



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101601156 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 28

(21) 申请号 200780049620. 2

代理人 刘多益 胡烨

(22) 申请日 2007. 12. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 8/02 (2006. 01)

002179/2007 2007. 01. 10 JP

H01M 8/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 8/26 (2006. 01)

2009. 07. 09

C08J 5/22 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

H01B 1/06 (2006. 01)

PCT/JP2007/075027 2007. 12. 26

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

US 2004/0097603 A1, 2004. 05. 20, 全文.

W02008/084701 JA 2008. 07. 17

JP 2004185891 A, 2004. 07. 02, 全文.

US 5463005 A, 1995. 10. 31, 全文.

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

审查员 马珊珊

地址 日本东京

(72) 发明人 本村了 下平哲司 三枝木孝志

斋藤贡

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

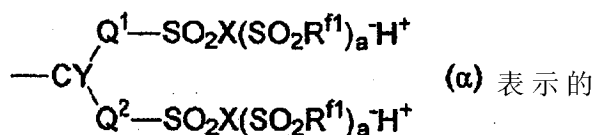
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

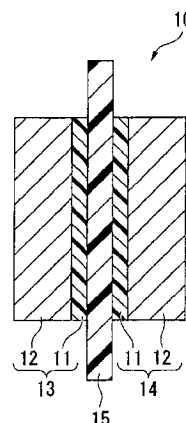
固体高分子电解质膜及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体

(57) 摘要

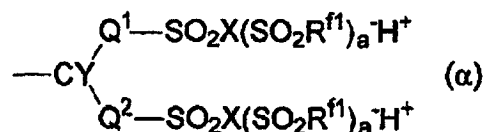
本发明提供可在高温、低加湿环境下长期稳定地显现出高发电性能的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及可获得该膜电极接合体的固体高分子电解质膜。本发明是含有质子传导性聚合物的固体高分子电解质膜, 该固体高分子电解质膜的特征在于, 所述质子传导性聚合物为具备含有下式 (α):



基团的重复单元的含氟聚合物。本发明的固体高分子电解质膜在温度为 80℃、相对湿度为 40% 的气氛下实现了不足 150 质量% 的低含水率和 0.07S/cm 以上的高电导率。



1. 固体高分子电解质膜,其特征在于,含有在温度为 80℃且相对湿度为 40%的气氛下的电导率为 0.07S/cm 以上且含水率不足 150 质量%的质子传导性聚合物,所述质子传导性聚合物为含氟聚合物,所述含氟聚合物包含具有下式 (α) 表示的基团的重复单元,



其中, Q¹ 为全氟亚烷基或具有醚性氧原子的全氟亚烷基, Q² 为单键、全氟亚烷基或具有醚性氧原子的全氟亚烷基, R^{f1} 为全氟烷基或具有醚性氧原子的全氟烷基, X 为氧原子、氮原子或碳原子, a 在 X 为氧原子时为 0, 在 X 为氮原子时为 1, 在 X 为碳原子时为 2, Y 为氟原子或 1 价全氟有机基团。

2. 固体高分子型燃料电池用膜电极接合体,其特征在于,具备阳极、阴极和被配置在所述阳极和所述阴极间的权利要求 1 所述的固体高分子电解质膜,所述阳极具有催化剂层,所述阴极具有催化剂层。

3. 如权利要求 2 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体,其特征在于,被用于通过向所述阴极供给相对湿度 40%以下的空气来进行发电的固体高分子型燃料电池。

4. 如权利要求 3 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体,其特征在于,被用于通过将所述膜电极接合体的温度维持在 90℃以上来进行发电的固体高分子型燃料电池。

5. 固体高分子型燃料电池的运转方法,它是具有权利要求 2 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的固体高分子型燃料电池的运转方法,其特征在于,通过向所述阴极供给相对湿度 40%以下的空气,并且将所述膜电极接合体的温度维持在 90℃以上来进行发电。

固体高分子电解质膜及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体

技术领域

[0001] 本发明涉及固体高分子电解质膜及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体。

背景技术

[0002] 近年,要求固体高分子型燃料电池可在以汽车用途为中心的更高温下且更低加湿环境下的运转。因此,作为膜电极接合体的固体高分子电解质膜及催化剂层所含的质子传导性聚合物,要求其是在低加湿环境下显现出高导电性的材料。

[0003] 为使质子传导性聚合物的导电性提高,可增加离子性基团。

[0004] 但是,增加离子性基团会使质子传导性聚合物的含水率提高。如果用于固体高分子电解质膜的质子传导性聚合物的含水率过高,则质子传导性聚合物发生膨润,固体高分子电解质膜的体积增大。其结果是,固体高分子电解质膜的膜强度下降,长期运转时的耐久性可能会下降。

[0005] 作为固体高分子电解质膜的材料,从化学耐久性的角度考虑,通常使用含氟聚合物。作为该聚合物,已知例如下述聚合物。

[0006] (1) 四氟乙烯和 $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX}^1)_m-\text{O}_q-(\text{CF}_2)_n-\text{A}$ (X^1 为氟原子或三氟甲基, m 为 $0 \sim 3$ 的整数, n 为 $1 \sim 12$ 的整数, q 为 0 或 1 , A 为磺酸型官能团) 的共聚物(专利文献 1)。

[0007] (2) 以 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_k-\text{[CF}_2\text{-CF(-O(CF}_2\text{)}_2\text{-SO}_3\text{H)]}_1-$ 表示的共聚物(非专利文献 1)。

[0008] 为了维持低加湿环境下的高导电性,(1) 的聚合物变成含水率非常高的聚合物,这样长期运转时的固体高分子电解质膜的耐久性可能会下降。

[0009] (2) 的聚合物的导电性不够,且如果为了提高导电性而提高聚合物的离子交换容量,则含水率变得过高,长期运转时的固体高分子电解质膜的耐久性可能会下降。

[0010] 专利文献 1:日本专利特开平 6-260185 号公报

[0011] 非专利文献 1:池田正纪等,第 54 届高分子讨论会预稿集, PolymerPreprints, Japan, 2005 年,第 54 卷,第 2 号, p. 4521-4522

[0012] 发明的揭示

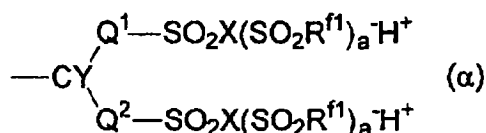
[0013] 本发明提供高温、低加湿环境下可长期稳定地显现高发电性能的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及可获得该膜电极接合体的固体高分子电解质膜。

[0014] 本发明的固体高分子电解质膜的特征在于,含有在温度为 80°C 且相对湿度为 40% 的气氛下的电导率为 0.07S/cm 以上且含水率不足 150 质量%的质子传导性聚合物。

[0015] 较好的是所述质子传导性聚合物为含氟聚合物,从耐久性的角度考虑,特好的是全氟聚合物。

[0016] 较好的是所述含氟聚合物包含具有下式 (α) 表示的基团的重复单元,

[0017]



[0018] 其中, Q^1 为可具有醚性氧原子的全氟亚烷基, Q^2 为单键或可具有醚性氧原子的全氟亚烷基, R^{fl} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基, X 为氧原子、氮原子或碳原子, a 在 X 为氧原子时为 0, 在 X 为氮原子时为 1, 在 X 为碳原子时为 2, Y 为氟原子或 1 价全氟有机基团。

[0019] 本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体具备阳极、阴极和被配置在所述阳极和所述阴极间的所述固体高分子电解质膜, 所述阳极具有催化剂层, 所述阴极具有催化剂层。

[0020] 较好的是本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体被用于通过向所述阴极供给相对湿度 40% 以下的空气来进行发电的固体高分子型燃料电池。

[0021] 较好的是该固体高分子型燃料电池通过将所述膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上来进行发电。

[0022] 本发明的固体高分子型燃料电池的运转方法是具有本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的固体高分子型燃料电池的运转方法, 该运转方法的特征在于, 通过向所述阴极供给相对湿度 40% 以下的空气, 并且将所述膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上来进行发电。

[0023] 利用本发明的固体高分子电解质膜, 可获得高温、低加湿环境下可长期稳定地显现高发电性能的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体。

[0024] 本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体可在高温、低加湿环境下长期稳定地显现出高发电性能。

[0025] 利用本发明的固体高分子型燃料电池的运转方法, 固体高分子型燃料电池可在高温、低加湿环境下长期稳定地显现出高发电性能。

[0026] 附图的简单说明

[0027] 图 1 是表示本发明的膜电极接合体的一例的剖视图。

[0028] 图 2 是表示本发明的膜电极接合体的另一例的剖视图。

[0029] 符号说明: 10 为膜电极接合体, 11 为催化剂层, 13 为阳极, 14 为阴极, 15 为固体高分子电解质膜。

[0030] 实施发明的最佳方式

[0031] 本说明书中, 式 (α) 表示的基团记为基团 (α)。其它式表示的基团同样表述。此外, 式 (1) 表示的化合物记为化合物 (1)。其它式表示的化合物也同样表述。

[0032] < 固体高分子电解质膜 >

[0033] 固体高分子电解质膜是含有质子传导性聚合物的膜。

[0034] 质子传导性聚合物的温度 80℃、相对湿度 40% 的气氛下的电导率为 0.07S/cm 以上, 较好为 0.08S/cm 以上。质子传导性聚合物的电导率如果为 0.07S/cm 以上, 则即使在高温、低加湿环境下, 具体来讲是向阴极供给相对湿度 40% 以下的空气、将膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上而进行发电的情况下, 作为膜电极接合体也可显现高发电性能。固体高分子电解质膜可含补强材料等, 但电解质最好实质上由所述质子传导性聚合物形成。

[0035] 提高固体高分子电解质膜包含的质子传导性聚合物的导电性对于低加湿环境下

的发电性能（电池电压）的提高特别有效。这一现象基于下述 2 种效果而显现。

[0036] （降低固体高分子电解质膜的电阻损耗的效果）

[0037] 在低加湿环境下固体高分子电解质膜的电阻损耗受到构成固体高分子电解质膜的质子传导性聚合物的导电性的影响特别大。

[0038] （固体高分子电解质膜中的水分布的平均化所导致的发电性能的提高效果）

[0039] 低加湿环境下，固体高分子电解质膜内的水分布易产生偏差。例如，在固体高分子电解质膜的厚度方向，在阴极侧有水生成而形成湿润的状态，与此相对，阳极侧变为干燥状态。该水分布的偏差是导致低加湿环境下的发电性能下降的原因之一。由于导电性高的固体高分子电解质膜存在水的扩散性优良的倾向，因此通过水由阴极侧向阳极侧扩散，水分布易被平均化，发电性能提高。

[0040] 此外，还易在固体高分子电解质膜的平面内产生水分布的偏差。阴极侧的固体高分子电解质膜的空气入口附近为干燥状态，与此相对，出口附近处于湿润状态。该水分布的偏差也是导致低加湿环境下的发电性能下降的原因。导电性高的固体高分子电解质膜有促进膜平面内的水扩散的倾向，因此水分布易被平均化，发电性能提高。

[0041] 质子传导性聚合物的电导率通过以下方法求得。

[0042] 在由质子传导性聚合物形成的 5mm 宽的膜上密合以 5mm 的间隔配置了 4 端子电极的基板，通过公知的 4 端子法，在温度 80℃、相对湿度 40% 的恒温恒湿条件下以交流 10kHz、1V 的电压测定膜的电阻，由该结果算出电导率。

[0043] 质子传导性聚合物的含水率不足 150 质量%，较好是不足 140 质量%，更好是不足 130 质量%。质子传导性聚合物的含水率如果不足 150 质量%，则质子传导性聚合物的膨润被抑制，所以因气体流道的堵塞等而造成的发电性能的下降的可能性降低。

[0044] 质子传导性聚合物的含水率通过以下方法求得。

[0045] 将质子传导性聚合物在 80℃ 的温水中浸渍 16 小时后，将温水和质子传导性聚合物一起冷却至室温。从水中取出质子传导性聚合物，擦去附着于表面的水滴后马上测定质子传导性聚合物的含水时的质量。然后，将该质子传导性聚合物放入手套箱内，在流通干燥氮气的气氛中放置 24 小时以上，使质子传导性聚合物干燥。接着，在手套箱内测定质子传导性聚合物的干燥质量。质子传导性聚合物的含水时的质量和干燥质量之差为质子传导性聚合物含水时吸收的水的质量。然后，通过下式求出质子传导性聚合物的含水率。

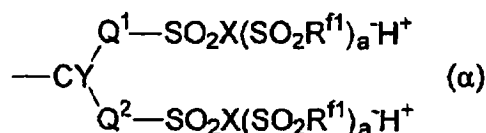
[0046] 含水率 = (质子传导性聚合物含水时吸收的水的质量 / 质子传导性聚合物的干燥质量) × 100

[0047] 质子传导性聚合物为后述的液状组合物时，将液状组合物涂布于合适的基材，干燥，热处理后形成膜状，求出含水率。热处理的温度较好为 180 ~ 200℃。热处理的温度如果过低，则因质子传导性聚合物的种类的关系，聚合物骨架会变得不稳定，含水率可能会高于原本的含水率。热处理的温度如果过高，则离子性基团的热分解开始，含水率可能会低于原本的含水率。

[0048] 作为质子传导性聚合物，从化学耐久性良好、作为高分子电解质膜可确保长期稳定的性能的角度考虑，优选含氟聚合物。

[0049] 作为该含氟聚合物，较好是包含具有基团 (α) 的重复单元的聚合物（以下记为聚合物 Q）。

[0050]



[0051] 其中, Q^1 为可具有醚性氧原子的全氟亚烷基, Q^2 为单键或可具有醚性氧原子的全氟亚烷基, R^{f1} 为可具有醚性氧原子的全氟烷基, X 为氧原子、氮原子或碳原子, a 在 X 为氧原子时为 0, 在 X 为氮原子时为 1, 在 X 为碳原子时为 2, Y 为氟原子或 1 价全氟有机基团。

[0052] Q^1 、 Q^2 的全氟亚烷基具有醚性氧原子时, 该氧原子可以是 1 个, 也可以是 2 个以上。此外, 该氧原子可以插入全氟亚烷基的碳原子-碳原子键之间, 也可以插入碳原子键末端。

[0053] 全氟亚烷基可以是直链状, 也可以是分支状, 优选直链状。

[0054] 全氟亚烷基的碳数较好为 1~6, 更好为 1~4。如果碳数过多, 则含氟单体的沸点升高, 难以蒸馏纯化。此外, 如果碳数过多, 则聚合物 Q 的离子交换容量下降, 电导率下降。

[0055] Q^2 优选可具有醚性氧原子的碳数 1~6 的全氟亚烷基。如果 Q^2 为可具有醚性氧原子的碳数 1~6 的全氟亚烷基, 则与 Q^2 为单键的情况相比, 固体高分子型燃料电池长期运转时的发电性能的稳定性更佳。

[0056] 较好的是 Q^1 、 Q^2 的至少一方为具有醚性氧原子的碳数 1~6 的全氟亚烷基。包含具有醚性氧原子的碳数 1~6 的全氟亚烷基的含氟单体可以不经利用氟气的氟化反应而合成, 因此收率良好, 制造容易。

[0057] 作为 $-\text{SO}_2\text{X}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{f1}})_a\text{H}^+$ 基, 可例举磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}^+$ 基)、磺酰亚胺基 ($-\text{SO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{f1}})\text{H}^+$ 基)、磺酰甲基 ($-\text{SO}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{f1}})_2\text{H}^+$ 基) (日文: スルホンメチド基)。

[0058] 全氟烷基 R^{f1} 可以是直链状, 也可以是分支状, 优选直链状。 R^{f1} 的碳数较好为 1~6, 更好为 1~4。作为 R^{f1} , 优选全氟甲基、全氟乙基等。

[0059] 为磺酰甲基时, 2 个 R^{f1} 可以是相同的基团, 也可以是不同的基团。

[0060] 作为 Y, 优选氟原子或可具有醚性氧原子的碳数 1~6 的直链状的全氟烷基。

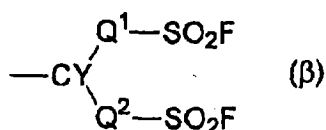
[0061] 从化学耐久性的角度考虑, 聚合物 Q 优选为全氟聚合物。

[0062] 聚合物 Q 还可具有后述的基于其它单体的重复单元。基于其它单体的重复单元中, 从化学耐久性的角度考虑, 优选基于全氟单体的重复单元, 更好的是基于四氟乙烯的重复单元。

[0063] 聚合物 Q 例如可通过下述工序制造。

[0064] (I) 将具有基团 (β) 的单体 (下面记作化合物 (m1)) 和根据需要使用的其它单体聚合, 得到具有 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基的前体聚合物 (下面记作聚合物 P) 的工序。

[0065]



[0066] (II) 根据需要使聚合物 P 与氟气接触, 将聚合物 P 的不稳定末端基团氟化的工序。

[0067] (III) 将聚合物 P 的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基变换成磺酸基、磺酰亚胺基或磺酰甲基, 得到聚合物 Q 的工序。

[0068] 工序(I)：

[0069] 化合物(m1)可通过例如后述的例1、例2所示的合成例获得。

[0070] 作为其它单体,可例举四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氟乙烯、乙烯、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}^{\text{f}2}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{f}3}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{R}^{\text{f}3}$ 等。其中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为可具有醚性氧原子的碳数1~12的全氟烷基, $\text{R}^{\text{f}3}$ 为碳数1~12的全氟烷基。

[0071] 从化学耐久性的角度考虑,这些其它单体中,较好的是全氟单体,更好的是四氟乙烯。

[0072] 作为聚合法,可例举本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等公知的聚合法。

[0073] 聚合在产生自由基的条件下进行。作为产生自由基的方法,可例举照射紫外线、 γ 射线、电子射线等放射线的方法,添加引发剂的方法等。

[0074] 聚合温度通常为20~150℃。

[0075] 作为引发剂,可例举双(氟酰基)过氧化物类、双(氯氟酰基)过氧化物类、过氧化二烷基二碳酸酯类、二酰基过氧化物类、过氧化酯类、偶氮化合物类、过硫酸盐类等,从可获得不稳定末端基团少的前体聚合物P的角度来看,优选双(氟酰基)过氧化物类等全氟化合物。

[0076] 作为在溶液聚合法中使用的溶剂,可例举多氟三烷基胺化合物、全氟烷烃、氢氟烷烃、氯氟烷烃、分子链末端没有双键的氟代烯烃、多氟环烷烃、多氟环状醚化合物、氢氟醚类、含氟低分子量聚醚、叔丁醇等。

[0077] 工序(II)：

[0078] 不稳定末端基团是通过链转移反应形成的基团、基于自由基引发剂的基团等,具体包括 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{CF} = \text{CF}_2$ 基、 $-\text{COF}$ 基、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基等。通过将不稳定末端基团氟化,聚合物Q的分解被抑制。

[0079] 氟气可以在用氮、氩、二氧化碳等惰性气体稀释后使用,也可以不稀释直接使用。

[0080] 使聚合物P与氟气接触时的温度较好是室温~3000,更好是50~250℃,进一步更好的是100~220℃,特好的是150~200℃。

[0081] 聚合物P与氟气的接触时间较好是1分钟~1周,更好是1~50小时。

[0082] 工序(III)：

[0083] 例如,在将 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基变换成磺酸基时进行工序(III-1),在将 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基变换成磺酰亚胺基时进行工序(III-2)。

[0084] (III-1)将聚合物P的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基水解形成磺酸盐,将磺酸盐酸型化,变换成磺酸基的工序。

[0085] (III-2)将聚合物P的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基磺酰亚胺化,变换成磺酰亚胺基的工序。

[0086] 工序(III-1)：

[0087] 水解例如通过在溶剂中使聚合物P与碱性化合物接触来进行。

[0088] 作为碱性化合物,可例举氢氧化钠、氢氧化钾等。作为溶剂,可例举水、水和极性溶剂的混合溶剂等。作为极性溶剂,可例举醇类(甲醇、乙醇等)、二甲亚砜等。

[0089] 酸型化例如通过使 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基已被水解的聚合物P与盐酸、硫酸等的水溶液接触来进行。

- [0090] 水解及酸型化通常在 0 ~ 120℃ 下进行。
- [0091] 工序 (III-2) :
- [0092] 作为磺酰亚胺化的方法,可例举美国专利第 5463005 号说明书中记载的方法、Inorg. Chem. 32(23), 5007 页 (1993 年) 中记载的方法等公知的方法。
- [0093] 固体高分子电解质膜可通过以下方法制得。
- [0094] (x-1) 将聚合物 P 成形为膜状后,进行所述工序 (III) 的方法。
- [0095] (x-2) 将所述工序 (III) 中得到的聚合物 Q 成形为膜状的方法。
- [0096] 作为成形方法,可例举将质子传导性聚合物的液状组合物涂布于基材后干燥的方法。
- [0097] 液状组合物是使质子传导性聚合物分散于分散介质而形成的分散液,该分散介质包含含羟基的有机溶剂及水。
- [0098] 作为含羟基的有机溶剂,较好为主链碳数 1 ~ 4 的有机溶剂,可例举例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、正丁醇等。含羟基的有机溶剂可单独使用 1 种也可混合使用 2 种以上。
- [0099] 分散介质 (100 质量%) 中的水的比例较好为 10 ~ 99 质量%,更好为 40 ~ 99 质量%。通过增加水的比例,可提高质子传导性聚合物在分散介质中的分散性。
- [0100] 含羟基的有机溶剂的比例在分散介质 (100 质量%) 中较好为 1 ~ 90 质量%,更好为 1 ~ 60 质量%。
- [0101] 分散介质可以含有含氟溶剂。作为含氟溶剂,可例举例如下述化合物。
- [0102] 氢氟烃:2H- 全氟丙烷、1H, 4H- 全氟丁烷、2H, 3H- 全氟戊烷、3H, 4H- 全氟 (2- 甲基戊烷)、2H, 5H- 全氟己烷、3H- 全氟 (2- 甲基戊烷) 等。
- [0103] 碳氟化合物:全氟 (1, 2- 二甲基环丁烷)、全氟辛烷、全氟庚烷、全氟己烷等。
- [0104] 氢氯氟烃:1, 1- 二氯 -1- 氟乙烷、1, 1, 1- 三氟 -2, 2- 二氯乙烷、3, 3- 二氯 -1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷、1, 3- 二氯 -1, 1, 2, 2, 3- 五氟丙烷等。
- [0105] 氟代醚:1H, 4H, 4H- 全氟 (3- 氧杂戊烷)、3- 甲氧基 -1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷等。
- [0106] 含氟醇:2, 2, 2- 三氟乙醇、2, 2, 3, 3, 3- 五氟 -1- 丙醇、1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟 -2- 丙醇等。
- [0107] 作为液状组合物的调制方法,可例举在大气压下或用高压釜等密闭的状态下,对分散介质中的质子传导性聚合物进行剪切的方法。调制温度较好为 0 ~ 250℃,更好为 20 ~ 150℃。也可根据需要赋予超声波等剪切。
- [0108] 质子传导性聚合物的比例在液状组合物 (100 质量%) 中较好为 1 ~ 50 质量%,更好为 3 ~ 30 质量%。
- [0109] 作为涂布方法,可例举间歇式或连续式的方法。
- [0110] 作为间歇式的方法,可例举棒涂法、旋涂法、丝网印刷法等。
- [0111] 作为连续式的方法,可例举后计量法或前计量法。
- [0112] 后计量法是涂布过量的液状组合物后按照所要的厚度除去多余的液状组合物的方法。
- [0113] 前计量法是涂布获得所要厚度必须的量的液状组合物的方法。
- [0114] 作为后计量法,可例举气刀刮涂法、刮刀涂布法 (blade coater)、刮棒式涂布法

(rod coater)、刮板涂布法、挤压涂布法 (squeeze coater)、浸涂法、逗号涂布法 (comma coater) 等。

[0115] 作为前计量法,可例举模涂布法 (die coater)、逆向辊涂布法、转移辊涂布法 (transfer roll coater)、凹版涂布法、轻触辊涂法 (kiss roll coater)、浇铸涂布法 (cast coater)、喷涂法、幕涂法、辊压机涂布法 (calender coater)、挤出涂布法等。

[0116] 为了获得均一的固体高分子电解质膜,优选丝网印刷法或模涂法,从成本的角度考虑,更好的是模涂法。

[0117] 为了实现固体高分子电解质膜的稳定化,最好实施热处理。热处理的温度因质子传导性聚合物的种类而异,较好为 130 ~ 200℃。热处理的温度如果过低,则质子传导性聚合物的含水率过高,热处理的温度如果过高,则导电性可能下降。

[0118] <膜电极接合体>

[0119] 图 1 是表示本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体(以下记为膜电极接合体)的一例的剖视图。膜电极接合体 10 具备阳极 13、阴极 14 及配置在阳极 13 和阴极 14 间的固体高分子电解质膜 15,阳极 13 具有催化剂层 11 及气体扩散层 12,阴极 14 具有催化剂层 11 及气体扩散层 12,固体高分子电解质膜 15 以与催化剂层 11 相接的状态配置在阳极 13 和阴极 14 之间。

[0120] (固体高分子电解质膜)

[0121] 固体高分子电解质膜 15 是含有所述温度 80℃、相对湿度 40% 的气氛下的电导率为 0.07S/cm 以上且含水率不足 150 质量%的质子传导性聚合物的膜。

[0122] (催化剂层)

[0123] 催化剂层 11 是含有催化剂和质子传导性聚合物的层。

[0124] 作为催化剂,可例举将铂或铂合金承载于碳载体而成的载体催化剂。作为阴极 14 的催化剂,从耐久性的角度来看,优选将铂-钴类合金承载于碳载体而成的载体催化剂。

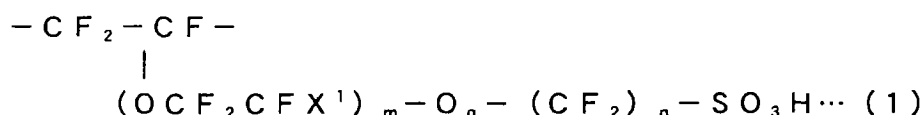
[0125] 作为碳载体,可例举炭黑粉末,从耐久性的角度来看,优选通过热处理等而石墨化的炭黑粉末。

[0126] 作为质子传导性聚合物,可例举与固体高分子电解质膜相同的质子传导性聚合物、除该质子传导性聚合物以外的其它质子传导性聚合物等。作为其它质子传导性聚合物,可例举除聚合物 Q 以外的其它含氟聚合物、烃类聚合物等。从耐久性的角度来看,优选含聚合物 Q 的含氟聚合物。

[0127] 作为其它含氟聚合物,特别优选包含基于四氟乙烯的重复单元和具有含氟结构的重复单元的共聚物,该含氟结构具有磺酸基。

[0128] 作为所述包含具有磺酸基的含氟结构的重复单元,优选化合物 (1)。

[0129]



[0130] 式中, X¹ 为氟原子或三氟甲基, m 为 0 ~ 3 的整数, n 为 1 ~ 12 的整数, q 为 0 或 1。

[0131] 作为烃类聚合物,可例举磺化聚芳撑、磺化聚苯并噁唑、磺化聚苯并噻唑、磺化聚苯并咪唑、磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚醚醚砜、磺化聚苯砜、磺化聚苯醚、磺化聚苯亚砜、

磺化聚苯硫醚、磺化聚苯硫醚砜、磺化聚醚酮、磺化聚醚醚酮、磺化聚醚酮酮、磺化聚酰亚胺等。

[0132] 从提高水淹 (flooding) 的抑制效果的角度来看, 催化剂层 11 可以含有拒水化剂。作为拒水化剂, 可例举四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚的共聚物、聚四氟乙烯等。作为拒水化剂, 从容易对催化剂层 11 进行拒水化处理的角度来看, 优选可溶于溶剂的含氟聚合物。拒水化剂的量在催化剂层 11 (100 质量%) 中较好为 0.01 ~ 30 质量%。

[0133] (气体扩散层)

[0134] 作为气体扩散层 12, 可例举碳纸、碳布、碳毡等。

[0135] 气体扩散层 12 较好的是用聚四氟乙烯等进行过拒水化处理。

[0136] (碳层)

[0137] 膜电极接合体 10 如图 2 所示, 可以在催化剂层 11 和气体扩散层 12 之间具有碳层 16。通过配置碳层 16, 催化剂层 11 表面的气体扩散性提高, 固体高分子型燃料电池的发电性能大幅提高。

[0138] 碳层 16 是含有碳和非离子性含氟聚合物的层。

[0139] 作为碳, 优选纤维径 1 ~ 1000nm、纤维长 1000 μ m 以下的碳纳米纤维。

[0140] 作为非离子性含氟聚合物, 可例举聚四氟乙烯等。

[0141] (膜电极接合体的制造方法)

[0142] 膜电极接合体 10 例如通过下述方法制造。

[0143] (a-1) 在固体高分子电解质膜 15 上形成催化剂层 11, 制成膜催化剂层接合体, 用气体扩散层 12 夹住该膜催化剂层接合体的方法。

[0144] (a-2) 在气体扩散层 12 上形成催化剂层 11, 制成电极 (阳极 13、阴极 14), 用该电极夹住固体高分子电解质膜 15 的方法。

[0145] 膜电极接合体 10 具有碳层 16 时, 膜电极接合体 10 例如通过下述方法制造。

[0146] (b-1) 在基材膜上涂布含有碳和非离子性含氟聚合物的分散液, 干燥, 形成碳层 16, 在碳层 16 上形成催化剂层 11, 将催化剂层 11 和固体高分子电解质膜 15 贴合, 剥离基材膜, 制成具有碳层 16 的膜催化剂层接合体, 用气体扩散层 12 夹住该膜催化剂层接合体的方法。

[0147] (b-2) 在气体扩散层 12 上涂布含有碳和非离子性含氟聚合物的分散液, 干燥, 形成碳层 16, 用具有碳层 16 的气体扩散层 12 夹住方法 (a-1) 中的膜催化剂层接合体的方法。

[0148] 作为催化剂层 11 的形成方法, 可例举下述方法。

[0149] (y-1) 将催化剂层形成用液涂布于固体高分子电解质膜 15、气体扩散 12 或碳层 16 上, 然后干燥的方法。

[0150] (y-2) 将催化剂层形成用液涂布于基材膜上, 干燥, 形成催化剂层 11, 将该催化剂层 11 转印至固体高分子电解质膜 15 上的方法。

[0151] 催化剂层形成用液是将质子传导性聚合物和催化剂分散于分散介质而成的液体。催化剂层形成用液例如可通过将前述的液状组合物和催化剂的分散液混合来调制。

[0152] 催化剂层形成用液的粘度根据催化剂层 11 的形成方法而有所不同, 可以是数十 cP 左右的分散液, 也可以是 20000cP 左右的糊料。

[0153] 为调节粘度,催化剂层形成用液可含有增稠剂。作为增稠剂,可例举乙基纤维素、甲基纤维素、溶纤剂类增稠剂、氟类溶剂(五氟化丙醇、氟利昂等)。

[0154] 为了实现催化剂层 11 中的质子传导性聚合物的稳定化,最好在接合了固体高分子电解质膜 15 和催化剂层 11 后实施热处理。热处理的温度因质子传导性聚合物的种类而异,较好为 130 ~ 200℃。热处理的温度如果过低,则质子传导性聚合物的含水率提高,可能会造成催化剂层 11 中的气体扩散性下降及发电性能下降。热处理的温度如果过高,则离子性基团的热分解开始,可能会导致导电性下降和发电性能下降。热处理的温度如果超过 190℃,则因催化剂种类的关系碳载体可能会发生氧化分解。因此,热处理最好在氮气氛下、减压下或通过加压等压力减少了催化剂层 11 中的氧的环境下实施。此外,为了抑制氧化分解,作为碳载体也可使用通过热处理等而石墨化的碳载体。

[0155] 以上所述的膜电极接合体 10 中的固体高分子电解质膜 15 所含的质子传导性聚合物是温度 80℃、相对湿度 40% 的气氛下的电导率为 0.07S/cm 以上且含水率不足 150 质量%的质子传导性聚合物,即,该质子传导性聚合物在低加湿环境下显现出高导电性且不易膨润,因此,能够在高温、低加湿环境下长期稳定地显现出高发电性能。具体来讲,即使在被供至阴极 14 的空气中的相对湿度为 40% 以下、膜电极接合体的温度被维持在 90℃ 以上的情况下,也能够长期稳定地显现出高发电性能。

[0156] < 固体高分子型燃料电池的运转方法 >

[0157] 本发明的膜电极接合体被用于固体高分子型燃料电池。固体高分子型燃料电池例如通过将膜电极接合体夹在 2 个间隔物之间而形成电池、将多个电池制成电池堆来制造。

[0158] 作为间隔物,可例举形成有作为燃料气体或含氧的氧化剂气体(空气、氧气等)的通路的槽的导电性碳板等。

[0159] 作为固体高分子型燃料电池的种类,可例举氢/氧型燃料电池、直接甲醇型燃料电池(DMFC)等。

[0160] 本发明的固体高分子型燃料电池的运转方法是具有本发明的膜电极接合体的固体高分子型燃料电池的运转方法,该运转方法是向阴极供给相对湿度 40% 以下的空气,将膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上进行发电。

[0161] 如果被供至阴极的空气中的相对湿度为 40% 以下,则可缩小加湿器。

[0162] 如果能够将膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上,则电池的调温变得容易,用于汽车用途时,可缩小散热器。此外,作为阳极侧的燃料气体使用将甲醇、天然气、汽油等改性而得的氢时,即使燃料气体中只含有微量的一氧化碳,催化剂也会中毒而易导致固体高分子型燃料电池的输出功率下降,但如果将膜电极接合体的温度维持在 90℃ 以上,则可抑制催化剂的中毒。

[0163] 从抑制催化剂中毒的效果更理想的角度考虑,膜电极接合体的温度最好为 120℃ 以上。

实施例

[0164] 下面例举实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些例子。

[0165] 例 1 ~ 8 为合成例,例 9 ~ 13、19 ~ 23 为实施例,例 14 ~ 18、24 为比较例。

[0166] (TQ 值)

[0167] TQ 值（单位：℃）是聚合物的分子量的指标，是用长度 1mm、内径 1mm 的喷嘴在 2.94MPa 的挤出压力的条件下进行聚合物的熔融挤出时的挤出量达到 100mm³/秒时的温度。

[0168] 用流动试验仪 CFT-500A（株式会社岛津制作所制）改变温度测定聚合物 P 的挤出量，求出挤出量达到 100mm³/秒时的 TQ 值。

[0169] （离子交换容量）

[0170] 聚合物 P 的离子交换容量通过下述方法求出。

[0171] 将聚合物浸渍于以水及甲醇为溶剂的规定浓度的氢氧化钠溶液中，水解，对该溶液进行反滴定，藉此求出离子交换容量。

[0172] （电导率）

[0173] 聚合物的电导率按照如下方法求出。

[0174] 在由聚合物形成的 5mm 宽的膜上密合以 5mm 的间隔配置了 4 端子电极的基板，通过公知的 4 端子法，在温度 80℃、相对湿度 40% 的恒温恒湿条件下以交流 10kHz、1V 的电压测定膜的电阻，由该结果算出电导率。

[0175] （含水率）

[0176] 聚合物的含水率通过下述方法求出。

[0177] 将聚合物在 80℃ 的温水中浸渍 16 小时后，将温水和聚合物一起冷却至室温。从水中取出聚合物，擦去附着于表面的水滴后马上测定聚合物的含水时的质量。然后，将该聚合物放入手套箱内，在流通干燥氮气的气氛中放置 24 小时以上，使聚合物干燥。接着，在手套箱内测定聚合物的干燥质量。聚合物的含水时的质量和干燥质量之差为聚合物含水时吸收的水的质量。然后，通过下式求出聚合物的含水率。

[0178] 含水率 = (聚合物含水时吸收的水的质量 / 聚合物的干燥质量) × 100

[0179] （含水时的抗拉强度）

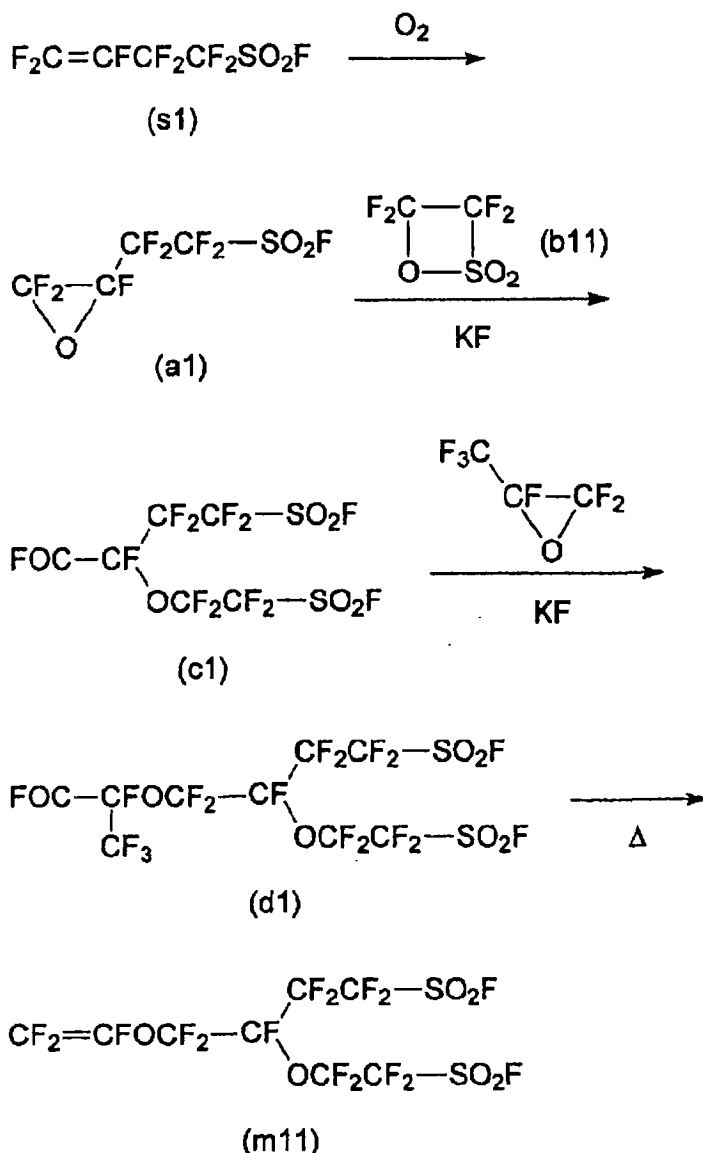
[0180] 聚合物的含水时的抗拉强度按照如下方法求得。

[0181] 将由聚合物形成的膜切成宽 10mm、长 100mm 的尺寸，获得试样。以将该试样浸于室温的水中的状态对其进行拉伸。拉伸速度为 50mm/分钟，求出最大点应力。

[0182] [例 1]

[0183] 通过如下所示的合成路线合成化合物 (m11)。

[0184]



[0185] (i) 化合物 (s1) 的合成：

[0186] 与日本专利特表 2002-528433 号公报的实施例 1 中记载的方法同样地进行操作，合成化合物 (s1)。

[0187] (ii) 化合物 (a1) 的合成：

[0188] 在 200cm³ 的高压釜中装入 300g 化合物 (s1)，在将内温保持为 100℃～101.5℃的同时鼓入氧气进行氧化反应。在伴随氧气的鼓入高压釜的内压升至 1.0MPa(表压)时停止鼓泡，将内温冷却至 25℃，清除内压。

[0189] 接着，反复进行氧化反应直至高压釜内的溶液的 ¹⁹F-NMR 解析中，相对于来自与碳原子结合的全部的氟原子的图谱的面积和的来自与碳-碳不饱和键结合的氟原子的图谱的面积和的比值达到 0.05 以下，获得化合物 (a1)。收量为 260g。

[0190] (iii) 化合物 (c1) 的合成：

[0191] 向具备搅拌机、滴液漏斗和迪姆罗冷却器的 200cm³ 的玻璃烧瓶中加入 6.4g 氟化钾(商品名：クロキッソ F，森田化学株式会社制)和 51g 甘醇二甲醚(monoglyme)，搅拌，在进行冷却将内温保持为 5～10℃的同时用滴液漏斗滴加 20g 化合物 (b11)。滴加结束后搅拌 30 分钟，再用滴液漏斗于 10～20℃滴加 28g 化合物 (a1)。滴加结束后于 20℃搅拌

20 小时。反应结束后减压蒸馏,作为 75℃ /4kPa(绝对压力)的馏分,获得了 43.2g 化合物(c1)。气相色谱法(以下记为 GC)纯度为 98%。

[0192] (iv) 化合物(d1)的合成:

[0193] 向具备搅拌机及压力计的 200cm³的不锈钢制高压釜中加入 1.2g 氟化钾(商品名:クロキ ャット F,森田化学株式会社制)、9.6g 甘醇二甲醚及 92g 化合物(c1),于 5~10℃搅拌 1 小时后以 0.2MPa(表压)以下的压力连续地加入六氟环氧丙烷 33g。继续搅拌 2 小时后,用分液漏斗对反应液进行分液,获得 121g 碳氟化合物层。

[0194] 通过碳氟化合物层的蒸馏,作为 60℃ /0.33kPa(绝对压力)的馏分,获得了 86.6g 化合物(d1)。GC 纯度为 94%。主要的副产物是加成了 2 摩尔六氟环氧丙烷的化合物。

[0195] (v) 化合物(m11)的合成:

[0196] 用内径 1.6cm 的不锈钢制管制成长 40cm 的 U 字形管。在该 U 字形管的一方填充玻璃棉,在另一方以不锈钢制烧结金属作为多孔板填充玻璃珠,制成流化床型反应器。用氮气作为流化气体,可利用定量泵连续地供给原料。利用阱管用液氮捕集出口气体。

[0197] 将流化床型反应器置入盐浴,一边将反应温度保持在 330℃,一边用 3 小时向流化床型反应器供给 63g 化合物(d1),使化合物(d1)/N₂的摩尔比为 1/20。反应结束后,利用液氮阱得到 47.4g 液体。GC 纯度为 85%。通过该液体的蒸馏,作为沸点 66℃ /0.67kPa(绝对压力)的馏分,得到 25g 化合物(m11)。GC 纯度为 99%。

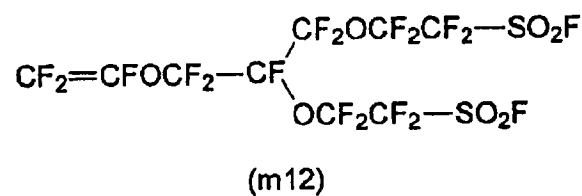
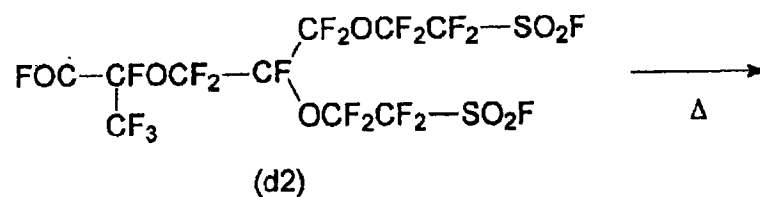
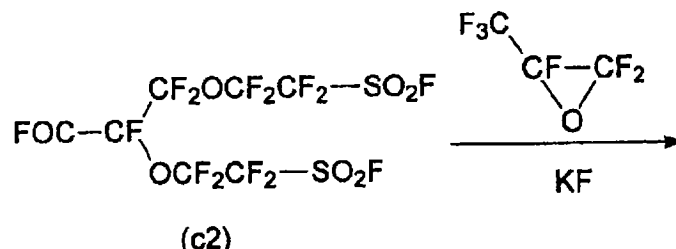
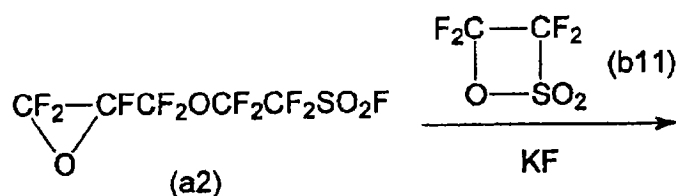
[0198] 化合物(m11)的 ¹⁹F-NMR(282.7MHz,溶剂 CDCl₃,基准:CFCl₃)。

[0199] δ(ppm):46.3(1F),45.4(1F),-79.1(2F),-82.8(2F),-106.7(1F),-108.4(1F),-112.3(2F),-112.7(dd, J = 82.2Hz,66.9Hz,1F),-118.5(2F),-121.3(dd, J = 112.7Hz,82.2Hz,1F),-136.2(ddt, J = 112.9Hz,67.1Hz,6.0Hz,1F),-140.2(1F)。

[0200] [例 2]

[0201] 通过下述合成路线合成化合物(m12)。

[0202]



[0203] (i) 化合物 (a2) 的合成：

[0204] 与日本专利特开昭 57-176973 号公报的实施例 2 中记载的方法同样地进行操作，合成化合物 (a2)。

[0205] (ii) 化合物 (c2) 的合成：

[0206] 在氮气气氛下向具备迪姆罗冷却管、温度计、滴液漏斗和带搅拌翼的玻璃棒的 300cm³ 的 4 口圆底烧瓶中加入 1.6g 氟化钾 (商品名：クロキ ャ ッ ト F, 森田化学株式会社制) 和 15.9g 二甲氧基乙烷。接着, 用冰浴冷却圆底烧瓶, 通过滴液漏斗用 32 分钟在内温为 10℃ 以下的条件下滴加 49.1g 化合物 (b11)。滴加结束后, 通过滴液漏斗用 15 分钟滴加 82.0g 化合物 (a2)。几乎未观测到内温上升。滴加结束后, 使内温回到室温, 搅拌约 90 小时。用分液漏斗回收下层。回收量为 127.6g, GC 纯度为 55%。将回收液移至 200cm³ 的 4 口圆底烧瓶, 进行蒸馏。作为减压度 1.0 ~ 1.1kPa (绝对压力) 的馏分, 得到 97.7g 化合物 (c2)。GC 纯度为 98%, 收率为 80%。

[0207] (iii) 化合物 (d2) 的合成：

[0208] 向 200cm³ 的不锈钢制高压釜中加入 1.1g 氟化钾 (商品名：クロキ ャ ッ ト F, 森田化学株式会社制)。脱气后, 在减压下向高压釜中加入 5.3g 二甲氧基乙烷、5.3g 乙腈和 95.8g 化合物 (c2)。

[0209] 接着, 用冰浴冷却高压釜, 在内温为 0 ~ 5℃ 的条件下用 27 分钟加入 27.2g 六氟环氧丙烷后, 一边搅拌一边使内温回到室温, 彻夜搅拌。用分液漏斗回收下层。回收量为 121.9g, GC 纯度为 63%。通过回收液的蒸馏, 作为沸点 80 ~ 84℃ / 0.67 ~ 0.80kPa (绝对

压力)的馏分,得到 72.0g 化合物 (d2)。GC 纯度为 98%,收率为 56%。

[0210] (iv) 化合物 (m12) 的合成:

[0211] 与例 1 的 (v) 同样,于 340℃ 的反应温度用 1.5 小时向流化床型反应装置供给 34.6g 化合物 (d2)。反应结束后,利用液氮阱得到 27g 液体。GC 纯度为 84%。通过该液体的蒸馏,作为沸点 69℃ /0.40kPa(绝对压力)的馏分,得到化合物 (m12)。GC 纯度为 98%。

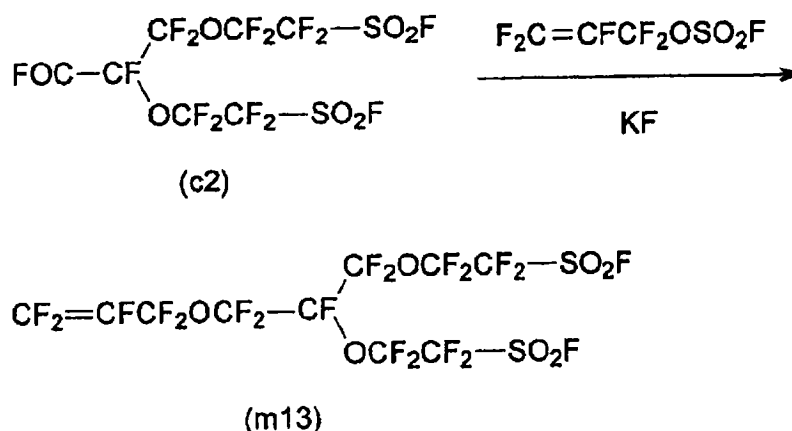
[0212] 化合物 (m12) 的 ^{19}F -NMR(282.7MHz,溶剂 CDCl_3 ,基准: CFCl_3)。

[0213] δ (ppm):45.5(1F),45.2(1F),-79.5(2F),-82.4(4F),-84.1(2F),-112.4(2F),-112.6(2F),-112.9(dd, $J = 82.4\text{Hz}$,67.1Hz,1F),-121.6(dd, $J = 112.9\text{Hz}$,82.4Hz,1F),-136.0(ddt, $J = 112.9\text{Hz}$,67.1Hz,6.1Hz,1F),-144.9(1F)。

[0214] [例 3]

[0215] 通过下述合成路线合成化合物 (m13)。

[0216]



[0217] 在氮气气氛下向具备温度计、迪姆罗冷却器和搅拌机的 2000mL 的 4 口烧瓶中加入 677g 二甘醇二甲醚。接着,在对烧瓶内部进行搅拌的同时加入 23.33g(402mmol) 氟化钾。将滴液漏斗安装于烧瓶,用冰浴冷却烧瓶。用 30 分钟通过滴液漏斗滴加化合物 (c2) 191.02g(363mmol)。在这期间内温为 2.7 ~ 6.4℃。在用冰浴冷却烧瓶的状态下搅拌 2 小时。

[0218] 然后,用 40 分钟的时间通过滴液漏斗滴加 88.55g(385mmol) 的 $\text{CF}_2 = \text{CF CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 。在这期间内温为 0.9 ~ 3.4℃。在用冰浴冷却烧瓶的状态下继续搅拌 3 小时,再于室温彻夜搅拌。过滤反应液后,回收二相分离的下层,获得粗生成物 218g(纯度 71.7%)。然后,通过减压蒸馏获得化合物 (m13)。沸点 105 ~ 106℃ /1.3 ~ 1.5kPa,离析收率 45%。

[0219] 化合物 (m13) 的 ^{19}F -NMR(282.7MHz,溶剂 CDCl_3 ,基准: CFCl_3)。

[0220] δ (ppm):45.5(1F),45.1(1F),-72.1(2F),-79.6(2F),-82.4(4F),-82.9(2F),-90.3(1F),-104.2(1F),-112.5(2F),-112.7(2F),-145.2(1F),-190.8(1F)。

[0221] [例 4]

[0222] 聚合物 P1 的合成:

[0223] 在 100cm³ 的不锈钢制高压釜内装入 53.81g 化合物 (m11)、10.30g 作为溶剂的化合物 (2-1) 及 6.5mg 作为引发剂的化合物 (3-1),用液氮冷却,进行脱气。

[0224] $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$. . . (2-1)、

[0225] $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N} = \text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$. . . (3-1)。

[0226] 将内温升温至 67℃, 向高压釜内导入四氟乙烯, 将压力设定为 1.23MPaG (表压)。将温度、压力保持一定, 进行 10.0 小时的聚合。接着, 将高压釜内冷却, 停止聚合, 清除体系内的气体。

[0227] 用化合物 (2-1) 稀释反应液后, 加入化合物 (2-2), 使聚合物凝聚, 进行过滤。

[0228] $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F} \cdots (2-2)$ 。

[0229] 在化合物 (2-1) 中对聚合物进行搅拌后, 加入化合物 (2-2), 使聚合物再凝聚, 进行过滤。将聚合物在 80℃ 下彻夜减压干燥, 得到作为四氟乙烯和化合物 (m11) 的共聚物的聚合物 P1。收量、离子交换容量及 TQ 值示于表 1。

[0230] [例 5]

[0231] 聚合物 P2 的合成:

[0232] 除了变更为表 1 所示的条件以外, 与例 4 同样, 将四氟乙烯和化合物 (m11) 共聚, 获得聚合物 P2。收量、离子交换容量及 TQ 值示于表 1。使用化合物 (3-2) 作为引发剂。

[0233] $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \cdots (3-2)$ 。

[0234] [例 6]

[0235] 聚合物 P3 的合成:

[0236] 除了变更为表 1 所示的条件以外, 与例 4 同样, 将四氟乙烯和化合物 (m12) 共聚, 获得聚合物 P3。收量、离子交换容量及 TQ 值示于表 1。

[0237] [例 7]

[0238] 聚合物 P4 的合成:

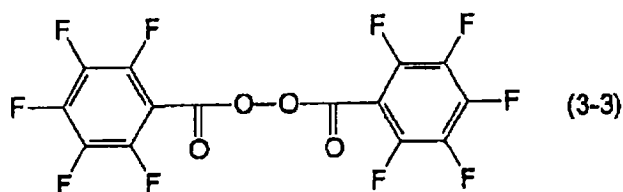
[0239] 除了变更为表 1 所示的条件以外, 与例 4 同样, 将四氟乙烯和化合物 (m12) 共聚, 获得聚合物 P4。收量、离子交换容量及 TQ 值示于表 1。

[0240] [例 8]

[0241] 聚合物 P5 的合成:

[0242] 除了变更为表 1 所示的条件以外, 与例 4 同样, 将四氟乙烯和化合物 (m13) 共聚, 获得聚合物 P5。收量、离子交换容量及 TQ 值示于表 1。使用化合物 (3-3) 作为引发剂。

[0243]



[0244] [表 1]

[0245]

	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
高压釜 [cm^3]	100	30	30	30	30
化合物 (m1) [g]	m11 53.81	m11 8.99	m12 9.84	m12 11.8	m13 25.08

化合物 (2-1) [g]	10.30	7.35	3.09	5.58	0
引发剂的种类	3-1	3-2	3-1	3-1	3-3
引发剂的添加量 [mg]	6.5	7.7	1.3	1.8	5.4
聚合温度 [°C]	67	40	70	65	80
压力 [MPaG]	1.23	0.54	1.31	1.11	0.14
聚合时间 [小时]	10.0	4.8	5.7	9.0	9.0
前体聚合物	P1	P2	P3	P4	P5
收量 [g]	11.4	1.51	1.2	2.1	1.43
离子交换容量 (毫当量 /g 干燥树脂)	1.86	1.51	1.63	1.51	1.48
TQ 值 [°C]	237	310	225	270	191

[0246] [例 9]

[0247] (i) 聚合物 Q1 的膜的制造：

[0248] 用下述方法对聚合物 P1 进行处理，得到酸型的聚合物 Q1 的膜。

[0249] 首先，在聚合物 P1 的 TQ 温度下通过加压成形将聚合物 P1 加工成厚度 100 ~ 200 μm 的膜。

[0250] 然后，将该膜在含有 30 质量%的二甲亚砷和 15 质量%的氢氧化钾的水溶液中于 80°C 浸渍 16 小时，藉此将该膜中的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基水解，变换成 $-\text{SO}_3\text{K}$ 基。

[0251] 然后，将该膜在 3 摩尔 /L 盐酸水溶液中于 50°C 浸渍 2 小时。替换盐酸水溶液，再重复同样的处理 4 次。用离子交换水对该膜充分进行水洗，得到该膜中的 $-\text{SO}_3\text{K}$ 基变换成了磺酸基的聚合物 Q1 的膜。

[0252] 测定聚合物 Q1 的电导率、含水率和含水时的抗拉强度。结果示于表 2。

[0253] (ii) 液状组合物 S1 的调制：

[0254] 在聚合物 Q1 中加入乙醇、水及 1-丁醇的混合溶剂（乙醇 / 水 / 1-丁醇 = 35/50/15 质量比），将固形成分浓度调整为 15 质量%，用高压釜于 125°C 搅拌 8 小时。再加入水，将固形成分浓度调整为 9 质量%，获得聚合物 Q1 分散于分散介质的液状组合物 S1。分散介质的组成是乙醇 / 水 / 1-丁醇 = 21/70/9（质量比）。

[0255] [例 10]

[0256] (i) 聚合物 Q2 的膜的制造：

[0257] 除了用聚合物 P2 替代聚合物 P1 以外，与例 9 同样操作，获得酸型的聚合物 Q2 的膜。

[0258] 测定聚合物 Q2 的电导率、含水率和含水时的抗拉强度。结果示于表 2。

[0259] (ii) 液状组合物 S2 的调制：

- [0260] 除了用聚合物 Q2 替代聚合物 Q1 以外,与例 9 同样操作,获得液状组合物 S2。
- [0261] [例 11]
- [0262] (i) 聚合物 Q3 的膜的制造:
- [0263] 除了用聚合物 P3 替代聚合物 P1 以外,与例 9 同样操作,获得酸型的聚合物 Q3 的膜。
- [0264] 测定聚合物 Q3 的电导率、含水率和含水时的抗拉强度。结果示于表 2。
- [0265] (ii) 液状组合物 S3 的调制:
- [0266] 除了用聚合物 Q3 替代聚合物 Q1 以外,与例 9 同样操作,获得液状组合物 S3。
- [0267] [例 12]
- [0268] (i) 聚合物 Q4 的膜的制造:
- [0269] 除了用聚合物 P4 替代聚合物 P1 以外,与例 9 同样操作,获得酸型的聚合物 Q4 的膜。
- [0270] 测定聚合物 Q4 的电导率、含水率和含水时的抗拉强度。结果示于表 2。
- [0271] (ii) 液状组合物 S4 的调制:
- [0272] 除了用聚合物 Q4 替代聚合物 Q1 以外,与例 9 同样操作,获得液状组合物 S4。
- [0273] [例 13]
- [0274] (i) 聚合物 Q5 的膜的制造:
- [0275] 除了用聚合物 P5 替代聚合物 P1 以外,与例 9 同样操作,获得酸型的聚合物 Q5 的膜。
- [0276] 测定聚合物 Q5 的电导率、含水率。结果示于表 2。
- [0277] (ii) 液状组合物 S5 的调制:
- [0278] 除了用聚合物 Q5 替代聚合物 Q1 以外,与例 9 同样操作,获得液状组合物 S5。
- [0279] [表 2]
- [0280]

	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13
前体聚合物	P1	P2	P3	P4	P5
质子传导性聚合物	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
电导率 [S/cm]	0.11	0.09	0.10	0.09	0.08
含水率 [质量%]	129	75	105	72	68
含水时的抗拉强度 [MPa]	9	10	10	11	—
液状组合物	S1	S2	S3	S4	S5

- [0281] [例 14]
- [0282] (i) 聚合物 P10 的合成:
- [0283] 按照日本专利特开昭 60-243292 号公报的实施例 1 将四氟乙烯和化合物 (1-1) 共聚,获得聚合物 P10。离子交换容量和 TQ 值示于表 3。

[0284] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \cdots (1-1)$ 。

[0285] (ii) 聚合物 Q10 的膜的制造：

[0286] 与例 9 中的聚合物 P1 同样地对聚合物 P10 进行酸型化处理，获得酸型的聚合物 Q10 的膜。测定聚合物 Q10 的电导率、含水率。结果示于表 3。

[0287] [例 15]

[0288] (i) 聚合物 P11 的合成：

[0289] 与例 14 同样地将四氟乙烯和化合物 (1-1) 共聚，获得聚合物 P11。离子交换容量和 TQ 值示于表 3。

[0290] (ii) 聚合物 Q11 的膜的制造：

[0291] 与例 9 中的聚合物 P1 同样地对聚合物 P11 进行酸型化处理，获得酸型的聚合物 Q11 的膜。测定聚合物 Q11 的电导率、含水率。结果示于表 3。

[0292] [例 16]

[0293] (i) 聚合物 P12 的合成：

[0294] 将四氟乙烯和化合物 (1-2) 共聚，获得聚合物 P12。离子交换容量和 TQ 值示于表 3。

[0295] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \cdots (1-2)$ 。

[0296] (ii) 聚合物 Q12 的膜的制造：

[0297] 与例 9 中的聚合物 P1 同样地对聚合物 P12 进行酸型化处理，获得酸型的聚合物 Q12 的膜。测定聚合物 Q12 的电导率、含水率及含水时的抗拉强度。结果示于表 3。

[0298] (iii) 液状组合物 S6 的调制：

[0299] 在聚合物 Q12 中加入乙醇和水的混合溶剂（乙醇 / 水 = 60/40 质量比），将固形成分浓度调整为 26 质量%，用高压釜于 100℃ 搅拌 8 小时。获得分散介质中分散有聚合物 Q12 的液状组合物 S6。

[0300] [例 17]

[0301] (i) 聚合物 P13 的合成：

[0302] 将四氟乙烯和化合物 (1-2) 共聚，获得聚合物 P13。离子交换容量和 TQ 值示于表 3。

[0303] (ii) 聚合物 Q13 的膜的制造：

[0304] 与例 9 中的聚合物 P1 同样地对聚合物 P13 进行酸型化处理，获得酸型的聚合物 Q13 的膜。测定聚合物 Q13 的电导率、含水率。结果示于表 3。

[0305] [例 18]

[0306] (i) 聚合物 P14 的合成：

[0307] 将四氟乙烯和化合物 (1-2) 共聚，获得聚合物 P14。离子交换容量和 TQ 值示于表 3。

[0308] (ii) 聚合物 Q14 的膜的制造：

[0309] 与例 9 中的聚合物 P1 同样地对聚合物 P14 进行酸型化处理，获得酸型的聚合物 Q14 的膜。测定聚合物 Q14 的电导率、含水率和含水时的抗拉强度。结果示于表 3。

[0310] (iii) 液状组合物 S8 的调制：

[0311] 在聚合物 Q14 中加入乙醇和水的混合溶剂（乙醇 / 水 = 60/40 质量比），将固形

成分浓度调整为 26 质量%，用高压釜于 100℃搅拌 8 小时。获得分散介质中分散有聚合物 Q14 的液状组合物 S8。

[0312] [表 3]

[0313]

	例 14	例 15	例 16	例 17	例 18
前体聚合物	P10	P11	P12	P13	P14
离子交换容量 [毫当量 g 干燥树脂]	1.41	1.53	1.50	1.44	1.10
TQ 值 [℃]	375	297	247	229	230
质子传导性聚合物	Q10	Q11	Q12	Q13	Q14
电导率 [S/cm]	0.06	0.08	0.12	0.07	0.04
含水率 [质量%]	127	291	496	196	66
含水时的抗拉强度 [MPa]	—	—	5	—	18
液状组合物	—	—	S6	—	S8

[0314] [例 19]

[0315] 用模涂机将液状组合物 S1 涂布在乙烯和四氟乙烯的共聚物形成的片材（商品名：アフレックス 100N，旭硝子株式会社制，厚 100 μm）（以下称为 ETFE 片材）上，于 80℃干燥 30 分钟，再于 190℃实施 30 分钟的退火，形成厚 25 μm 的固体高分子电解质膜。

[0316] 在 20g 炭黑粉末中承载有 50 质量%铂的载体催化剂中加入 126g 水，照射 10 分钟超声波，获得催化剂的分散液。在催化剂的分散液中加入 80g 液状组合物 S3，再加入 54g 乙醇，将固形成分浓度调整为 10 质量%，获得催化剂层形成用液。将该液涂布于另外准备的 ETFE 片材上，使其干燥，形成铂量 0.2mg/cm² 的催化剂层。

[0317] 从固体高分子电解质膜剥离 ETFE 片材后，用 2 块催化剂层夹住固体高分子电解质膜，在加压温度 150℃、加压时间 5 分钟、压力 3MPa 的条件下进行加热加压，将催化剂层接合于固体高分子电解质膜的两面，从催化剂层剥离 ETFE 膜，获得电极面积为 25cm² 的膜催化剂层接合体。在氮气气氛下于 190℃对膜催化剂层接合体进行热处理，使催化剂层中的质子传导性聚合物稳定化。

[0318] 在由碳纸形成的气体扩散层上形成由碳和聚四氟乙烯构成的碳层。

[0319] 用气体扩散层夹住膜催化剂层接合体使得碳层与催化剂层相接，获得膜电极接合体。

[0320] 将膜电极接合体组装于发电用电池，将膜电极接合体的温度维持在 95℃，分别向阳极和阴极以 200kPa（绝对压力）供给氢气（利用率 50%）和空气（利用率 50%）。分别记录氢气和空气的气体加湿度都为相对湿度 30%、电流密度为 1.0A/cm² 时的电池电压。结果示于表 4。

[0321] [例 20]

[0322] 除了将用于形成固体高分子电解质膜的液状组合物 S1 改为液状组合物 S2 以外，与例 19 同样操作，获得膜电极接合体并进行评价。结果示于表 4。

[0323] [例 21]

[0324] 除了将用于形成固体高分子电解质膜的液状组合物 S1 改为液状组合物 S3 以外，与例 19 同样操作，获得膜电极接合体并进行评价。结果示于表 4。

[0325] [例 22]

[0326] 除了将用于形成固体高分子电解质膜的液状组合物 S1 改为液状组合物 S4 以外，与例 19 同样操作，获得膜电极接合体并进行评价。结果示于表 4。

[0327] [例 23]

[0328] 除了将用于形成催化剂层的液状组合物 S3 改为液状组合物 S8 以外，与例 21 同样操作，获得膜电极接合体并进行评价。结果示于表 4。

[0329] [例 24]

[0330] 除了将用于形成固体高分子电解质膜的液状组合物 S1 改为液状组合物 S8 以外，与例 19 同样操作，获得膜电极接合体并进行评价。结果示于表 4。

[0331] [表 4]

[0332]

	阳极（氢）相对湿度 30% 阴极（空气）相对湿度 30%
例 19	0.55V
例 20	0.45V
例 21	0.50V
例 22	0.48V
例 23	0.33V
例 24	无法发电

[0333] 产业上利用的可能性

[0334] 通过使用本发明的膜电极接合体，可简化加湿器等，通过在高于以往的温度下进行发电，可缩小散热器，可抑制改性氢气中包含的微量的一氧化碳所造成的催化剂中毒，从而提高输出功率。

[0335] 这里引用 2007 年 1 月 10 日提出申请的日本专利申请 2007-002179 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

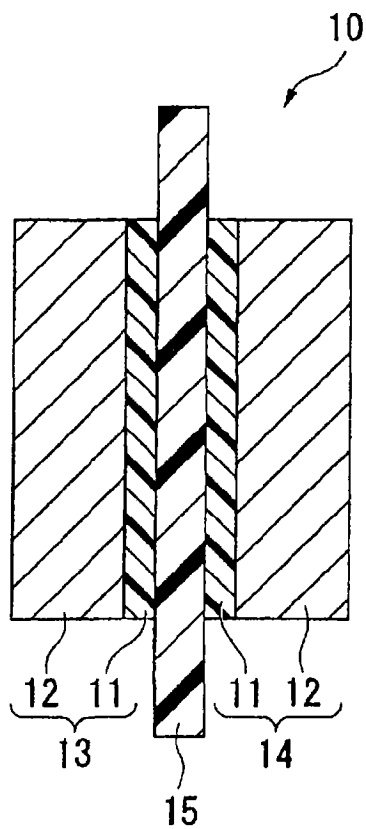


图 1

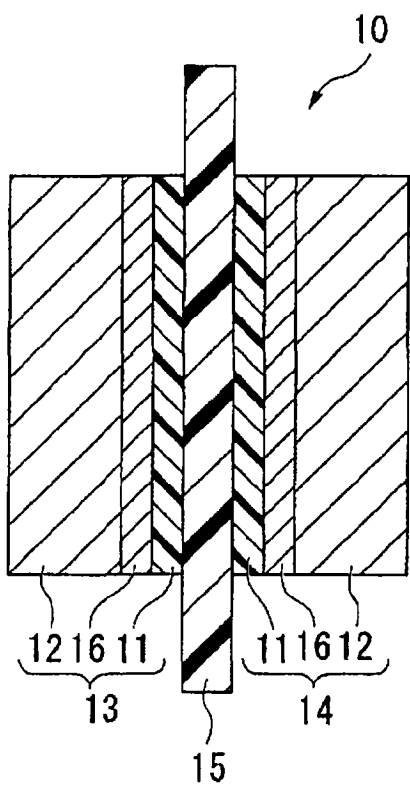


图 2