問題，且有使用後的廢棄處理問題、材料難以回收之問題。

又因質子傳導性取決於膜之含水量，為作為燃料電池以得高發電性能，必須維持高濕度條件，有加濕裝置的負荷變大之問題。而在冰點以下，因參與傳導的傳導膜中之水凍結，質子傳導性大幅下降，甚至有無法發電之問題。

為克服如此缺點，非全氟磺酸系聚合物，以碳氫系聚合物為基質之高分子電解質材料已多少受到關注。基於耐熱性、化學穩定性，尤其以芳族聚醚酮、芳族聚醚砜作為聚合物骨架之探討已漸趨活躍。

例如，有芳族聚醚酮中之難溶性芳族聚醚醚酮（有 VICTREX(註冊商標)PEEK(註冊商標)(VICTREX 公司製)等）之磺化物（參考例如非專利文獻 1），芳族聚醚磺中之狹義聚磺（以下或簡稱 PSF）（有 UDEL P-1700(AMOCO 公司製)等）、狹義之聚醚磺（以下或簡稱 PES）（有 SUMIKA EXCEL(註冊商標)PES(住友化學公司製)等）之磺化物（參考例如非專利文獻 2）等之報告，為提高質子傳導度而增加離子性基的含量則製作之膜膨潤，有甲醇等的燃料穿越大之問題，並因聚合物分子鏈之凝集力低，聚合物缺乏高次構造穩定性，製成的膜有機械強度、物理耐久性不足之問題。

又，芳族聚醚酮（以下或簡稱 PEK）（有 VICTREX PEEK-HT(VICTREX 公司製)等）的磺化物（例如專利文獻 1 及 2）之中，其高結晶性且具低磺酸基密度之組成的聚合物，因結晶部分之餘留而有不溶於溶劑，加工性不良之問題，反之為提高加工性而增加磺酸基密度則因聚合物不具結晶性，在水中顯著膨潤，不只製作之膜的燃料穿越大，製成之膜的機械強度、物理耐久性亦不足。

並有芳族聚醚磺嵌段共聚物（例如專利文獻 3）、芳族聚醚酮嵌段共聚物（例如非專利文獻 3 及專利文獻 4）之報告。然而，這些亦因溶解度有限，以 PES 系、具有蓬鬆側鏈之 PEK 系等非晶性聚合物用於基底骨架則脆而缺乏構造穩定性，製作之膜有尺寸穩定性、機械強度、物理耐久性差之問題。

如此，習知技術之高分子電解質材料於經濟性、加工

性、低加濕條件下及低溫條件下，不足以作為質子傳導性、燃料穿越、機械強度及物理耐久性之提升手段，產業上有用之燃料電池用高分子電解質膜尚未可得。

非專利文獻 1 Polymer, 1987, vol. 28, 1009.

非專利文獻 2 Journal of Membrane Science, 83
(1993) 211-220.

非專利文獻 3 Polymer, 2006, vol. 47, 4132.

專利文獻 1 日本專利特開平 6-93114 號公報

專利文獻 2 特表 2004-528683 號公報

專利文獻 3 特開 2003-31232 號公報

專利文獻 4 特表 2006-512428 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明鑑於該習知技術背景，其目的在提供，低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性，且機械強度及燃料阻斷性優良，製成固體高分子型燃料電池時可達高功率、高能量密度、長期耐久性之高分子電解質材料，以及使用它之高分子電解質成型體與它之製法，膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

用以解決課題之手段

本發明為解決該課題，採用如下手段。亦即，本發明之高分子電解質材料係具有含離子性基之構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)的高分子電解質材料，其特徵為，以穿透電子顯微鏡觀察可見相分離構造，且以

微差掃描熱量分析法測定之結晶化熱量為 0.1J/g 以上，或以穿透電子顯微鏡觀察可見相分離構造，且以廣角 X 線繞射測定之結晶度為 0.5% 以上。又，本發明之高分子電解質成型體、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池，係以使用該高分子電解質材料構成爲其特徵。

發明效果

依本發明可提供，低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性，且機械強度及燃料阻斷性優良，製成固體高分子型燃料電池時可達高功率、高能量密度、長期耐久性之高分子電解質材料，以及使用它之高分子電解質成型體與它之製法，膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【實施方式】

以下詳細說明本發明。

本發明就上述課題，亦即關於低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性，且機械強度、耐溶劑性及燃料阻斷性優良，製成固體高分子型燃料電池時可達高功率、高能量密度、長期耐久性之高分子電解質材料，精心探討而發現高分子電解質材料的質子傳導性能大大取決於高分子電解質材料之相分離構造，亦即含離子性基之構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)的凝集狀態及其形狀，且高分子電解質材料之燃料阻斷性、機械強度及長期耐久性等性能大大取決於聚合物之結晶性、結晶/非晶狀態。

亦即究明了，當高分子電解質材料係具有含離子性基之

構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)之高分子電解質材料，其以穿透電子顯微鏡可見相分離構造，且以微差掃描熱量分析法測定之結晶化熱量為 0.1 J/g 以上，或以穿透電子顯微鏡觀察可見相分離構造，且以廣角X線繞射測定之結晶度為 0.5% 以上時，不只質子傳導性、燃料阻斷性優良，藉聚合物高次構造之穩定化，可達成耐溶劑性、高強度、高韌性、長期耐久性，而一舉解決該課題。

本發明之高分子電解質材料以穿透電子顯微鏡觀察必須可見相分離構造。控制高分子電解質材料之相分離構造，亦即含離子性基之構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)之凝集狀態及其形狀，即有低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性之特徵。相分離構造可藉目視、掃描電子顯微鏡(SEM)、穿透電子顯微鏡(TEM)及原子力顯微鏡(AFM)等分析，本發明中係以穿透電子顯微鏡(TEM)觀察，判斷有無相分離構造。

本發明中，為清楚確認含離子性基之構成單元(A1)與實質上不含離子性基之構成單元(A2)的凝集狀態，特浸泡高分子電解質材料於乙酸鈹之 $10\text{ wt}\%$ 乙醇溶液中，使離子性基行鈹離子交換後，作 TEM 觀察。

本發明中，相分離構造之觀察係定義為，以 TEM 作 5 萬倍觀察時觀察到相分離構造，而以影像處理計測之平均層間距離或平均粒子間距達 8 nm 以上。平均層間距離、平均粒子間距之上限無特殊限制，但基於與機械特性之均

衡，現實值為 5000nm 以下。其中，平均層間距離或平均粒子間距係以 10 nm 以上 2000 nm 以下為更佳，15 nm 以上 200 nm 以下最佳。以穿透電子顯微鏡無相分離構造之觀察，或平均層間距離或平均粒子間距未達 8 nm 時，離子通道之連續性不足，有時傳導度不足而不佳。又，層間距離超過 5000nm 則有時機械強度、尺寸穩定性不良而不佳。

又，相分離構造從傳導度之觀點，以膜厚方向有比膜面方向長之異向性為佳。較佳者異向性為 2 倍以上，3 倍以上更佳。從構築質子傳導路徑之觀點，以於膜厚方向具有含離子性基之構成成分連接成的共連續構造為尤佳。

該高分子電解質材料之藉 TEM 的相分離構造之觀察係依實施例所述之方法為之。

本發明之高分子電解質材料因係以具有相分離構造，同時具有結晶性為其特徵，以微差掃描熱量分析法(DSC)或廣角 X 線繞射必須有結晶性可見。亦即，本發明之高分子電解質材料之一態樣係以微差掃描熱量分析法測定之結晶化熱量達 0.1J/g 以上之高分子電解質材料(以下稱態樣 A)，又一態樣係以廣角 X 線繞射測定之結晶度達 0.5% 以上之高分子電解質材料(以下稱態樣 B)。本發明中，態樣 A 或態樣 B 皆為較佳態樣，從高韌性、耐久性之觀點，以態樣 A 為更佳。

本發明中，「有結晶性」指聚合物升溫則可結晶，具有可結晶之性質，或已結晶。又，非晶性聚合物指非結晶性聚合物，實質上不進行結晶化之聚合物。因此，即使為結

晶性聚合物，結晶化之進行不充分則有時聚合物之狀態仍屬非晶狀態。

首先說明本發明之高分子電解質材料的態樣 A。本發明之高分子電解質材料的態樣 A，必須係以微差掃描熱量分析法(DSC)測定之每 g 乾燥聚合物之結晶化熱量 ΔH 必須達 0.1 J/g 以上。其中，基於測定精度，微差掃描熱量分析法(DSC)係以使用溫度調制 DSC 為較佳。基於機械強度、長期耐久性、耐熱甲醇性及燃料阻斷性， ΔH 係以 2 J/g 以上為佳。其中， ΔH 為 5 J/g 以上更佳，10 J/g 以上尤佳，15 J/g 以上最佳。 ΔH 之上限無特殊限制，現實值為 500 J/g 以下。

於此說明以微差掃描熱量分析法(DSC)測定結晶性之方法。聚合物經結晶化、熔化、熱解等則聚合物之化學構造、高次構造(結晶及非晶狀態)起變化，故本發明之高分子電解質材料的結晶性係以微差掃描熱量分析法中第 1 次升溫時有否可見結晶化尖峰，及其面積作評估。亦即，本發明之高分子電解質材料的態樣 A 必須係微差掃描熱量分析法中第 1 次升溫時可見結晶化尖峰，且 ΔH 達 0.1 J/g 以上。

聚合物熱解時，先以熱重微差熱同時測定(TG-DTA)等確認聚合物之熱解溫度，確認升溫至熱解溫度以下之溫度止有無結晶化尖峰。熱解溫度以上有結晶化尖峰可見時，聚合物之化學構造可能已起變化，無法判斷該聚合物曾具結晶性。

微差掃描熱量分析法中第 1 次升溫時有結晶化尖峰可見之高分子電解質材料，意味著具有結晶性。非晶性聚合物

構成之高分子電解質材料以微差掃描熱量分析法無結晶化尖峰可見。本發明之高分子電解質材料之合適例為具有可因升溫而結晶之非晶部分的態樣 A。使可因升溫而結晶化之非晶部分留下，則不只質子傳導性、燃料阻斷性優良，有時並能達成極優之耐溶劑性、機械強度、物理耐久性。

該含離子性基之嵌段共聚物藉溫度調制 DSC 確認有無結晶化尖峰並測定結晶化熱量，係依實施例所述之方法施行。至於熱解溫度則以另藉熱重微差熱同時測定等確認為佳。

結晶化尖峰可見於不可逆過程，溫度在玻璃轉移溫度以上，熔點以下。結晶化熱量可由結晶化尖峰之面積算出，具有磺酸基之高分子電解質材料者結晶化溫度與熱解溫度、熔點接近，結晶化尖峰的高溫側有時會受分解、熔化之影響，故本發明中係以低溫側至峰頂之熱量的 2 倍值定義為結晶化熱量。

其次說明本發明之高分子電解質材料的態樣 B。本發明之高分子電解質材料的態樣 B 必須係以廣角 X 線繞射測定之結晶度達 0.5% 以上。本發明之高分子電解質材料的結晶性高低可由藉廣角 X 線繞射測定之結晶度評估，其中從尺寸穩定性、機械強度、長期耐久性之觀點，結晶度係以 3% 以上為更佳，5% 以上尤佳。結晶度之上限無特殊限制，現實值為 50% 以下。結晶度未達 0.5% 且 DSC 之結晶化熱量未達 0.1J/g 時，聚合物為非晶性，構造不穩定且尺寸穩定性不足，有時韌性不足長期耐久性不足而不佳。

微差掃描熱量分析法中第 1 次升溫時不見結晶化尖峰者，具體而言可分類為：聚合物不具結晶性而為非晶性者，及已結晶者。已結晶化之高分子電解質材料即為本發明的高分子電解質材料之態樣 B，其依廣角 X 線繞射之結晶度為 0.5% 以上。可是，非晶性聚合物構成之高分子電解質材料因構造不穩定，不得充分之尺寸穩定性、機械強度、物理耐久性、燃料阻斷性、耐溶劑性，用於燃料電池之際無法達成高能量密度、長期耐久性。

藉廣角 X 線繞射測定該高分子電解質材料之結晶度係依實施例的方法施行。

本發明之藉 TEM 有相分離構造的觀察之高分子電解質材料，適用者有例如，含離子性基之嵌段 (B1) 及實質上不含離子性基之嵌段 (B2) 構成的嵌段共聚物，含離子性基之聚合物及實質上不含離子性基之聚合物構成的聚合物摻合物、聚合物混合物，主鏈或側鏈含離子性基之聚合物等，但不限於這些。

其中，作為本發明之高分子電解質材料以含離子性基之嵌段 (B1) 及實質上不含離子性基之嵌段 (B2) 構成的嵌段共聚物為較佳，該 B1 之莫耳量 $W1$ 與該 B2 之莫耳量 $W2$ 的比 $W1/W2$ ，基於質子傳導性與機械特性、耐久性之均衡以 0.2 以上 5 以下為更佳，0.25 以上 4 以下尤佳，0.33 以上 3 以下最佳。 $W1/W2$ 未達 0.2 或超過 5 時，作為嵌段共聚物之效果不充分，質子傳導性不足，尺寸穩定性、機械特性不足故不佳。

而本發明中，嵌段(B2)係表現作實質上不含離子性基，但在對於本發明之效果尤以結晶性無不良影響之範圍內亦可含少量的離子性基。

本發明中，嵌段共聚物表 2 種以上之嵌段構成的嵌段共聚物。又，本發明中，嵌段係嵌段共聚物之部分構造，係由 1 種重複單元或複數種重複單元組合而成，表現式量 2000 以上者。又，域(domain)指 1 條或複數聚合物鏈中，類似嵌段凝集成之塊。

用於本發明作為含離子性基的嵌段共聚物，可舉例有各使含離子性基之單體及不含離子性基之單體反應，形成含離子性基之嵌段及/或不含離子性基之嵌段，然後使這些嵌段反應者，使含離子性基之單體與不含離子性基之聚合物反應者，使不含離子性基之單體與含離子性基之聚合物反應者，甚至於，利用單體之反應性差異形成嵌段者等。又，得反應性不同之嵌段共聚物後，亦可僅於反應性高之部位選擇性導入離子性基。

使用 2 種以上互不相溶之嵌段鏈，亦即，含離子性基之嵌段(B1)與實質上不含離子性基之嵌段(B2)藉共價鍵形成 1 聚合物鏈之嵌段共聚物，即可於奈米至微米程度之大小控制化學上不同之成分的配置。嵌段共聚物中，由於化學上不同之嵌段鏈間的互斥所生之短距離相互作用，於各嵌段鏈構成之領域(微域)起相分離，而由於嵌段鏈以共價鍵互相結合所生之長距離相互作用效果，各微域被依特定秩序配置。各嵌段鏈構成之微域集合而成之構造稱作微相分

離構造。

對於離子傳導，膜中離子傳導性成分形成之通道構造應係極為重要。從離子通過通道而傳導之觀點，膜中離子傳導部位之空間配置變得重要。本發明之一目的係藉控制膜中離子傳導部位之空間配置，得呈優良離子傳導性之高分子電解質膜。

用於本發明之含離子性基之嵌段共聚物可藉嵌段長度、填充性、極性、剛性及親水/疏水性之調整，控制高分子電解質材料及其構成之高分子電解質成型體的加工性、域之大小、結晶性/非晶性及燃料穿越、耐久性、耐溶劑性及機械特性。

然而，以習知芳族聚醚砜嵌段共聚物、芳族聚醚酮嵌段共聚物用作高分子電解質材料時，為提高低加濕條件下及低溫條件下之質子傳導性而增加嵌段共聚物之離子性基含量，則因離子性基凝集而膜顯著膨潤，有甲醇等之燃料穿越大的問題，因聚合物分子鏈之凝集力低，有聚合物缺乏高次構造之穩定性，而膜的尺寸穩定性、機械強度、物理耐久性不足之問題。

又，類似嵌段凝集成域之含離子性基之嵌段共聚物中，由於結晶性嵌段存在則因加工性不良，無法用作高分子電解質材料。

相對於此，本發明之高分子電解質材料係以導入保護基/脫保護控制非晶性/結晶性，並藉賦予結晶性於所用之含離子性基的嵌段共聚物，以擬似交聯效果提高高分子電解

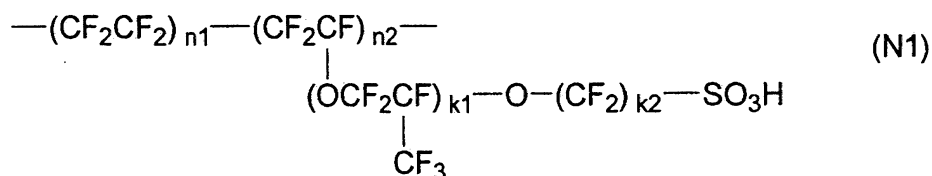
質材料之高次構造的穩定性，使低加濕條件下及低溫條件下具優良之質子傳導性，同時並可達成優良之尺寸穩定性、燃料阻斷性、機械強度及物理耐久性。易言之，含離子性基之嵌段(B1)凝集成之域發揮提高質子傳導性之作用，實質上不含離子性基之嵌段(B2)凝集成之域因結晶得擬似交聯效果，而發揮提高尺寸穩定性、燃料阻斷性、機械強度及長期耐久性等性能之作用。亦即，本發明係藉具有離子傳導性及結晶性之不同功能的部位之嵌段化，以形成相分離構造。離子傳導性嵌段因離子傳導性路徑之構築，顯現優良的質子傳導性，又，結晶性嵌段形成比隨機共聚物強固之結晶構造，並因這些功能分離而能兼顧發電性能及耐久性。

其次具體說明使用於本發明之高分子電解質材料的含離子性基之嵌段共聚物。用於本發明之高分子電解質材料的含離子性基之嵌段共聚物，從結晶性及機械強度之觀點，係以碳氫系聚合物為更佳。本發明中所謂含離子性基之碳氫系聚合物是指全氟系聚合物以外之具有離子性基的聚合物。

於此，全氟系聚合物是指該聚合物中之烷基及/或伸烷基的氫之大部分或全部由氟原子取代者。於本說明書，定義聚合物中之烷基及/或伸烷基的 85%以上之氫由氟原子取代之聚合物為全氟系聚合物。

本發明之具離子性基的全氟系聚合物之代表例有，NAFION(註冊商標)(杜邦公司製)、FLEMION(註冊商標)(旭

硝子公司製)及 ACIPLEX(註冊商標)(旭化成公司製)等市售品。這些具離子性基的全氟系聚合物之構造如下述一般式(N1)。



[式(N1)中 $n1$ 、 $n2$ 各自獨立表自然數， $k1$ 及 $k2$ 各自獨立表 0~5 之整數]

這些具離子性基的全氟系聚合物，因聚合物中之疏水性部分及親水性部分形成明確之相構造，含水狀態下聚合物中形成有稱為團簇之水的通道。此水通道中甲醇等燃料易於移動，燃料穿越無法減降。又，由於側鏈蓬鬆，無結晶性而不佳。

用於本發明之含離子性基的嵌段共聚物，基於機械強度、物理耐久性及化學穩定性等，碳氫系聚合物中以於主鏈有芳環之聚合物為更佳。亦即，於主鏈有芳環之聚合物其具有離子性基者。若為有芳環者，主鏈構造即無特殊限制，以例如用作工程塑膠之具有充分的機械強度、物理耐久性者為佳。

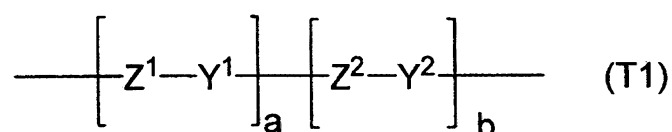
用於含離子性基之嵌段共聚物的主鏈有芳環之聚合物其具體例有，含聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚芳醚系聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫砜、聚對苯、聚芳系聚合物、聚芳酮、聚醚酮、聚芳氧化膦、聚醚氧化膦、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚

鹽亞胺磺等構成成分之至少 1 種的聚合物。

而此所謂聚磺、聚醚磺、聚醚酮等為其分子鏈有磺鍵結、醚鍵結、酮鍵結的聚合物之總稱，包含聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚醚酮磺等，且不限於特定之聚合物構造。

基於機械強度、物理耐久性、加工性及耐水解性，上述於主鏈有芳環之聚合物中，以聚磺、聚醚磺、聚苯醚、聚芳醚系聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫磺、聚芳酮、聚醚酮、聚芳氧化磷、聚醚氧化磷等聚合物為更佳。

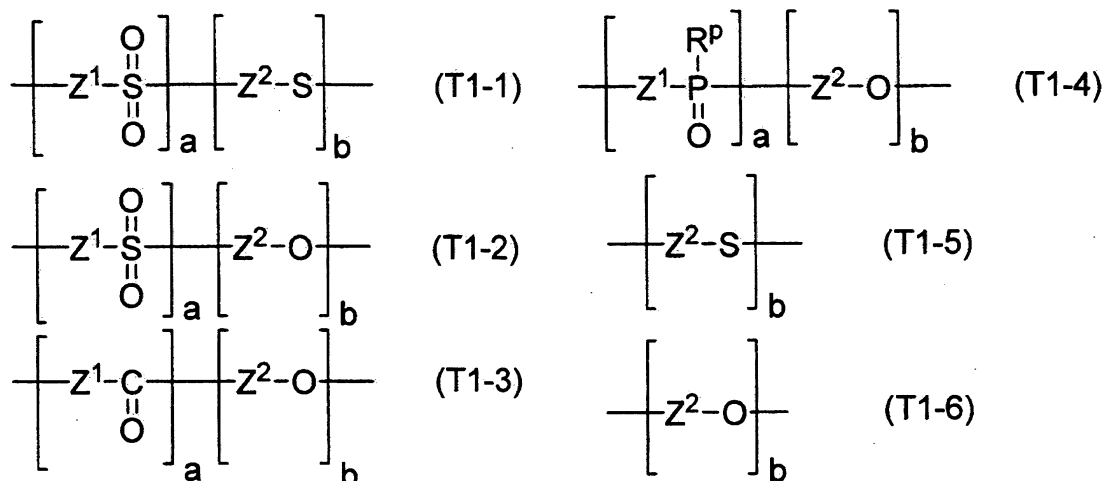
具體有具下述一般式(T1)之重複單元的主鏈含芳環之聚合物。



(其中 Z^1 、 Z^2 表含芳環之有機基，亦可各表 2 種以上之基； Z^1 及 Z^2 的至少 1 種中，至少一部分含離子性基； Y^1 表電子吸引性基， Y^2 表 O 或 S；a 及 b 各自獨立表 0 或正整數，唯 a 及 b 不同時為 0)

具該一般式(T1)之重複單元的主鏈含芳族之聚合物中，基於耐水解性、機械強度、物理耐久性、製造成本，以具一般式(T1-1)~一般式(T1-6)之重複單元的聚合物為更佳。其中，基於機械強度、物理耐久性、製造成本，以 Y^2 為 O 之芳族聚醚系聚合物為尤佳，具一般式(T1-3)之重複單元者為最佳，亦即以 Y^1 為 -CO-基， Y^2 為 O 之芳族聚醚酮系

聚合物為最佳。



(其中 Z^1 、 Z^2 表含芳環之有機基，亦可各表 2 種以上之基； Z^1 及 Z^2 的至少 1 種中，至少一部分含離子性基； a 及 b 各自獨立表 0 或正整數，唯 a 及 b 不同時為 0)

Z^1 及 Z^2 之較佳有機基為伸苯基、萘基、伸聯苯基。這些亦包含具離子性基者。又，亦可由離子性基以外之基取代，而基於結晶性之賦予，以無取代者為更佳。以具有伸苯基及離子性基之伸苯基為尤佳，以具有對伸苯基及離子性基之對伸苯基為最佳。

一般式 (T1-4) 中有機基 R^p 之較佳例有甲基、乙基、丙基、異丙基、環戊基、環己基、降萘基、乙烯基、烯丙基、苯甲基、苯基、萘基、苯基苯基等。基於工業上易於取得， R^p 之最佳者為苯基。

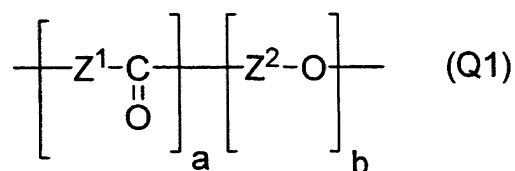
本發明中，芳族聚醚系聚合物是指主要由芳環構成之聚合物中，芳環單元之連結樣式含醚結合者。醚鍵結以外，亦可有直接鍵結、酮、磺、硫醚、各種伸烷、醯亞胺、醯胺、酯、氨基酯等一般用於形成芳族系聚合物之鍵結樣式存

在。醚鍵結係以每一主要構成成分之重複單元有 1 個以上為佳。芳環不只碳氫系芳環，亦可含雜環等。並亦可一部分脂族系單元連同芳環單元構成聚合物。芳族單元亦可有烷基、烷氧基、芳基、芳氧基等烴系基，鹵素基、硝基、氰基、胺基、鹵化烷基、羧基、磺酸基、羥基等任意取代基。

於此，芳族聚醚酮系聚合物乃其分子鏈至少有醚鍵結、酮鍵結之聚合物的總稱，包含聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚醚酮砜、聚醚酮氧化膦、聚醚酮腈等，不限於特定聚合物構造。含大量氧化膦、腈者，具保護基之含離子性基的聚合物有時溶劑可溶性不足，且含大量砜則有時結晶性、耐熱甲醇性、耐熱水性等耐溶劑性不足。

其次就使用於本發明之高分子電解質材料的實質上不含離子性基之嵌段(B2)，舉出較佳具體例。

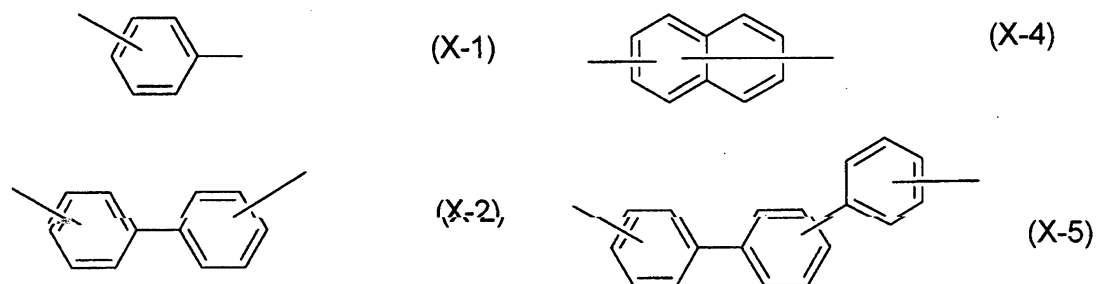
使用於本發明之高分子電解質材料的嵌段(B2)，因其填充性之良好及極強之分子間凝集力而呈結晶性，有於一般溶劑完全不溶解之性質，芳族聚醚酮(PEK)系聚合物亦即具有下述一般式(Q1)之構成單元者，其實質上不含離子性基則尤佳。



(一般式(Q1)中 Z^1 、 Z^2 表含芳環之 2 價有機基，亦可各表 2 種以上之基，但不含離子性基；a 及 b 各自獨立表正整數)

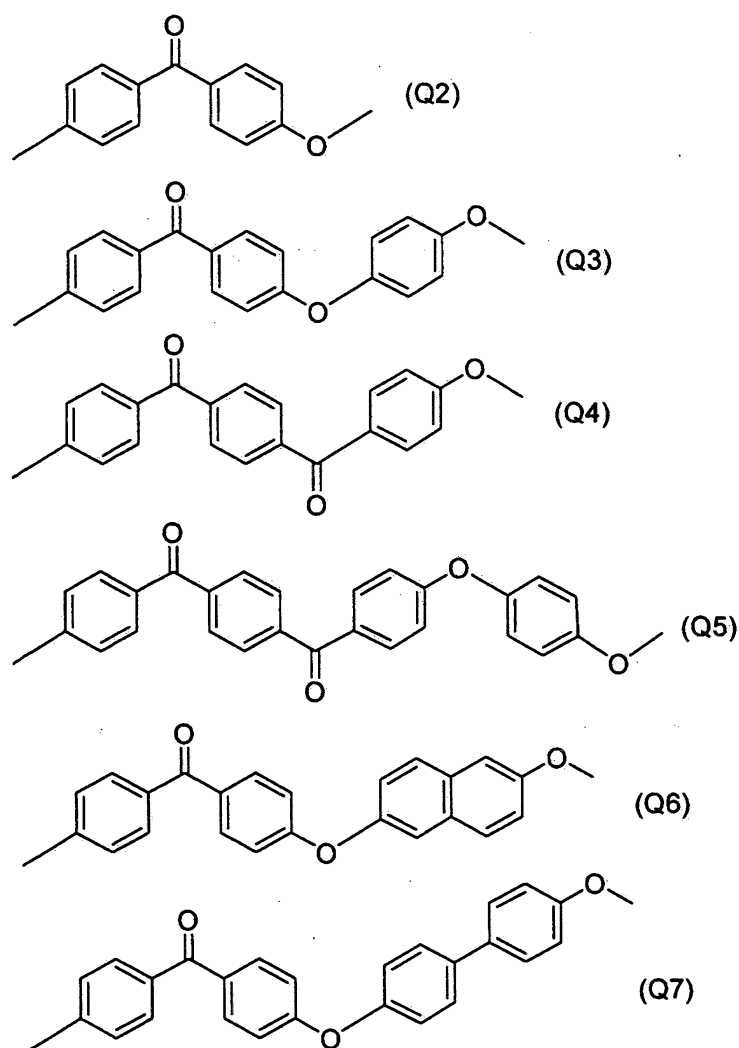
而使用於本發明之高分子電解質材料的嵌段(B2)在對於本發明之效果，特別是結晶性無不良影響之範圍內亦可含少量之離子性基。

一般式(Q1)中 Z^1 及 Z^2 之較佳有機基為 Z^1 為伸苯基，而 Z^2 為選自下述一般式(X-1)、(X-2)、(X-4)、(X-5)之至少1種則更佳。又亦可由離子性基以外之基取代，而無取代者於結晶性之賦予尤佳。 Z^1 及 Z^2 之更佳者為伸苯基，最佳者為對伸苯基。



(一般式(X-1)、(X-2)、(X-4)、(X-5)之基亦可由離子性基以外之基取代)

上述一般式(Q1)所示之構成單元的合適具體例有下述一般式(Q2)~(Q7)所示之構成單元等，但不限於這些，可考慮結晶性、機械強度適當選擇。其中基於結晶性及製造成本，上述一般式(Q1)所示之構成單元係以下述一般式(Q2)、(Q3)、(Q6)、(Q7)為更佳，上述一般式(Q2)、(Q7)最佳。

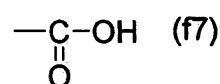
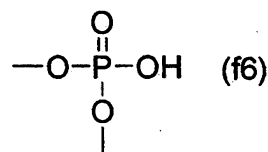
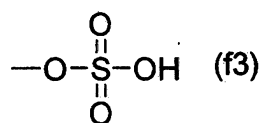
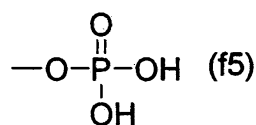
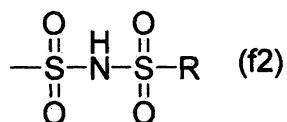
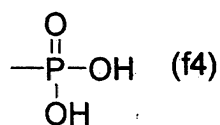
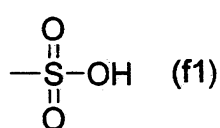


(一般式 (Q2)~(Q7)皆表對位，若具結晶性則亦可含鄰位、間位等其它鍵結位置；唯從結晶性之觀點以對位為更佳)

其次，就使用於本發明之高分子電解質材料的含離子性基之嵌段 (B1)，舉出較佳具體例。本發明之高分子電解質材料，因嵌段 (B1) 具有離子性基而形成域，在 高分子電解質材料、高分子電解質膜之廣泛使用條件下可呈高質子傳導性。

使用於本發明之高分子電解質材料的離子性基以具負電荷之原子團為佳，有質子交換能力者為佳。如此之官能

基係以磺酸基、磺醯亞胺基、硫酸基、膦酸基、磷酸基、羧酸基為佳。於此，磺酸基指下述一般式(f1)之基，磺醯亞胺基指下述一般式(f2)之基[一般式中 R 表任意原子團]，硫酸基指下述一般式(f3)之基，膦酸基指下述一般式(f4)之基，磷酸基指下述一般式(f5)或(f6)之基，羧酸基指下述一般式(f7)之基。



該離子性基包含上述官能基(f1)~(f7)形成鹽者。形成上述鹽之陽離子有例如任意金屬陽離子、 NR^{4+} (R 為任意有機基)等。金屬陽離子者其價數等無特殊限制，皆可使用。較佳金屬離子之具體例有 Li、Na、K、Rh、Mg、Ca、Sr、Ti、Al、Fe、Pt、Rh、Ru、Ir、Pd 等。其中，用於本發明之含離子性基的嵌段共聚物以廉價且易於質子交換之 Na、K、Li 為佳。

這些離子性基可以 2 種以上含於高分子電解質材料中，組合則有時更佳。組合可依聚合物之構造等適當決定。其

中，基於高質子傳導度以至少有磺酸基、磺醯亞胺基、硫酸基為更佳，基於耐水解性則以至少有磺酸基為最佳。

本發明之高分子電解質材料有磺酸基時，基於質子傳導性及燃料阻斷性其磺酸基密度係以 $0.1\sim 5\text{ mmol/g}$ 為佳， $0.3\sim 3\text{ mmol/g}$ 更佳， $0.5\sim 2.5\text{ mmol/g}$ 最佳。使磺酸基密度為 0.1 mmol/g 以上即可維持傳導度亦即功率性能，而使之為 5 mmol/g 以下即可於用作燃料電池用電解質膜之際得充分之燃料阻斷性及含水時之機械強度、長期耐久性。

其中，基於質子傳導性與機械強度、長期耐久性之均衡，以含離子性基之嵌段(B1)的磺酸基密度為 $1.7\sim 5.0\text{ mmol/g}$ ，實質上不含離子性基之嵌段(B2)的磺酸基密度為 $0\sim 0.5\text{ mmol/g}$ 為佳。基於質子傳導性與機械強度、長期耐久性之均衡，以含離子性基之嵌段(B1)的磺酸基密度為 $3.0\sim 4.5\text{ mmol/g}$ 為更佳， $3.5\sim 4.0\text{ mmol/g}$ 為最佳。又，基於質子傳導性與機械強度、長期耐久性之均衡，以實質上不含離子性基之嵌段(B2)的磺酸基密度為 $0\sim 0.2\text{ mmol/g}$ 為更佳， 0 mmol/g 為最佳。

含離子性基之嵌段(B1)的磺酸基密度未達 1.7 mmol/g ，超過 5.0 mmol/g 則有時傳導度不足，機械強度、尺寸穩定性不足而不佳。又，實質上不含離子性基之嵌段(B2)的磺酸基密度超過 0.5 mmol/g 則有時相分離構造不明確，傳導度不足而不佳。

於此，磺酸基密度為高分子電解質材料或高分子電解質膜每單位乾燥重量中導入之磺酸基的莫耳量，此值愈大表

示磺化程度愈高。磺酸基密度可藉元素分析、中和滴定法測定。因測定簡易，這些之中以使用元素分析法，由 S/C 比算出為佳，含磺酸基以外的硫源時等，可藉中和滴定法求出離子交換容量。本發明之高分子電解質材料及高分子電解質膜，如後敘包含使用於本發明之含離子性基之嵌段共聚物及其它成分構成的複合體之態樣，此時磺酸基密度亦可以複合體總量為基準而求出。

中和滴定之程序如下。測定 3 次以上取其平均。

- (1)將試料研磨粉碎，以 50 目篩網篩過使粒徑整齊，作為測定試料。
- (2)以精密天平秤量樣本管(附蓋)。
- (3)將上述(1)之試料約 0.1g 放入樣本管，於 40℃ 真空乾燥 16 小時。
- (4)秤量放入試料之樣本管，求出試料之乾燥重量。
- (5)溶解氯化鈉於 30 重量 % 之甲醇水溶液，調製飽和食鹽溶液。
- (6)添加 25 mL 上述(5)之飽和食鹽溶液於試料，攪拌 24 小時作離子交換。
- (7)產生之鹽酸以 0.02 mol/L 氫氧化鈉水溶液滴定。加 2 滴市售之滴定用酚酞溶液(0.1 體積 %)作為指示劑，以呈淡紅紫色之點為終點。
- (8)磺酸基密度係由下述式求出。

磺酸基密度 (mmol/g) =

[氫氧化鈉水溶液濃度 (mmol/ml) × 滴入量 (ml)] / 試料

之乾燥重量(g)

為製得這些用於本發明之含離子性基的嵌段共聚物而導入離子性基之方法有，使用具有離子性基之單體聚合的方法，以高分子反應導入離子性基之方法。

使用有離子性基之單體聚合之方法若為使用重複單元中有離子性基之單體即可。該方法有例如 (Journal of Membrane Science), 197, 2002 p. 231-242 之記載。此方法易於控制聚合物之磺酸基密度，工業上容易採用而極佳。

以高分子反應導入離子性基之方法有例如於芳族系高分子導入磺酸基，可採例如 (Polymer Preprints, Japan), 51, 2002, p. 750 等所述之方法。於芳族系高分子導入磷酸基可藉例如有羥基之芳族系高分子的磷酸酯化。於芳族系高分子導入羧酸基可藉例如具有烷基、羥烷基之芳族系高分子的氧化。於芳族系高分子導入硫酸基可藉例如具有羥基之芳族系高分子的硫酸酯化。芳族系高分子之磺化方法，亦即導入磺酸基的方法已知有例如特開平 2-16126 號公報或特開平 2-208322 號公報等所述之方法。

具體而言，例如，可使芳族系高分子於氯仿等溶劑中與如氯磺酸行磺化劑反應，亦可於濃硫酸、發煙硫酸中反應而磺化。磺化劑若為可將芳族系高分子磺化者即無特殊限制，上述以外亦可使用三氧化硫等。以此方法將芳族系高分子磺化時，磺化程度可藉磺化劑之用量、反應溫度及反應時間簡便控制。於芳族系高分子導入磺醯亞胺基可藉例如使磺酸基與磺醯胺基反應之方法。

其次具體說明使用於本發明之高分子電解質材料的含離子性基之嵌段(B1)的主鏈骨架。

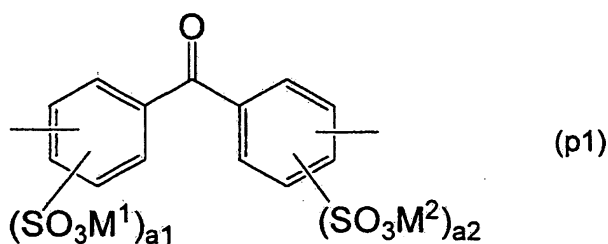
首先，使用於本發明之芳族聚醚系聚合物之合成方法，若為實質上能十分高分子量化之方法即無特殊限制，例如可利用芳族活性二鹵化物與2價酚化合物的芳族求核取代反應，或鹵化芳族酚化合物之芳族求核取代反應合成。芳族活性二鹵化物若為可藉與2價酚化合物行芳族求核取代反應而高分子量化者即無特殊限制。

作為用於含離子性基之嵌段(B1)的芳族活性二鹵化物，以於芳族活性二鹵化物導入離子性基之化合物用作單體，則因能精密控制離子性基之量而較佳。具有磺酸基作為離子性基之單體的合適具體例有3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氯二苯砜、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯砜、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯基酮、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氯二苯基苯基氧化膦、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯基苯基氧化膦等，但不限於這些。

基於質子傳導度及耐水解性，離子性基以磺酸基為最佳，用於本發明之含離子性基之單體亦可有其它離子性基。基於耐熱甲醇性、燃料穿越抑制效果，其中以3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯基酮為更佳，基於聚合活性以3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯基酮為最佳。

以3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸酯-4,4'-二氟二苯基酮用作具有離子性基之單體合成的高分

子電解質材料，係以使用更含下述一般式(p1)之構造單元者為佳。該芳族聚醚系聚合物，具有酮基之高結晶性特性再加上由於磺基而成為耐熱甲醇性亦優良之成分，可為在用作燃料的甲醇水中於高溫下的尺寸穩定性、機械強度、物理耐久性優良之材料的有效成分而更適用。這些磺酸基於聚合之際係以磺酸基與1價陽離子物種形成鹽為佳。1價陽離子物種可為鈉、鉀、其它金屬物種或各種胺類等，但不限於這些。這些芳族活性二鹵化物可單獨使用，亦可併用複數之芳族活性二鹵化物。



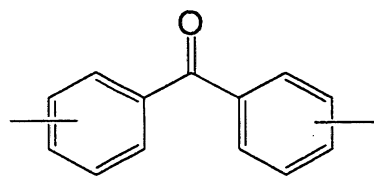
(一般式(p1)中， M^1 及 M^2 表氫、金屬陽離子、銨陽離子， a_1 及 a_2 表1~4之整數；一般式(p1)之構成單元亦可經任意取代)

又，芳族活性二鹵化物以具離子性基者及不具離子性基者共聚合，則亦可控制離子性基密度。然而，本發明之含離子性基之嵌段(B1)，從確保質子傳導路徑的連續性之觀點，係以不具離子性基的芳族活性二鹵化物之共聚為更佳。

不具離子性基之芳族活性二鹵化物的更合適具體例有4,4'-二氯二苯磺、4,4'-二氟二苯磺、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、2,6-二氯苯甲腈、2,6-二氟苯甲腈

等。其中 4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氟二苯基酮在賦予結晶性、機械強度、物理耐久性、耐熱甲醇性、燃料穿越抑制效果更佳，基於聚合活性則以 4,4'-二氟二苯基酮為最佳。這些芳族活性二鹵化物可單獨使用，亦可併用複數之芳族活性二鹵化物。

芳族活性二鹵化物，使用 4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氟二苯基酮合成之高分子電解質材料，更適用為含下述一般式 (p2) 之構成部位者。該構成單元可為賦予分子間凝集力、結晶性之成分，適用為在用作燃料的甲醇水中於高溫下尺寸穩定性、機械強度、物理耐久性，以及在以氫為燃料之固體高分子型燃料電池成為機械強度、耐久性優良的材料之有效成分。

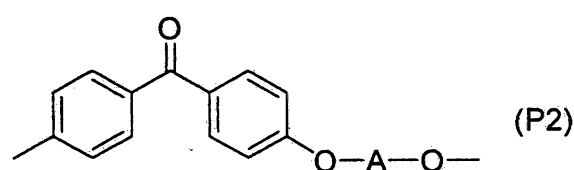
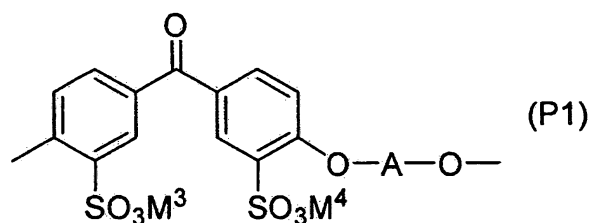


(p2)

(一般式 (p2) 之構成單元亦可經任意取代，但不含離子性基)

又，鹵化芳族羥基化合物亦無特殊限制，有例如 4-羥-4'-氯二苯基酮、4-羥-4'-氟二苯基酮、4-羥-4'-氯二苯基醚、4-羥-4'-氟二苯基醚、4-(4'-羥聯苯基)(4-氯苯基)醚、4-(4'-羥聯苯基)(4-氟苯基)醚、4-(4'-羥聯苯基)(4-氯苯基)酮、4-(4'-羥聯苯基)(4-氟苯基)酮等。這些可以單獨使用，亦可作為 2 種以上之混合物使用。亦可更於活性化二鹵化芳族化合物與芳族二羥基化合物之反應中，使這些鹵化芳族羥基化合物一併反應，合成芳族聚醚系化合物。

用於本發明之含離子性基的嵌段(B1)，尤佳者為含上述一般式(p1)及(p2)之構成單元的下述一般式(P1)及(P2)之構成單元構成之芳族聚醚酮系共聚物。

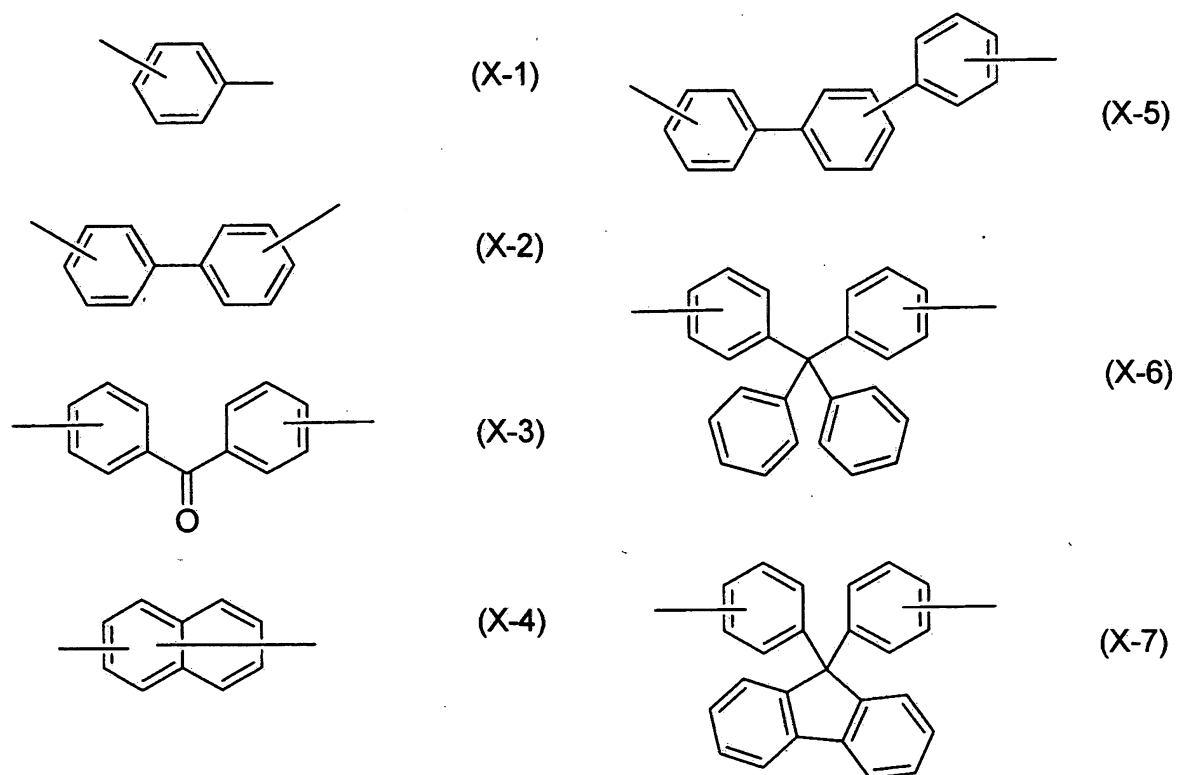


(一般式(P1)及(P2)中，A表含芳環之2價有機基， M^3 及 M^4 表氫、金屬陽離子、銨陽離子，A亦可表2種以上之基)

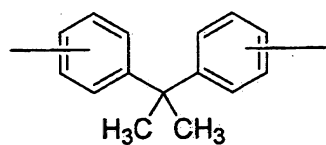
變更一般式(P1)及(P2)所示之構成單元的組成比可控制磺酸基密度，而在P1及P2合計莫耳量之基準下，P1之導入量以50莫耳%以上為佳，75莫耳%以上更佳，90莫耳%以上尤佳。P1之導入量未達50莫耳%時質子傳導路徑之構築不充分而不佳。

於此，一般式(P1)及(P2)中之含芳環的2價有機基A可以使用，能用在藉芳族求核取代反應聚合芳族聚醚系聚合物之各種2價酚化合物，無特殊限制。又，亦可以導入磺酸基於這些芳族二羥基化合物者用作單體。

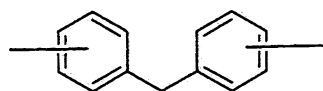
含芳環之2價有機基A的合適具體例有下述一般式(X-1)~(X-29)之基。



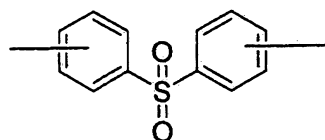
(式 (X-1)~(X-7)之基亦可經任意取代)



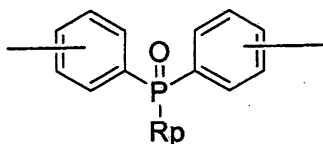
(X-8)



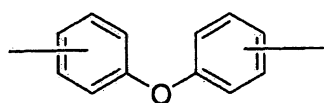
(X-15)



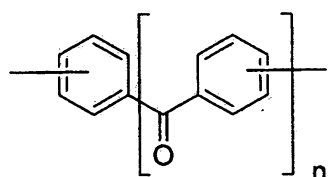
(X-9)



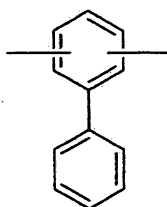
(X-16)



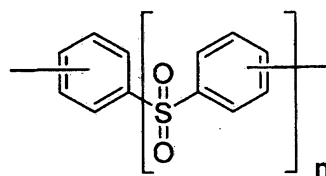
(X-10)



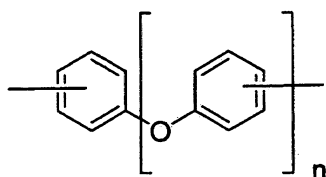
(X-17)



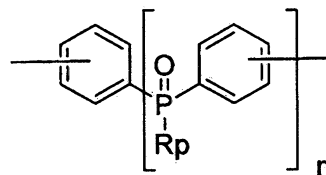
(X-11)



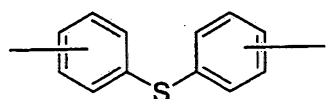
(X-18)



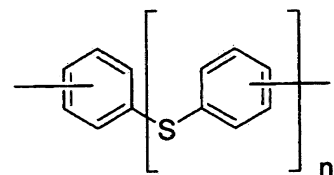
(X-12)



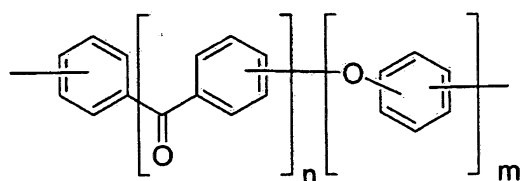
(X-19)



(X-13)

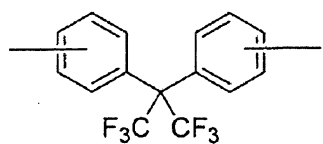


(X-14)

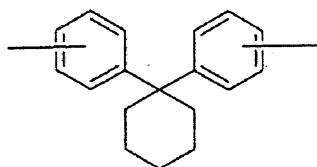


(X-20)

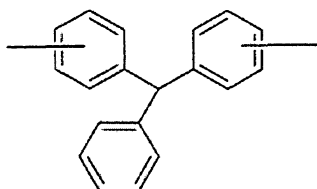
(n 及 m 表 1 以上之整數，R_p 表任意有機基)



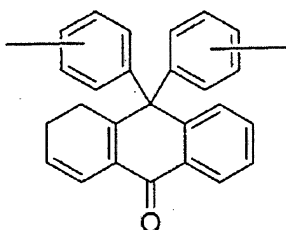
(X-21)



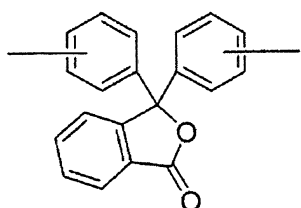
(X-22)



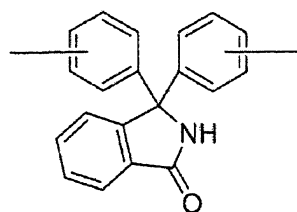
(X-23)



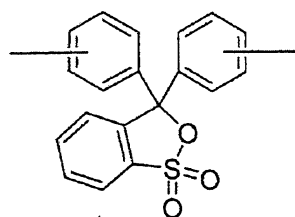
(X-24)



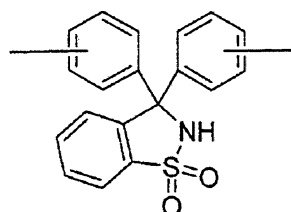
(X-25)



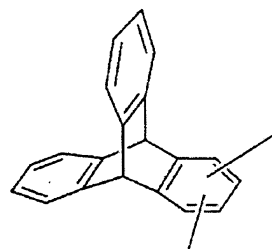
(X-26)



(X-27)



(X-28)



(X-29)

這些亦可具有取代基以及離子性基。較佳具體例為側鏈有芳環者。又，這些在必要時亦可予併用。

其中，從結晶性、尺寸穩定性、機械強度的觀點，以一般式(X-1)~(X-7)所示之基為更佳，一般式(X-1)~(X-5)所示之基更佳，一般式(X-2)或(X-3)所示之基尤佳。

本發明之高分子電解質材料適用於高分子電解質成型

體。本發明中，高分子電解質成型體是指含本發明之高分子電解質材料的成型體。本發明之高分子電解質成型體，可依用途而為膜類(包含膜及膜狀物)及板狀、纖維狀、中空絲狀、粒狀、塊狀、微多孔狀、被覆類、發泡體類等種種型態。提升聚合物設計自由度及提升機械特性、耐溶劑性等各種特性即可適應廣泛用途。高分子電解質成型體為膜類時尤其合適。

以本發明之高分子電解質材料用於燃料電池時，可適作為高分子電解質膜及電極觸媒層等。尤適用於其中之高分子電解質膜。因為用於燃料電池時，通常係以膜之狀態用作高分子電解質膜、電極觸媒層黏結劑。

本發明之高分子電解質膜適用於種種用途。適用於例如，體外循環管柱、人造皮膚等醫療用途，過濾用途、抗氯逆滲透膜等離子交換樹脂用途、各種構造材用途、電化學用途，加濕膜、防霧膜、抗靜電膜、太陽能電池用膜、阻氣材料。又，亦適用作人造肌肉、致動器材料。更適用於其中之種種電化學用途。電化學用途有例如燃料電池、氧化還原流電池、水電解裝置、鹼氯電解裝置等，其中以燃料電池為最佳。

其次具體說明本發明之高分子電解質成型體的製法。

習知含離子性基之嵌段共聚物因有磺酸基等蓬鬆的離子性基，並於聚合時、製膜時須有溶劑可溶性等合成上之限制，皆為非晶性聚合物。這些非晶性之含離子性基的嵌段共聚物因缺乏聚合物分子鏈之凝集力，成型為膜狀時韌

性、聚合物高次構造之穩定性不足，無法達成充分之機械強度、物理耐久性。又因離子性基之熱解溫度低於熔點，難以熔融成型，通常為採澆鑄成型，故含溶劑不溶性之結晶的聚合物而得不到均勻且強韌之膜。

本發明之高分子電解質成型體可在具有含離子性基之嵌段(B1)，及實質上不含離子性基之嵌段(B2)，該B1之重量W1與該B2之重量W2之比 $W1/W2$ 為0.2以上5以下的含離子性基之嵌段共聚物構成之高分子電解質材料，其係至少於嵌段(B2)導入保護基之高分子電解質材料經成型後，使含於成型體之該保護基的至少一部分脫保護而得。

實質上不含離子性基之嵌段(B2)具結晶性時，較之使用隨機共聚物者有因域之形成，聚合物結晶化而加工性易有不良之傾向，故以至少於嵌段(B2)導入保護基，提升加工性為佳。又，至於含離子性基之嵌段(B1)在加工性不良時亦以導入保護基為佳。

用於本發明之保護基的具體例有一般用在有機合成之保護基，該保護基係在嗣後階段中去除之前提下一時導入之取代基，用以保護高反應性之官能基，使其對於之後的反應不具活性，反應後脫保護可恢復原有官能基。亦即，係與被保護之官能基成對者，例如有以三級丁基用作羥基之保護基者，而導入同一三級丁基於伸烷鏈時不稱之為保護基。導入保護基之反應稱為保護(反應)，去除反應稱為脫保護(反應)。

如此之保護反應有例如 Therodora W. Greene,

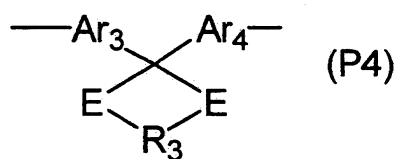
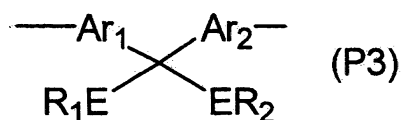
“Protective Groups in Organic Synthesis”, 美國, John Wiley & Sons, Inc, 1981 之詳細記載, 皆適於採用。可以考慮保護反應及脫保護反應之反應性、收率、含保護基狀態之穩定性、製造成本等適當選擇。又, 聚合反應中導入保護基之階段可適當選擇在單體階段、低聚物階段或聚合物階段。

保護反應之具體例有以縮酮部位保護/脫保護酮部位之方法, 酮部位以縮酮部位之雜原子類似體, 例如硫縮酮保護/脫保護之方法。這些方法, 有上述“Protective Groups in Organic Synthesis”第4章之記載。又, 磺酸與可溶性酯衍生物間的保護/脫保護之方法有, 於芳環導入三級丁基作為可溶性基, 及藉酸去除三級丁基之保護/脫保護方法等。然而不限於這些, 若為保護基即適用。基於提升在一般溶劑中之溶解度, 以立體障礙大之脂族基, 尤以含環狀部分之脂族基用作保護基則較佳。

導入保護基之官能基的位置以聚合物之主鏈為佳。本發明之高分子電解質材料, 以提升加工性為目的, 於填充性良好之聚合物導入保護基, 而即使於聚合物側鏈部分導入保護基亦無法充分得到本發明之效果。於此, 存在於聚合物的主鏈之官能基係定義為去除該官能基時聚合物鏈切斷之官能基。乃指例如, 去除芳族聚醚酮之酮基則苯環與苯環被切斷。

基於反應性、穩定性, 作為保護反應更佳係酮部位以縮酮部位保護/脫保護之方法, 酮部位以縮酮部位的雜原子類

似體，例如硫縮酮保護/脫保護之方法。本發明之高分子電解質材料及高分子電解質膜中，更佳之含保護基的構成單元為含選自下述一般式(P3)及(P4)中至少1種者。



(式(P3)及(P4)中，Ar₁~Ar₄表任意2價伸芳基，R₁及R₂表選自H及烷基之至少1種基，R₃表任意伸烷基，E表O或S，各亦可表2種以上之基。式(P3)及(P4)之基亦可經任意取代)

其中，基於化合物之味道、反應性、穩定性等，上述一般式(P3)及(P4)中E為O，亦即酮部位以縮酮部位保護/脫保護者為最佳。

基於穩定性，一般式(P3)中之R₁及R₂係以烷基為更佳，碳原子數1~6之烷基尤佳，碳原子數1~3之烷基最佳。基於穩定性，一般式(P4)中的R₃又以碳原子數1~7之伸烷基為更佳，碳原子數1~4之伸烷基為最佳。R₃之具體例有—CH₂CH₂—、—CH(CH₃)CH₂—、—CH(CH₃)CH(CH₃)—、—C(CH₃)₂CH₂—、—C(CH₃)₂CH(CH₃)—、—C(CH₃)₂O(CH₃)₂—、—CH₂CH₂CH₂—、—CH₂(CH₃)₂CH₂—等，但不限於這些。

上述一般式(P3)或(P4)構成單元之中，基於耐水解性等

穩定性以使用至少有上述一般式(P4)者為更佳。又再，上述一般式(P4)之 R_3 係以碳原子數 1~7 之伸烷基，亦即 $C_{n1}H_{2n1}$ ($n1$ 為 1~7 之整數)所表之基為佳，基於穩定性、易於合成係以選自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 之至少 1 種為最佳。

上述一般式(P3)及(P4)中 $Ar_1 \sim Ar_4$ 之較佳有機基為伸苯基、萘基或伸聯苯基。這些亦可經任意取代。本發明之芳族聚醚系聚合物基於溶解度及原料易於取得，上述一般式(P4)中 Ar_3 及 Ar_4 以皆係伸苯基為更佳， Ar_3 及 Ar_4 皆係對伸苯基為最佳。

本發明中，酮部位以縮酮部位保護之方法有使具酮基之前驅體化合物於酸觸媒存在下與 1 官能及 / 或 2 官能醇反應之方法。例如，可使酮前驅體 4,4'-二羥二苯基酮與 1 官能及 / 或 2 官能醇在脂族或芳族烴等溶劑中，於溴化氫等酸觸媒之存在下反應而製造。醇為碳原子數 1~20 之脂族醇。製造用於本發明之縮酮單體的改良法係使酮前驅體 4,4'-二羥二苯基酮與 2 官能醇於烷基正酸酯及固體觸媒之存在下反應。

本發明中，以縮酮保護之酮部位的至少一部分經脫保護，成為酮部位之方法無特殊限制。上述脫保護反應，可在不均勻相或均勻相條件下於水及酸之存在下進行，而從機械強度、物理耐久性、耐溶劑性之觀點，以成型為膜等後酸處理之方法為更佳。具體而言，可浸泡成型之膜於鹽酸水溶液、硫酸水溶液中脫保護，酸濃度、水溶液溫度可

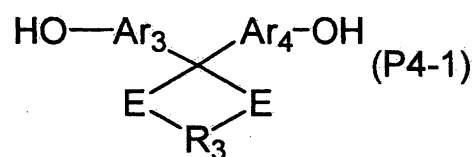
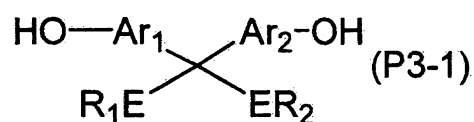
適當選擇。

必要酸性水溶液對於聚合物之重量比以 1~100 倍為佳，但亦可用更大量之水。酸觸媒係以存在之水的 0.1~50 重量 % 濃度使用為佳。合適之酸觸媒有例如鹽酸、硝酸、氟磺酸、硫酸等強礦酸，及如對甲苯磺酸、三氟甲磺酸等之強有機酸。可依聚合物之膜厚等，適當選擇酸觸媒及過剩水之量、反應壓力等。

例如，若為 50 μm 厚之膜，浸泡於例如 6N 鹽酸水溶液之酸性水溶液中，於 95℃ 加熱 1~48 小時，即易於幾乎全量脫保護。又，於 25℃ 之 1N 鹽酸水溶液浸泡 24 小時，亦可使大部分之保護基脫保護。唯脫保護之條件不限於這些，亦可藉酸性氣體、有機酸等脫保護，或以熱處理脫保護。

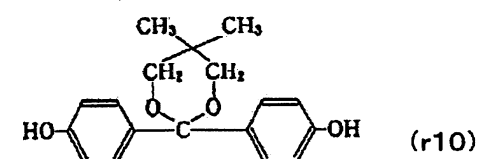
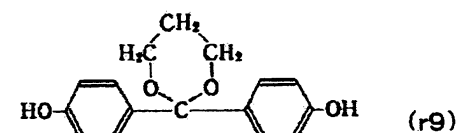
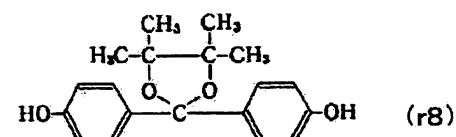
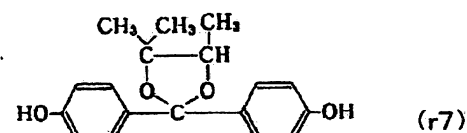
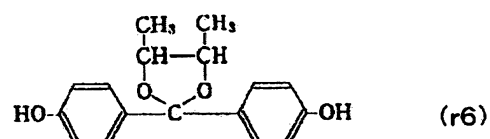
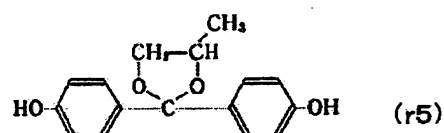
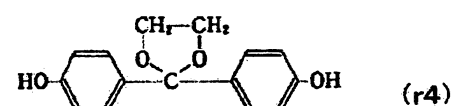
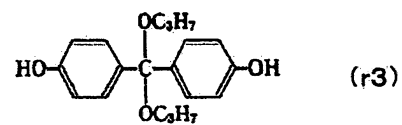
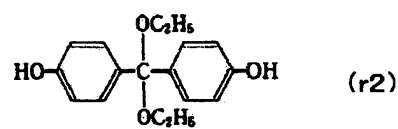
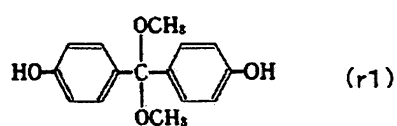
芳族聚醚系聚合物有時亦含直接鍵結等之醚結合以外之鍵結式樣，而為提升加工性，導入之保護基的位置則以芳族聚醚系聚合物部分為更佳。

具體而言，例如含上述一般式 (P3) 及 (P4) 構成單元之芳族聚醚系聚合物，可用各如下述一般式 (P3-1) 及 (P4-1) 之 2 價酚化合物，與芳族活性二鹵化物經由芳族求核取代反應合成。上述一般式 (P3) 及 (P4) 構成單元可為衍生自 2 價酚化合物、芳族活性二鹵化物之任一，考慮單體之反應性則以衍生自 2 價酚化合物者為更佳。



(一般式 (P3-1) 及 (P4-1) 中 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 表任意之 2 價伸芳基， R_1 及 R_2 表選自 H 及烷基之至少 1 種基， R_3 表任意之伸烷基，E 表 O 或 S；一般式 (P3-1) 及一般式 (P4-1) 所表之化合物亦可經任意取代)

使用於本發明之尤佳的 2 價酚化合物之具體例有下述一般式 (r1)~(r10) 所表之化合物，以及這些 2 價酚化合物之衍生物。



這些 2 價酚化合物之中，基於穩定性以一般式 (r4)~(r10) 所表之化合物為較佳，一般式 (r4)、(r5) 及 (r9) 所表之化合物更佳，(r4) 所表之化合物最佳。

本發明之高分子電解質膜以每單位面積・單位厚度之質子傳導度係 10mS/cm 以上為佳。 20mS/cm 以上更佳， 50mS/cm 以上尤佳。該質子傳導度可浸泡膜狀試料於 25°C 之純水 24 小時後，取出置於 25°C 、相對濕度 50~80% 之氛圍中盡快以定電位交流阻抗法測定。

使每單位面積・單位厚度之質子傳導度為 10mS/cm 以上，在用作燃料電池用高分子電解質膜之際，可得充分的質子傳導性，亦即充分之電池功率。質子傳導度高者為佳，而若過高則高質子傳導度之膜即易為甲醇水等燃料所溶解、崩潰，並有燃料透過量大之傾向，故較佳者係以 5000mS/cm 為上限。

而且，本發明之高分子電解質膜在 20°C 之條件下，對於 1 莫耳 % 甲醇水溶液每單位面積・單位厚度之甲醇透過量係以 100nmol/min/cm 以下為佳。 50nmol/min/cm 以下更佳， 10nmol/min/cm 以下尤佳。使用高分子電解質材料之膜的燃料電池，從高燃料濃度範圍內得高功率及高能量容量之觀點應保持高燃料濃度，燃料透過量宜小之故。而從確保質子傳導度之觀點，則 0.01nmol/min/cm 以上為較佳。

上述條件下測定之每單位面積的質子傳導度以 3S/cm^2 以上為佳， 5S/cm^2 以上更佳， 7S/cm^2 以上尤佳。使之為 3S/cm^2 以上，則電池可得高功率。另一方面，高質子傳導度

之膜則易因甲醇水等燃料而溶解、崩潰，並有燃料透過量大之傾向，故現實的上限為 500 S/cm^2 。

而且，本發明之高分子電解質膜在 20°C 之條件下，對於 1 莫耳 % 甲醇水溶液每單位面積之甲醇透過量係以 $5 \mu\text{mol/min/cm}^2$ 以下為佳。使用高分子電解質膜之燃料電池，從高燃料濃度範圍內得高功率及高能量容量之觀點應保持高燃料濃度，燃料透過量宜小之故。從該觀點，上述甲醇透過量係以 $2 \mu\text{mol/min/cm}^2$ 以下為更佳， $1 \mu\text{mol/min/cm}^2$ 以下最佳。從確保質子傳導度之觀點，係以 $0.01 \mu\text{mol/min/cm}^2$ 以上為佳。

本發明之高分子電解質材料在用於 DMFC 時，如上述以同時達成低甲醇透過量及高質子傳導度為佳。這些之中只達成其一則於習知技術亦屬容易，達成二者方可兼顧高功率及高能量容量。

本發明之高分子電解質材料及高分子電解質膜，從燃料阻斷性、使用高濃度燃料而高能量容量化之觀點，以耐溶劑性優良，亦即於 100°C 之 N-甲基吡咯烷酮浸泡 2 小時後重量減少 70 重量 % 以下者為更佳。液體燃料係多使用甲醇等醇類，而本發明中耐溶劑性評估係用無論對於何種聚合物皆有優良溶解度之 N-甲基吡咯烷酮。更佳者為 50 重量 % 以下，最佳者為 30 重量 % 以下。重量減少超過 70 重量 % 時，不只燃料阻斷性，聚合物結晶性亦不足而機械強度、物理耐久性不充分，用在以高溫高濃度甲醇水溶液用作溶劑之 DMFC 時，膜溶解並大大膨潤故不佳。且不只難以直接塗

敷觸媒糊於高分子電解質膜製作膜電極複合體，製造成本亦增大，與觸媒層之界面電阻變大，有時不得充分之發電特性。

本發明中，耐熱水性、耐熱甲醇性優良各指高溫水中、高溫甲醇中之尺寸變化(膨潤)小。此尺寸變化大時，在用作高分子電解質膜當中，膜破損、膨潤而與電極觸媒層剝離，電阻變大故不佳。且耐熱水性、耐熱甲醇性差時，使用高濃度甲醇水溶液等高濃度燃料時，高分子電解質膜、觸媒層之黏結劑溶解故不佳。這些耐熱水性、耐熱甲醇性等特性皆係用於高分子電解質型燃料電池的電解質聚合物之重要要求特性。

為製得使用於本發明之芳族聚醚系聚合物，可藉芳族求核取代反應進行聚合，使上述單體混合物於鹼性化合物之存在下反應得到聚合物。聚合可於 $0\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行， $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度為較佳。低於 0°C 時有反應進行不充分之傾向，高於 350°C 時有聚合物亦開始分解之傾向。反應可於無溶劑下進行，但以於溶劑中進行為佳。可用之溶劑有 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亞砜、環丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷三醯胺等無質子極性溶劑等，但不限於這些，芳族求核取代反應中可用作穩定溶劑者即可。這些有機溶劑可單獨亦可作為 2 種以上之混合物使用。

鹼性化合物有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等，不限於這些，若為可使芳族二醇

類成爲活性苯氧化物構造者即可使用。

芳族求核取代反應中，有時產生副產物水。此際，亦可使與聚合溶劑無關之甲苯等共存於反應系將水以共沸物除去於系外。除去水於系外之方法亦可使用分子篩等吸水劑。

用以除去反應水或反應中導入之水的共沸劑，一般係實質上無礙於聚合，而可與水共蒸餾且在約 25°C ~ 約 250°C 之間沸騰的任意不活性化合物。普通共沸劑包含苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、二氯苯、三氯苯等。當然，以選擇沸點低於所用雙極性溶劑之沸點的共沸劑爲有利。一般雖用共沸劑，但採用例如 200°C 以上之高反應溫度時，尤以連續散布不活性氣體於反應混合物時，其通常並非必要。一般，反應宜在不活性氛圍下，無氧存在之狀態下實施。

於溶劑中施行芳族求核取代反應時，以饋入可使得到之聚合物濃度爲 5~50 重量%之單體爲佳。少於 5 重量%則有聚合度難以上升之傾向。另一方多於 50 重量%則反應系黏度過高，有反應產物的後處理困難之傾向。

聚合反應完後，自反應溶液蒸發去除溶劑，必要時將餘留物洗淨，得到所欲之聚合物。又亦可將反應溶液注入聚合物溶解度低，副產之無機鹽溶解度高之溶劑中，去除無機鹽，使聚合物沈澱成固體，濾取沈澱物，得到聚合物。回收之聚合物視情況以水、醇或其它溶劑洗淨，加以乾燥。若已得到所欲分子量，鹵化物或苯氧化物末端基可視情況藉由導入可形成穩定之末端基的苯氧化物或鹵化物末端封

止劑使之反應。

如此得到之本發明的含離子性基之聚合物分子量係以聚苯乙烯換算重量平均分子量 0.1~500 萬，1~50 萬較佳。未達 0.1 萬則有時於成型之膜產生皸裂等機械強度、物理耐久性、耐溶劑性之任一不充分。另一方面，超過 500 萬則有溶解度不足，溶液黏度高，加工性變差等問題。

而本發明之高分子電解質材料的化學構造可藉紅外線吸收光譜，由 $1,030\sim 1,045\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,160\sim 1,190\text{ cm}^{-1}$ 之 S=O 吸收， $1,130\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ 之 C-O-C 吸收， $1,640\sim 1,660\text{ cm}^{-1}$ 之 C=O 吸收等確認。這些之組成比可由磺酸基之中和滴定、元素分析得知。並可藉核磁共振圖譜 ($^1\text{H-NMR}$)，由例如 6.8~8.0ppm 之芳族質子尖峰確認其構造。又，可藉 $^{13}\text{C-NMR}$ 溶液或 $^{13}\text{C-NMR}$ 固體確認磺酸基之位置及排列方式。

其次例示具有含離子性基之嵌段(B1)及實質上不含離子性基之嵌段(B2)的含離子性基之嵌段共聚物的具體合成法。唯本發明不限於這些。

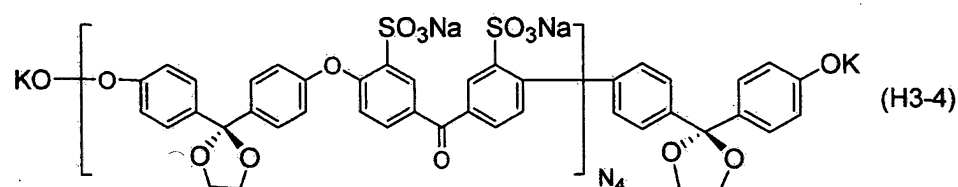
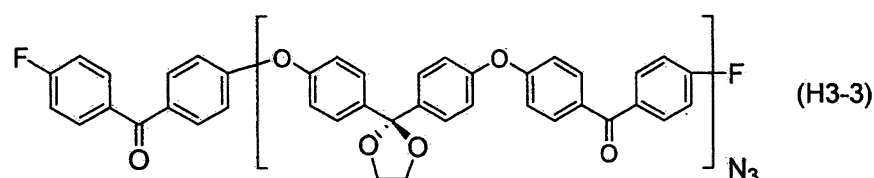
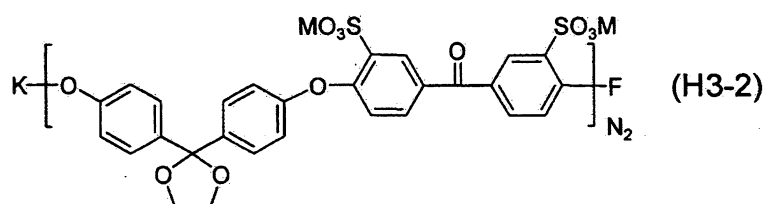
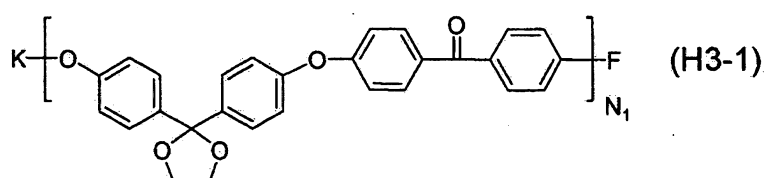
使用於本發明之含離子性基的嵌段共聚物可例如，各使含離子性基之單體及不含離子性基之單體反應，形成下述式(H3-2)所例示的含離子性基之嵌段及/或下述式(H3-1)所例示之不含離子性基的嵌段，然後使這些嵌段隨機共聚。又可舉例使含離子性基之單體與下述式(H3-1)所例示之不含離子性基的聚合物反應之物，使不含離子性基之單體與下述式(H3-2)所例示的含離子性基之聚合物反應之物，以及利用單體之反應性差異僅由單體自然形成嵌段者等。又

亦可在製得磺化反應之反應性不同，亦即電子密度不同之具芳環的嵌段共聚物後，僅於反應性高之部位選擇性導入離子性基。

然而，形成前敘之下述式(H3-2)所例示的含離子性基之嵌段，及/或下述式(H3-1)所例示的不含離子性基之嵌段，然後使這些嵌段隨機共聚的方法，因含離子性基之嵌段及不含離子性基之嵌段的反應性隨立體障礙而大有不同，嵌段長度難以控制。

因此，本發明中係以採用形成下述式(H3-4)所例示之含離子性基的嵌段，及/或下述式(H3-3)所例示之不含離子性基的嵌段，然後使這些嵌段交叉共聚為佳。藉此即可合成具有必要嵌段長度之嵌段共聚物。

於此，下述式(H3-3)、(H3-4)例示 F 末端之含離子性基的嵌段、OK 末端之不含離子性基的嵌段，而這些亦可對調。



上述式 (H3-1)~(H3-4) 中，鹵素原子以 F 表示，鹼金屬以 Na 及 K 表示，但可用者不限於這些。上述式僅為有助於讀者之理解而插入，未必正確表達聚合物之聚合成分的化學構造、正確組成、排列方式、磺酸基之位置、數量、分子量等，故不限於該等。

於上述式 (H3-1)~(H3-4) 任一嵌段皆有縮酮基導入作為保護基，而本發明中，導入保護基於結晶性高溶解度低之成分即可，上述式 (H3-2)、(H3-4) 未必要有保護基，從尺寸穩定性、耐久性之觀點，反而以無保護基為佳。

又，上述式 (H3-3) 例示之嵌段可使雙酚成分與芳族二鹵化物成分以 $N_3 : (N_3 + 1)$ 反應，以合成分子量受控制之低聚合物。上述式 (H3-4) 亦同。

將本發明之高分子電解質材料成型為高分子電解質膜

之方法無特殊限制，可為在有縮酮等保護基的階段，經溶液狀態製膜之方法或經熔融狀態製膜之方法等。前者可為例如，溶解該高分子電解質材料於 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶劑，流延塗敷其溶液於玻璃板等之上，除去溶劑而製膜的方法。

用於製膜之溶劑若為能溶解高分子電解質材料，之後可予除去者即佳，適用者有例如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亞砜、環丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷三醯胺等無質子極性溶劑， γ -丁內酯、乙酸丁酯等酯系溶劑，碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯系溶劑，乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚等烷二醇一烷基醚，或異丙醇等醇系溶劑，水及這些之混合物，而無質子極性溶劑因溶解度最高故較佳。

又本發明中，使用嵌段共聚物時，溶劑之選擇對於相分離構造具有重要性，以無質子極性溶劑與低極性溶劑混合使用亦為合適方法。

調製成必要固體成分濃度之聚合物溶液藉常壓過濾或加壓過濾等，除去高分子電解質溶液中存在之雜質，以製得強韌膜之較佳方法。於此，所用濾材無特殊限制，玻璃濾材、金屬濾材皆合適。該過濾中，聚合物溶液通過之最小濾材孔徑以 $1\mu\text{m}$ 以下為佳。不予過濾則容許雜質混入，因膜發生破裂、耐久性不足而不佳。

其次，得到之高分子電解質膜係以至少一部分離子性基

在金屬鹽之狀態下作熱處理為佳。所用之高分子電解質材料若其聚合係在金屬鹽狀態下施行者，以直接製膜、熱處理為佳。金屬鹽之金屬若為能與磺酸形成鹽者即佳，基於價格及環境負荷，以 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、W 等為佳，這些之中 Li、Na、K、Ca、Sr、Ba 更佳，Li、Na、K 尤佳。

此熱處理之溫度以 150~550℃ 為佳，160~400℃ 更佳，180~350℃ 尤佳。熱處理時間以 10 秒~12 小時為佳，30 秒~6 小時更佳，1 分鐘~1 小時尤佳。熱處理溫度過低則燃料透過性之抑制效果、彈性模量、斷裂強度不足。另一方面，過高則膜材料容易劣化。熱處理時間未達 10 秒則熱處理效果不足。另一方面，超過 12 小時則膜材料容易劣化。經熱處理得之高分子電解質膜必要時浸泡於酸性水溶液即可作質子交換。以此方法形成，本發明之高分子電解質膜即可更均衡地兼顧質子傳導度及燃料阻斷性。

使用於本發明之高分子電解質材料的轉化為膜之方法，係經上述方法製作由該高分子電解質材料構成之膜後，使以縮酮保護之酮部位的至少一部分脫保護成為酮部位者。藉此方法，含有溶解度不足之不含離子性基之嵌段的嵌段共聚物之溶液製膜成為可能，可達成質子傳導性及燃料阻斷性之兼顧，以及優良耐溶劑性、機械強度、物理耐久性。

本發明之高分子電解質膜必要時亦可更藉放射線照射等手段使高分子構造起交聯。使該高分子電解質膜起交聯

即更有抑制燃料穿越及燃料所致膨潤之效果可期，機械強度提升，有時變得更佳。該放射線照射之種類有例如電子束照射、 γ 線照射。

使用上，本發明之高分子電解質膜的膜厚以 $1\sim 2000\mu\text{m}$ 為佳。為得到實用之膜的機械強度、物理耐久性以厚於 $1\mu\text{m}$ 為佳，為降低膜電阻，易言之提升發電性能，以薄於 $2000\mu\text{m}$ 為佳。該膜厚之更佳範圍係 $3\sim 500\mu\text{m}$ ， $5\sim 250\mu\text{m}$ 尤佳。該膜厚可藉溶液濃度、基板上之塗敷厚度控制。

又，依本發明得到之高分子電解質膜，在不悖於本發明目的之範圍內，可以添加使用於通常之高分子化合物的結晶核劑、塑化劑、穩定劑、抗氧化劑或脫模劑等添加劑。

又，依本發明得到之高分子電解質膜，在對於上述諸特性無不良影響之範圍內，為提升機械強度、熱穩定性、加工性等，亦可使之含各種聚合物、彈性體、填料、微粒、各種添加劑等。亦可藉微多孔膜、不織布、網等強化。

又，依本發明得到之膜電極複合體是指使本發明之高分子電解質膜或本發明之高分子電解質材料含於高分子電解質膜、觸媒層之膜電極複合體。而膜電極複合體乃高分子電解質膜與電極經複合化之部件。

以該高分子電解質膜用於燃料電池時，高分子電解質膜與電極之接合法無特殊限制，可採用已知方法(例如電氣化學 1985, 53, p. 269 所述之化學鍍敷法，J. Electrochem. Soc.編，Electrochemical Science and Technology, 1988, 135, 9, p. 2209 所述的氣體擴散電極之熱壓接合法等)。

藉熱壓一體化時，其溫度、壓力依電解質膜之厚度、水分率、觸媒層、電極基材適當選擇即可。又，本發明中電解質膜可於乾燥狀態或吸水狀態下壓製而複合化。具體之壓製方法有具規定壓力、間隙之輥壓機，具規定壓力之平板壓製機等，從工業生產力、具有離子性基之高分子材料的熱解抑制之觀點，以於 0~250℃ 施行為佳。從電解質膜、電極保護之觀點，加壓宜盡量輕，平板壓製機者 10 MPa 以下之壓力為較佳。不實施藉熱壓步驟複合化而疊合電極與電解質膜製成燃料電池，從防止陽極、陰極短路之觀點亦係較佳選項之一。此方法者，作為燃料電池重複發電時，推測係短路原因之電解質膜劣化有受抑制之傾向，而使燃料電池之耐久性變良好。

使用本發明之膜電極複合體的燃料電池之燃料可為氧、氫及甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲醇、異丙醇、丙酮、甘油、乙二醇、甲酸、乙酸、二甲醚、氫醌、環己烷等碳原子數 1~6 之有機化合物及這些與水之混合物等，可為 1 種或 2 種以上之混合物。尤以從發電效率、電池整體的系統簡化之觀點，適用者為含氫、碳原子數 1~6 之有機化合物的燃料，基於發電效率最佳者為氫及甲醇水溶液。使用甲醇水溶液時，甲醇之濃度係依使用之燃料電池系統適當選擇，從長時間驅動之觀點，以濃度盡可能高者為佳。例如，具有輸液泵、風扇等將發電所需之媒體輸往膜電極複合體的系統，或冷卻風扇、燃料稀釋系統、產物回收系統等副機之主動型燃料電池係以將甲醇濃度 30~100% 以上之

燃料由燃料桶、燃料卡匣注入，稀釋成 0.5~20% 左右輸往膜電極複合體為佳，無副機之被動型燃料電池係以甲醇濃度 10~100% 之燃料為佳。

又，使用本發明之高分子電解質材料及高分子電解質膜的固體高分子型燃料電池之用途無特殊限制，而以移動體之電源為較佳。尤適用作手機、個人電腦、PDA、電視、收音機、音樂播放機、遊戲機、頭戴機、DVD 播放機等攜帶機器，產業用等之人型、動物型之各種機器人，無線吸塵器等家電、玩具類，電動腳踏車、機車、汽車、巴士、卡車等車輛，船舶、軌道車輛等移動體之電源，定置型發電機等習知一次電池、二次電池之替代，或與這些之混成電源。

實施例

其次舉實施例更詳細說明本發明，但本發明不限於這些。各物性之測定條件如下。本實施例中雖插入有化學結構式，但該化學結構式係為幫助讀者理解而插入，未必正確表示聚合物之聚合成分的化學結構、正確組成、排列方式、磺酸基位置、數量、分子量等，且不限於這些。

(1) 磺酸基密度

浸泡作為檢體之膜試料於 25℃ 之純水 24 小時，於 40℃ 真空乾燥 24 小時後，由元素分析測定。碳、氫、氮之分析係以全自動元素分析裝置 vario EL，硫之分析係以燒瓶燃燒法。乙酸鋇滴定，氟之分析係以燒瓶燃燒。離子層析法實施。由組成比算出每克聚合物之磺酸基密度 (mmol/g)。

(2) 質子傳導度

浸泡膜狀試料於 25℃ 之純水 24 小時後，保持於 80℃、相對濕度 95% 之恆溫恆濕槽中 30 分鐘，以定電位交流阻抗法測定質子傳導度。

測定裝置係用 Solartron 製電化學測定系統 (Solartron 1287 Electrochemical Interface 及 Solartron 1255B Frequency Response Analyzer)，以 2 端子法測定定電位阻抗，求出質子傳導度。交流振幅為 50mV。樣本係用 10mm 寬，50mm 長之膜。測定夾具係以酚樹脂製作，測定部分開放。電極係用鉑板 (100 μ m 厚，2 片)。電極係配置為電極間距 15mm，並使與樣本膜的表側及裡側互相平行，且正交於樣本膜之長邊方向。

(3) 數量平均分子量、重量平均分子量

聚合物之數量平均分子量、重量平均分子量係以 GPC 測定。紫外線偵測器及微差折射計一體型裝置係用東曹製 HLC-8022GPC，GPC 管柱係用 2 根之東曹製 TSK gel SuperHM-H (內徑 6.0mm，長度 15cm)，以 N-甲基-2-吡咯烷酮溶劑 (含溴化鋰 10mmol/L 之 N-甲基-2-吡咯烷酮溶劑)，以樣本濃度 0.1wt%，流量 0.2mL/min，溫度 40℃ 測定，經標準聚苯乙烯換算求出數量平均分子量、重量平均分子量。

(4) 膜厚

使用設置於 MITUTOYO 製花崗岩比較器架 BSG-20 之 MITUTOYO 製 ID-C112 測定。

(5) 以微差掃描熱量分析法 (DSC) 測定結晶化熱量

作為檢體之高分子電解質材料 (3.5~4.5 mg) 於磺酸基不分解之溫度 (例如 40~100℃) 預乾燥除去水分後測定重量。此際，因聚合物之化學構造、高次構造有起變化之可能，不升溫至結晶化溫度、熱解溫度以上。測定重量後，就該高分子電解質材料依以下條件進行第 1 次升溫階段之溫度調制微差掃描熱量分析。

DSC 裝置：TA Instruments 公司製 DSC Q100

測定溫度範圍：25℃~熱解溫度 (例如 310℃)

升溫速度：5℃/分鐘

振幅：±0.796℃

試料量：約 4mg

試料盤：鋁製摺綑盤

測定氛圍氣：氮 50ml/min

預乾燥：真空乾燥 60℃，1 小時

以低溫側至峰頂之熱量的 2 倍值計算為結晶化熱量。又因檢體含水，由偵測出之水的蒸發熱計算水分量，校正高分子電解質材料之重量。水之蒸發熱為 2277J/g。

試料中水之重量 (g) = 試料之水的蒸發熱 (J/g) × 試料量 (g) / 2277 (J/g)

結晶化熱量校正值 (J/g) = 結晶化熱量 (J/g) × 試料量 (g) / (試料量 - 試料中水之重量 (g))

(6) 以廣角 X 線繞射 (XRD) 測定結晶度

將檢體高分子電解質材料設置於繞射計，依以下條件進行繞射測定。

X 線繞射裝置：RIGAKU 公司製 RINT2500V

X 線：Cu-K α

X 線功率：50kV-300mA

光學系統：集中法光學系統

掃描速度：2 θ = 2° / min

掃描方法：2 θ - θ

掃描範圍：2 θ = 5~60°

狹縫：發散狹縫 - 1/2°，受光狹縫 - 0.15mm，散射狹縫 - 1/2°

結晶度：藉輪廓配合進行各成分之分離，求出各成分的繞射角及積分強度，利用得到之結晶質尖峰及非晶質的積分強度由一般式(S2)算出結晶度。

結晶度(%)=(全部結晶質尖峰之積分強度的和) / (全部結晶質尖峰及非晶質量圈之積分強度的和) $\times$ 100 (S2)

(7)以目視確認相分離構造之有無

浸泡膜之試料於 25℃ 純水 24 小時後取出，於 25℃、相對濕度 50~80%之氛圍氣中目視確認相分離之有無。

(8)以穿透電子顯微鏡(TEM)觀察相分離構造

裁切膜試料成 5 $\times$ 15mm 大小，浸泡試料片於作為染色劑之 10wt%乙酸鉍溶液(溶劑：乙醇)中，於 25℃ 放置 24 小時。取出經染色處理之試料，裁切為 1 $\times$ 5mm 大小後，以可見光使包埋樹脂硬化，照射可見光 30 秒以固定。

使用超薄切片機於室溫下切出薄片，回收得到之薄片於 Cu 網上供作 TEM 觀察。觀察係以加速電壓 100kV 實施，

各以 $\times 5,000$ 、 $\times 20,000$ 、 $\times 50,000$ 倍率照相。機器係用超薄切片機 ULTRACUT UCT(Leica 公司製)、TEM H7650(日立製作所公司製)。

又，影像處理係用 LUZEX AP(NIRECO 公司製)，對於 TEM 原照片以自動模式實行濃度差異校正、濃度轉換、空間濾波處理。更對於經處理之圖像，以該裝置之自動模式表現黑色至白色為 256 階，定義 0~128 為黑色，129~256 為白色時，計測圓相當直徑、粒子間距、最大長度、各層寬度、層間距離等參數，求出平均層間距離、平均粒子間距。

(9) 純度測定方法

以如下條件之氣相層析儀(GC)作定量分析。

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

載體：氮(線速度 = 35.0cm/sec)

分析條件

Inj. temp.	300°C
Detct. temp.	320°C
Oven	50°C $\times$ 1min
Rate	10°C /min
Final	300°C $\times$ 15min
SP ratio	50 : 1

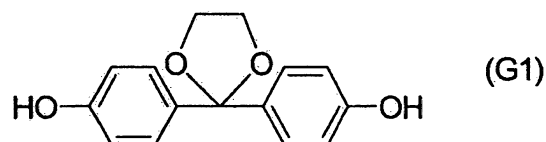
(10) 耐熱水性及耐熱甲醇性

電解質膜之耐熱水性及耐熱甲醇性係以測定 60°C、

30 wt% 甲醇水溶液中之尺寸變化率作評估。將電解質膜切成長約 5 cm，寬約 1 cm 之小矩形，浸泡於 25℃ 之水中 24 小時，以游標測定長度 (L1)。浸泡該電解質膜於 60℃ 之 30 wt% 甲醇水溶液中 12 小時，再度以游標測定長度 (L2)，目視觀察其尺寸變化之大小。

合成例 1

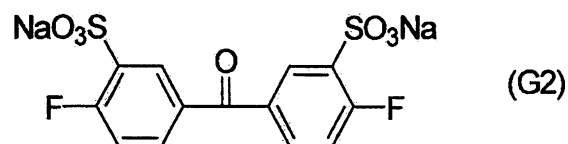
下述一般式 (G1) 所表之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二噁啉 (K-DHBP) 之合成



於具備攪拌器、溫度計及餾出管之 500 ml 燒瓶饋入 4,4'-二羥二苯基酮 49.5 g、乙二醇 134 g、原甲酸三甲酯 96.9 g 及對甲苯磺酸 1 水合物 0.50 g 並溶解。然後於 78~82℃ 保溫攪拌 2 小時。並緩慢升溫至內溫達 120℃，加熱至甲酸甲酯、甲醇、原甲酸三甲酯之餾出完全停止。冷卻此反應液至室溫後，用乙酸乙酯稀釋反應液，有機層以 5% 碳酸鉀水溶液 100 ml 洗淨，分液後餾去溶劑。加二氯甲烷 80 ml 於殘留物，析出結晶，過濾，乾燥，得到 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二噁啉 52.0 g。此結晶以 GC 分析，為 99.8% 之 2,2-雙(4-羥苯基)-1,3-二噁啉及 0.2% 之 4,4'-二羥二苯基酮。

合成例 2

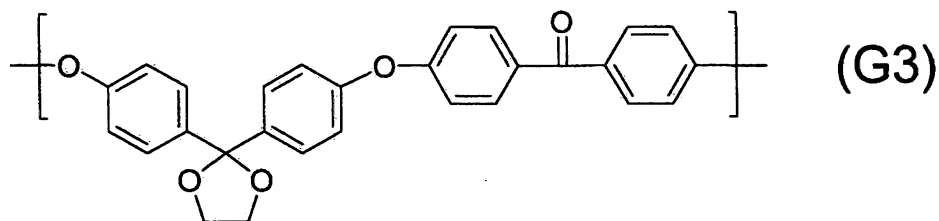
下述一般式 (G2) 所表的二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮之合成



發煙硫酸 (50% SO_3) 150 mL (和光純藥試藥) 中使 4,4'-二氟二苯基酮 109.1 g (Aldrich 試藥) 於 100°C 反應 10 小時。然後，逐次少量注入於大量水中，以 NaOH 中和後，加食鹽 200 g 使合成物沈澱。濾取得到之沈澱物，用乙醇水溶液再結晶，得到上述一般式 (G2) 所示之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮。純度為 99.3%。構造係以 $^1\text{H-NMR}$ 確認。雜質係以毛細電泳 (有機物) 及離子層析 (無機物) 作定量分析。

實施例 1

(下述一般式 (G3) 所表之預聚物 a1 的聚合)



於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500 mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 13.82 g (Aldrich 試藥, 100 mmol)、上述合成例 1 中得到之 K-DHBP 20.66 g (80 mmol) 及 4,4'-二氟二苯基酮 17.46 g (Aldrich 試藥, 80 mmol)，氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 90 mL、甲苯 45 mL 中於 180°C 脫水後，升溫去除甲苯，於 230°C 聚合 1 小時。以大量之水再沈澱進行純化，得到一般式 (G3) 所示之預聚物 a1。重量平均分子

量為 5 萬。

(嵌段共聚物 b1 之聚合)

於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 6.91 g(Aldrich 試藥, 50mmol)、8.73 g 之預聚物 a1(20mmol)、上述合成例 1 中得之 K-DHBP 10.33g(40mmol)、4,4'-二氟二苯基酮 3.49g(Aldrich 試藥, 16 mmol)及上述合成例 2 中得之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 10.13g(24mmol), 氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)120mL、甲苯 45mL 中於 180℃ 脫水後, 升溫去除甲苯, 於 230℃ 聚合 10 小時。以大量之水再沈澱進行純化, 得到嵌段共聚物 b1。重量平均分子量為 25 萬。

嵌段共聚物 b1 係由上述一般式(G3)為重複單元之預聚物 a1 的嵌段(B2), 及上述一般式(G1)為 1、二苯基酮為 0.4、雙磺酸鹽二苯基酮為 0.6 之重複單元的嵌段(B1)構成。嵌段共聚物 b1 之 W1/W2 為 40mmol/20mmol, 即 2。

溶解得到之嵌段共聚物 b1 的 25 重量% N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液經以玻纖濾材加壓過濾後, 流延塗於玻璃基板上, 於 100℃ 乾燥 4 小時後, 在氮下經 30 分鐘升溫至 300℃, 以 300℃ 熱處理 10 分鐘, 得到聚縮酮酮膜(膜厚 30 μ m)。聚合物之溶解性極為良好。浸泡於 95℃ 之 6N 鹽酸 24 小時行質子交換、脫保護反應後, 浸泡於極為過量之純水 24 小時充分洗淨, 得高分子電解質膜。磺酸基密度為 1.7mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結

晶化尖峰，結晶化熱量為 28.0J/g 。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 110mS/cm 。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 $L2/L1$ 低如 10%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。

又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 200nm 之相分離構造。膜厚方向的海成分係膜面方向之約 4 倍，可見有異向性。

實施例 2

(上述一般式(G3)所表之預聚物 a2 的聚合)

聚合時間由 1 小時改為 1.5 小時以外，依實施例 1 之方法行預聚物 a2 的聚合。重量平均分子量為 6 萬。

(嵌段共聚物 b2 之聚合)

取代預聚物 a1 改饋入 $17.46\text{g}(40\text{mmol})$ 的預聚物 a2 以外，依實施例 1 之方法製作聚縮酮酮聚合物及高分子電解質膜。聚縮酮酮聚合物之重量平均分子量為 28 萬。聚合物之溶解性極為良好。嵌段聚合物 b2 之 $W1/W2$ 為 1。得到之膜的磺酸基密度為 1.4mmol/g 。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 33.2J/g 。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 72mS/cm 。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 $L2/L1$ 低如 7%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM

觀察可確認有平均層間距離 400nm 之相分離構造。

實施例 3

實施例 2 中得到之高分子電解質膜於 DSC 內升溫至 270℃ 後驟冷，採樣。而 270℃ 係進行結晶化而不熱解之溫度。該樣本再度以 DSC 測定，結晶化熱量亦為 0。另一方面，以廣角 X 線繞射觀察到結晶度 14%。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 400nm 之相分離構造。

實施例 4

(上述一般式 (G3) 所表之預聚物 a4 的聚合)

聚合時間由 1 小時改為 0.5 小時以外，依實施例 1 之方法行預聚物 a4 的聚合。重量平均分子量 3 萬。

(嵌段共聚物 b4 之聚合)

取代預聚物 a1 改為 17.46g(40mmol) 的預聚物 a4，碳酸鉀 6.91g(Aldrich 試藥，50mmol) 改為 3.46g(25mmol)，並饋入上述合成例 1 中得之 K-DHBP 5.17g(20mmol)、4,4'-二氟二苯基酮 1.75g(Aldrich 試藥，8 mmol) 及上述合成例 2 中得之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 5.06g(12mmol) 以外，依實施例 1 之方法製作聚縮酮酮聚合物及高分子電解質膜。聚縮酮酮聚合物之重量平均分子量為 32 萬。聚合物之溶解性極為良好。嵌段聚合物 b4 之 W1/W2 為 0.5。得到之膜的磺酸基密度為 1.0mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 35.2J/g。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視

白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 41 mS/cm 。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 $L2/L1$ 低如 2%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 120 nm 之相分離構造。

實施例 5

(上述一般式 (G3) 所表之預聚物 a5 的聚合)

聚合時間由 1 小時改為 1 小時 10 分鐘以外依實施例 1 之方法進行預聚物 a5 的聚合。重量平均分子量為 4 萬。

(嵌段共聚物 b5 之聚合)

取代預聚物 a1 改以 $4.36\text{ g}(10\text{ mmol})$ 的預聚物 a5、4,4'-二氟二苯基酮 $3.49\text{ g}(\text{Aldrich 試藥}, 16\text{ mmol})$ 改以 $4.36\text{ g}(20\text{ mmol})$ 且上述合成例 2 中得到之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 $10.13\text{ g}(24\text{ mmol})$ 改以 $8.45\text{ g}(20\text{ mmol})$ 饋入外，依實施例 1 之方法製作聚縮酮酮聚合物及高分子電解質膜。聚縮酮酮聚合物之重量平均分子量為 21 萬。聚合物之溶解性極為良好。嵌段聚合物 b5 之 $W1/W2$ 為 4。得到之膜的磺酸基密度為 1.7 mmol/g 。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 27.5 J/g 。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 114 mS/cm 。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 $L2/L1$ 低如 9%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 140 nm 之相分離構造。

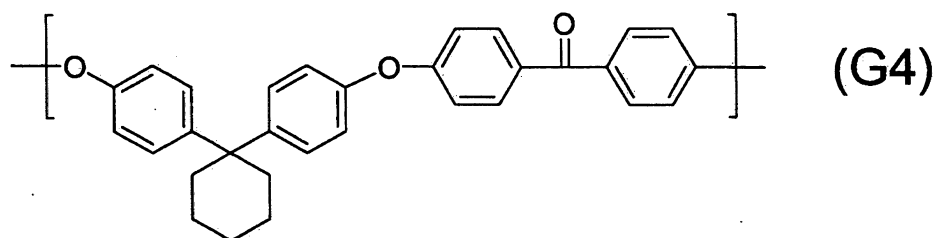
比較例 1

使用市售之 NAFION (註冊商標)111 膜(杜邦公司製)作各種評估。NAFION (註冊商標)111 膜係浸泡於 100℃ 之 5% 雙氧水中 30 分鐘，繼之浸泡於 100℃ 之 5% 稀硫酸中 30 分鐘後，以 100℃ 之去離子水充分洗淨。

以 DSC(第 1 次升溫階段)不見結晶化尖峰。以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰。膜經目視為透明，無相分離構造形成。質子傳導度為 80 mS/cm。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中則激烈膨潤，取用困難，甚或一抓就破。尺寸變化率 L_2/L_1 高達 26%，耐熱水性及耐熱甲醇性差。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 6 nm 之相分離構造(團簇構造)。

比較例 2

(下述一般式 (G4) 所表之預聚物 c1 的聚合)



於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500 mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 13.82 g (Aldrich 試藥，100 mmol)、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷 21.47 g (80 mmol) 及 4,4'-二氟二苯基酮 17.46 g (Aldrich 試藥，80 mmol)，氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 90 mL、甲苯 45 mL 中於 180℃ 脫水後，升溫去除甲苯，於 230℃ 聚合 1 小時。以大量之水再沈澱進行純化。得一般式 (G4) 所示之預聚物 c1。重量平均分子量為 5 萬。

(嵌段共聚物 d1 之聚合)

於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 6.91 g(Aldrich 試藥, 50mmol)、8.94g(20mmol)之預聚物 c1、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷 10.73g(40mmol)、4,4'-二氟二苯基酮 2.18g(Aldrich 試藥, 10 mmol)及上述合成例 2 中得之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 12.67g(30mmol), 氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)120mL、甲苯 45mL 中於 180℃ 脫水後, 升溫去除甲苯, 於 230℃ 聚合 10 小時。以大量之水再沈澱進行純化。得嵌段聚合物 d1, 重量平均分子量為 25 萬。嵌段聚合物 d1 之 W1/W2 為 2。

溶解得到之嵌段聚合物 d1 的 25 重量% N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液經以玻纖濾材加壓過濾後, 流延塗於玻璃基板上, 於 100℃ 乾燥 4 小時後, 在氮下經 30 分鐘升溫至 300℃, 以 300℃ 熱處理 10 分鐘, 得到膜(膜厚 30 μ m)。聚合物之溶解性極為良好。浸泡於極為過量之純水 24 小時充分洗淨, 得高分子電解質膜。磺酸基密度為 1.9mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)不見結晶化尖峰。又, 以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。強度差, 欲以鑷子夾取則破裂, 目視白濁, 有相分離構造形成。質子傳導度為 118mS/cm。又, 浸泡於熱水中、熱甲醇中則激烈膨潤, 尺寸變化率 L2/L1 為 56%。耐熱水性及耐熱甲醇性差。又, 以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 200nm 之相分離構造。

比較例 3

上述合成例 1 中得之 K-DHBP 20.66 g (80 mmol) 的饋入量改為 DHBP 17.1 g (80 mmol) 以外，依實施例 1 之方法進行聚醚酮聚合物之聚合。自聚合初始階段起聚合物析出，難以聚合。由於溶劑不溶性，難以聚合出嵌段共聚物。

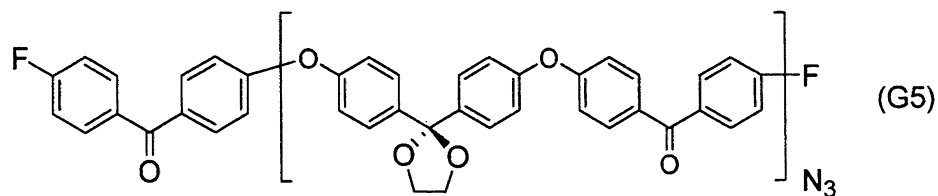
比較例 4

於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500 mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 13.82 g (Aldrich 試藥，100 mmol)、上述合成例 1 中得之 K-DHBP 20.66 g (80 mmol)、4,4'-二氟二苯基酮 12.2 g (Aldrich 試藥，56 mmol) 及上述合成例 2 中得之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 10.1 g (24 mmol)，氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 100 mL、甲苯 50 mL 中於 180℃ 脫水後，升溫去除甲苯，於 230℃ 聚合 6 小時。以大量之水再沈澱進行純化，得到聚縮酮酮隨機共聚物。重量平均分子量為 25 萬。

其次，依實施例 1 之方法製作高分子電解質膜。W1/W2 為 1/0。得到之膜的磺酸基密度為 0.9 mmol/g。膜透明，目視無相分離構造形成。尺寸穩定性優而質子傳導性比實施例 1 差。又，以 TEM 觀察雖見平均粒子間距 6 nm 之模樣，但無法確認係本發明定義所示的 10 nm 以上之相分離構造。

實施例 6

(下述一般式 (G5) 所表之預聚物 a6 的聚合)



於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 13.82 g(Aldrich 試藥, 100mmol)、上述合成例 1 中得之 K-DHBP 20.66g(80mmol)及 4,4'-二氟二苯基酮 19.2g(Aldrich 試藥, 88 mmol), 氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)90mL、甲苯 45mL 中於 180℃ 脫水後, 升溫去除甲苯, 於 210℃ 聚合 1 小時。以大量之水再沈澱進行純化, 以熱甲醇洗淨, 得一般式(G5)所表之預聚物 a6。N3 之平均為 10, 數量平均分子量為 5 千。

(嵌段共聚物 b6 之聚合)

於具備攪拌機、氮導入管、Dean-Stark 阱之 500mL 三口燒瓶置入碳酸鉀 8.29 g(Aldrich 試藥, 60mmol)、上述合成例 1 中得之 K-DHBP 11.36g(44mmol)、上述合成例 2 中得之二鈉 3,3'-雙磺酸-4,4'-二氟二苯基酮 16.89g(40mmol), 氮取代後在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)90mL、甲苯 45mL 中於 180℃ 脫水後, 升溫去除甲苯, 於 210℃ 聚合 1 小時, 得預聚物。數量平均分子量為 7 千。

其次追加 17.46g(40mmol)之預聚物 a6 及甲苯 20mL, 於 180℃ 再度脫水後, 升溫去除甲苯, 於 230℃ 聚合 8 小時, 得到嵌段共聚物 b6。重量平均分子量為 23.5 萬。

嵌段共聚物 b6 係由上述一般式(G5)為重複單元之預聚物 a1 的嵌段(B2)及上述一般式(G1)為 1, 二磺酸鹽二苯基

酮為 1 之重複單元的嵌段(B1)構成。嵌段聚合物 b6 之 W1/W2 為 20mmol/20mmol，即 1。

溶解得到之嵌段聚合物 b6 的 25 重量 % N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液經以玻纖濾材加壓過濾後，流延塗於玻璃基板上，以 100℃ 乾燥 4 小時後，氮下經 30 分鐘升溫至 300℃，於 300℃ 熱處理 10 分鐘，得到聚縮酮酮膜(膜厚 30μm)。聚合物之溶解性極為良好。浸泡於 95℃ 之 6N 鹽酸 24 小時質子交換、脫保護反應後，浸泡於大過剩量之純水 24 小時充分洗淨，得高分子電解質膜。得到之膜的磺酸基密度為 2.1mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 26.8J/g。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 120mS/cm。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 L2/L1 低如 11%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 18nm 之相分離構造。

實施例 7

(上述一般式(G5)所表之預聚物 a7 的聚合)

4,4'-二氟二苯基酮之饋入量改為 18.33g(Aldrich 試藥，84 mmol)以外，依實施例 6 之方法，得一般式(G5)所表之預聚物 a7。N3 之平均為 20，數量平均分子量為 1 萬。

(嵌段共聚物 b7 之聚合)

上述合成例 1 中得之 K-DHBP 11.36g(44mmol)的饋入量

改爲 10.85(42mmol)以外，依實施例 6 之方法得預聚物。數量平均分子量爲 1.4 萬。

其次追加 17.46g(40mmol)之預聚物 a6 及甲苯 20mL，於 180℃ 再度脫水後，升溫去除甲苯，於 230℃ 聚合 8 小時，得嵌段聚合物 b7。重量平均分子量爲 25.5 萬。嵌段聚合物 b7 之 W1/W2 爲 20 mmol/20mmol，即 1。

高分子電解質膜係以實施例 6 之方法製作，得到聚縮酮酮膜(膜厚 30 μ m)。聚合物之溶解性極爲良好。得到之膜的磺酸基密度爲 2.1mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量爲 34.1J/g。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極爲強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度爲 131mS/cm。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 L2/L1 低如 13%，耐熱水性及耐熱甲醇性極爲優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 40nm 之相分離構造。

實施例 8

(上述一般式(G5)所表之預聚物 a8 的聚合)

4,4'-二氟二苯基酮之饋入量改爲 17.89g(Aldrich 試藥，82 mmol)以外，依實施例 6 之方法，得到一般式(G5)所表之預聚物 a8。N3 之平均爲 40，數量平均分子量爲 2 萬。(嵌段共聚物 b8 之聚合)

取代上述合成例 1 中得之 K-DHBP 11.36g(44mmol)改爲 4,4'-二酚 7.63g(東京化成試藥，41mmol)以外，依實施例 6

之方法得預聚物。數量平均分子量為 2.9 萬。

其次追加 17.46g(40mmol)之預聚物 a8 及甲苯 20mL，於 180℃ 再度脫水後，升溫去除甲苯，於 230℃ 聚合 8 小時得到嵌段聚合物 b8。重量平均分子量為 24.5 萬。嵌段聚合物 b8 之 W1/W2 為 20mmol/20mmol，即 1。

高分子電解質膜係以實施例 6 之方法製作，得到聚縮酮酮膜(膜厚 30μm)。聚合物之溶解性極為良好。得到之膜的磺酸基密度為 2.1mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 22.4J/g。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 144mS/cm。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 L2/L1 低如 14%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 110nm 之相分離構造。

實施例 9

(上述一般式(G5)所表之預聚物 a9 的聚合)

4,4'-二氟二苯基酮之饋入量改為 20.95g(Aldrich 試藥，96mmol)以外，依實施例 6 之方法，得到一般式(G5)所表之預聚物 a9。N3 之平均為 5，數量平均分子量為 3 千。

(嵌段共聚物 b9 之聚合)

取代上述合成例 1 中得之 K-DHBP 11.36g(44mmol)改為 4,4'-二酚 8.94g(東京化成試藥，48mmol)以外，依實施例 6 之方法得到預聚物。數量平均分子量為 4 千。

其次追加 17.46g(40mmol)之預聚物 a8 及甲苯 20mL，於 180℃ 再度脫水後，升溫去除甲苯，於 230℃ 聚合 8 小時，得到嵌段聚合物 b9。重量平均分子量為 27.1 萬。嵌段聚合物 b9 之 W1/W2 為 20mmol/20mmol，即 1。

高分子電解質膜係以實施例 6 之方法製作，得到聚縮酮酮膜(膜厚 30 μ m)。聚合物之溶解性極為良好。得到之膜的磺酸基密度為 2.1mmol/g。

得到之高分子電解質膜以 DSC(第 1 次升溫階段)可見結晶化尖峰，結晶化熱量為 20.1J/g。又，以廣角 X 線繞射不見結晶質尖峰(結晶度 0%)。係極為強韌之電解質膜，目視白濁有相分離構造形成。質子傳導度為 121mS/cm。又，浸泡於熱水中、熱甲醇中亦不溶解、崩壞，尺寸變化率 L2/L1 低如 10%，耐熱水性及耐熱甲醇性極為優異。又，以 TEM 觀察可確認有平均層間距離 10nm 之相分離構造。

實施例 10

作為逆滲透膜加以評估。本實施例中，鹽去除率係測定供給液中之鹽濃度、透過液中之鹽濃度，由下式求出。

鹽去除率(%) = {1-(透過液中之鹽濃度)/(供給液中之鹽濃度)} $\times$ 100

又，透水量係以每單位時間(日)透過單位面積(m²)之膜的透過水量(m³/m²·d)表示。

用作微多孔性支持膜之布帛強化聚砜支持膜(超濾膜)係依如下方法製造。亦即，將單絲纖度 0.5dtex 之聚酯纖維及 1.5dtex 之聚酯纖維的混纖構成之透氣度 0.7 cm³/cm²。

秒、平均孔徑 $7\mu\text{m}$ 以下的縱 30cm 、橫 20cm 之濕式不織布固定於玻璃板上，於其上澆鑄二甲基甲醯胺 (DMF) 溶劑中聚砜濃度 15 重量 % 之溶液 (2.5 泊： 20°C) 至總厚度 $200\mu\text{m}$ ，隨即浸泡於水製作聚砜微多孔性支持膜。

其次，於該聚砜微多孔性支持膜上塗敷實施例 6 中得到之嵌段聚合物 b6 的 25 重量 % N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液，形成 $1\mu\text{m}$ 之功能層。

如此得之複合半透膜，以 pH 調整為 6.5 之 0.2 重量 % 氯化鈉水溶液為原水，於 0.5MPa 、 25°C 之條件下進行逆滲透測試。結果透水量為 $0.60\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ，氯化鈉去除率為 97.0%，已具作為逆滲透膜之功能。

產業上之利用可能性

本發明之高分子電解質材料及高分子電解質膜適用於種種電化學裝置 (例如，燃料電池、水電解裝置、鹼氯電解裝置等)。這些裝置中以燃料電池為合適，尤適合於以氫或甲醇為燃料之燃料電池。

本發明之固體高分子型燃料電池之用途無特殊限制，但以用作手機、個人電腦、PDA、錄影機、數位相機等攜帶機器，無線吸塵器等家電，玩具類、電動腳踏車、電動機車、汽車、巴士、卡車等車輛，船舶、軌道車輛等移動體之電源，靜置型發電機等習知一次電池、二次電池之替代，或作為與這些之混成電源為較佳。

五、中文發明摘要：

本發明提供低加濕條件下及低溫條件下亦具優良質子傳導性，且機械強度及燃料阻斷性優良，製成固體高分子型燃料電池時可達成高功率、高能量密度、長期耐久性之高分子電解質材料，以及使用它之高分子電解質成型體與其製法，膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

本發明採用如下手段。亦即，本發明之高分子電解質材料係具有含離子性基之構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)之高分子電解質材料，其特徵為，以穿透電子顯微鏡觀察可見相分離構造，且以微差掃描熱量分析法測定之結晶化熱量為 0.1J/g 以上，或以穿透電子顯微鏡觀察可見相分離構造，且以廣角 X 線繞射測定之結晶度為 0.5% 以上。又，本發明之高分子電解質成型體、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池係以使用該高分子電解質材料構成為其特徵。

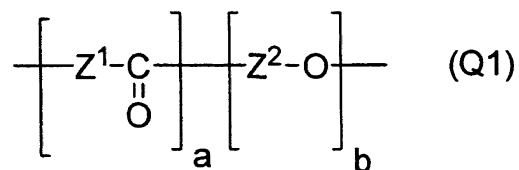
六、英文發明摘要：

This invention provides a polymeric electrolyte material having excellent proton conductivity even under low humidifying and low temperature conditions, excellent mechanical strength and fuel blocking properties. A solid polymeric fuel cell composed of the polymeric electrolyte material has high output, high energy density and long term durability. A polymeric electrolyte article thereof and the method for manufacturing such articles, membrane electrode complex and solid polymeric fuel cells are also provided.

The polymeric electrolyte material of this invention is a polymeric electrolyte material having constructing units containing ionic groups (A1) and constructing units substantially without ionic groups (A2), characterized by the observation of phase separation under transmission electron microscope and a heat of crystallization of 0.1J/g or more as determined by differential scanning calorimetry, or the observation of phase separation under transmission electron microscope and a degree of crystallization of 0.5% or more as determined by wide angle X-ray diffraction. The polymeric electrolyte articles, the membrane electrode complex and the solid polymeric fuel cells of this invention are characterized by comprising the said polymeric electrolyte material.

十、申請專利範圍：

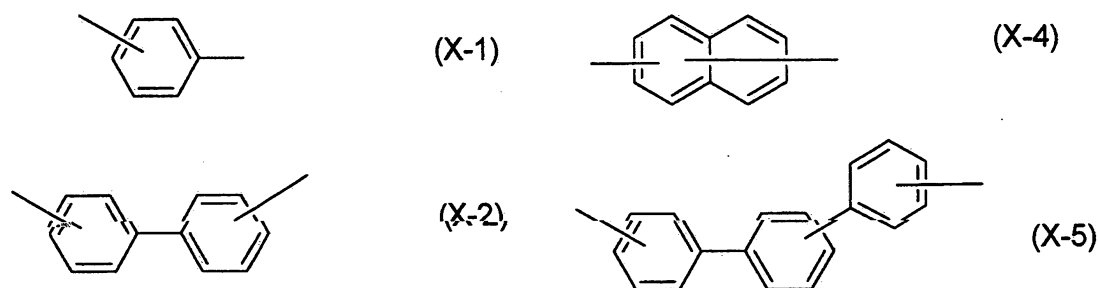
1. 一種高分子電解質材料，其係具有含離子性基之構成單元(A1)及實質上不含離子性基之構成單元(A2)之高分子電解質材料，其特徵為以穿透電子顯微鏡可觀察到相分離構造，且以微差掃描熱量分析法測定之結晶化熱量為0.1J/g以上，或以穿透電子顯微鏡可觀察到相分離構造，且以廣角X線繞射測定之結晶度為0.5%以上。
2. 如申請專利範圍第1項之高分子電解質材料，其中該高分子電解質材料係由含離子性基之嵌段(B1)及實質上不含離子性基之嵌段(B2)構成的含離子性基之嵌段共聚物，B1之莫耳量W1與B2之莫耳量W2的比W1/W2為0.2以上，5以下。
3. 如申請專利範圍第1項之高分子電解質材料，其中該含離子性基之共聚物係芳族聚醚酮系聚合物。
4. 如申請專利範圍第2項之高分子電解質材料，其中實質上不含離子性基之嵌段(B2)係由下述一般式(Q1)所表之構成單元構成，



(一般式(Q1)中 Z^1 、 Z^2 表含芳環之2價有機基，亦可各表2種以上之基，但實質上不含離子性基；a及b各自獨立表正整數)。

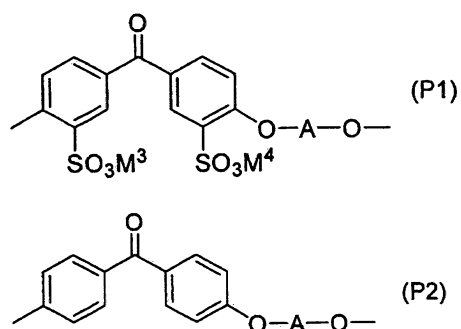
5. 如申請專利範圍第4項之高分子電解質材料，其中上述一般式(Q1)中之 Z^1 係伸苯基， Z^2 係選自下述一般式(X-1)

、(X-2)、(X-4)、(X-5)的至少1種，



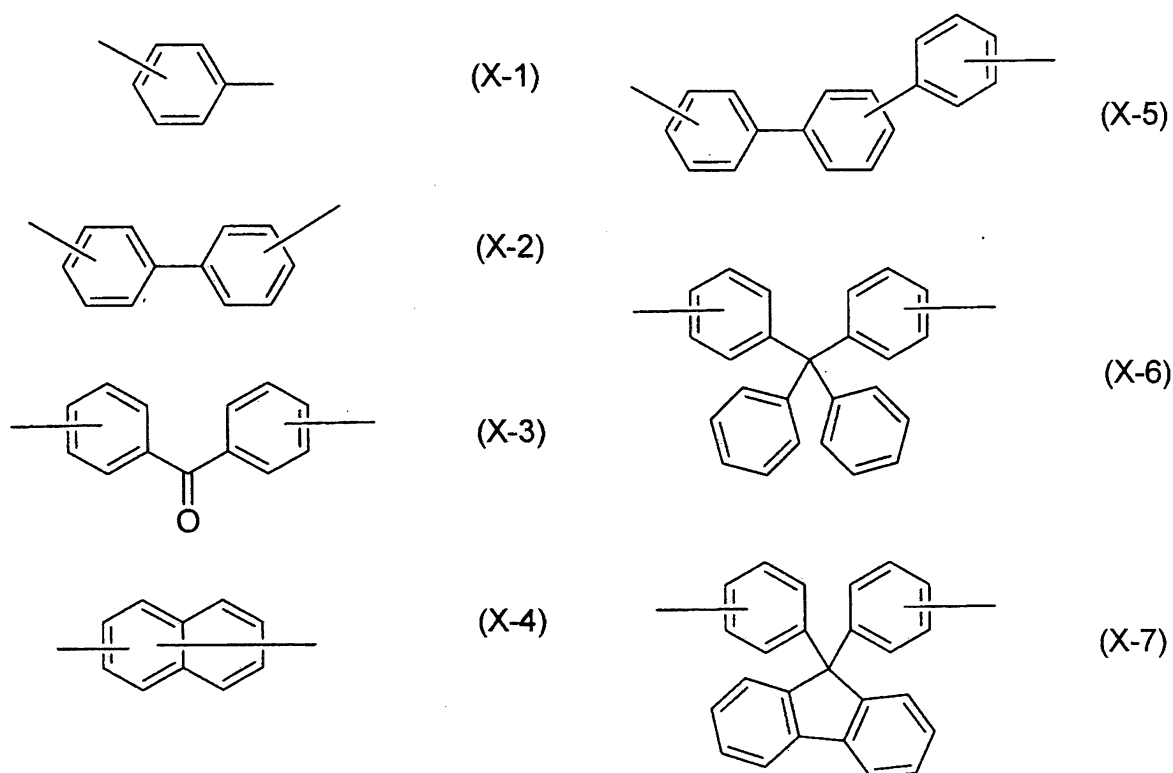
(一般式(X-1)、(X-2)、(X-4)、(X-5)所表之基亦可經離子性基以外之基任意取代)。

- 6.如申請專利範圍第4項之高分子電解質材料，其中該一般式(Q1)中之 Z^1 及 Z^2 係伸苯基。
- 7.如申請專利範圍第1項之高分子電解質材料，其中上述離子性基係磺酸基。
- 8.如申請專利範圍第1項之高分子電解質材料，其中含離子性基的嵌段(B1)之磺酸基密度為 $1.7\sim 5.0\text{mmol/g}$ ，實質上不含離子性基的嵌段(B2)之磺酸基密度為 $0\sim 0.5\text{mmol/g}$ 。
- 9.如申請專利範圍第1項之高分子電解質材料，其中含離子性基之嵌段(B1)係由下述一般式(P1)及(P2)所表之構成單元構成，



(一般式 (P1) 及 (P2) 中，A 表含芳環之 2 價有機基， M^3 及 M^4 表氫、金屬陽離子、銨陽離子，A 亦可表 2 種以上之基)。

10. 如申請專利範圍第 9 項之高分子電解質材料，其中上述 A 係選自下述一般式 (X-1)~(X-7) 之至少 1 種構成單元，



(式 (X-1)~(X-7) 所表之基亦可經任意取代)

11. 一種高分子電解質成型體之製法，其係具有含離子性基之嵌段 (B1) 及實質上不含離子性基之嵌段 (B2)，該 B1 之重量 $W1$ 與該 B2 之重量 $W2$ 的比 $W1/W2$ 為 0.2 以上，5 以下之含離子性基的嵌段共聚物構成之高分子電解質成型體的製法，其特徵為至少於實質上不含離子性基之嵌段 (B2) 有保護基導入之高分子電解質材料予以成型後，使含於成型體之該保護基的至少一部分脫保護。

12. 一種高分子電解質成型體，其特徵為其係由如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質材料構成。
13. 一種膜電極複合體，其特徵為其係使用如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質材料構成。
14. 一種固體高分子型燃料電池，其特徵為其係使用如申請專利範圍第 1 項之高分子電解質材料構成。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

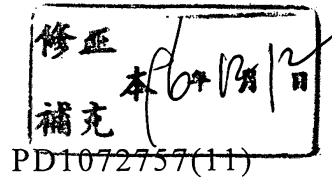
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96129320

※申請日期： 96.08.09

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子電解質材料、以及使用它之高分子電解質成型體與它之製法、
膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

POLYMERIC ELECTROLYTE MATERIAL, POLYMERIC ELECTROLYTE
ARTICLE THEREOF AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,
MEMBRANE ELECTRODE COMPLEX AND SOLID POLYMERIC FUEL CELL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東麗股份有限公司(東レ株式会社)

TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)

榊原定征/SAKAKIBARA, SADAYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋室町2丁目1番1號

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 出原大輔/IZUHARA, DAISUKE

2. 岡田有理子/OKADA, YURIKO

國籍：(中文/英文)

1. ~2. 日本/Japan