



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201546154 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：104110380

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C08L53/00 (2006.01)

C08L79/04 (2006.01)

C08K3/08 (2006.01)

H01B1/06 (2006.01)

H01M8/02 (2006.01)

H01M4/86 (2006.01)

B32B27/00 (2006.01)

B32B7/02 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-071762

2014/03/31 日本

2014-071765

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

日本

(72)發明人：國田友之 KUNITA, TOMOYUKI (JP)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)；梅田

浩明 UMEDA, HIROAKI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 93 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

本發明意欲提供：具有能耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之優異的化學安定性，而且能達成低加濕條件下的優異質子傳導性、優異機械強度與物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、以及使用其之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

該高分子電解質組成物含有含離子性基的聚合物(A)、具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)，其中前述過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈉、銦、鈹、銀及金之群組的 1 種以上。

發明摘要

※ 申請案號：104110380

※ 申請日：104.3.31

※IPC 分類：

C08L53/00(2006.01)
C08L79/04(2006.01)
C08K3/08(2006.01)
H01B1/06(2006.01)
H01M8/02(2006.01)
H01M4/86(2006.01)
B32B27/00(2006.01)
B32B7/02(2006.01)
H01M8/10(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

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

【中文】

本發明意欲提供：具有能耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之優異的化學安定性，而且能達成低加濕條件下的優異質子傳導性、優異機械強度與物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、以及使用其之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

該高分子電解質組成物含有含離子性基的聚合物(A)、具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)，其中前述過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈉、鉍、鈹、銀及金之群組的1種以上。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

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、以及使用其之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

【技術領域】

【0001】 本發明關於高分子電解質組成物、高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【先前技術】

【0002】 燃料電池係藉由將氫、甲醇等之燃料予以電化學氧化而取出電能的一種發電裝置，近年來作為綠能供給源受到注目。其中，固體高分子型燃料電池係標準的作動溫度為 100°C 左右之低，而且由於能量密度高，而被期待廣泛應用作為比較小規模的分散型發電設施、汽車或船舶等移動體之發電裝置。又，亦受到注目作為小型移動機器、攜帶機器之電源，被期待代替鎳氫電池或鋰離子電池等之二次電池，而裝載於行動電話或個人電腦等。

【0003】 燃料電池，通常係以會引起擔任發電任務的反應之陽極與陰極之電極、及作為陽極與陰極間的質子傳導體之高分子電解質膜構成膜電極複合體(以下簡稱MEA)，並將使此MEA經隔板夾住的電池當作單元而構

成。高分子電解質膜之主成分係含有離子性基的聚合物(高分子電解質材料)，但為提高耐久性，亦可使用摻合有添加劑等的高分子電解質組成物。高分子電解質組成物亦特別適合於在嚴苛的氧化環境下使用的電極觸媒層之黏結劑等。作為高分子電解質膜及高分子電解質組成物之要求特性，第一可舉出高的質子傳導性，尤其在高溫低加濕條件下亦必須具有高的質子傳導性。又，高分子電解質膜及高分子電解質組成物，由於係擔任作為防止燃料與氧的直接反應之障壁的機能，故要求燃料的低透過性。另外，亦必須兼具能耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之化學安定性、能耐得住薄膜化或重複膨潤乾燥的機械強度及物理耐久性等。

【0004】於目前為止，高分子電解質膜中，廣泛使用全氟磺酸系聚合物的Nafion(註冊商標)(杜邦公司製)。Nafion(註冊商標)由於經過多階段合成製造而非常高價，有燃料穿透(fuel crossover)大之問題。又，有指出軟化點低而無法在高溫使用之問題，更且使用後的廢棄處理之問題或材料的回收再利用為困難之問題。另外，作為能代替Nafion(註冊商標)的便宜且膜特性優異之高分子電解質膜，烴系電解質膜之開發亦近年來活躍化。

【0005】然而，此等之高分子電解質膜皆有在使用固體高分子型燃料電池時化學安定性不足之問題。關於化學劣化的機構，雖然尚未充分釐清，但判斷為：會因發電時主要在電極所產生的過氧化氫、或前述過氧化氫與膜中的鐵離子或銅離子反應而生成的羥基自由基，使

聚合物鏈或側鏈被切斷，高分子電解質膜變薄或變脆弱。此外，在隨著濕度變化而重複膨潤・收縮之過程中，變脆弱的高分子電解質膜會破損，有變得無法發電之問題。

【0006】對於如此的問題，正進行著藉由在全氟系電解質膜或烴系電解質膜中摻合有抗氧化劑之高分子電解質組成物，而提高機械強度或化學安定性，並改善耐久性之檢討。

【0007】例如，專利文獻1提案一種高分子電解質組成物，其係在全氟磺酸系聚合物中摻合含硫的聚合物之聚苯硫(以下亦簡稱PPS)與含氮的聚合物之聚苯并咪唑(以下亦簡稱PBI)。

【0008】專利文獻2提案一種高分子電解質組成物，其係在全氟磺酸系聚合物或含磺酸基的聚醚酮系聚合物(以下亦簡稱sPEK)中摻合聚醯胺酸或聚醯亞胺。

【0009】又，專利文獻3提案一種高分子電解質組成物，其係在全氟磺酸系聚合物或sPEK中摻合不溶性的PBI粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]國際公開第2008/102851號

[專利文獻2]日本特開2005-350658號公報

[專利文獻3]日本特開2013-80701號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0011】然而，於專利文獻1中，長期耐久性尚不充分。

【0012】專利文獻2雖然藉由混合聚醯胺酸進行熱處理而抑制了甲醇透過量，但發電性能、長期耐久性皆不充分。

【0013】又，專利文獻3雖然藉由添加PBI而分解過氧化氫或羥基自由基，可使高分子電解質組成物的耐久性提高某一程度，但於長期耐久性之觀點中尚不充分。

【0014】如上所述，利用習知技術的高分子電解質組成物，在作為提高經濟性、加工性、質子傳導性、機械強度、化學安定性、物理耐久性之手段上係不充分，無法成為產業上有用的高分子電解質組成物。

【0015】本發明係鑒於如此的習知技術之背景，意欲提供：具有能耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之優異的化學安定性，而且能達成低加濕條件下的優異質子傳導性、優異機械強度與物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、以及使用其之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

[解決課題之手段]

【0016】本發明者們為了克服前述問題，重複專心致力的檢討，結果辨明了：藉由含有含離子性基的聚合物、具有唑環的化合物與含特定過渡金屬的添加劑，可作為高分子電解質組成物、尤其是燃料電池用高分子電

解質膜或膜電極複合體，而在包含在低加濕條件下的質子傳導性與發電特性、製膜性等之加工性、耐氧化性、耐自由基性、耐水解性等之化學安定性、膜的機械強度、耐熱水性等之物理耐久性中展現優異的性能，可一舉解決如此的問題，同時並加以各種的檢討，而完成本發明。

【0017】 即，本發明之高分子電解質組成物，係含有含離子性基的聚合物(A)、具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之高分子電解質組成物，前述過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈦、銻、鈹、銀及金之群組的1種以上。

[發明之效果]

【0018】 依照本發明，可提供具有能耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之優異的化學安定性，而且具有低加濕條件下的優異質子傳導性、優異機械強度與物理耐久性之實用性優異的高分子電解質組成物、以及使用其之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池。

【圖式簡單說明】

【0019】

第1圖之(M1)~(M4)係示意地顯示高分子電解質膜中的相分離構造之態樣的說明圖，(M1)例示共連續樣式，(M2)例示層狀樣式，(M3)例示圓柱構造，(M4)例示海島構造。

【實施方式】

【0020】 以下，詳細說明本發明。

【0021】 [具有唑環的化合物(B)]

所謂具有唑環的化合物(B)，就是在分子內具有至少1個唑環的化合物。此處所謂的唑環，就是在環內含有1個以上的氮原子之雜五員環。再者，於雜五員環中，作為碳以外的異原子，除了氮還可包含氧、硫等之原子。

【0022】 作為唑環，例如除了僅含有1個氮原子作為碳原子以外的異原子之吡咯環，還可舉出碳原子以外的異原子為2個者，其為咪唑(1,3-二唑)環、噁唑環、噻唑環、硒唑環、吡唑(1,2-二唑)環、異噁唑環、異噻唑環等；異原子為3個者，其為1H-1,2,3-三唑(1,2,3-三唑)環、1H-1,2,4-三唑(1,2,4-三唑)環、1,2,3-噁二唑(重氮酞)環、1,2,4-噁二唑(重氮酞)環、1,2,3-噻二唑環、1,2,4-噻二唑環等；異原子為4個者，其為1H-1,2,3,4-四唑(1,2,3,4-四唑)環、1,2,3,5-噁三唑環、1,2,3,5-噻三唑環等，惟沒有特別的限定。

【0023】 於此等唑環之中，從酸性條件下的安定性來看，較佳為咪唑環、噁唑環、噻唑環、硒唑環、1H-1,2,3-三唑(1,2,3-三唑)環、1H-1,2,4-三唑(1,2,4-三唑)環，從合成容易且可便宜使用來看，更佳為咪唑環。

【0024】 作為如前述的唑環，亦可為與苯環等的芳香族環縮合者，例如從得到耐熱性之觀點來看，較佳為使用對伸苯基、間伸苯基、萘基、二伸苯基醚基、二伸苯基磺基、伸聯苯基、聯三苯基、2,2-雙(4-羧基伸苯基)

六氟丙烷基等之2價的芳香族基與雜五員環結合而成之化合物。

【0025】作為具有唑環的化合物(B)，從化學安定性及耐溶出性之觀點來看，較佳為聚唑系化合物。作為聚唑系化合物，例如可舉出聚咪唑系化合物、聚苯并咪唑系化合物、聚苯并雙咪唑系化合物、聚苯并噁唑系化合物、聚噁唑系化合物、聚噻唑系化合物、聚苯并噻唑系化合物等之聚合物，但沒有特別的限定。

【0026】於此等聚唑系化合物之中，從耐熱性、加工性之觀點來看，較佳為聚苯并咪唑系化合物、聚苯并雙咪唑系化合物、聚苯并噁唑系化合物、聚苯并噻唑系化合物，從合成容易且可便宜使用來看，更佳為聚苯并咪唑系化合物。

【0027】又，作為本發明中使用之具有唑環的化合物(B)，從化學安定性及耐溶出性之觀點來看，亦較佳為大環狀化合物。作為大環狀化合物，可舉出具有膽鹼骨架、卟啉骨架、酞菁骨架的化合物、或具有氮雜杯芳烴骨架的化合物。具體地，可舉出膽鹼、卟啉、原卟啉、酞菁、Koror(克羅)、二氫卟酚、細菌二氫卟酚、糞卟啉原I、糞卟啉原III、尿卟啉原I、尿卟啉原III、原卟啉原IX、氮雜杯芳烴等，但沒有特別的限定。其中，從製造成本之觀點來看，較宜使用膽鹼、卟啉、酞菁、氮雜杯芳烴，從金屬去活化能力之觀點來看，更宜使用卟啉、酞菁。

【0028】本發明中的耐久性提高之機構雖然尚未

充分釐清，但發明者們推定有以下3點之理由。惟，此等推定係非為限定本發明之任何事項。

(1)藉由使具有唑環的化合物(B)所含有的3價氮原子被氧化成5價N-氧化物，而作為過氧化物分解劑發揮機能。

(2)藉由具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子、與含離子性基的聚合物(A)所含有的離子性基之離子複合或氫鍵等的分子間相互作用，形成三次元的交聯，藉由電解質組成物的機械強度之提高及抑制燃料電池運轉中的膨潤・收縮而抑制物理的劣化。

(3)氮原子的部分係作為相對於金屬離子(Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等)之配位子而作用，亦作為藉由形成強固的錯合物而去活化的金屬去活化劑發揮機能。

【0029】於本發明之高分子電解質組成物中，含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)較佳為均勻混合。含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)不均勻混合時，即具有相分離構造時，會由於燃料電池運轉中的高分子電解質組成物之膨潤・收縮，而在相分離構造的界面部分發生剝離，並以此作為起點而斷裂，耐久性有降低之情況。此外，由於僅在相分離的界面部分，為具有唑環的化合物(B)與含離子性基的聚合物(A)呈接觸之狀態，故有無法充分得到本發明的效果之情況。再者，於後述的高分子電解質膜中，當使用嵌段共聚物作為含離子性基的聚合物(A)且後述的高分子電解質膜係具有共連續樣式或層狀樣式等的相分離構造時，含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)經均勻地

混合者，係指在呈相分離之含離子性基的聚合物(A)之任一相中，具有唑環的化合物(B)皆不相分離者。

【0030】 關於前述含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)是否均勻混合，可用如以下的方法確認。

【0031】 即，對於高分子電解質組成物之厚度方向的截面，可利用透射型電子顯微鏡(以下亦簡稱「TEM」)觀察任意1個地方的 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 之區域，確認是否觀察到相分離。在含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)呈不均勻混合而相分離時，係於在不施予染色處理下進行TEM觀察時的TEM影像中，觀察到黑色島狀的粒子(島相或島粒子)經分散在灰色或白色的海相(連續相)之狀態。島相(島粒子)之形狀係有圓形、橢圓形、多角形、不定形等。據認為於海/島構造中，黑色島粒子的對比係主要起因於具有唑環的化合物(B)，白色的海(連續相)部分主要係起因於含離子性基的聚合物(A)。此處所謂的島相(島粒子)，就是以具有最大長度為2nm以上之長度者，將只有其以下之尺寸者之情況判斷為均勻混合。再者，關於海相，會依聚合物的構造或TEM觀察的對比，而亦有具有白色與灰色的共連續樣式或層狀樣式之相分離構造。

【0032】 本發明中所用之具有唑環的化合物(B)，從加工的簡便性與抑制相分離構造的 formed 之觀點來看，較佳為溶解於己烷、苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑、甲醇、乙醇、異丙醇等之醇系溶劑、醋酸乙酯、醋酸丁酯等之酯系溶劑、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等

之酮系溶劑、二乙基醚、四氫呋喃等之醚系溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基咪唑啉酮、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮等之非質子性極性溶劑等泛用有機溶劑中者。由於使用可溶於泛用有機溶劑之具有唑環的化合物(B)，可得到與含離子性基的聚合物(A)的均勻溶液，可抑制海島構造之形成。

【0033】 關於前述具有唑環的化合物(B)是否溶解，可用如以下的方法來確認。即，可藉由調製具有唑環的化合物(B)之0.5重量%溶液，並利用動態光散射法(以下亦簡稱DLS)測定粒徑分布而確認。作為溶液中之具有唑環的化合物(B)之粒徑，算術平均粒徑較佳為10nm以下，更佳為5nm以下，特佳為2nm以下。未確認到粒徑超過2nm的粒子之溶液係可最佳地使用。

【0034】 於前述具有唑環的化合物(B)之內，由於特別地聚唑系化合物或大環狀化合物一般在溶劑中的溶解性低，故為了得到與含離子性基的聚合物(A)之均勻組成物，必須使在聚合物溶液中可溶化。作為使可溶化之方法，並沒有特別的限定，但較佳為採用(1)噴霧乾燥法、(2)鹼溶解、(3)低分子量化，更佳為採用(1)噴霧乾燥法、(2)鹼溶解，尤佳為採用(1)噴霧乾燥法。

【0035】 所謂前述(1)的噴霧乾燥法，就是在高溫的空氣或氮氣的流動中或在減壓室內，將目的物質之溶液作為數百 μm 以下的微細粒子進行噴霧而使瞬間地乾燥之方法。藉由採用此方法，可得到具有唑環的化合物(B)之非晶形狀的多孔質體，可藉由常溫的攪拌使通常不溶性・難

溶性的聚唑系化合物或大環狀化合物容易地溶解。

【0036】 所謂前述(2)的鹼溶解，就是藉由使具有唑環的化合物(B)與鹼金屬氫氧化物反應形成鹽而使可溶化之方法。作為使具有唑環的化合物(B)與鹼金屬氫氧化物反應之方法，可舉出對於在甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、丁醇或甘油等的有機溶劑與水之混合物所成的質子性溶劑中使鹼金屬氫氧化物溶解而成者，混合具有唑環的化合物(B)之方法等，但沒有特別的限定。藉由採用此方法，形成具有唑環的化合物(B)之鹽，能使溶解於二甲基亞砷或N-甲基-2-吡咯啉酮等之極性溶劑中。

【0037】 於前述(3)的低分子量化中，雖然會依據具有唑環的化合物(B)之構造而在使用何種程度的分子量者上有所不同，但例如於為聚唑化合物的一種之聚苯并咪唑的情況中，較宜使用重量平均分子量為1000以上1萬以下者。藉由採用分子量比較低的化合物，能減低添加劑分子鏈彼此的相互作用而可溶化。

【0038】 使用(1)噴霧乾燥法或(2)鹼溶解時，本發明所用之具有唑環的化合物(B)之重量平均分子量較佳為500以上，更佳為1000以上。重量平均分子量小於500時，由於具有唑環的化合物(B)係滲出高分子電解質組成物的表面，有使發電性能降低之情況。另一方面，重量平均分子量較佳為100萬以下，更佳為50萬以下，尤佳為30萬以下。重量平均分子量比100萬還大時，組成物中之具有唑環的化合物(B)之分散性變差，有加工變困難之情況。

【0039】作為本發明之高分子電解質組成物中使用之具有唑環的化合物(B)，亦較佳為不溶解於含有具磺酸基等的強酸性物質之水溶液。具有唑環的化合物(B)在60℃的水及硫酸中之溶解度較佳為100mg/L以下，更佳為20mg/L以下，特佳為4mg/L以下。若為此範圍內，則具有唑環的化合物(B)係不會溶出膜外，可維持效果，可得到更優異的化學安定性或耐久性。

【0040】本發明中使用之具有唑環的化合物(B)之含有率，可由考慮發電特性與耐久性之平衡來適宜選擇，並沒有限定，但較佳為高分子電解質組成物全體之0.002重量%以上，更佳為0.01重量%以上，尤佳為0.02重量%以上。另一方面，上限較佳為15重量%以下，更佳為5重量%以下，尤佳為3重量%以下。小於0.002重量%時，耐久性有不足之情況。又，超過15重量%時，質子傳導性有不足之情況。

【0041】於本發明之高分子電解質組成物中，較佳為含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)係在含離子性基的聚合物(A)所含有的離子性基與具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子之部分，形成分子間相互作用者。一般而言，過氧化氫或羥基自由基係親水性高的化合物，即使於電解質膜中也親水性高，容易擴散至水濃度高的離子性基附近。因此，藉由含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)在離子性基與氮之部分形成分子間相互作用，將擴散至離子性基附近的過氧化氫或羥基自由基分解，藉此可進一步提高高分子電解質組

成物的化學安定性。又，因為係藉由含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)具有上述的分子間相互作用，而形成三次元的交聯，故可抑制因濕度變化所致的膨潤・收縮，同時機械強度亦升高。

【0042】 作為前述分子間相互作用之具體例，可舉出離子複合或氫鍵、偶極相互作用、凡得瓦力等，但不受此等所限定。其中，較佳為形成離子複合、氫鍵、偶極相互作用者，更佳為形成離子複合、氫鍵者，特佳為形成離子複合者。於含離子性基的聚合物(A)所含有之離子性基與具有唑環的化合物(B)所含有之氮原子之間作用的分子間相互作用愈強固，具有唑環的化合物(B)愈集中於離子性基之附近，可提高將所擴散的過氧化氫或羥基自由基予以分解之速度。再者，分子間相互作用愈強固力，含離子性基的聚合物(A)與具有唑環的化合物(B)之交聯愈強固，可抑制高分子電解質組成物之膨潤・收縮，使機械強度升高。

【0043】 關於上述分子間相互作用是否發生，可使用傅立葉轉換紅外分光計(Fourier-Transform Infrared Spectrometer)(以下亦簡稱「FT-IR」)來確認。

【0044】 使用FT-IR測定本實施形態的高分子電解質膜時，若觀察到高分子電解質本來的波峰位置或具有唑環的化合物(B)本來的波峰位置已位移之光譜，則可判斷高分子電解質的一部分係與具有唑環的化合物(B)中的一部分形成分子間相互作用。

【0045】 具有唑環的化合物(B)較佳為不含離子性

基。此處所謂的離子性基，就是指羧基、磺酸基、膦酸基、羥基等。具有唑環的化合物(B)若具有離子性基，則由於在水及酸中的溶解性升高，因此會使具有唑環的化合物(B)溶出至膜外而有化學安定性或耐久性降低之情況。又，由於具有唑環的化合物(B)所含有的離子性基與唑環的氮原子發生中和反應，因此會變得難以形成與含離子性基的聚合物(A)所具有的離子性基之分子間相互作用，有不充分得到過氧化氫或羥基自由基的分解、膨潤・收縮之抑制、機械強度的提高等效果之情況。

【0046】 本發明中，於含離子性基的聚合物(A)中摻合具有唑環的化合物(B)之方法係沒有特別的限定，例如可舉出以下之方法。其中，於量產性優異的觀點中，更佳為使用(1)之方法。

(1)於含離子性基的聚合物(A)之溶液或分散液中，使具有唑環的化合物(B)溶解或分散後，使用所得之液來製膜，製作高分子電解質膜之方法。

(2)對於溶解有具有唑環的化合物(B)之液，使含離子性基的聚合物(A)所構成的高分子電解質成形體接觸之方法。

【0047】 於前述(2)中，作為使接觸之方法，可舉出浸漬、棒塗、噴塗、縫模、刀塗、氣刀、刷拂、凹版塗布、網版印刷、噴墨印刷、刮刀在輥上(將添加劑溶液或分散液塗布於高分子電解質組成物成形體，其次通過刀與支撐輥之間的間隙，去除多餘部分的液之方法)等，惟不受此等所限定。

【0048】 [含過渡金屬的添加劑(C)]

作為本發明所用之含過渡金屬的添加劑(C)所含有之過渡金屬，可舉出鈷、鎳、釷、銻、鈹、銀、金。由於使用此等之金屬，可給予高分子電解質組成物特別優異的耐久性。其中，從進一步提高耐久性來看，較宜使用鈷、鎳、釷、銻，從可便宜使用來看，特佳為使用鈷、鎳、釷。

【0049】 作為本發明所用之含過渡金屬的添加劑(C)之態樣，並沒有特別的限定，但作為具體例，可舉出0價的金屬、氧化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、醋酸鹽、草酸鹽、乙醯丙酮錯合物、菲繞啉錯合物等。其中，從抑制氧化降解的效果高來看，較佳為0價的金屬、氧化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、醋酸鹽、乙醯丙酮錯合物、菲繞啉錯合物，從耐溶出性高來看，更佳為0價的金屬、氧化物、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、乙醯丙酮錯合物、菲繞啉錯合物，從便宜且對於電解質組成物的添加為容易來看，更佳為0價的金屬、氧化物、硝酸鹽、乙醯丙酮錯合物、菲繞啉錯合物。

【0050】 所使用之含過渡金屬的添加劑(C)之含有率，可由考慮發電特性與耐久性之平衡來適宜選擇，並沒有限定，但較佳為高分子電解質組成物全體之0.002重量%以上，更佳為0.01重量%以上，尤佳為0.02重量%以上。另一方面，上限較佳為15重量%以下，更佳為5重量

%以下，尤佳為3重量%以下。小於0.002重量%時，耐久性有不足之情況。又，超過15重量%時，質子傳導性有不足之情況。

【0051】又，本發明所使用之具有唑環的化合物(B)與含過渡金屬的添加劑(C)之含有比率，亦可由考慮發電特性與耐久性之平衡來適宜選擇，並沒有限定，但氮/過渡金屬的莫耳比率較佳為0.01以上，更佳為0.1以上，尤佳為1以上。另一方面，上限較佳為100以下，更佳為20以下，尤佳為10以下。小於0.01時，質子傳導性或耐熱水性有不足之情況。又，超過100時，耐久性提高效果有變小之情況。

【0052】於後述的被覆觸媒層之電解質膜或膜電極複合體中，含有含過渡金屬的添加劑(C)之地方係沒有特別的限定，但具體地可舉出電解質膜、陰極觸媒層、陽極觸媒層、陰極觸媒層與高分子電解質膜的第一面之間、陽極觸媒層與高分子電解質膜的第二面之間、陰極氣體擴散層、陰極氣體擴散層與陰極觸媒層之間、陽極氣體擴散層、陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之間等。其中，從抑制因逆電流所致的觸媒層之劣化而可得到優異的發電性能來看，較佳為陰極觸媒層、陰極觸媒層與高分子電解質膜的第二面之間、陰極氣體擴散層與陰極觸媒層之間。

【0053】於後述的被覆觸媒層之電解質膜或膜電極複合體中摻合含過渡金屬的添加劑(C)之方法係沒有特別的限定，可按照含過渡金屬的添加劑(C)之種類或添

加的地方來適宜選擇，例如可舉出以下之方法。

(1)於含離子性基的聚合物(A)之溶液或分散液中，使含過渡金屬的添加劑(C)溶解或分散後，使用所得之液來製膜，製作高分子電解質膜之方法。

(2)對於溶解有含過渡金屬的添加劑(C)之液，使高分子電解質膜、觸媒層、氣體擴散層接觸之方法。

(3)於觸媒墨或印花片中預先摻合含過渡金屬的添加劑(C)之方法。

【0054】作為前述使接觸之方法，可舉出浸漬、棒塗、噴塗、縫模、刀塗、氣刀、刷拂、凹版塗布、網版印刷、噴墨印刷、刮刀在輥上(將添加劑溶液或分散液塗布於高分子電解質組成物成形體，其次通過刀與支撐輥之間的間隙，去除多餘部分的液之方法)等，惟不受此等所限定。

【0055】因含過渡金屬的添加劑(C)摻合而耐久性提高的機構雖然尚未充分釐清，但發明者們推定有以下3點之理由。惟，此等推定係非為限定本發明之任何事項。

(1)對於與過氧化物反應而被氧化成5價N-氧化物之具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子之利用氫的還原進行催化，使其作為3價氮再生。

(2)使過渡金屬本身與過氧化物或羥基自由基反應而無害化。

(3)藉由使具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子與過渡金屬原子及/或離子形成錯合物，而作為分解過氧化物或羥基自由基的錯合物發揮機能，同時抑制過渡金屬

之溶出。

【0056】 [高分子電解質成形體及高分子電解質膜]

本發明之高分子電解質組成物係特別適用作為高分子電解質成形體。本發明中所謂的高分子電解質成形體，就是意指含有本發明之高分子電解質組成物的成形體。作為本發明之高分子電解質成形體，除了膜類(包含薄膜及薄膜狀者)，還可採取板狀、纖維狀、中空絲狀、粒狀、塊狀、微多孔狀、塗覆類、發泡體類等按照使用用途的各式各樣之形態。從謀求聚合物的設計自由度之提高及機械特性或耐溶劑性等的各種特性之提高來看，可適用廣泛的用途。特別地高分子電解質成形體較佳為膜。

【0057】 作為本發明之高分子電解質成形體，較佳為具有共連續樣式或層狀樣式的相分離構造者。如此的相分離構造係例如含離子性基的聚合物(A)為如後述，於如由含有離子性基的鏈段(segment)與不含離子性基的鏈段之非相溶的2種以上之鏈段所成的嵌段共聚物之情況中可展現，其構造形態係大致區分為共連續(M1)、層狀(M2)、圓柱(M3)、海島(M4)這四個(第1圖)。

【0058】 於如本發明之含有含離子性基的聚合物(A)之高分子電解質成形體中，前述相分離構造多以含離子性基的成分所構成之親水性疇域(domain)與不含離子性基的成分所構成之疏水性疇域所形成。於第1圖之(M1)～(M4)中，白色的連續相係由自親水性疇域、疏水性疇域所選出的一個疇域所形成，濃色的連續相或分散相係由另一個疇域所形成。特別是於共連續(M1)及層狀(M2)

所構成的相分離構造中，親水性疇域及疏水性疇域皆會形成連續相。

【0059】 於本發明之高分子電解質組成物中，使用後述的嵌段共聚物作為含離子性基的聚合物(A)時，具有唑環的化合物(B)或含過渡金屬的添加劑(C)，可藉由適宜選擇其極性(親水性或疏水性)，而使集中配置於含有離子性基的鏈段(A1)所形成之親水性疇域、或不含離子性基的鏈段(A2)所形成之疏水性疇域。

【0060】 茲認為羥基自由基或過氧化氫通常係親水性高，會存在於含有離子性基的鏈段(A1)所形成的親水性疇域中，而切斷該鏈段。因此，親水性之具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)，係有效於安定化含有離子性基的鏈段(A1)。基於如此的觀點，存在於親水性疇域中之前述具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之各自濃度，較佳為存在於疏水性疇域中之前述具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之濃度的各自2倍以上。

【0061】 各疇域中之具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之濃度，係在藉由TEM觀察前述相分離構造時，使用能量分散型X射線分析(EDX)或電子線微分析器(EPMA)，測繪(mapping)氮及過渡金屬之含量而判斷。

【0062】 作為具體的方法，可對於親水性疇域、疏水性疇域各自的50點，進行元素分析，求得疇域內的平均氮量及平均過渡金屬量，關於具有唑環的化合物(B)之濃度，依照下述之式，算出各疇域中的濃度。

【 0063 】 具有唑環的化合物(B)之濃度(重量%)= $100 \times [\text{疇域內平均氮量(重量\%)} - \text{聚合物氮量(重量\%)}] / [\text{具有唑環的化合物(B)之氮量(重量\%)} - \text{聚合物氮量(重量\%)}]$

再者，聚合物氮量及具有唑環的化合物(B)之氮量，係分別為高分子電解質及具有唑環的化合物(B)所含有之氮量。

【 0064 】 另一方面，不含離子性基的鏈段(A2)所形成之疏水性疇域，由於是承擔機械強度之成分，判斷藉由配置疏水性之具有唑環的化合物(B)，有提高物理耐久性之效果。親水性之具有唑環的化合物(B)與疏水性之具有唑環的化合物(B)亦較佳為按照需要而併用。

【 0065 】 該相分離構造例如在物理化學年鑑(Annual Review of Physical Chemistry), 41, 1990, p.525等中有記載。藉由控制此等構成親水性疇域的化合物與形成疏水性疇域的化合物之構造或組成，即使在低加濕及低溫條件下也可實現優異的質子傳導性，特別是在其構造為第1圖所示之(M1)、(M2)即共連續樣式(M1)、層狀樣式(M2)所構成之構造時，藉由形成連續的質子傳導通道，可得到質子傳導性優異的高分子電解質成形體，同時藉由疏水性疇域的結晶性，可實現具有極優異的燃料阻隔性、耐溶劑性或機械強度、物理耐久性之高分子電解質成形體。其中，特佳為共連續樣式(M1)之相分離構造。

【 0066 】 另一方面，判斷即使為第1圖所示之(M3)

、(M4)即圓柱構造(M3)、海島構造(M4)的相分離構造時，也可形成連續的質子傳導通道。然而，兩構造同為在相對於構成疏水性疇域的成分而言構成親水性疇域的成分之比率係相對地少之情況，或在相對於構成親水性疇域的成分而言構成疏水性疇域的成分之比率係相對地少之情況，皆可構築之構造。於前者之情況中，擔任質子傳導的離子性基量係絕對地減少，尤其在海島構造中，由於不形成連續的質子傳導通道本身，有質子傳導性差之情況，於後者之場合中，雖然質子傳導性優異，但由於結晶性的疏水性疇域少，有燃料阻隔性、耐溶劑性或機械強度、物理耐久性差之情況。

【0067】此處所謂的疇域，就是意指在一個成形體中，類似的物質或鏈段凝聚之塊。

【0068】本發明中，所謂具有共連續樣式(M1)、層狀樣式(M2)的相分離構造者，係可藉由以下之手法，觀察所欲的影像而確認。對於高分子電解質成形體之經由TEM斷層照相(tomography)觀察所得之三次元圖，比較自縱、橫、高度的三個方向所切出的數位切片三面圖。例如，於具有後述之含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)各自1個以上的嵌段共聚物所構成之高分子電解質成形體中，其相分離構造為共連續樣式(M1)或層狀樣式(M2)時，在全部的三面圖中含(A1)的親水性疇域與含(A2)的疏水性疇域皆形成連續相。

【0069】另一方面，於圓柱構造(M3)或海島構造(M4)時，由於在至少1面中前述疇域的任一者係不形成連

續相，而可與前者區別，而且，可自三面圖之各自所顯示的花樣來判別構造。具體地，相對於共連續構造時，顯示連續相之各自交錯的花樣，於層狀構造中顯示連接成層狀的花樣。此處所謂的連續相，就是意指宏觀地觀察，各個疇域不孤立而連繫之相，但有一部分不連繫的部分亦無妨。

【0070】特別地，於本發明中，為了使含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)之凝聚狀態或對比成為明確，藉由在2重量%醋酸鉛水溶液中浸漬高分子電解質成形體2日，以鉛來離子交換離子性基後，供透射型電子顯微鏡(TEM)及TEM斷層照相觀察。

【0071】當作含離子性基的聚合物(A)使用之嵌段共聚物，以5萬倍進行TEM的觀察時，觀察到相分離構造，經由影像處理所計測的平均層間距離或平均粒子間距離較佳為5nm以上，更佳為10nm以上，尤佳為15nm以上。上限較佳為500nm以下，更佳為50nm以下，尤佳為30nm以下。藉由透射型電子顯微鏡看不到相分離構造，或平均層間距離或平均粒子間距離小於5nm時，離子通道的連續性不足，有傳導度不足之情況。又，層間距離超過500nm時，機械強度或尺寸安定性有變不良之情況。

【0072】作為含離子性基的聚合物(A)使用之嵌段共聚物，較佳為一邊具有相分離構造，一邊具有結晶性，較佳為藉由差示掃描熱量分析法(DSC)或廣角X射線繞射，看到結晶性。具體地，經由差示掃描熱量分析法所測定的結晶化熱量較佳為0.1J/g以上，或經由廣角X射線

繞射所測定的結晶化度較佳為0.5%以上。再者，所謂的「具有結晶性」，就是若聚合物升溫則能結晶化，具有能結晶化之性質，或已經結晶化者。又，所謂的非晶性聚合物，就是意指不是結晶性聚合物，實質上不進行結晶化之聚合物。因此，即使為結晶性聚合物，當結晶化不充分進行時，聚合物之狀態也會有非晶狀態之情況。

【0073】本發明之高分子電解質膜的膜厚，從耐實用的膜之機械強度、物理耐久性之觀點來看，較佳為1 μm 以上，更佳為3 μm 以上，尤佳為10 μm 以上。為了膜電阻的減低，即發電性能的提高，較佳為2000 μm 以下，更佳為50 μm 以下，尤佳為30 μm 以下。如此的膜厚係可藉由溶液濃度或在基板上的塗布厚來控制。

【0074】又，於本發明之高分子電解質膜中，在不對於前述諸特性造成不良影響之範圍內，以提高機械強度、熱安定性、加工性等為目的，亦可含有各種聚合物、彈性體、微粒子、微粒子、通常的高分子化合物所使用的結晶化核劑、可塑劑、安定劑、抗氧化劑或脫模劑等之添加劑。又，亦可經微多孔膜、不織布、網等所補強。

【0075】[被覆觸媒層之電解質膜]

本發明的被覆觸媒層之電解質膜，係如下所述之被覆觸媒層之電解質膜，其係具有：後述之包含含離子性基的聚合物(A)之高分子電解質膜、在該高分子電解質膜的第一面上所形成的陽極觸媒層及在該高分子電解質膜的第二面上所形成的陰極觸媒層之被覆觸媒層之電解質

膜，其中於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層所選出的至少一處包含前述之具有唑環的化合物(B)，且於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層、高分子電解質膜與陽極觸媒層之間、高分子電解質膜與陰極觸媒層之間所選出的至少一處包含含過渡金屬的添加劑(C)，該過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈦、銻、鈹、銀及金之群組的至少一種。因採用如此構成而耐久性提高之機構雖然尚未充分釐清，但發明者們推定以下的6點為理由。惟，此等推定係非為限定本發明之任何事項。

(1)藉由使具有唑環的化合物(B)所含有的3價氮原子被氧化成5價N-氧化物，而作為過氧化物分解劑發揮機能。

(2)藉由具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子、與含離子性基的聚合物(A)所含有的離子性基之離子複合或氫鍵等的分子間相互作用，形成三次元的交聯，藉由電解質組成物的機械強度之提高及抑制燃料電池運轉中的膨潤・收縮而抑制物理的劣化。

(3)具有唑環的化合物(B)所含有之氮原子的部分係作為相對於金屬離子(Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等)之配位子而作用，並作為藉由形成強固的錯合物而去活化的金屬去活化劑發揮機能。

(4)與過氧化物反應而被氧化成5價N-氧化物之具有唑環的化合物(B)所含有之氮原子，係藉由含過渡金屬的添加劑(C)之催化作用，被氫還原而作為3價氮再生。

(5)使過渡金屬本身與過氧化物或羥基自由基反應而無害化。

(6)藉由使具有唑環的化合物(B)所含有的氮原子與含過渡金屬的添加劑(C)所含有的過渡金屬原子及/或離子形成錯合物，而作為分解過氧化物或羥基自由基的錯合物發揮機能，同時抑制過渡金屬之溶出。

【0076】 [膜電極複合體]

本發明之膜電極複合體，係如下所述之膜電極複合體，其係具有：後述之包含含離子性基的聚合物(A)之高分子電解質膜、在該高分子電解質膜的第一面上所形成的陽極觸媒層、在該高分子電解質膜的第二面上所形成的陰極觸媒層、陽極氣體擴散層及陰極氣體擴散層之膜電極複合體，其中於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層所選出的至少一處包含具有唑環的化合物(B)，且於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層、高分子電解質膜與陽極觸媒層之間、高分子電解質膜與陰極觸媒層之間、陽極氣體擴散層、陰極氣體擴散層、陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之間、陰極氣體擴散層與陰極觸媒層之間所選出的至少一處包含含過渡金屬的添加劑(C)，該過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈦、銻、鉍、銀及金之群組的至少一種。

【0077】 關於使用本發明之高分子電解質膜作為燃料電池時的高分子電解質膜與電極等(陽極觸媒層、陰極觸媒層、陽極氣體擴散層及陰極氣體擴散層)之接合法(膜電極複合體之製法)，並沒有特別的限制，可採用眾所周知之方法(例如，電氣化學，1985，53，p.269.記載的化學鍍敷法，電氣化學協會編(J. Electrochem. Soc.)

、電化學科學與技術(Electrochemical Science and Technology),1988,135,9,p.2209.記載之氣體擴散電極的熱壓接合法等)。又，亦可在藉由採用下述方法製作而成的被覆觸媒層之電解質膜上，更貼合氣體擴散電極之方法：將擔持觸媒的碳或離子傳導體等所構成之觸媒墨塗布到高分子電解質膜之方法、或將前述觸媒墨經由塗布到基材、乾燥而加工成片狀的印花片利用熱壓轉印至高分子電解質膜之方法。

【0078】藉由加熱加壓而一體化時，其溫度或壓力可根據電解質膜的厚度、含水率、觸媒層或電極基材來適宜選擇。又，本發明中即使電解質膜為乾燥的狀態或吸水的狀態，也可藉由加壓而複合化。作為具體的加壓方法，可舉出已規定壓力或間隙的輥壓、或已規定壓力的平板加壓等，從工業的生產性或具有離子性基的高分子材料之熱分解抑制等之觀點來看，較佳為在 $0^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行。從電解質膜或電極保護之觀點來看，加壓較佳為儘可能地弱，於平板加壓時，較佳為 10MPa 以下之壓力，不實施加熱加壓步驟所致的複合化，疊合電極與電解質膜，進行燃料電池單元化，從陽極、陰極電極的短路防止之觀點來看，亦為較佳的選擇項目之一。於此方法之情況中，作為燃料電池重複發電時，推測為短路地方之原因的電解質膜之劣化係有被抑制之傾向，作為燃料電池之耐久性變良好。

【0079】於本發明的被覆觸媒層之電解質膜或膜電極複合體中，包含具有唑環的化合物(B)的地方係沒有

特別的限定，但包含於由電解質膜、陰極觸媒層、陽極觸媒層所選出的至少一處。於本發明的被覆觸媒層之電解質膜或膜電極複合體中，包含含過渡金屬的添加劑(C)之地方係沒有特別的限定，但包含於由電解質膜、陰極觸媒層、陽極觸媒層、陰極觸媒層與高分子電解質膜的第一面之間、陽極觸媒層與高分子電解質膜的第二面之間、陰極氣體擴散層、陰極氣體擴散層與陰極觸媒層之間、陽極氣體擴散層、陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之間所選出的至少一處。於此等之中，包含具有唑環的化合物(B)及/或含過渡金屬的添加劑(C)之地方，從抑制氧化降解的效果高來看，較佳為電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層之任一者，從抑制因化學劣化所致的分子量降低或起因於膨潤收縮的膜之斷裂的觀點來看，更佳為包含於高分子電解質膜。

【0080】 本發明之高分子電解質組成物、高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體，亦較佳為更含有含磷原子的添加劑。該添加劑中之含磷原子的形態係沒有特別的限定，但從分解過氧化氫或羥基自由基的能力高來看，較佳為3價的有機磷化合物，從抑制燃料電池運轉中的溶出來看，更佳為膦、次膦酸鹽化合物。

【0081】 本發明中使用之含磷添加劑的含有率，係可由考慮發電特性與耐久性的平衡來適宜選擇，並沒有限定，但較佳為高分子電解質組成物全體的0.002重量%以上，更佳為0.01重量%以上，尤佳為0.02重量%以上。

上限較佳為15重量%以下，更佳為5重量%以下，尤佳為3重量%以下。小於0.002重量%時，耐久性有不足之情況。又，超過15重量%時，質子傳導性有不足之情況。

【0082】作為本發明之高分子電解質組成物、高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體，亦較佳為更含有由鈾、錳、鈦、鋯、釩、鉻、鉬、鎢、銻所選出的至少1種之其他過渡金屬。此等其他過渡金屬係能以選自包含金屬本身、金屬的離子、含金屬離子的鹽、含金屬離子的錯合物、金屬的氧化物之群組的1種以上之態樣進行使用。

【0083】其中，從作為自由基捕捉劑、過氧化物分解劑的機能高來看，較佳為使用鈾、錳、釩、鉬、鎢、銻，更佳為鈾、錳、銻，尤佳為鈾、錳、銻，特佳為鈾、錳。

【0084】本發明中使用的其他過渡金屬之含有率，可由考慮發電特性與耐久性之平衡來適宜選擇，並沒有限定，但較佳為高分子電解質組成物全體之0.002重量%以上，更佳為0.01重量%以上，尤佳為0.02重量%以上。上限較佳為15重量%以下，更佳為5重量%以下，尤佳為3重量%以下。若小於0.002重量%，則耐久性有不足之情況。又，若超過15重量%，則質子傳導性有不足之情況。

【0085】又，本發明中使用之具有唑環的化合物(B)與其他過渡金屬之含有比率，亦可由考慮發電特性與耐久性之平衡來適宜選擇，並沒有限定，但氮/其他過渡

金屬之莫耳比率較佳為0.01以上，更佳為0.1以上，尤佳為1以上。上限較佳為100以下，更佳為20以下，尤佳為10以下。若小於0.01，則質子傳導性或耐熱水性有不足之情況。又，若超過100，則耐久性提高效果有變小之情況。

【0086】作為該其他過渡金屬離子之態樣，並沒有特別的限定，作為具體例，可舉出氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、硝酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、醋酸鹽、草酸鹽、乙醯丙酮錯合物等。其中，從抑制氧化降解的效果高來看，較佳為硝酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、膦酸鹽、醋酸鹽，從便宜且對於電解質組成物的添加為容易來看，更佳為硝酸鹽、磷酸鹽、醋酸鹽。

【0087】又，作為其他過渡金屬之氧化物，可舉出氧化鈾、氧化錳、氧化鉻、氧化銻。其中，從抑制氧化降解的效果高來看，較佳為使用氧化鈾、氧化錳。

【0088】作為本發明之高分子電解質組成物，亦較佳為更含有含硫添加劑。其中，從發電性能之觀點來看，較佳為硫化物類，從耐熱性、化學安定性之觀點來看，更佳為芳香族聚硫化物，從製造成本之觀點來看，特佳為聚對苯硫。

【0089】[含離子性基的聚合物(A)]

其次，說明本發明中使用之含離子性基的聚合物(A)。

【0090】作為本發明中使用之含離子性基的聚合物(A)，只要是含有後述之各式各樣的離子性基，可使發

電特性與化學安定性並存者，則構造係沒有限定，例如可舉出全氟系聚合物或烴系聚合物作為代表。

【0091】所謂的全氟系聚合物，就是聚合物中的烷基及/或伸烷基之氫的大部分或全部被取代成氟原子者，作為具有離子性基的全氟系聚合物之代表例，可舉出納菲翁(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)等之市售品。此等全氟系聚合物，由於濕度變化所伴隨的膨潤・收縮小，故不易發生濕度變化所伴隨的電解質膜之破損，而可較宜使用。

【0092】另一方面，此等全氟系聚合物係非常高價，有氣體穿透大之問題。基於如此的觀點，較佳為使用烴系聚合物作為含離子性基的高分子電解質。又，從機械強度、物理耐久性、化學安定性等之點來看，可較佳地使用烴系聚合物，更佳為在主鏈具有芳香環的烴系聚合物。其中，較佳為如作為工程塑膠使用之具有充分的機械強度及物理耐久性之聚合物。此處，芳香環不僅只是烴所構成之芳香環，也可包含雜環等。又，一部分脂肪族系單元亦可與芳香環單元一起構成聚合物。

【0093】作為在主鏈具有芳香環的烴系聚合物之具體例，可舉出聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚伸芳基醚系聚合物、聚苯硫、聚苯硫砜、聚對伸苯、聚伸芳基系聚合物、聚伸芳基酮、聚醚酮、聚伸芳基氧化膦、聚醚氧化膦、聚苯并呋唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺砜等之聚合

物，惟不受此等所限定。

【0094】 若綜合機械強度或物理耐久性與製造成本之觀點，則較佳為芳香族聚醚系聚合物。再者，從由於主鏈骨架構造的填充(packing)之良好度及極強的分子間內聚力而顯示結晶性，具有不溶解於一般的溶劑中之性質，同時拉伸強伸度、撕裂強度及抗疲勞性優異之點來看，特佳為芳香族聚醚酮系聚合物。此處，所謂的芳香族聚醚酮系聚合物，就是在主鏈至少具有芳香環、醚鍵及酮鍵的的聚合物之總稱，包含芳香族聚醚酮、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、芳香族聚醚酮砜、芳香族聚醚酮氧化膦、芳香族聚醚酮腈等。

【0095】 含離子性基的聚合物(A)之離子性基，較佳為具有負電荷的原子團，更佳為具有質子交換能力者。作為如此的官能基，較宜使用磺酸基、磺醯亞胺基、硫酸基、膦酸基、磷酸基、羧酸基。其中，從質子傳導度高之點來看，較佳為至少具有磺酸基、磺醯亞胺基或硫酸基，從原料成本之點來看，較佳為至少具有磺酸基。

【0096】 又，離子性基包含成為鹽的情況。作為離子性基形成鹽的情況之相對陽離子，可舉出任意的金屬陽離子、 NR_4^+ (R係任意的有機基)等作為例子。於金屬陽離子時，其價數等係可沒有特別的限定而使用。作為較佳的金屬陽離子之具體例，可舉出Li、Na、K、Rh、Mg、Ca、Sr、Ti、Al、Fe、Pt、Rh、Ru、Ir、Pd等之陽離子。其中，較宜使用為便宜且可易於質子取代的Na、K

、Li之陽離子。

【0097】關於本發明所使用之含離子性基的聚合物(A)之構造，詳細係如後述，但於該構造中導入離子性基之方法，可舉出使用具有離子性基的單體進行聚合之方法、與藉由高分子反應導入離子性基之方法。

【0098】作為使用具有離子性基的單體進行聚合之方法，只要是使用在重複單元中具有離子性基的單體即可。該方法例如在薄膜科學雜誌(Journal of Membrane Science), 197,2002,p.231-242中有記載。此方法係聚合物的離子交換容量(以下亦簡稱IEC)之控制為容易而較佳。

【0099】作為藉由高分子反應導入離子性基之方法，例如可藉由聚合物預印本(Polymer Preprints, Japan),51,2002,p.750等中記載之方法。磷酸基對於芳香族系高分子之導入，例如可藉由具有羥基的芳香族系高分子之磷酸酯化。羧酸基對於芳香族系高分子之導入，例如可藉由將具有烷基或羥基烷基的芳香族系高分子予以氧化。硫酸基對於芳香族系高分子之導入，例如可藉由具有羥基的芳香族系高分子之硫酸酯化。磺酸基對於芳香族系高分子之導入，例如可使用日本特開平2-16126號公報或日本特開平2-208322號公報等中記載之方法。具體地，例如可藉由使芳香族系高分子在氯仿等之溶劑中與如氯磺酸之磺化劑反應，或在濃硫酸或發煙硫酸中使反應而磺化。於磺化劑中，只要是將芳香族系高分子磺化者，則沒有特別的限制，除了上述，還可使用三氧化硫等。藉由此方法將芳香族系高分子磺化時，磺化的

程度係可藉由磺化劑的使用量、反應溫度及反應時間來控制。磺醯亞胺基對於芳香族系高分子之導入，例如可藉由使與磺酸基和磺醯胺基反應之方法。

【0100】如此所得之含離子性基的聚合物(A)之分子量，以聚苯乙烯換算重量平均分子量計，較佳為0.1萬以上，更佳為1萬以上。上限較佳為500萬以下，更佳為50萬以下。小於0.1萬時，於所成形的膜中發生裂紋等，機械強度、物理耐久性、耐溶劑性之任一者有不充分之情況。另一方面，超過500萬時，溶解性變不充分，且溶液黏度高，有發生加工性變不良等之問題的情況。

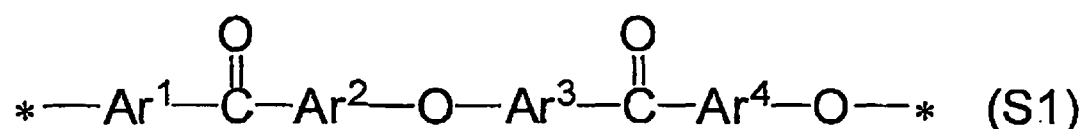
【0101】作為本發明中使用之含有離子性基的聚合物(A)，從低加濕條件下的質子傳導性或發電特性之點來看，更佳為含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)各別含有1個以上之嵌段共聚物。又，具有連結鏈段間的連接子部位之嵌段共聚物係更佳。由於連接子之存在，可邊有效果地抑制副反應邊連結不同的鏈段。

【0102】含有離子性基的鏈段(A1)、不含離子性基的鏈段(A2)之數量平均分子量，係與相分離構造的疇域尺寸有關係，從低加濕下的質子傳導性與物理耐久性之平衡來看，更佳為各自0.5萬以上，尤佳為1萬以上，最佳為1.5萬以上。又，更佳為5萬以下，尤佳為4萬以下，最佳為3萬以下。

【0103】含離子性基的聚合物(A)為如此之嵌段共聚物時，含有離子性基的鏈段(A1)較佳為含有下述通式(S1)所示的構成單元，不含離子性基的鏈段(A2)較佳為

含有下述通式(S2)所示的構成單元。

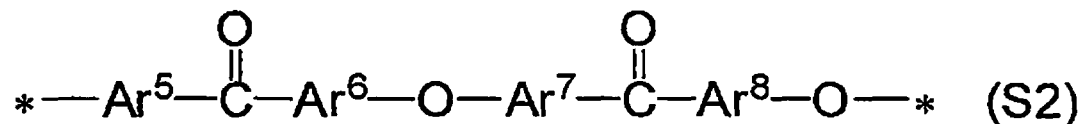
【0104】



【0105】

(通式(S1)中， $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示任意之2價伸芳基， Ar^1 及 Ar^2 的至少一者係具有離子性基作為取代基； Ar^3 及 Ar^4 係可具有或不具有離子性基作為取代基； $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 亦可經離子性基以外之基所任意取代； $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 係每構成單元可相同或相異；*表示與通式(S1)或其他構成單元的鍵結部位)。

【0106】



【0107】

(通式(S2)中， $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ 表示任意之2價伸芳基，亦可經取代，但不具有離子性基； $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ 係每構成單元可相同或相異；*表示與通式(S2)或其他構成單元之鍵結部位)。

含有上述通式(S1)及(S2)所示的構成單元之嵌段共聚物，係以電子吸引性的酮基將全部的伸芳基予以化學安定化，而且由於是接近平面的構造，因此分子之填充變良好，藉由結晶性的賦予而強韌化，藉由玻璃轉移溫度降低而柔軟化，物理耐久性變高。

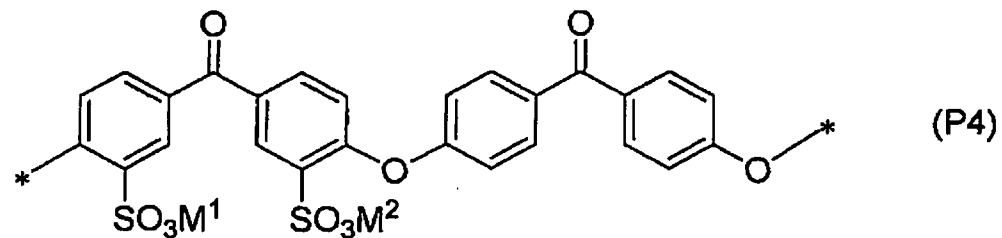
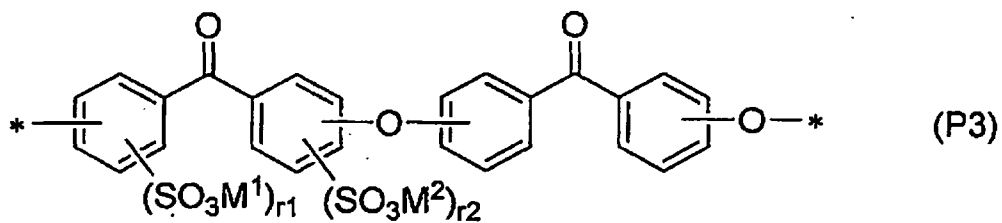
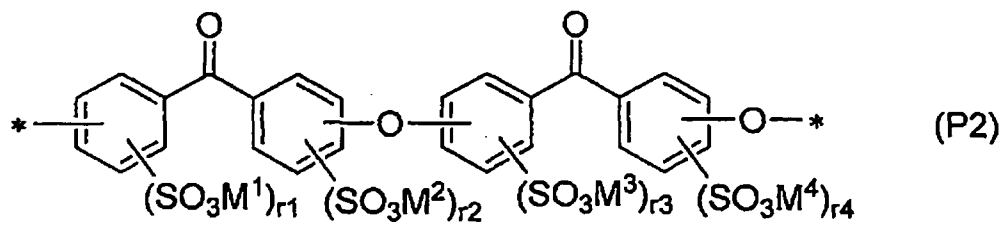
【0108】作為上述通式(S1)及(S2)中的2價伸芳基 $Ar^1 \sim Ar^8$ 之無取代的骨架，可舉出伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、茛二基等之烴系伸芳基、吡啶二基、喹啉二基、噻吩二基等之雜伸芳基，較佳為伸苯基，更佳為對伸苯基。

【0109】作為上述含有離子性基的鏈段(A1)，更佳為化學安定，因電子吸引效果而酸性度高，高密度地導入有離子性基之構成單元。又，作為不含離子性基的鏈段(A2)，較佳為化學安定，而且因強的分子間內聚力而顯示結晶性之構成單元。

【0110】上述含有離子性基的鏈段(A1)所含有之通式(S1)所示的構成單元之含有率，較佳為含有離子性基的鏈段(A1)中之20莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，尤佳為80莫耳%以上。又，不含離子性基的鏈段(A2)所含有之通式(S2)所示的構成單元之含有率，較佳為不含離子性基的鏈段(A2)中之20莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，尤佳為80莫耳%以上。不含離子性基的鏈段(A2)所含有之通式(S2)的含有率小於20莫耳%時，對於結晶性所致的機械強度、尺寸安定性、物理耐久性，本發明之效果有不足之情況。

【0111】作為上述通式(S1)所示的構成單元之較佳具體例，於原料取得性之點，可舉出下述通式(P2)所示的構成單元。其中，從原料取得性與聚合性之點來看，更佳為下述式(P3)所示的構成單元，尤佳為下述式(P4)所示的構成單元。

【 0112 】



【 0113 】

(式 (P2)(P3)(P4)中， $M^1 \sim M^4$ 表示氫陽離子、金屬陽離子、銨陽離子 NR_4^+ (R係任意的有機基)， $M^1 \sim M^4$ 係可互相相同或相異；又， $r_1 \sim r_4$ 各自獨立地表示0~4之整數， r_1+r_2 表示1~8之整數， $r_1 \sim r_4$ 係每構成單元亦可不同；*表示與式 (P2)(P3)(P4)或其他構成單元的鍵結部位)。

於本發明中，作為含離子性基的聚合物(A)，使用含有離子性基的鏈段(A1)與不含有離子性基的鏈段(A2)各別含有1個以上之嵌段共聚物時，於嵌段共聚物中，含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)之莫耳組成比(A1/A2)更佳為0.2以上，尤佳為0.33以上，尤更佳為0.5以上。又，較佳為5以下，更佳為3以下，尤佳為2

以下。莫耳組成比 $A1/A2$ 小於 0.2 或超過 5 時，低加濕條件下的質子傳導性不足，或耐熱水性或物理耐久性有不足之情況。

【0114】含有離子性基的鏈段(A1)之離子交換容量，從低加濕條件下的質子傳導性之點來看，較佳為 2.5meq/g 以上，更佳為 3meq/g 以上，尤佳為 3.5meq/g 以上。又，較佳為 6.5meq/g 以下，更佳為 5meq/g 以下，尤佳為 4.5meq/g 以下。含有離子性基的鏈段(A1)之離子交換容量若小於 2.5meq/g，則低加濕條件下的質子傳導性有不足之情況，若超過 6.5meq/g，則耐熱水性或物理耐久性有不足之情況。

【0115】不含離子性基的鏈段(A2)之離子交換容量，從耐熱水性、機械強度、尺寸安定性、物理耐久性之點來看，較佳為 1meq/g 以下，更佳為 0.5meq/g 以下，尤佳為 0.1meq/g 以下。不含離子性基的鏈段(A2)之離子交換容量若超過 1meq/g，則耐熱水性、機械強度、尺寸安定性、物理耐久性有不足之情況。

【0116】作為含離子性基的聚合物(A)，使用含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)各別含有 1 個以上之嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有磺酸基時，從質子傳導性與耐水性的平衡之點來看，其離子交換容量較佳為 0.1 ~ 5meq/g，更佳為 1.5meq/g 以上，尤佳為 2meq/g 以上。又，較佳為 3.5meq/g 以下，更佳為 3meq/g 以下。離子交換容量小於 0.1meq/g 時，質子傳導性有不足之情況，大於 5meq/g 時，耐水性有不足之情況。

【0117】再者，於本說明書中，離子交換容量係藉由中和滴定法所求得之值。中和滴定法係如以下進行。再者，測定係進行3次以上，取其平均值。

(1)進行質子取代，擦拭經純水充分洗淨的電解質膜之膜表面的水分後，在100℃真空乾燥12小時以上，求得乾燥重量。

(2)於電解質中添加50mL的5重量%硫酸鈉水溶液，靜置12小時而離子交換。

(3)使用0.01mol/L氫氧化鈉水溶液，滴定所生成的硫酸。添加市售的滴定用酚酞溶液0.1w/v%作為指示劑，以變成淡紅紫色之點作為終點。

(4)藉由下述式求得離子交換容量。

【0118】離子交換容量(meq/g)=[氫氧化鈉水溶液的濃度(mmol/ml)×滴下量(ml)]/試料的乾燥重量(g)

含有離子性基的鏈段(A1)及不含離子性基的鏈段(A2)之合成方法，只要是實質上得到充分的分子量之方法，則沒有特別的限定，例如可利用芳香族活性二鹵化物化合物與2價酚化合物的芳香族親核取代反應、或鹵化芳香族酚化合物的芳香族親核取代反應來合成。

【0119】作為含有離子性基的鏈段(A1)之合成所用的芳香族活性二鹵化物化合物，使用在芳香族活性二鹵化物化合物中導入有離子性基的化合物作為單體者，從可精密控制化學安定性、製造成本、離子性基的量之點來看較佳。作為具有磺酸基作為離子性基的單體之較佳具體例，可舉出3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯砒、3,3'-

二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯砜、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯酮、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯酮、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯基苯氧化膦、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基苯氧化膦等。其中，從化學安定性與物理耐久性之點來看，更佳為3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氯二苯酮、3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯酮，從聚合活性之點來看，最佳為3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯酮。

【0120】又，作為含有離子性基的鏈段(A1)及不含離子性基的鏈段(A2)之合成所用的不具有離子性基的芳香族活性二鹵化物化合物，可舉出4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二氟二苯砜、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二氯二苯基苯氧化膦、4,4'-二氟二苯基苯氧化膦、2,6-二氯苯甲腈、2,6-二氟苯甲腈等。其中，從結晶性的賦予、機械強度或物理耐久性、耐熱水性之點來看，更佳為4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氟二苯基酮，從聚合活性之點來看，最佳為4,4'-二氟二苯基酮。此等芳香族活性二鹵化物化合物係可單獨使用，也可併用複數的芳香族活性二鹵化物化合物。

【0121】又，作為含有離子性基的鏈段(A1)及不含離子性基的鏈段(A2)之合成所用的不具有離子性基的單體，可舉出鹵化芳香族羥基化合物。該化合物係可藉由與前述芳香族活性二鹵化物化合物共聚合，而合成前述鏈段。鹵化芳香族羥基化合物係沒有特別的限制，但可舉出4-羥基-4'-氯二苯酮、4-羥基-4'-氟二苯酮、4-羥基-4'-氯二苯砜、4-羥基-4'-氟二苯砜、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)酮等作為例子。此等係可單獨使用，也可作為2種以上的混合物使用。再者，於活性化二鹵化芳香族化合物與芳香族二羥基化合物之反應中，與此等之鹵化芳香族羥基化合物一起反應，亦可合成芳香族聚醚系化合物。

【0122】 嵌段共聚物之合成方法，只要是實質上得到充分的分子量之方法，則沒有特別的限定，例如可利用前述含有離子性基的鏈段與不含離子性基的鏈段之芳香族親核取代反應來合成。

【0123】 為了得到嵌段共聚物的鏈段或嵌段共聚物而進行的芳香族親核取代反應，係使前述單體混合物或鏈段混合物在鹼性化合物的存在下反應。該聚合係可在0～350℃之溫度範圍進行，較佳為在50～250℃之溫度。比0℃低時，有反應不充分進行之傾向，比350℃高時，有發生聚合物的分解之情況。

【0124】 聚合反應亦可在無溶劑下進行，但較佳為在溶劑中進行。作為可使用的溶劑，可舉出N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砒、環丁砒、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷三醯胺等之非質子性極性有機溶劑等，但不受此等所限定，只要是在芳香族親核取代反應中可作為安定的溶劑使用者即可。此等之有機溶劑係可單獨或作為2種以上之混合物使用。

【0125】 作為芳香族親核取代反應所用之鹼性化

合物，可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等，但只要能使芳香族二醇類成為活性酚鹽構造者，則不受此等所限定而可使用。又，為为了提高酚鹽的親核性，亦較佳為添加18-冠-6等之冠醚。此等冠醚類係配位於磺酸基的鈉離子或鉀離子，會提高在有機溶劑中的溶解性而可較宜使用。

【0126】於芳香族親核取代反應中，會生成水作為副生成物。此時，與聚合溶劑沒有關係，亦可使甲苯等共存於反應系中，作為共沸物將水去除至系外。作為將水去除至系外之方法，亦可使用分子篩等之吸水劑。

【0127】為了去除反應水或在反應中導入的水而使用的共沸劑，一般為實質上不妨礙聚合，與水共蒸餾且在約25℃～約250℃之間沸騰之任意的去活化合物。於通常使用的共沸劑中，包含苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、二氯苯、三氯苯、環己烷等。當然，選定其沸點比所用的偶極性溶劑之沸點還低的共沸劑者係有益。通常使用共沸劑的情況多，但使用高反應溫度，例如200℃以上的溫度時，尤其使不活性氣體連續地散布於反應混合物中時，其常常非必要。一般地，反應宜在不活性環境下，於氧不存在的狀態中實施。

【0128】於溶劑中進行芳香族親核取代反應，較佳為以所得之聚合物濃度成為5～50重量%之方式投入單體。若比5重量%還低，則有聚合度難以升高之情況。另一方面，若比50重量%還高，則反應系的黏性變過高，反應物的後處理有變困難之情況。

【0129】 聚合反應結束後，藉由蒸發自反應溶液去除溶劑，視需要藉由洗淨殘留物，而得到所欲的聚合物。又，藉由透過將反應溶液加到聚合物的溶解度低且副生成的無機鹽之溶解度高的溶劑中而去除無機鹽，使聚合物作為固體沈澱，濾取沈澱物，亦可得到聚合物。所回收的聚合物係視情況地以水或醇或其他溶劑進行洗淨後，使乾燥。若已得到所欲的分子量，則可視情況地藉由導入能形成安定的末端基之酚鹽或鹵化物末端封閉劑而使鹵化物或酚鹽末端基反應。

【0130】 本發明之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體，係具有耐得住燃料電池運轉中的強氧化環境之優異的化學安定性，而且由於具有低加濕條件下的優異之質子傳導性、優異之機械強度與物理耐久性，若使用此等之任一者，則可得到能長期安定地運轉之固體高分子型燃料電池而較佳。

【0131】 作為使用本發明之高分子電解質組成物或高分子電解質膜的固體高分子型燃料電池之用途，並沒有特別的限定，但較佳為移動體的電力供給源。特別地，較宜使用作為行動電話、個人電腦、PDA、電視、收音機、音樂播放機、遊戲機、耳機、DVD播放機等的攜帶機器、產業用等的人型、動物型的各種機器人、無線吸塵機等之家電、玩具類、電動自行車、摩托車、汽車、巴士、卡車等之車輛或船舶、鐵路等之移動體的電力供給源、固定型發電機等以往的一次電池、二次電池之替代、或與此等的混合電源。

[實施例]

【0132】 以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等所限定。再者，各物性的測定條件係如以下。測定n數沒有特別記載者係以n=1實施。

【0133】 (1)離子交換容量(IEC)

藉由以下程序之中和滴定法測定。測定係進行3次，取其平均值。

(i)進行質子取代，擦拭經純水充分洗淨的電解質膜之膜表面的水分後，在100℃真空乾燥12小時以上，求得乾燥重量。

(ii)於電解質中添加50mL的5重量%硫酸鈉水溶液，靜置12小時而離子交換。

(iii)使用0.01mol/L氫氧化鈉水溶液，滴定所生成的硫酸。添加市售的滴定用酚酞溶液0.1w/v%作為指示劑，以變成淡紅紫色之點作為終點。

(iv)離子交換容量係藉由下述式求得。

【0134】 離子交換容量(meq/g)=[氫氧化鈉水溶液的濃度(mmol/ml)×滴下量(ml)]/試料的乾燥重量(g)

(2)數量平均分子量、重量平均分子量

藉由GPC測定聚合物的數量平均分子量、重量平均分子量。紫外檢測器對差示折射計的一體型裝置係使用東曹製HLC-8022GPC，且GPC管柱係使用2支的東曹製TSK gel Super HM-H(內徑6.0mm、長度15cm)，於N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑(含有10mmol/L的溴化鋰之N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑)中，在0.1重量%的樣品濃度、0.2mL/分鐘的

流量、40℃的溫度下測定，藉由標準聚苯乙烯換算而求得數量平均分子量、重量平均分子量。

【0135】 (3)膜厚

使用已安裝在 MITUTOYO 製 Granite Comparator Stand BSG-20 上的 MITUTOYO 製 ID-C112 型。測定係在自電解質膜左端起 1cm 之部位、電解質膜之中央部位、自電解質膜的右端起 1cm 之部位、自左端起 1cm 之部位與中央部位之中間部位、自右端起 1cm 之部位與中央部位之中間部位的五處實施，將其平均當作膜厚。

【0136】 (4)純度之測定方法

藉由下述條件之氣相層析術(GC)來定量分析。

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：氮氣(線速度=35.0cm/sec)

分析條件

注射溫度 300℃

偵測溫度 320℃

烘箱 50℃×1分鐘

速率 10℃/分鐘

最終 300℃×15分鐘

SP比 50：1

(5)核磁共振光譜(NMR)

於下述之測定條件下，進行 ^1H -NMR 之測定，進行構造確認及含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)之莫耳組成比的定量。該莫耳組成比係從在 8.2ppm(來自二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯酮)與 6.5~8.0ppm(

來自二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯酮以外之全芳香族質子)所看到波峰之積分值來算出。

【0137】裝置：日本電子公司製EX-270

共振頻率：270MHz(¹H-NMR)

測定溫度：室溫

溶解溶劑：DMSO-d₆

內部基準物質：TMS(0ppm)

累計次數：16次

(6)利用透射型電子顯微鏡(TEM)的相分離構造觀察
將試料片浸漬於染色劑的2重量%醋酸鉛水溶液中，於25℃下放置24小時。取出經染色處理的試料，以可見光硬化樹脂包埋，照射可見光30秒而固定。

【0138】使用超薄切片機，在室溫下切削100nm的厚度之薄片，於Cu柵上回收所得之薄片，供TEM觀察。觀察係以100kV的加速電壓實施，以照相倍率為×8,000、×20,000、×100,000實施拍攝。機器係使用TEM H7100FA(日立製作所公司製)。

【0139】又，不經過醋酸鉛溶液浸漬的染色步驟，藉由實施同樣的TEM觀察，確認有無來自具有唑環的化合物(B)之島狀的相分離構造。

【0140】(7)能量分散型X射線分析(EDX)

將rTEM檢測器(AMETEK製)連接於上述TEM而使用。詳細的分析內容係如下述(a)、(b)所示。

【0141】(a)親水性疇域及疏水性疇域中之具有唑環的化合物(B)之濃度的分析

對於親水性疇域、疏水性疇域各自的50點，進行元素分析，求得疇域內平均氮量，依照下述之式算出各疇域中之具有唑環的化合物(B)之濃度。

【0142】具有唑環的化合物(B)之濃度(重量%) = $100 \times [\text{疇域內平均氮量(重量\%)} - \text{聚合物氮量(重量\%)}] / [\text{具有唑環的化合物(B)之氮量(重量\%)} - \text{聚合物氮量(重量\%)}]$

再者，聚合物氮量及具有唑環的化合物(B)之氮量，係分別為高分子電解質及具有唑環的化合物(B)所含有之氮量。

【0143】(b)海/島構造形成時之以具有唑環的化合物(B)作為主成分之相分離構造的分析

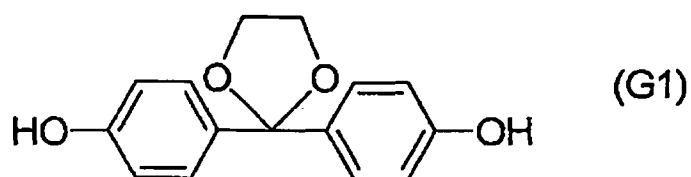
於前述高分子電解質膜形成海/島構造時，使用以下所示之方法，測定具有唑環的化合物(B)之分布。

【0144】即，於前述海/島構造中，對於島相的50點進行元素分析，求得島相內平均氮量，與前述(a)項同樣地，求得島相中之具有唑環的化合物(B)之含量。此時，當具有唑環的化合物(B)之含量為50%以上，斷定該島相係具有唑環的化合物(B)為主成分。

【0145】合成例1

下述通式(G1)所示的2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環(K-DHBP)之合成

【0146】

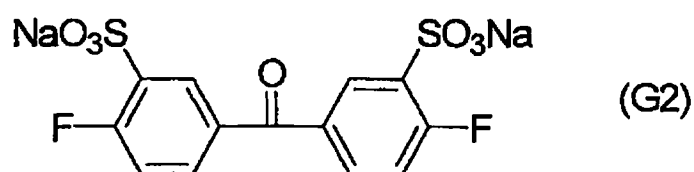


【0147】 於具備攪拌器、溫度計及餾出管的500mL燒瓶中，加入49.5g 4,4'-二羥基二苯基酮、134g乙二醇、96.9g原甲酸三甲酯及0.50g對甲苯磺酸1水合物及溶解。然後於78~82℃保溫攪拌2小時。再者，將內溫徐徐升溫至120℃為止，加熱直到甲酸甲酯、甲醇、原甲酸三甲酯之餾出完全停止為止。將此反應液冷卻至室溫為止後，以醋酸乙酯稀釋反應液，以100mL的5重量%碳酸鉀水溶液洗淨有機層及分液後，餾去溶劑。於殘留物中添加80mL的二氯甲烷而使結晶析出，過濾、乾燥而得到52.0g 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環。GC分析此結晶，結果為99.9%的2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環與0.1%的4,4'-二羥基二苯基酮。

【0148】 合成例2

下述通式(G2)所示的二鈉3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮之合成

【0149】



【0150】 於150mL的發煙硫酸(50重量%SO₃)(和光純藥試藥)中，在100℃使109.1g 4,4'-二氟二苯基酮(ALDRICH試藥)反應10小時。然後，少量一點一點地投

入大量的水中，以NaOH中和後，添加200g食鹽而使合成物沈澱。過濾分離所得之沈澱，於乙醇水溶液中再結晶，得到上述通式(G2)所示之二鈉3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮。純度為99.4%。構造係用¹H-NMR確認。雜質係以毛細管電泳(有機物)及離子層析術(無機物)進行定量分析。

【0151】 合成例3

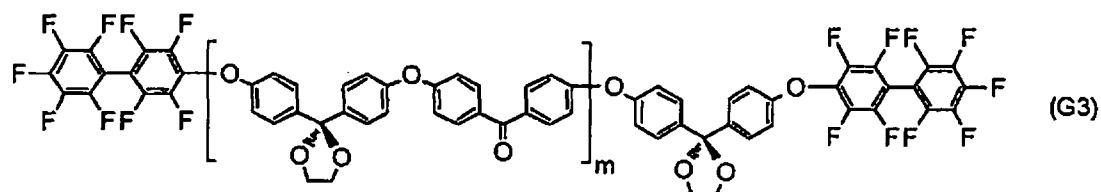
(下述通式(G3)所示之不含離子性基的寡聚物a1'之合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark祛水器的1000mL三口燒瓶中，置入16.59g碳酸鉀(ALDRICH試藥，120mmol)、25.8g(100mmol)前述合成例1所得之K-DHBP及20.3g 4,4'-二氟二苯基酮(ALDRICH試藥，93mmol)，氮氣置換後，於300mL的N-甲基吡咯啉酮(NMP)、100mL的甲苯中在160℃脫水後，升溫去除甲苯，在180℃進行1小時聚合。於大量的甲醇中再沈澱而進行精製，得到不含離子性基的寡聚物a1(末端羥基)。數量平均分子量為10000。

【0152】 於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark祛水器的500mL三口燒瓶中，置入1.1g碳酸鉀(ALDRICH試藥，8mmol)、20.0g(2mmol)不含離子性基的前述寡聚物a1(末端羥基)，氮氣置換後，於100mL的N-甲基吡咯啉酮(NMP)、30mL的環己烷中在100℃脫水後，升溫去除環己烷，置入4.0g十氟聯苯(ALDRICH試藥，12mmol)，在105℃進行1小時反應。於大量的異丙醇中再沈澱而進行

精製，得到下述式(G3)所示之不含離子性基的寡聚物 a1' (末端氟基)。數量平均分子量為12000，不含離子性基的寡聚物 a1' 之數量平均分子量為求得扣除連接子部位(分子量630)後之值11400。

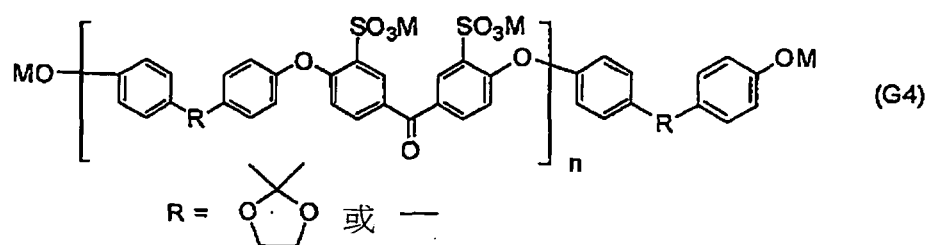
【0153】



【0154】 (下述通式(G4)所示之含有離子性基的寡聚物 a2 之合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark 祛水器的1000mL三口燒瓶中，置入27.6g碳酸鉀(ALDRICH試藥，200mmol)、12.9g(50mmol)前述合成例1所得之K-DHBP及9.3g 4,4'-聯苯酚(ALDRICH試藥，50mmol)、39.3g(93mmol)前述合成例2所得之二鈉3,3'-二磺酸鹽-4,4'-二氟二苯基酮及17.9g 18-冠-6(和光純藥82mmol)，氮氣置換後，於300mL的N-甲基吡咯啉酮(NMP)、100mL的甲苯中在170℃脫水後，升溫去除甲苯，在180℃進行1小時聚合。於大量的異丙醇中再沈澱而進行精製，得到下述式(G4)所示之含有離子性基的寡聚物 a2 (末端羥基)。數量平均分子量為17000。

【0155】



【0156】 (式(G4)中，M表示Na或K)。

(含有作為含有離子性基的鏈段(A1)的寡聚物a2、作為不含離子性基的鏈段(A2)的寡聚物a1、作為連接子部位的八氟聯伸苯基之嵌段共聚物b1的合成)

於具備攪拌機、氮氣導入管、Dean-Stark祛水器的500mL三口燒瓶，置入0.56g碳酸鉀(ALDRICH試藥，4mmol)、16g(1mmol)含有離子性基的寡聚物a2(末端羥基)，氮氣置換後，於100mL的N-甲基吡咯啉酮(NMP)、30mL的環己烷中在100℃脫水後，升溫去除環己烷，置入11g(1mmol)不含離子性基的寡聚物a1'(末端氟基)，在105℃進行24小時反應。於大量的異丙醇中再沈澱而進行精製，得到嵌段共聚物b1。重量平均分子量為37萬。

【0157】 嵌段共聚物b1係含有共聚物前述通式(S1)及(S2)所示的構成單元各自50莫耳%、100莫耳%作為含有離子性基的鏈段(A1)、不含離子性基的鏈段(A2)。

【0158】 嵌段共聚物b1本身成為高分子電解質膜時之由中和滴定所求得的離子交換容量為1.8meq/g，由¹H-NMR所求得的莫耳組成比(A1/A2)為56莫耳/44莫耳=1.27，看不到縮酮基之殘存。

【0159】 合成例4

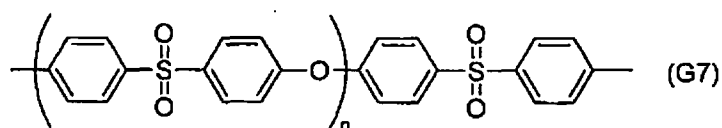
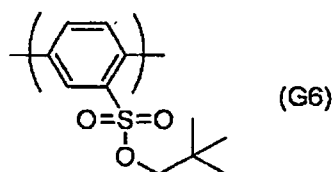
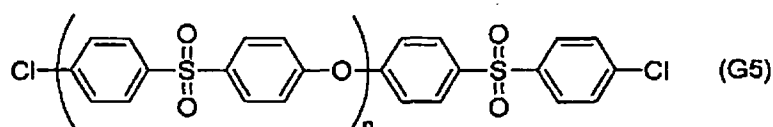
(下述式(G6)所示的鏈段與下述式(G7)所示的鏈段

所構成之聚醚砵(PES)系嵌段共聚物前驅物b2'的合成)

混合 1.62g 無水氯化鎳與 15mL 二甲基亞砵，調整至 70℃。於其中加入 2.15g 2,2'-聯二吡啶，於同溫度下攪拌 10 分鐘，調製含鎳溶液。

【0160】於此，使 1.49g 2,5-二氯苯磺酸(2,2-二甲基丙基)與 0.50g 下述式(G5)所示之 Sumikaexcel PES5200P(住友化學公司製， $M_n=40,000$ ， $M_w=94,000$)溶解於 5mL 的二甲基亞砵中，於所得之溶液中添加 1.23g 鋅粉末，調整至 70℃。於其中，注入前述含鎳溶液，在 70℃ 進行 4 小時聚合反應。將反應混合物加到 60mL 的甲醇中，其次添加 60mL 的 6mol/L 鹽酸，攪拌 1 小時。藉由過濾分離所析出的固體，進行乾燥，以 99% 收率得到 1.62g 灰白色之包含下述式(G6)與下述式(G7)所示的鏈段之嵌段共聚物 b2'。重量平均分子量為 23 萬。

【0161】



【0162】合成例 5

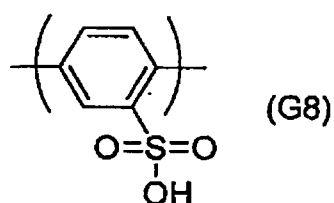
(式(G7)所示的鏈段與下述式(G8)所示的鏈段所構

成之 PES 系嵌段共聚物 b2 的合成)

將 0.23g 合成例 4 所得之嵌段共聚物前驅物 b2' 加到 0.16g 溴化鋰 1 水合物 8mL 的 N-甲基-2-吡咯啉酮之混合溶液中，在 120℃ 反應 24 小時。將反應混合物注入 80mL 的 6mol/L 鹽酸中，攪拌 1 小時。藉由過濾分離所析出之固體。乾燥所分離的固體，得到灰白色之式 (G7) 所示的鏈段與下述式 (G8) 所示的鏈段所構成之嵌段共聚物 b2。所得之聚伸芳基的重量平均分子量為 19 萬。

【0163】 嵌段共聚物 b2 本身成為高分子電解質膜時之由中和滴定所求得的離子交換容量為 2.0meq/g。

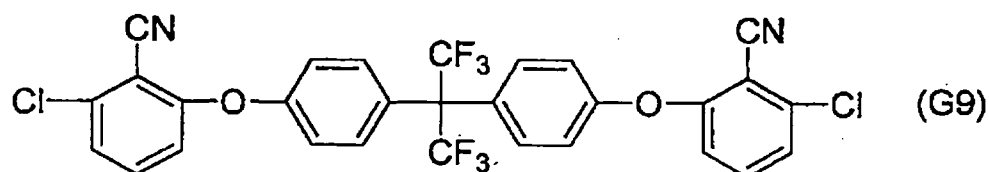
【0164】



【0165】 合成例 6

(下述式 (G9) 所示的疏水性寡聚物 a3 之合成)

【0166】



【0167】 於安裝有攪拌機、溫度計、冷卻管、Dean-Stark管、氮氣導入的三通旋塞的 1L 之三口燒瓶中，量取 49.4g (0.29mol) 2,6-二氯苯甲腈、88.4g (0.26mol) 2,2-雙(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、47.3g (0.34mol) 碳酸鉀。

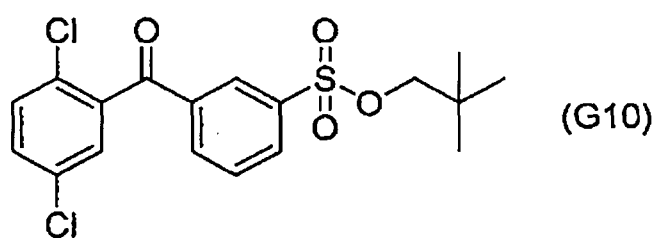
【0168】 氮氣置換後，添加346mL的環丁砜、173mL的甲苯及攪拌。將燒瓶置於油浴中，在150℃使加熱回流。使經由反應所生成的水與甲苯共沸，邊用Dean-Stark管去除至系外邊使反應，在約3小時幾乎沒有看到水之生成。邊徐徐升高反應溫度邊去除大部分的甲苯後，在200℃繼續3小時反應。其次，添加12.3g(0.072mol)2,6-二氯苯甲腈，更反應5小時。

【0169】 將所得之反應液放涼後，添加100mL的甲苯來稀釋。過濾去除副生成的無機化合物之沈澱物，將濾液投入2L的甲醇中。過濾分離所沈澱的生成物，回收及乾燥後，溶解於250mL的四氫呋喃中。將此在2L的甲醇中再沈澱，得到107g目的之寡聚物a3。寡聚物a3的數量平均分子量為7,600。

【0170】 合成例7

(下述式(G10)所示的親水性單體a4之合成)

【0171】



【0172】 於具備攪拌機、冷卻管的3L之三口燒瓶中，添加233.0g(2mol)的氯磺酸，接著添加100.4g(400mmol)2,5-二氯二苯基酮，在100℃的油浴中反應8小時。指定時間後，將反應液徐徐注入1000g碎冰中，以醋酸乙酯萃取。以食鹽水洗淨有機層，用硫酸鎂乾

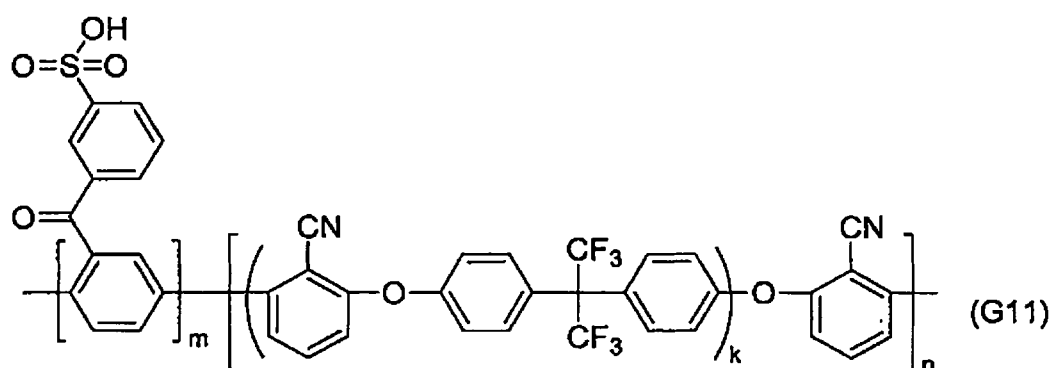
燥後，餾去醋酸乙酯，得到淡黃色的粗結晶 3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺醯氯。粗結晶係不精製，直接使用於下一步驟。

【0173】 將 38.8 g (440 mmol) 2,2-二甲基-1-丙醇 (新戊基醇) 加到 300 mL 的吡啶中，冷卻至約 10°C。於其中費約 30 分鐘徐徐添加上述所得之粗結晶。全量添加後，更攪拌 30 分鐘及反應。反應後，將反應液注入 1000 mL 的鹽酸水中，回收所析出的固體。使所得之固體溶解於醋酸乙酯中，以碳酸氫鈉水溶液、食鹽水洗淨，用硫酸鎂乾燥後，餾去醋酸乙酯，得到粗結晶。將此在甲醇中再結晶，得到式 (G10) 所示的 3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯 a4 之白色結晶。

【0174】 合成例 8

(下述式 (G11) 所示的聚伸芳基系嵌段共聚物 b3 之合成)

【0175】



【0176】 於連接有攪拌機、溫度計、氮氣導入管的 1L 之 3 口燒瓶中，在氮氣下將 166 mL 的經乾燥之 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 加到 13.4 g (1.8 mmol) 的合成例 6 所合成之疏

水性寡聚物、37.6g(93.7mmol)的合成例7所合成之3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯、2.62g(4.0mmol)雙(三苯基膦)鎳二氯化物、10.5g(40.1mmol)三苯基膦、0.45g(3.0mmol)碘化鈉、15.7g(240.5mmol)鋅之混合物中。

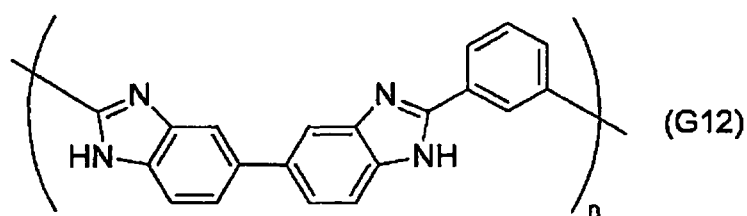
【0177】 於攪拌下加熱反應系(最終加溫至82℃為止)，使反應3小時。觀察反應途中系中的黏度上升。以175mL的DMAc稀釋聚合反應溶液，攪拌30分鐘，於過濾助劑使用矽藻土進行過濾。於安裝有攪拌機之1L的3口瓶中，將24.4g(281毫莫耳)溴化鋰各1/3分成3次，以1小時間隔加到該濾液中，在120℃於氮氣環境下反應5小時。反應後，冷卻至室溫為止，注入4L的丙酮中，凝固。過濾收集凝固物，風乾後，用混合器粉碎，邊在1500mL的1N硫酸中攪拌邊進行洗淨。過濾後，生成物係以離子交換水洗淨直到洗淨液的pH成為5以上為止後，在80℃一夜乾燥，得到38.0g目的之嵌段共聚物b3。此嵌段共聚物之重量平均分子量為18萬。

【0178】 嵌段共聚物b3本身成為高分子電解質膜時之由中和滴定所求得的離子交換容量為2.5meq/g。

【0179】 合成例9

(下述式(G12)所示的聚苯并咪唑(PBI)化合物之合成)

【0180】



【0181】 於具備氮氣導入管之250mL的二口燒瓶中，置入29.7g(93.3mmol)間苯二甲酸二苯酯(東京化成製)及5g聚磷酸(和光純藥製)，氮氣置換後，升溫至150℃為止，熔融、混合。冷卻至室溫為止後，添加20.0g(93.3mmol)3,3'-二胺基聯苯胺(Aldrich製)，再度升溫至150℃為止。於間苯二甲酸二苯酯的熔解後，費5小時升溫至200℃為止。自到達200℃起1小時經過後，減壓30分鐘而去除苯酚後，在200℃進行8小時反應。將所得之褐色固體溶解於350g NMP中，過濾後，於3L的2重量%碳酸氫鈉水溶液中再沈澱而進行精製，得到25.9g(收率90%)式(G12)所示之PBI化合物。

【0182】 [實施例1]

(PBI、鈷添加膜之製作)

將合成例3所得之20g嵌段共聚物b1溶解於80g NMP中。於此溶液中，混合合成例9所得之200mg PBI及200mg鈷微粒子(ALDRICH公司製)，用攪拌機以20,000rpm攪拌3分鐘，得到聚合物濃度20質量%的透明溶液。使用玻璃纖維過濾器加壓過濾所得之溶液後，於玻璃基板上流延塗布，在100℃乾燥4小時後，於氮氣下在150℃熱處理10分鐘，得到聚縮酮酮膜(膜厚15μm)。聚合物的溶解性極良好。在95℃ 10重量%硫酸水溶液中浸漬24小時而質子取代、脫保護反應後，於大過剩量的純水中浸漬24小時而充分洗淨，得到高分子電解質膜f1。

【0183】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離

子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=84：16。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=87：13。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0184】 準備1對的將BASF公司製燃料電池用氣體擴散電極「ELAT(註冊商標)LT120ENSI」 $5\text{g/m}^2\text{Pt}$ 切割成5cm見方者，以高分子電解質膜f1夾住燃料極、氧化極之方式，對向地重疊，在 150°C 、5MPa進加熱加壓3分鐘，形成膜電極複合體。

【0185】 將此膜電極複合體固定於評價用電池單元(cell)，邊保持在 80°C 邊使氫氣以 400mL/分鐘 流至陽極側，使空氣以 400mL/分鐘 流至陰極側。於氣體加濕中使用水冒泡方式，於氫氣、空氣皆在 30°C 加濕而供給至電池單元之狀態下，測定電流電壓曲線，比較在電流值 1A/cm^2 的電壓而測定發電性能。

【0186】 高分子電解質膜f1由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故測定開電路保持時間作為耐久性試驗。藉由與前述發電性能同樣之方法，製作膜電極複合體，固定於評價電池單元，將低加濕狀態的氫(70mL/分鐘 ，背壓 0.1MPaG)與空氣(174mL/分鐘 ，背壓 0.05MPaG)導入電池單元，進行開電路的劣化加速試驗。進行7000小時評價，但由於開電路電壓未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另

途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0187】 [實施例2]

除了使PBI及鈷的添加量成為3g以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f2。

【0188】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=70：30。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=72：28。未見到來自來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0189】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0190】 [實施例3]

除了使PBI及鈷的添加量成為4mg以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f3。

【0191】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇

域中=92：8。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=93：7。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0192】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0193】 [實施例4]

(PBI添加膜之製作)

將合成例3所得之20g嵌段共聚物b1溶解於80g NMP中。於此溶液中，混合合成例9所得之200mg PBI，用攪拌機以20,000rpm攪拌3分鐘，得到聚合物濃度20質量%的透明溶液。使用玻璃纖維過濾器加壓過濾所得之溶液後，於玻璃基板上流延塗布，在100℃乾燥4小時後，於氮氣下在150℃熱處理10分鐘，得到聚縮酮酮膜(膜厚15μm)。聚合物的溶解性極良好。在95℃10重量%硫酸水溶液中浸漬24小時而質子取代、脫保護反應後，於大過剩量的純水中浸漬24小時而充分洗淨，得到高分子電解質膜f4。

【0194】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86：14。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0195】 (Pt觸媒片之製作)

對於 1.00g 擔持 Pt 的碳 (田中貴金屬 (股) 公司製 TEC10E40E, Pt40 重量 %), 添加 5 質量 % Nafion (註冊商標) 分散液 (Aldrich 製, 離子交換容量 (IEC): 0.92 meq/g, 溶劑組成 (質量比): 1-丙醇/水 = 50/50) 經濃縮成 11 質量 % 之聚合物溶液 3.31g, 更添加 3.24g 的乙醇後, 用均質機充分混合而得到電極墨。用網版印刷法, 將此電極墨塗布於 PTFE 片上。塗布量係以 Pt 擔持量及聚合物擔持量皆成為 0.50 mg/cm^2 之塗布量。塗布後, 藉由於室溫下 1 小時, 於空氣中在 120°C 1 小時進行乾燥, 得到大小 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 、厚度 $10 \mu\text{m}$ 左右之觸媒片 c1。

【0196】 (含有 Pt、Co 的觸媒片之製作)

藉由將 0.45g K_2PtCl_4 、0.14g CoCl_3 、0.50g 碳黑 (一次粒徑: $40 \sim 60 \text{ nm}$) 加到 2.5L 的超純水中, 攪拌而調製含有鉑鹽、鈷鹽、碳微粒子之水溶液。

【0197】 邊 Ar 沖洗該水溶液邊攪拌 30 分鐘後, 以 0.2L/分鐘的流量吹入氫氣, 再機械攪拌 12 小時。其次, 過濾水溶液, 自水溶液過濾分離擔持有 Pt/Co 合金奈米粒子的碳微粒子, 在 80°C 乾燥 3 小時。

【0198】 TEM 觀察之結果為在擔持 Pt/Co 合金的碳中, 鉑鈷合金 (Ru: 50 質量 %) 之奈米粒子 (平均粒徑: 2 nm , 比表面積: $100 \sim 200 \text{ cm}^2/\text{mg}$) 係以 36 質量 % 的擔持量高分散於碳微粒子中。

【0199】 除了代替 1g 擔持 Pt 的碳, 使用 0.5g 擔持 Pt 的碳與 0.5g 擔持 Pt/Co 合金的碳以外, 與前述觸媒片 c1 同

樣地，得到 Pt、Co 觸媒片 c2。

【0200】於此等的觸媒片之中，以觸媒片 c1 作為陽極觸媒層，以觸媒片 c2 作為陰極觸媒層。

【0201】（包含含鈷的陰極之被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體之製作）

使如此所得之陽極觸媒層與陰極觸媒層相向，在其間夾住經切割成 $7\text{cm} \times 7\text{cm}$ 的高分子電解質膜 f4，藉由在 160°C 、 0.1MPa 的面壓下熱壓，將陽極觸媒層與陰極觸媒層轉印至高分子電解質膜及接合，製作被覆觸媒層之電解質膜。

【0202】於此 MEA 的兩側（陽極觸媒層與陰極觸媒層的外表面）上固定作為氣體擴散層（GDL）的碳布（美國 DE NORA NORTH AMERICA 公司製 ELAT（註冊商標）B-1），製作膜電極複合體。

【0203】所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0204】[實施例 5]

（包含含鈷的陽極之被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體之製作）

除了以觸媒片 c1 作為陰極觸媒層，以觸媒片 c2 作為

陽極觸媒層以外，與實施例4同樣地，製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0205】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0206】 [實施例6]

(鈷微粒子塗布膜之製作)

於實施例4所製作之高分子電解質膜f4(大小7cm×7cm)上，塗布鈷微粒子15重量%水分散液200mg(ALDRICH公司製鈷微粒子分散於超純水中者)。塗布後，藉由在室溫下1小時，在空氣中120℃1小時進行乾燥，得到大小7cm×7cm之鈷塗布膜f5。

【0207】 除了代替高分子電解質膜f4，使用鈷塗布膜f5，以觸媒片c1作為陰極、陽極兩者之觸媒層以外，與實施例4同樣地，製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0208】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。此時，以鈷塗布面作為陰極，進行評價。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經

過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0209】 [實施例7]

(鈷塗布GDL之製作)

於5cm×5cm的碳布(美國DE NORA NORTH AMERICA公司製ELAT(註冊商標)B-1)上，塗布鈷微粒子15重量%水分散液100mg(ALDRICH公司製鈷微粒子分散於超純水中者)。塗布後，藉由在室溫下1小時，在空氣中120℃1小時進行乾燥，得到大小5cm×5cm之鈷塗布GDL氣體擴散層g1。

除了以觸媒片c1作為陰極、陽極兩者的觸媒層，陽極的氣體擴散層為g1以外，與實施例4同樣地，製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0210】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0211】 [實施例8]

(PBI、乙醯丙酮鈷錯合物添加膜之製作)

除了代替1g的鈷微粒子20重量%水分散液，使用200mg三(乙醯丙酮)鈷(ALDRICH公司製)以外，與實施例

1同樣地製造高分子電解質膜f6。

【0212】於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=82：18。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=87：13。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0213】除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f6以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0214】所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0215】[實施例9]

(PBI、硝酸鈷添加膜之製作)

將0.480g的硝酸鈷(II)六水合物(ALDRICH公司製)溶解於純水中而成為30L，調製55 μ mol/L的硝酸鈷(II)溶液。於此溶液中，將實施例4所製造之20g高分子電解質膜f4浸漬72小時，藉由與磺酸基的離子交換，得到併入有鈷離子的高分子電解質膜f7。

【0216】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86：14。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=91：9。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0217】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0218】 [實施例10]

(酞菁、鈷添加膜之製作)

除了代替200mg的PBI，使用200mg酞菁(和光純藥工業公司製)以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f8。

【0219】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=85：15。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86：14。未見到來自PBI的島狀之

相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0220】除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f8以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0221】所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0222】[實施例11]

(以NRE211CS為基礎之含鈷的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替20g的嵌段共聚物b1，使用20g Nafion(註冊商標)的一種之NRE211CS以外，與實施例4同樣地製造高分子電解質膜f9。

【0223】於TEM觀察中，皆未看到任何的相分離構造(亦未看到以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0224】除了代替高分子電解質膜f4，使用高分子電解質膜f9以外，與實施例5同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0225】所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其

結果。

【0226】 [實施例12]

(以 PES 系嵌段共聚物為基礎之含鈷的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替嵌段共聚物 b1，使用合成例 5 所得之 PES 系嵌段共聚物 b2 以外，與實施例 1 同樣地製造高分子電解質膜 f10。

【0227】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 83 : 17。使用 EDX 所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 86 : 14。未見到來自 PBI 的島狀之相分離構造(以 PBI 作為主成分的 2nm 以上之相分離)。

【0228】 除了代替高分子電解質膜 f1，使用高分子電解質膜 f10 以外，與實施例 1 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0229】 所得之膜由於在 NMP 中可溶，測定分子量保持率作為耐久性試驗。以與實施例 1 記載之發電性能同樣之方法，製作膜電極複合體，固定於評價電池單元，一邊保持在 80℃，一邊將低加濕狀態的氫(70mL/分鐘，背壓 0.1MPaG)與空氣(174mL/分鐘，背壓 0.05MPaG)導入電池單元，進行開電路的劣化加速試驗。於此條件下使燃料電池電池單元作動 1000 小時後，取出膜電極複合體，投入乙醇/水的混合溶液中，更進行超音波處理而去除

觸媒層。然後，測定殘餘的高分子電解質膜之分子量，作為分子量保持率評價。另途測定電解質膜的離子交換容量及發電性能，表1中顯示其結果。

【0230】 [實施例13]

(以聚伸芳基系嵌段共聚物為基礎之含鈷的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替嵌段共聚物b1，使用合成例8所得之聚伸芳基系嵌段共聚物b3以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f11。

【0231】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=84：16。使用EDX所測定的鈷之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=88：12。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0232】 除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f11以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0233】 所得之膜由於在NMP中可溶，與實施例12同樣地評價發電性能及分子量保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0234】 [實施例14]

(PBI、鈳添加膜之製作)

除了代替200mg鈷微粒子，添加鈳微粒子20重量%水

分散液 1g(Strem公司製，粒徑 $< 20\text{nm}$ ，已濃縮成 500mg/L 濃度者，鈇量 200mg)以外，與實施例 1 同樣地製造高分子電解質膜 f12。

【0235】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = $84:16$ 。使用 EDX 所測定的鈇之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = $87:13$ 。未見到來自 PBI 的島狀之相分離構造(以 PBI 作為主成分的 2nm 以上之相分離)。

【0236】 所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0237】 [實施例 15]

除了使 PBI 及鈇的添加量成為 3g 以外，與實施例 14 同樣地製造高分子電解質膜 f13。

【0238】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = $70:30$ 。使用 EDX 所測定的鈇之存在比係親水性疇

域中：疏水性疇域中=72：28。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0239】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0240】 [實施例16]

除了使PBI及鈇的添加量成為4mg以外，與實施例14同樣地製造高分子電解質膜f14。

【0241】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=92：8。使用EDX所測定的鈇之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=93：7。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0242】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0243】 [實施例17]

(含有Pt、Ru的觸媒片之製作)

除了代替擔持 Pt 的碳，使用擔持 Pt、Ru 的碳(田中貴金屬(股)公司製 TEC66E50，Pt25重量%，Ru25重量%)以外，與前述觸媒片 c1 同樣地，得到 Pt、Ru 觸媒片 c3。

【0244】(包含含鈳的陰極之被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體之製作)

除了代替觸媒片 c2，使用觸媒片 c3 以外，與實施例 4 同樣地製作被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體。

【0245】所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0246】[實施例 18]

(包含含鈳的陽極之被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體之製作)

除了以觸媒片 c1 作為陰極觸媒層，以觸媒片 c3 作為陽極觸媒層以外，與實施例 17 同樣地，製作被覆觸媒層的電解質膜及膜電極複合體。

【0247】所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐

久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0248】 [實施例19]

(鈳微粒子塗布膜之製作)

於實施例4所製作之高分子電解質膜f4(大小7cm×7cm)上，塗布鈳微粒子15重量%水分散液%水分散液200mg(Strem公司製，粒徑<20nm，已濃縮500mg/L的濃度者，鈳量30mg)。塗布後，藉由在室溫下1小時，在空氣中於120℃1小時進行乾燥，得到大小7cm×7cm之鈳塗布膜f15。

【0249】 除了代替高分子電解質膜f4，使用鈳塗布膜f15，以觸媒片c1作為陰極、陽極兩者之觸媒層以外，與實施例4同樣地，製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0250】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。此時，以鈳塗布面作為陽極，進行評價。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0251】 [實施例20]

(鈳塗布GDL之製作)

於5cm×5cm的碳布(美國DE NORA NORTH AMER

ICA公司製ELAT(註冊商標)B-1)上，塗布鈇微粒子15重量%水分散液100mg(Strem公司製，粒徑 $< 20\text{nm}$ ，已濃縮成500mg/L濃度者，鈇量10mg)。塗布後，藉由在室溫下1小時，在空氣中於 120°C 1小時進行乾燥，得到大小 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 之鈇塗布GDL氣體擴散層g2。

除了以觸媒片c1作為陰極、陽極兩者之觸媒層，陽極的氣體擴散層為g2以外，與實施例4同樣地，製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0252】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0253】 [實施例21]

(PBI、乙醯丙酮鈇錯合物添加膜之製作)

除了代替1g的鈇微粒子20重量%水分散液，使用200mg三(乙醯丙酮)鈇(ALDRICH公司製)以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f16。

【0254】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=82：18。使用EDX所測定的鈇之存在比係親水性疇

域中：疏水性疇域中=87：13。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0255】除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f16以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0256】所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0257】[實施例22]

(酞菁、釔添加膜之製作)

除了代替200mg的PBI，使用200mg酞菁(和光純藥工業公司製)以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f17。

【0258】於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=85/15。使用EDX所測定的釔之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86/14。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0259】除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子

電解質膜 f17 以外，與實施例 1 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0260】 所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0261】 [實施例 23]

(以 NRE211CS 為基礎之含鈦的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替觸媒片 c2，使用觸媒片 c3 以外，與實施例 11 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0262】 所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0263】 [實施例 24]

(以 PES 系嵌段共聚物為基礎的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替嵌段共聚物 b1，使用合成例 5 所得之 PES 系嵌段共聚物 b2 以外，與實施例 14 同樣地製造高分子電解質膜 f18。

【0264】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共

連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=87/13。使用EDX所測定的鈦之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86/14。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0265】除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f18以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0266】所得之膜由於在NMP中可溶，測定分子量保持率作為耐久性試驗。以與實施例1記載之發電性能同樣之方法，製作膜電極複合體，固定於評價電池單元，一邊保持在80℃，一邊將低加濕狀態的氫(70mL/分鐘，背壓0.1MPaG)與空氣(174mL/分鐘，背壓0.05MPaG)導入電池單元，進行開電路的劣化加速試驗。於此條件下使燃料電池電池單元作動1000小時後，取出膜電極複合體，投入乙醇/水的混合溶液中，更進行超音波處理而去除觸媒層。然後，測定殘餘的高分子電解質膜之分子量，作為分子量保持率評價。另途測定電解質膜的離子交換容量及發電性能，表1中顯示其結果。

【0267】 [實施例25]

(以聚伸芳基系嵌段共聚物為基礎的被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之製作)

除了代替嵌段共聚物b1，使用合成例8所得之聚伸芳基系嵌段共聚物b3以外，與實施例1同樣地製造高分子電

解質膜 f19。

【0268】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 84/16。使用 EDX 所測定的鈦之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 88/12。未見到來自 PBI 的島狀之相分離構造 (以 PBI 作為主成分的 2nm 以上之相分離)。

【0269】 除了代替高分子電解質膜 f1，使用高分子電解質膜 f19 以外，與實施例 1 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0270】 所得之膜由於在 NMP 中可溶，與實施例 12 同樣地評價發電性能及分子量保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0271】 [實施例 26]

(PBI、銀添加膜之製作)

除了代替 200mg 鈷微粒子，添加銀微粒子 20 重量 % 水分散液 1g (Strem 公司製，粒徑 < 20nm，已濃縮 500mg/L 濃度者，銀量 200mg) 以外，與實施例 1 同樣地製造高分子電解質膜 f20。

【0272】 於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 84/17。使用 EDX 所測定的鈦之存在比係親水性疇

域中：疏水性疇域中=87/13。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0273】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0274】 [實施例27]

(PBI、鈇添加膜之製作)

除了代替200mg鈇微粒子，添加鈇微粒子20重量%水分散液1g(Strem公司製，粒徑<20nm，已濃縮500mg/L濃度者，鈇量200mg)以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f21。

【0275】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=84/17。使用EDX所測定的鈇之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=85/15。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0276】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電

路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0277】 [實施例28]

(PBI、硝酸鈮添加膜之製作)

除了代替0.480g硝酸鈮六水合物，添加0.380g硝酸鈮(II)以外，與實施例9同樣地製造高分子電解質膜f22。

【0278】 於TEM觀察中，可確認到周期長30nm的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用EDX，自氮原子的分布所計算之PBI的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=84/16。使用EDX所測定的鈮之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中=86/14。未見到來自PBI的島狀之相分離構造(以PBI作為主成分的2nm以上之相分離)。

【0279】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例1同樣地，由於即使7000小時經過後開電路電壓也未下降至0.7V以下而中斷評價，比較初期電壓與7000小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0280】 [實施例29]

(PBI、銻添加膜之製作)

除了代替200mg鈮微粒子，添加銻微粒子20重量%水

分散液 1g(Strem公司製，粒徑 < 20nm，已濃縮 500mg/L 濃度者，銻量 200mg)以外，與實施例 1 同樣地製造高分子電解質膜 f23。

【0281】於 TEM 觀察中，可確認到周期長 30nm 的共連續樣式之相分離構造。含有離子性基的疇域、不含離子性基的疇域皆形成連續相。又，使用 EDX，自氮原子的分布所計算之 PBI 的存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 84/16。使用 EDX 所測定的鈦之存在比係親水性疇域中：疏水性疇域中 = 84/16。未見到來自 PBI 的島狀之相分離構造(以 PBI 作為主成分的 2nm 以上之相分離)。

【0282】所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐久性。與實施例 1 同樣地，由於即使 7000 小時經過後開電路電壓也未下降至 0.7V 以下而中斷評價，比較初期電壓與 7000 小時經過時間點的電壓，評價電解質膜的化學耐久性作為電壓保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【0283】[比較例 1]

除了不使用 PBI 及鈷微粒子以外，與實施例 1 同樣地製造電解質膜 f1'。

【0284】除了代替高分子電解質膜 f1，使用高分子電解質膜 f1' 以外，與實施例 1 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0285】所得之膜由於在 NMP 中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例 1 同樣地評價發電性能及化學耐

久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0286】 [比較例2]

除了不使用鈷微粒子以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f2'。

【0287】 除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f2'以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0288】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0289】 [比較例3]

除了不使用PBI以外，與實施例1同樣地製造高分子電解質膜f3'。

【0290】 除了代替高分子電解質膜f1，使用高分子電解質膜f3'以外，與實施例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0291】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0292】 [比較例4]

除了代替高分子電解質膜f4，使用高分子電解質膜f1'以外，與實施例5同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜

及膜電極複合體。

【0293】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與實施例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0294】 [比較例5]

除了代替嵌段共聚物b1，使用NRE211CS以外，與比較例1同樣地製造電解質膜f4'。

【0295】 除了代替高分子電解質膜f1'，使用高分子電解質膜f4'以外，與比較例1地同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0296】 所得之膜由於在NMP中不溶，無法測定分子量保持率，故與比較例1同樣地評價發電性能及化學耐久性。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0297】 [比較例6]

除了代替嵌段共聚物b1，使用嵌段共聚物b2以外，與比較例1同樣地製造電解質膜f5'。

【0298】 除了代替高分子電解質膜f1'，使用高分子電解質膜f5'以外，與比較例1同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0299】 所得之膜由於在NMP中可溶，與實施例12同樣地評價發電性能及分子量保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表1中顯示其結果。

【0300】 [比較例7]

除了代替嵌段共聚物 b1，使用嵌段共聚物 b3 以外，與比較例 1 同樣地製造電解質膜 f6'。

【0301】除了代替高分子電解質膜 f1'，使用高分子電解質膜 f6' 以外，與比較例 1 同樣地製作被覆觸媒層之電解質膜及膜電極複合體。

【0302】所得之膜由於在 NMP 中可溶，與實施例 12 同樣地評價發電性能及分子量保持率。另途測定電解質膜的離子交換容量，表 1 中顯示其結果。

【 0303 】 [表 1-1]

	含有離子性基的 聚合物(A)	具有唑環的 化合物(B)	含過渡金屬的 添加劑(C)	含過渡金屬的 添加劑(C)之 摻合處	IEC (meq/g)	發電 性能 (V)	開電路 保持時間 (小時)	電壓 保持率 (%)	分子量 保持率 (%)
實施例 1	b1	PBI	鈷微粒子	電解質膜中	1.76	0.38	7000~	88	-
實施例 2	b1	PBI	鈷微粒子	電解質膜中	1.22	0.28	7000~	99	-
實施例 3	b1	PBI	鈷微粒子	電解質膜中	1.79	0.39	6250	-	-
實施例 4	b1	PBI	鈷微粒子	陰極觸媒層	1.78	0.46	7000~	89	-
實施例 5	b1	PBI	鈷微粒子	陽極觸媒層	1.78	0.39	7000~	87	-
實施例 6	b1	PBI	鈷微粒子	電解質膜表面	1.78	0.40	7000~	89	-
實施例 7	b1	PBI	鈷微粒子	陽極 GDL	1.78	0.39	7000~	87	-
實施例 8	b1	PBI	乙醯丙酮鈷	電解質膜中	1.75	0.35	7000~	89	-
實施例 9	b1	PBI	硝酸鈷	電解質膜中 (浸漬)	1.74	0.34	7000~	88	-
實施例 10	b1	酞菁	鈷微粒子	電解質膜中	1.76	0.38	7000~	87	-
實施例 11	NRE211CS	PBI	鈷微粒子	陽極觸媒層	0.9	0.45	1240	-	-
實施例 12	b2	PBI	鈷微粒子	電解質膜中	1.98	0.41	-	-	93
實施例 13	b3	PBI	鈷微粒子	電解質膜中	2.4	0.45	-	-	96

【 0304】 [表 1-2]

	含有離子性基的 聚合物(A)	具有唑環的 化合物(B)	含過渡金屬的 添加劑(C)	含過渡金屬的 添加劑(C)之 摻合處	IEC (meq/g)	發電 性能 (V)	開電路 保持時間 (小時)	電壓 保持率 (%)	分子量 保持率 (%)
實施例 14	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.76	0.37	7000h~	89	-
實施例 15	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.23	0.27	7000h~	98	-
實施例 16	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.79	0.39	6320h	-	-
實施例 17	b1	PBI	鈦微粒子	陰極觸媒層	1.78	0.38	7000h~	87	-
實施例 18	b1	PBI	鈦微粒子	陽極觸媒層	1.78	0.38	7000h~	92	-
實施例 19	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜表面	1.77	0.38	7000h~	94	-
實施例 20	b1	PBI	鈦微粒子	陽極 GDL	1.78	0.38	7000h~	90	-
實施例 21	b1	PBI	乙醯丙酮鈦錯合物	電解質膜中	1.74	0.34	7000h~	90	-
實施例 22	b1	酞菁	鈦微粒子	電解質膜中	1.75	0.35	7000h~	86	-
實施例 23	NRE211CS	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	0.9	0.37	1330h	-	-
實施例 24	b2	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.97	0.33	-	-	94
實施例 25	b3	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	2.4	0.37	-	-	96
實施例 26	b1	PBI	銀微粒子	電解質膜中	1.75	0.38	7000h~	84	-
實施例 27	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.77	0.38	7000h~	87	-
實施例 28	b1	PBI	硝酸鈦	電解質膜中	1.75	0.36	7000h~	85	-
實施例 29	b1	PBI	鈦微粒子	電解質膜中	1.76	0.38	7000h~	89	-

【 0305】 [表 1-3]

	含有離子性基的 聚合物(A)	具有唑環的 化合物(B)	含過渡金屬的 添加劑(C)	含過渡金屬的 添加劑(C)之 摻合處	IEC (meq/g)	發電 性能 (V)	開電路 保持時間 (小時)	電壓 保持率 (%)	分子量 保持率 (%)
比較例1	b1	-	-	-	1.8	0.40	1490	-	-
比較例2	b1	PBI	-	-	1.78	0.38	5220	-	-
比較例3	b1	-	鈷微粒子	電解質膜中	1.79	0.39	3110	-	-
比較例4	b1		鈷微粒子	陽極觸媒層	1.8	0.47	2420	-	-
比較例5	NRE211CS	-	-	-	0.92	0.40	90	-	-
比較例6	b2	-	-	-	2.01	0.36	-	-	59
比較例7	b3	-	-	-	2.49	0.39	-	-	65

【0306】由表1可知，製作包含具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體之實施例1~10、14~22及26~29的開電路保持時間，係比添加劑未摻合之比較例1及僅添加有具有唑環的化合物(B)之比較例2、僅添加有含過渡金屬的添加劑之比較例3或比較例4還長。又，藉由比較實施例11及23與比較例5、實施例12及24與比較例6、實施例13及25與比較例7可知，加有具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)者係開電路保持時間或分子量保持率較優異。根據上述，包含具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之高分子電解質膜、被覆觸媒層之電解質膜、膜電極複合體係顯示可賦予對於因燃料電池的發電所生成的過氧化氫或羥基自由基之優異耐久性。

[產業上之可利用性]

【0307】本發明之高分子電解質組成物及高分子電解質膜係可適用於各種的電化學裝置(例如，燃料電池、水電解裝置、氯鹼電解裝置、氫壓縮裝置、氧化還原流動電池等)。於此等裝置之中，較適合燃料電池用，特別適合以氫作為燃料之燃料電池。

【0308】本發明之固體高分子型燃料電池之用途係沒有特別的限定，但較宜使用作為行動電話、個人電腦、PDA、攝影機、數位相機等之攜帶機器、無線吸塵器等之家電、玩具類、電動汽車、摩托車、汽車、巴士、卡車等之車輛或船舶、鐵路等的移動體之電力供給源

、固定型發電機等以往的一次電池、二次電池之替代、
或與此等的混合電源。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

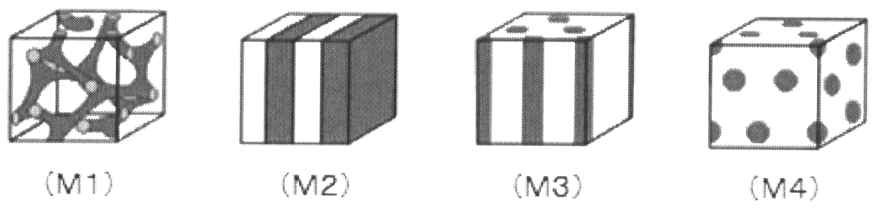
- 1.一種高分子電解質組成物，其係含有含離子性基的聚合物(A)、具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之高分子電解質組成物，其中該過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈉、銻、鈹、銀及金之群組的1種以上。
- 2.如請求項1之高分子電解質組成物，其中該過渡金屬係選自鈷及鈉的1種以上。
- 3.如請求項1或2之高分子電解質組成物，其中含離子性基的聚合物(A)係含離子性基的芳香族烴系聚合物。
- 4.如請求項3之高分子電解質組成物，其中含離子性基的聚合物(A)係含有離子性基的鏈段(A1)與不含離子性基的鏈段(A2)各別含有1個以上之嵌段共聚物。
- 5.一種高分子電解質膜，其係如請求項1至4中任一項之高分子電解質組成物所構成。
- 6.如請求項5之高分子電解質膜，其具有共連續樣式或層狀樣式之相分離構造。
- 7.如請求項6之高分子電解質膜，其中該相分離構造包含親水性疇域與疏水性疇域，存在於親水性疇域中之該具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之各自的濃度，係存在於疏水性疇域中之該具有唑環的化合物(B)及含過渡金屬的添加劑(C)之濃度的各自2倍以上。
- 8.一種被覆觸媒層之電解質膜，其係具有：包含含離子性基的聚合物(A)之高分子電解質膜、在該高分子電解質膜的第一面上所形成的陽極觸媒層及在該高分子電

解質膜的第二面上所形成的陰極觸媒層之被覆觸媒層之電解質膜，其中於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層所選出的至少一處包含具有唑環的化合物(B)，且於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層、高分子電解質膜與陽極觸媒層之間、高分子電解質膜與陰極觸媒層之間所選出的至少一處包含含過渡金屬的添加劑(C)，該過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈦、銻、鈹、銀及金之群組的至少一種。

9.一種膜電極複合體，其係具有：包含含離子性基的聚合物(A)之高分子電解質膜、在該高分子電解質膜的第一面上所形成的陽極觸媒層、在該高分子電解質膜的第二面上所形成的陰極觸媒層、陽極氣體擴散層及陰極氣體擴散層之膜電極複合體，其中於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層所選出的至少一處包含具有唑環的化合物(B)，且於由高分子電解質膜、陽極觸媒層、陰極觸媒層、高分子電解質膜與陽極觸媒層之間、高分子電解質膜與陰極觸媒層之間、陽極氣體擴散層、陰極氣體擴散層、陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之間、陰極氣體擴散層與陰極觸媒層之間所選出的至少一處包含含過渡金屬的添加劑(C)，該過渡金屬係選自包含鈷、鎳、鈦、銻、鈹、銀及金之群組的至少一種。

10.一種固體高分子型燃料電池，其係使用如請求項 5 至 7 中任一項之高分子電解質膜、如請求項 8 之被覆觸媒層之電解質膜或如請求項 9 之膜電極複合體所構成。

圖式



第1圖