

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025014.2

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 101218700A

[22] 申请日 2006.7.11

[21] 申请号 200680025014.2

[30] 优先权

[32] 2005.7.12 [33] JP [31] 203183/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/313794 2006.7.11

[87] 国际公布 WO2007/007767 日 2007.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.8

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田柳顺一 远藤荣治 川添仁郎

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

固体高分子型燃料电池用电解质膜、其制造方法
及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体

[57] 摘要

本发明提供能够以高能率发电，无关供给气体的露点而具有高发电性能，且可长期稳定地发电的固体高分子型燃料电池用电解质膜。该电解质膜由离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物形成的阳离子交换膜构成，前述阳离子交换基的一部分被选自铈离子及锰离子的 1 种以上进行了离子交换。

1. 固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 由离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物形成的阳离子交换膜构成, 前述阳离子交换基的一部分被选自铈离子及锰离子的 1 种以上进行了离子交换。

2. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 下式(1)的值为 0.9 毫当量/g 干燥树脂以上,

$$(m-3x-2y) \div (\text{阳离子交换膜的质量}) \quad (1)$$

式中, m 表示阳离子交换膜的离子交换容量(当量), x 表示阳离子交换膜中所含的铈原子的摩尔数, y 表示阳离子交换膜中所含的锰原子的摩尔数。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 前述含氟聚合物由具有阳离子交换基的全氟化碳聚合物形成。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 前述阳离子交换基为磺酸基。

5. 如权利要求 4 所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 铈离子的含有率为前述阳离子交换膜所含的 $-\text{SO}_3^-$ 基的 0.3~20 摩尔%。

6. 如权利要求 4 所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 锰离子的含有率为前述阳离子交换膜所含的 $-\text{SO}_3^-$ 基的 0.5~30 摩尔%。

7. 如权利要求 4~6 中任一项所述的固体高分子型燃料电池用电解质膜, 其特征在于, 前述含氟聚合物是包含基于四氟乙烯的重复单元和基于以 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ 表示的全氟化合物的重复单元的共聚物, X 表示氟原子或三氟甲基, m 表示 0~3 的整数, n 表示 1~12 的整数, p 表示 0 或 1。

8. 固体高分子型燃料电池用电解质膜的制造方法, 它是权利要求 1~6 中任一项所述的电解质膜的制造方法, 其特征在于, 使具有阳离子交换基的含氟聚合物溶解或分散于液体中后, 在其中混合选自铈离子及锰离子的 1 种以上, 采用所得的溶液流延成膜, 制得电解质膜。

9. 固体高分子型燃料电池用膜电极接合体, 它是由具有包含催化剂和离子交换树脂的催化剂层的阳极和阴极及被配置于前述阳极和前述阴极间的电

解质膜形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，前述电解质膜为权利要求 1~7 中任一项所述的电解质膜。

10. 固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，它是由具有包含催化剂和离子交换树脂的催化剂层的阳极和阴极及被配置于前述阳极和前述阴极间的电解质膜形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，前述阳极和前述阴极的至少一方的催化剂层所含的离子交换树脂由离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物形成，前述阳离子交换基的一部分被选自铈离子及锰离子的 1 种以上进行了离子交换。

固体高分子型燃料电池用电解质膜、其制造方法 及固体高分子型燃料电池用膜电极接合体

技术领域

本发明涉及初始的输出电压高，可长期获得高输出电压的固体高分子型燃料电池用电解质膜。

背景技术

燃料电池是将成为原料的气体的反应能量直接转换为电能的电池，氢·氧燃料电池的反应生成物理论上讲只有水，几乎不会对地球环境造成影响。其中，作为电解质使用固体高分子膜的固体高分子型燃料电池，开发出具有高离子电导性的高分子电解质膜，即使在常温下也能够工作，可获得高功率密度。因此，固体高分子型燃料电池随着近年来社会对能量、地球环境问题的要求的日益提高，作为电动汽车用等移动车辆或小型热电联供系统的电源被寄予很大的期待。

固体高分子型燃料电池中，通常作为固体高分子电解质使用质子传导性的离子交换膜，特别是由具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的离子交换膜的基本特性优良。固体高分子型燃料电池中，在离子交换膜的两面配置气体扩散性电极层，分别向阳极及阴极供给作为燃料的含氢气体及成为氧化剂的含氧气体（空气等），藉此进行发电。

固体高分子型燃料电池的阴极中的氧的还原反应经由过氧化氢(H_2O_2)实施反应，因此在催化剂层中生成的过氧化氢或过氧化物自由基可能会引发电解质膜的劣化。此外，由于氧分子从阴极透过膜内，因此在阳极同样可能生成过氧化氢或过氧化物自由基。特别是以烃类膜作为固体高分子电解质膜时，对自由基的稳定性不佳，在长期运转的过程中会成为大问题。

例如，固体高分子型燃料电池最早被实用化是作为美国的双子星宇宙飞船的电源被使用的时候，当时将苯乙烯-二乙烯基苯衍生物磺化而得的膜作为电解质膜被使用，但存在长时间的耐久性问题。作为改善该问题的技术，已知的有在分子电解质膜中添加可催化分解过氧化氢的过渡金属氧化物或具有酚

性羟基的化合物的方法(参照专利文献 1);或者在高分子电解质膜内负载催化剂金属粒子来分解过氧化氢的方法(参照专利文献 2)。但是,这些技术都是分解生成的过氧化氢的技术,不是尝试抑制离子交换膜本身的分解的技术,在最初虽然显现出改善效果,但存在长时间的耐久性产生大问题的可能性。且还有成本提高的问题。

另一方面,对于烃类聚合物,作为对自由基的稳定性格外好的聚合物,已知的有具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的离子交换膜。近年,使用了由这些全氟化碳聚合物形成的离子交换膜的固体高分子型燃料电池被期待用作为汽车用、住宅用市场等的电源,希望其实用化的呼声越来越高,对其的开发也正在加速。这些用途中,由于要求以特别高的效率的运转,所以希望在以高电压运转的同时可实现低成本化。此外,从燃料电池系统整体的效率出发,大多数情况下要求低加湿或无加湿条件下的运转。

但是,使用了具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的离子交换膜的燃料电池,虽然在高加湿下的运转的稳定性非常高,但有报道在低加湿或无加湿的运转条件下的电压下降较大(参照非专利文献 1)。即,在低加湿或无加湿的运转条件下,即使是由具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的离子交换膜,因为过氧化氢或过氧化物自由基的缘故也会造成电解质膜的劣化。

专利文献 1:日本专利特开 2001-118591 号公报(权利要求 1、2 页第 2~9 行)

专利文献 2:日本专利特开平 6-103992 号公报(用于解决问题的手段,第 2 页第 33~37 行)

非专利文献 1:新能源・产业技术综合开发机构主办 平成 12 年度固体高分子型燃料电池研究开发成果报告会论文集,第 56 页 16~24 行

发明的揭示

因此,本发明的目的是提供固体高分子型燃料电池在车载用、住宅用市场等的实用化中,能够以足够高的能率发电,且可实现长期稳定发电的固体高分子型燃料电池用膜。

本发明提供固体高分子型燃料电池用电解质膜,其特征在于,由离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物形成的阳离子交换膜构成,前述阳离子交换基的一部分被选自铈离子及锰离子的 1 种以

上进行了离子交换。

本发明的电解质膜对于过氧化氢或过氧化物自由基具有良好的耐性。其理由虽然还不明确，但推定通过阳离子交换膜中的阳离子交换基的一部分被铈离子或锰离子进行离子交换，可有效地提高电解质膜对于过氧化氢或过氧化物自由基的耐性。这里，通过使阳离子交换膜的离子交换容量为 1.0 毫当量/g 干燥树脂以上，在阳离子交换基的一部分被铈离子或锰离子进行了离子交换后，电解质膜也可实现良好的氢离子的传导性。

此外，本发明提供上述固体高分子型燃料电池用电解质膜的制造方法，该方法的特征在于，使具有阳离子交换基的含氟聚合物溶解或分散于液体中后，在其中混合选自铈离子及锰离子的 1 种以上，采用所得的溶液流延成膜，制得电解质膜。

本发明还提供固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，它是由具有包含催化剂和离子交换树脂的催化剂层的阳极和阴极及被配置于前述阳极和前述阴极间的电解质膜形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，前述电解质膜为上述电解质膜。

另外，本发明还提供固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，它是由具有包含催化剂和离子交换树脂的催化剂层的阳极和阴极及被配置于前述阳极和前述阴极间的电解质膜形成的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，前述阳极和前述阴极的至少一方的催化剂层所含的离子交换树脂由离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物形成，前述阳离子交换基的一部分被选自铈离子及锰离子的 1 种以上进行了离子交换。

本发明的电解质膜对于过氧化氢或过氧化物自由基具有很好的耐性且具有氢离子的传导性，所以具备包含本发明的电解质膜的膜电极接合体的固体高分子型燃料电池的耐久性良好，可实现长期稳定发电。

实施发明的最佳方式

构成本发明的电解质膜的阳离子交换膜由具有阳离子交换基的含氟聚合物形成，离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂。

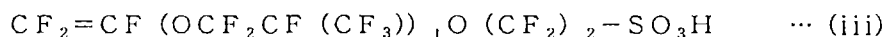
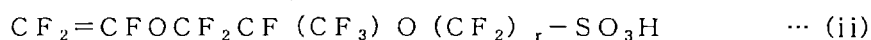
对含氟聚合物的阳离子交换基无特别限定，具体包括磺酸基、磺酰亚氨基、膦酸基、酮酰亚胺基等，特好的是酸度强、化学稳定性高的磺酸基、磺酰亚氨

基。其中从合成的难易性考虑，特好的是磺酸基。

离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂，较好的是 1.1~2.4 毫当量/g 干燥树脂，更好的是 1.2~2.3 毫当量/g 干燥树脂，特好的是 1.3~2.1 毫当量/g 干燥树脂。离子交换容量如果低于 1.0 毫当量/g 干燥树脂，则阳离子交换基被铈离子或锰离子等进行了离子交换时无法确保氢离子的足够的传导性，膜电阻增加，发电特性下降。如果高于 2.5 毫当量/g 干燥树脂，则膜的耐水性和强度下降。

从耐久性的角度考虑，含氟聚合物优选全氟化碳聚合物(可含有醚键性氧原子)。作为全氟化碳聚合物无特别限定，优选包含基于四氟乙烯的重复单元和基于以 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ 表示的全氟化合物的重复单元的共聚物，m 表示 0~3 的整数，n 表示 1~12 的整数，p 表示 0 或 1，X 表示氟原子或三氟甲基。

上述全氟化合物的优选例更具体可例举下式(i)~(iii)表示的化合物。下式中，q 为 1~8 的整数，r 为 1~8 的整数，t 为 1~3 的整数。



具有磺酸基的全氟化碳聚合物可通过使上述例示的全氟化合物的一 SO_3H 基为一 SO_2F 基的化合物共聚后水解，进行酸型化处理而获得。也可采用聚合后通过氟化使聚合物的末端被实施了氟化处理的聚合物。如果聚合物的末端被氟化，则对于过氧化氢或过氧化物自由基的稳定性更好，因此耐久性提高。

具有磺酰亚氨基的聚合物可通过使上述例示的全氟化合物的一 SO_3H 基为一 SO_2F 基的化合物根据公知方法转换为磺酰亚氨基后再实施聚合而获得。或者，也可以将上述例示的全氟化合物的一 SO_3H 基为一 SO_2F 基的化合物聚合后根据需要实施聚合物的末端氟化处理，获得具有一 SO_2F 基的聚合物后再通过公知方法将该一 SO_2F 基转换为磺酰亚氨基。

对于含氟聚合物的分子量无特别限定，例如通过凝胶渗透色谱法(以下称为 GPC)测得的重均分子量优选 15 万~300 万。分子量如果过低，则本发明的含氟聚合物中亲水性的阳离子交换基的含量高，所以可能出现耐水性劣化。分子量如果过高，则可能出现成形性、制膜性、溶解性等劣化。特好的是 20 万~100 万，更好的是 30 万~100 万。

含氟聚合物的溶解性低，GPC 的测定困难时，可测定熔融流动性。例如，为具有磺酸基的含氟聚合物时，采用流动测定仪(岛津制作所制 CFT-500D 等)，在 2.94MPa 加压下，从长 1mm、内径 1mm 的喷嘴使作为其前体的具有 SO_2F 基的含氟聚合物熔融流出，将流量达到 100mm/秒的温度作为指标。该温度较好为 170~400℃，更好为 180~350℃，特好为 200~350℃，再更好为 220~330℃。

对于使具有阳离子交换基的含氟聚合物中含有选自铈离子及锰离子的 1 种以上(以下称为“铈离子等”)而获得本发明的电解质膜的方法无特别限定，例如可例举以下的方法。(1)使具有阳离子交换基的含氟聚合物溶解或分散于液体中后，在其中混入铈离子等，采用所得溶液流延制膜的方法。(2)在含有铈离子等的溶液中浸渍由具有阳离子交换基的含氟聚合物形成的膜的方法。(3)使铈离子的有机金属配盐与由具有阳离子交换基的含氟聚合物形成的阳离子交换膜接触而含有铈离子等的方法。上述(1)的方法可获得均质的膜，步骤最简便，量产性最佳，所以最理想。

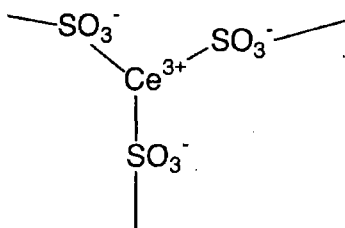
这里，铈离子的价数可以是+3 价也可以是+4 价，为了获得含有铈离子的溶液，采用可溶于液体介质(例如，水、醇等)的铈化合物。含有+3 价的铈离子的盐具体可例举例如碳酸铈($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、乙酸铈($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化铈($\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铈($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)等。作为含有+4 价的铈离子的盐，例如可例举硫酸铈($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸二铵铈($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)、硫酸四铵铈($\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等。此外，作为铈的有机金属配盐，可例举乙酰丙酮铈($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等。

锰离子的价数可以是+2 价也可以是+3 价，为了获得含有锰离子的溶液，采用可溶于液体介质的锰化合物。含有+2 价的锰离子的盐具体可例举例如乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、碳酸锰($\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)等。含有+3 价的锰离子的盐具体可例举例如乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等。此外，作为锰的有机金属配盐，可例举乙酰丙酮锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$)等。

上述化合物中，通过上述(1)的制法制造电解质膜时，作为可溶于含氟聚合物的分散液的铈化合物或锰化合物，优选碳酸铈或碳酸锰。在碳酸铈或碳酸锰溶于含氟聚合物的分散液中生成铈离子等的同时，碳酸可作为气体除去，所以比较理想。此外，通过上述(2)的制法制造电解质膜时，如果使用硝酸铈、硫酸

铈、硝酸锰或硫酸锰的水溶液，则易于处理，所以比较理想。在这些水溶液进行了具有阳离子交换基的含氟聚合物的离子交换时所生成的硝酸或硫酸易溶于水溶液中，可除去。

例如，铈离子为3价，阳离子交换基为磺酸基时，如果磺酸基被铈离子进行了离子交换，则如下所示， Ce^{3+} 与3个 $-\text{SO}_3^-$ 结合。



含氟聚合物的阳离子交换基为磺酸基时，电解质膜中所含的铈离子数优选为膜中的 $-\text{SO}_3^-$ 基的0.3~20摩尔%(以下，将该比例称为“铈离子的含有率”)。铈离子完全形成成为上述结构时，与被铈离子进行了离子交换的磺酸基占磺酸基和被铈离子进行了离子交换的磺酸基的总量的0.9~60摩尔%的含义相同。铈离子的含有率更好为0.7~16摩尔%，再更好为1~13摩尔%。

铈离子的含有率如果小于上述范围，则可能无法确保对于过氧化氢或过氧化物自由基的足够的稳定性。此外，如果铈离子的含有率大于上述范围，则无法确保氢离子的足够的传导性，薄膜电阻增大，发电特性可能会下降。

锰离子为+2价时，如果磺酸基被锰离子进行离子交换，则2个质子和锰离子进行交换， Mn^{2+} 与2个 $-\text{SO}_3^-$ 结合。

含氟聚合物的阳离子交换基为磺酸基时，电解质膜中所含的锰离子数优选为膜中的 $-\text{SO}_3^-$ 基的0.5~30摩尔%(以下，将该比例称为“锰离子的含有率”)。锰离子完全与2个 $-\text{SO}_3^-$ 基结合时，与被锰离子进行了离子交换的磺酸基占磺酸基和被锰离子进行了离子交换的磺酸基的总量的1~60摩尔%的含义相同。锰离子的含有率更好为1~25摩尔%，再更好为1.5~20摩尔%。

锰离子的含有率如果小于上述范围，则可能无法确保对于过氧化氢或过氧化物自由基的足够的稳定性。此外，如果锰离子的含有率大于上述范围，则无法确保氢离子的足够的传导性，薄膜电阻增大，发电特性可能会下降。

为了阳离子交换基被铈离子等进行了离子交换后，本发明的电解质膜具有氢离子的足够的传导性，显现长期的发电性能，下述式(1)的值较好为0.9毫摩尔/g以上。

$$(m - 3x - 2y) \div (\text{阳离子交换膜的质量}) \quad (1)$$

式中, m 表示离子交换前的阳离子交换膜的离子交换容量(当量), x 表示阳离子交换膜中所含的铈原子的摩尔数, y 表示阳离子交换膜中所含的锰原子的摩尔数。

上式(1)的值更好为 1.0 毫摩尔/g 以上, 再更好为 1.1 毫摩尔/g 以上。

本发明的电解质膜也可以是部分含有铈离子等的仅由具有阳离子交换基的含氟共聚物形成的膜, 但也可含有其它成分。例如, 也可以是经过聚四氟乙烯或全氟烷基醚等其它树脂等的纤维、织造布、无纺布、多孔体等补强的膜。

具有本发明的电解质膜的固体高分子型燃料电池例如为以下的构成。即, 具备在电解质膜的两面配置了具有包含催化剂和离子交换树脂的催化剂层的阳极和阴极的膜电极接合体。膜电极接合体的阳极及阴极最好在催化剂层的外侧(与膜相反的侧)配置由炭布或炭纸等形成的气体扩散层。在膜电极接合体的两面配置形成有成为燃料气体或氧化剂气体的通路的沟槽的隔层, 介以隔层构成层叠了多个膜电极接合体的堆, 阳极侧被供给氢气、阴极侧被供给氧气或空气。在阳极发生 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 的反应, 在阴极发生 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ 的反应, 化学能量转变为电能。

此外, 本发明的电解质膜也可用于不向阳极侧供给燃料气体而是供给甲醇的直接甲醇燃料电池。

膜电极接合体按照常规方法例如以如下步骤获得。首先, 混合负载有铂催化剂或铂合金催化剂微粒的导电性炭黑粉末和离子交换树脂的溶液获得均一的分散液, 然后例如按照以下的任一种方法形成气体扩散电极, 获得膜电极接合体。

方法 1 是在电解质膜的两面涂布上述分散液并干燥后, 用 2 片炭布或炭纸分别粘附在两面上的方法。方法 2 是将上述分散液涂布于 2 片炭布或炭纸上并干燥后, 从上述电解质膜的两面夹住该电解质膜使涂布了分散液的面与上述电解质膜密合的方法。这里, 炭布或炭纸具有作为用于使气体更均一地扩散至含催化剂的层的气体扩散层的功能和作为集电体的功能。此外, 也可采用在另外准备的基材上涂布上述分散液制作催化剂层, 通过转印等方法与电解质膜接合后除去基材, 用上述气体扩散层夹住的方法。

对催化剂层中包含的离子交换树脂无特别限定, 优选与构成本发明的电解质膜的具有阳离子交换基的含氟聚合物同样, 为离子交换容量为 1.0~2.5 毫当量/g 干燥树脂的具有阳离子交换基的含氟聚合物, 特好为具有磺酸基的全氟

化碳聚合物。催化剂层也可以与本发明的电解质膜同样，由选自铈离子及锰离子的1种以上的离子对前述阳离子交换基的一部分进行了离子交换。该催化剂层中，离子交换树脂的分解被有效地抑制，因此固体高分子型燃料电池被进一步赋予耐久性。此外，也可以使用不含选自铈离子及锰离子的1种以上的离子交换树脂作为电解质膜，而仅使催化剂层含有选自铈离子及锰离子的1种以上的离子。

催化剂层中的离子交换树脂的阳离子交换基的一部分被铈离子等进行离子交换时，可以在具有阳离子交换基的含氟聚合物的分散液中添加碳酸铈或碳酸锰，用铈离子或锰离子对阳离子交换基的一部分进行离子交换，使催化剂分散于所得溶液中，将此溶液作为涂布液通过上述同样的方法形成催化剂层。这种情况下，既可以使用含有铈离子等的分散液仅制作阴极和阳极的任一方，也可以使用含有铈离子等的分散液制作阴极和阳极双方。

实施例

以下，采用实施例(例1~6)及比较例(例7~13)具体说明本发明，但本发明并不限于此。

[例1(实施例)]

在2L高压釜中装入300g的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物(离子交换容量1.1毫当量/g干燥树脂，以下称为聚合物A)、420g乙醇和280g水，密闭，用双螺旋搅拌翼于105℃混合搅拌6小时，获得均一的溶液(以下称为溶液A)。溶液A的固形成分浓度为30质量%。

在300mL玻璃制圆底烧瓶中装入100g溶液A、0.5g碳酸铈水合物($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，用PTFE(聚四氟乙烯)制半月板翼于室温搅拌8小时。从搅拌开始因产生 CO_2 而产生气泡，最终获得均一的透明的液状组合物。所得液状组合物的固形成分浓度为30.1质量%。在100 μm 的ETFE(乙烯四氟乙烯)片材(商品名：アフレックス100N，旭硝子株式会社制)上用模涂机流延涂布该组合物，于80℃预干燥10分钟后于120℃干燥10分钟，再于150℃实施30分钟的退火，获得膜厚50 μm 的电解质膜。

从该电解质膜切出5cm×5cm大小的膜，在干燥氮气中放置16小时后，精确称量质量，将其含浸入0.1mol/L的盐酸水溶液中，获得将铈离子完全提取了的溶液。通过电感耦合等离子体(ICP)发光分析对该溶液进行测定，藉此对电

解质膜中的铈离子定量，结果是铈离子的含有率为 5 摩尔 %。

然后，在铂负载于碳载体(比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$)使其含量为催化剂总质量的 50% 的催化剂粉末(恩亿凯嘉(NE·CHEMCAT)公司制)1.0g 中混合 5.1g 蒸馏水。在该混合液中混合 4.5g 使 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物(离子交换容量 1.1 毫当量/g 干燥树脂)分散于乙醇而获得的固形成分浓度为 9 质量 % 的溶液。用均化器(商品名: POLYTRON, 凯耐玛奇卡(KINEMATICA)公司制)对该混合物进行混合, 使其粉碎, 制得催化剂层形成用涂布液。

用棒涂机在聚丙烯制基材膜上涂布该涂布液后, 使其在 80°C 的干燥器内干燥 30 分钟, 分别制作阳极催化剂层及阴极催化剂层。通过测定催化剂层形成前的基材膜的单独的质量和催化剂层形成后的基材膜的质量, 算出催化剂层包含的单位面积的铂量。阳极层为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$, 阴极层为 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

然后, 使用上述含有铈离子的离子交换膜, 在该膜的两面分别配置形成于基材膜上的催化剂层, 利用热压法转印, 获得在离子交换膜的两面分别接合有阳极催化剂层及阴极催化剂层的膜催化剂层接合体。电极面积为 16cm^2 。

将该膜催化剂层接合体夹在 2 片厚 $350\mu\text{m}$ 的由炭布形成的气体扩散层之间, 制得膜电极接合体, 将该接合体组装入发电用电池, 进行低加湿运转条件下的初始特性评价。试验条件是常压下供给氢(利用率 70 %)/空气(利用率 50 %), 电池温度 80°C 时的电流密度为 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 。按使阳极侧的露点为 64°C , 阴极侧的露点为 64°C , 分别加湿氢气及空气, 供给至电池内, 测定运转初期的电池电压。结果示于表 1。

此外, 作为加速试验进行开路试验(OCV 试验)。试验如下实施。即, 在常压下分别向阳极和阴极供给与电流密度 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 相当的氢(利用率 70 %)和空气(利用率 40 %), 使电池温度为 90°C 、阳极气体的露点为 60°C 、阴极气体的露点为 60°C , 不实施发电, 以开路状态运转 100 小时, 测定该期间的电压变化。结果同样示于表 1。

[例 2(实施例)]

在 2L 高压釜中装入 300g 的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物(离子交换容量 1.24 毫当量/g 干燥树脂)、420g 乙醇和 280g 水, 密闭, 用双螺旋搅拌翼于 105°C 混合搅拌 6 小时, 获得均一的溶液(以下称为溶液 B)。溶液 B 的固形成分浓度为 30 质量 %。

在 300mL 玻璃制圆底烧瓶中装入 100g 溶液 B、0.5g 碳酸铈水合物(Ce_2

(CO₃)₃ · 8H₂O)，使膜中含有与例 1 相同的绝对量的铈离子，用 PTFE 制半月板翼于室温搅拌 8 小时。从搅拌开始因产生 CO₂ 而产生气泡，最终获得均一的透明的液状组合物。所得液状组合物的固形成分浓度为 30.1 质量%。在 100 μ m 的 ETFE 片材上用模涂机流延涂布该组合物，于 80℃ 预干燥 10 分钟后于 120℃ 干燥 10 分钟，再于 150℃ 实施 30 分钟的退火，获得膜厚 50 μ m 的电解质膜。

从该电解质膜切出 5cm×5cm 大小的膜，在干燥氮气中放置 16 小时后，精确称量质量，将其含浸入 0.1mol/L 的盐酸水溶液中，获得将铈离子完全提取了的溶液。通过 ICP 光谱分析对该溶液进行测定，藉此对电解质膜中的铈离子定量，结果是铈离子的含有率为 4.44 摩尔%。

然后，使用该膜与例 1 同样获得膜催化剂层接合体，再进一步获得膜电极接合体。对该膜电极接合体实施与例 1 同样的评价，结果同样示于表 1。

[例 3(比较例)]

在溶液 A 中不加入任何其它成分，流延制膜，获得电解质膜。除了使用该电解质膜以外其它操作与例 1 同样获得膜催化剂层接合体，再进一步获得膜电极接合体。与例 1 同样对该膜电极接合体进行评价，结果同样示于表 1。

表 1

	低加湿运转输出电压(V)	开路电压(V)	
	初始	初始	100 小时后
例 1	0.72	0.97	0.94
例 2	0.75	0.98	0.95
例 3	0.76	0.96	0.75

[例 4(比较例)]

采用例 1 使用的溶液 A，除了不含有铈离子以外其它与例 1 同样，获得膜厚 50 μ m 的电解质膜。

[例 5(实施例)]

与例 1 同样，获得铈离子的含有率为 5 摩尔%的膜厚 50 μ m 的电解质膜。

[例 6(比较例)]

在 2L 高压釜中装入 300g 的 CF₂=CF₂/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃H 共聚物(离子交换容量 1.33 毫当量/g 干燥树脂)、420g 乙醇和 280g 水，密闭，用双螺旋搅拌翼于 105℃ 混合搅拌 6 小时，获得均一的溶液(以下称为溶液 C)。溶液 C 的固形成分浓度为 30 质量%。

采用溶液 C，除了不含铈离子以外其它与例 1 同样，获得膜厚 50 μm 的电解质膜。

[例 7(实施例)]

在 300mL 玻璃制圆底烧瓶中装入 100g 溶液 C、0.6g 碳酸铈水合物($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，用 PTFE 制半月板翼于室温搅拌 8 小时。从搅拌开始因产生 CO_2 而产生气泡，最终获得均一的透明的液状组合物。所得液状组合物的固形成分浓度为 30.1 质量%。在 100 μm 的 ETFE 片材上用模涂机流延涂布该组合物，于 80℃预干燥 10 分钟后于 120℃干燥 10 分钟，再于 150℃实施 30 分钟的退火，获得膜厚 50 μm 的电解质膜。

从该电解质膜切出 5cm×5cm 大小的膜，在干燥氮气中放置 16 小时后，精确称量质量，将其含浸入 0.1mol/L 的盐酸水溶液中，获得将铈离子完全提取了的溶液。通过 ICP 光谱分析对该溶液进行测定，藉此对电解质膜中的铈离子定量，结果是铈离子的含有率 5 摩尔%。

[例 8(比较例)]

在 0.2L 高压釜中装入 5g 的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物(离子交换容量 0.91 毫当量/g 干燥树脂)、57g 乙醇和 38g 水，密闭，用双螺旋搅拌翼于 105℃混合搅拌 6 小时，获得均一的溶液(以下称为溶液 D)。溶液 D 的固形成分浓度为 5 质量%。

将该溶液 D 流延在玻璃表层上，于 80℃预干燥 10 分钟后，于 120℃干燥 10 分钟，再于 150℃实施 30 分钟的退火，获得膜厚 40 μm 的电解质膜。

[例 9(比较例)]

在 300mL 玻璃制圆底烧瓶中装入 100g 溶液 D、69mg 碳酸铈水合物($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，用 PTFE 制半月板翼于室温搅拌 8 小时。从搅拌开始因产生 CO_2 而产生气泡，最终获得均一的透明的液状组合物。所得液状组合物的固形成分浓度为 5.0 质量%。将该组合物流延在玻璃表层上，于 80℃预干燥 10 分钟后，于 120℃干燥 10 分钟，再于 150℃实施 30 分钟的退火，获得膜厚 40 μm 的电解质膜。

从该电解质膜切出 5cm×5cm 大小的膜，在干燥氮气中放置 16 小时后，精确称量质量，将其含浸入 0.1mol/L 的盐酸水溶液中，获得将铈离子完全提取了的溶液。通过 ICP 光谱分析对该溶液进行测定，藉此对电解质膜中的铈离子定量，结果是铈离子的含有率 5 摩尔%。

[电阻率的测定]

对于例 4~9 获得的 6 种膜, 按照 *Electrochimica Acta*, 43, 24, 3749-3754 (1998), 测定电解质膜的 80℃、95%RH 的交流电阻率。结果示于表 2。表 2 中还记载了构成电解质膜的含氟聚合物的离子交换容量(AR)和电解质膜中的 Ce 离子的含有率。

表 2

	含氟聚合物的 AR 毫当量/g 干燥树脂	Ce 离子的含有率 (摩尔 %)	电阻率 $\Omega \text{ cm}$
例 4	1.1	0	3.6
例 5	1.1	5	5.2
例 6	1.33	0	2.3
例 7	1.33	5	3.5
例 8	0.91	0	5.5
例 9	0.91	5	7.9

[例 10]

除了使用碳酸锰水合物($\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 锰含量为总质量的 41~46%)422 mg 替代例 1 中的碳酸铈水合物以外, 与例 1 同样获得锰含有率为 10% 的膜。然后, 使用该膜与例 1 同样获得膜催化剂层接合体, 再进一步获得膜电极接合体。对该膜电极接合体实施与例 1 同样的评价, 结果示于表 3。

[例 11]

除了使用离子交换容量为 1.24 毫当量/g 干燥树脂的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物替代聚合物 A 以外, 与例 10 同样获得锰含有率为 8.87% 的膜。然后, 使用该膜与例 1 同样获得膜催化剂层接合体, 再进一步获得膜电极接合体。对该膜电极接合体实施与例 1 同样的评价, 结果示于表 3。

[例 12]

除了使用离子交换容量为 1.33 毫当量/g 干燥树脂的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物替代聚合物 A 以外, 与例 10 同样获得锰含有率为 8.27% 的膜。然后, 使用该膜与例 1 同样获得膜催化剂层接合体, 再进一步获得膜电极接合体。对该膜电极接合体实施与例 1 同样的评价, 结果示于表 3。

[例 13]

使用与例 12 中所用同样的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共聚物(离子交换容量为 1.33 毫当量/g 干燥树脂)来替代例 1 中使用的聚合物 A, 添加 0.6g 碳酸铈水合物($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 获得铈离子含有率为 5 摩尔 % 的

膜。然后，使用该膜与例 1 同样获得膜催化剂层接合体，再进一步获得膜电极接合体。对该膜电极接合体实施与例 1 同样的评价，结果示于表 3。

表 3

	低加湿运转输出电压(V)	开路电压(V)	
	初始	初始	100 小时后
例 10	0.73	0.98	0.95
例 11	0.74	0.97	0.94
例 12	0.75	0.96	0.93
例 13	0.76	0.98	0.96

本发明的电解质膜具有铈离子，所以显现高发电特性，且耐久性良好。由于本发明的电解质膜由离子交换容量较高的阳离子交换膜形成，所以经过铈离子的离子交换后电阻率低，可显现高发电特性。

产业上利用的可能性

本发明的电解质膜对于由燃料电池的发电产生的过氧化氢或过氧化物自由基的耐久性极佳。因此，包含具有该电解质膜的膜电极接合体的固体高分子型燃料电池即使在低加湿条件下发电也具有长期的耐久性。

这里，引用了 2005 年 7 月 12 日提出申请的日本专利申请 2005-203183 号的说明书、权利要求书、附图及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。