

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96148728 C08J 3/12 (2006.01)
※ 申請日期：96.12.19 ※IPC 分類：C08E
H01M 8/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造經高度氟化之聚合物之分散液之方法

PROCESS FOR PRODUCING DISPERSIONS OF HIGHLY
FLUORINATED POLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凡西 馬汀茲 費力克司
FELIX, VINCI MARTINEZ
2. 凱莉 D 巴頓
BARTON, KELLY D.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年12月20日；60/875,944

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於產生經高度氟化之離子交換聚合物之分散液的方法，及用於由該等分散液產生諸如膜或電極之材料之方法。

【先前技術】

使用全氟化離子交換聚合物來製造燃料電池膜電極組件(MEA)之離子交換膜及諸如電極之其他結構。眾所熟知之全氟化離子交換聚合物為全氟磺酸("PFSA")聚合物，其通常為經氟化乙烯單元與含有磺醯基之共聚單體單元之共聚物。於美國專利3,282,875中所揭示之一種該聚合物可藉由將四氟乙烯(TFE)與全氟化乙烯基醚全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯基氟化物)(PDMOF)[$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$]共聚，隨後進行水解及酸交換來製造。美國專利4,358,545及4,940,525中所揭示類型之另一種例示性離子交換聚合物具有側鏈 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 。該聚合物可藉由將四氟乙烯(TFE)與全氟化乙烯基醚全氟(3-氧雜-4-戊烯磺醯基氟化物)(POPF)[$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$]共聚，隨後進行水解及酸交換來製成。

已知全氟化離子交換聚合物之液態組合物係用於製造離子交換膜，用於含有導電或不導電粒子之膜塗覆，且用於許多其他用途。儘管有時將該等液體組合物稱作溶液，但一般認為該等組合物為聚合粒子之分散液。美國專利4,433,082揭示製備含有具有磺醯基或其鹽之全氟化離子交

換聚合物之液態組合物的方法。較佳液態組合物含有20至90重量%之水及10至80重量%之有機化合物，諸如低級醇。該等液態組合物係由E. I. du Pont de Nemours and Company在商標Nafion®下出售，且通常於大約30-60重量%水，15-30重量% 1-丙醇，15-30重量% 2-丙醇及小於10重量%(總共)之由甲醇、混合醚與其他揮發性有機化合物組成之混雜組份的介質中含有達至10重量%之具有磺酸基之全氟化離子交換聚合物。

目前用於不同最終用途之PFSA分散液係藉由將PFSA聚合物於水與溶劑(尤其諸如乙醇或1-丙醇)之混合物中之原分散液蒸餾而產生。原分散液係經由三個製程步驟，由磺醯基氟化物形式之全氟化PFSA前驅樹脂丸粒以酸(SO₃H)形式形成，該等三個製程步驟亦即(1)水解步驟，隨後(2)酸交換步驟，隨後(3)在溶劑及水存在下將丸粒溶解之溶解步驟。原分散液通常具有18至23 wt%之固體含量。接著使原分散液經受離子交換步驟以移除分散液中之任何金屬離子。此離子交換原分散液必須經由萃取性蒸餾及其他稀釋步驟進一步加工以調節其組成來滿足所需終產物規格，諸如尤其為固體%、水%、1-丙醇%、乙醇%及黏度。此方法之蒸餾及稀釋步驟難於控制，使得該等PFSA終產物分散液製造起來較為昂貴且難以再生。

美國專利第6,518,349號揭示使含氟聚合物於水中或有機溶劑中之分散液噴霧乾燥以產生不可原纖化含氟聚合物之易碎粒子之可噴霧粉末。在至少290°C，但小於聚合物熔

融溫度之入口溫度下，將分散液以空氣或氮噴霧乾燥，以產生可藉由靜電噴霧技術塗覆至諸如炊具之物品表面上之不含水(或溶劑)顆粒的粉末。未揭示含氟聚合物粉末之再分散。

US 2005/0171220揭示使經高度氟化之聚合物之含水分散液噴霧乾燥以獲得於水中可再分散之聚合粒子。然而，產生且含有含水分散液需要高溫及高壓以及由抗酸合金(諸如Hastelloy®)製成且內襯有諸如玻璃或金之惰性材料之特定耐蝕反應器容器。可以H₂O₂處理聚合粒子之再分散液以改良顏色且移除不合乎需要的氣味。

【發明內容】

因此，提供一種製造經高度氟化之離子交換聚合物之方法，其包含：

提供經高度氟化離子交換聚合物於包括至少10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，

使該分散液霧化以產生該分散液之小液滴，

將該等分散液小液滴釋放至經加熱之氣體中，

使該等分散液小液滴在經加熱氣體中乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合粒子具有乾燥表面/外部及至少4 wt%之內部殘餘水分含量，且

將該等聚合粒子分散於選自水、有機液體及其混合物之第二液體中以產生經高度氟化之離子交換聚合物的第二分散液。

在一實施例中，該惰性氣體來自由氮、氫、氬、氦、氫

及其混合物組成之群。

在一實施例中，該第二液體包含有機液體。在另一實施例中，該第二液體為極性溶劑。在另一實施例中，該第二液體包含醇與水之混合物。在另一實施例中，該第二液體包含醇與水之混合物，且該醇係選自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、水及其混合物組成之群。

在一實施例中，該第二分散液之聚合物含量以該分散液之總重量計在3至30 wt%聚合物的範圍內。

在另一實施例中，該等可流動聚合粒子具有4至10 wt%範圍內之內部殘餘水分含量。

在另一實施例中，該經高度氟化之離子交換聚合物於液體中之分散液進一步包含可為催化劑之添加劑。

在另一實施例中，一質子交換膜係由該第二分散液形成。在另一實施例中，該質子交換膜為增強膜。在另一實施例中，一膜電極組件包含由該第二分散液所形成之質子交換膜。

在另一實施例中，一包含離聚物黏合劑之電極係由該第二分散液及催化劑形成。在另一實施例中，一膜電極組件包含此電極。

本發明之另一態樣係關於一種製造包含經高度氟化離子交換聚合物之質子交換膜之方法，其包含：

提供經高度氟化離子交換聚合物於含有至少10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，

使該分散液霧化以產生該分散液之小液滴，

將該等分散液小液滴釋放至經加熱之惰性氣體中，

使該等分散液小液滴乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合粒子具有乾燥表面/外部及至少 4 wt% 之內部殘餘水分含量，

使該第二液體中之聚合物粒子分散以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液，

使該分散液形成基質，

將該基質乾燥以將第二液體自基質移除，而提供包含該經高度氟化之離子交換聚合物之質子交換膜。

以上方法之一實施例包括將聚合粒子於第二液體中分散，其中該第二液體在小於 2 atm 之壓力下且在 10 至 40°C 範圍內之溫度下。在另一實施例中，第二液體包含醇與水之混合物。在另一實施例中，第二液體係來自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、水及其混合物組成之群。

在以上方法之另一實施例中，該第二分散液之該聚合物含量以該分散液之總重量計在 1 至 40 wt% 聚合物的範圍內。在另一實施例中，可流動聚合粒子具有 1 至 100 微米範圍內之平均粒度。該等可流動聚合粒子可具有 4 至 10 wt% 範圍內之內部殘餘水分含量。在一實施例中，經高度氟化之離子交換聚合物可為全氟化聚合物，諸如全氟磺酸。

在該方法之另一實施例中，經高度氟化離子交換聚合物於含有至少 10 wt% 有機液體之液體中之分散液另外包含添加劑，且該添加劑在整個質子交換膜中均勻分布。

亦揭示一種用於製造膜電極組件之電極之方法。該方法

包括以下步驟：提供經高度氟化之離子交換聚合物於含有至少 10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，使分散液霧化以產生分散液之小液滴，將分散液小液滴釋放至經加熱之惰性氣體中，將分散液小液滴乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合物粒子具有乾燥表面/外部及至少 4 wt%之內部殘餘水分含量，使該等聚合物粒子分散於第二液體中以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液，將該第二分散液與催化劑粒子及溶劑混合以形成電極墨水，使電極墨水形成基質且使基質乾燥以將第二液體自基質移除，而提供具有經高度氟化之離子交換聚合物作為黏合劑之電極。

在一實施例中，第二液體包含醇與水之混合物。在一實施例中，第二液體包含極性溶劑。在另一實施例中，第二液體係來自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及其混合物組成之群。在一實施例中，第一液體係選自由水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及其混合物組成之群。在一實施例中，經高度氟化之離子交換聚合物為全氟化聚合物，諸如全氟磺酸。

在一實施例中，經高度氟化離子交換聚合物於含有至少 10 wt%有機液體之液體中之分散液另外包含添加劑，且該添加劑在整個電極中均勻分布。在一實施例中，添加劑係選自由催化劑、疏水性或親水性粒子、碳黑、導電聚合物、顏料、滑石、芳族聚醯胺聚合物及含氟聚合物組成之群。

另一態樣係關於包含由以上方法所形成之電極之膜電極組件。另一態樣為包含由該等膜電極組件形成之膜電極組件之燃料電池。

【實施方式】

本發明提供產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動及液態可分散粒子的方法，其係藉由提供經高度氟化之離子交換聚合物於包含至少 10 wt% 之有機液體之液體中的分散液，使分散液霧化以產生分散液之小液滴，將分散液小液滴釋放至惰性經加熱氣體中，且使分散液小液滴乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子。聚合粒子具有乾燥表面/外部及至少 4 wt% 之內部殘餘水分含量。

本文所使用之術語"可流動"或"流動性"意謂粒子/粉末藉助於重力或其他力均勻流動之能力。

"流動性"為影響材料流動之材料物理特性(諸如粒度、形狀、表面水分含量)與用於操縱、儲存或加工材料之設備(諸如漏斗寬度、孔)組合之結果。本文中所使用之術語"可分散"意謂粒子可分散於液體中使得產生粒子於液體中之分散液。

離子交換聚合物

在本發明之方法中使用經高度氟化之離子交換聚合物。本文中所使用之"經高度氟化"意謂聚合物中單價原子總數之至少 90% 為氟原子。最通常地，經高度氟化之離子交換聚合物為經全氟化的。用於燃料電池膜及電極中之離子交換聚合物通常具有磺酸根離子交換基團。本文中所使用之

術語"磺酸根離子交換基團"意謂磺酸基或磺酸基之鹽，通常為鹼金屬鹽或銨鹽。

較佳離子交換聚合物包含循環側鏈連接至具有攜有離子交換基團之側鏈之主鏈上的聚合物主鏈。可使用均聚物或共聚物或其摻合物。共聚物通常係由為非官能性單體且向聚合物主鏈提供原子之一種單體，及向聚合物主鏈提供原子且亦有助於攜有隨後可經水解為磺酸根離子交換基團之陽離子交換基團或其前驅物(例如磺醯基鹵化物基團，諸如磺醯基氟化物(-SO₂F))之側鏈的第二單體形成。舉例而言，可使用第一經氟化之乙烯基單體連同具有磺醯基氟離子基團之第二經氟化之乙烯基單體的共聚物。可利用聚合物之磺酸形式來避免後處理酸交換步驟。例示性第一氟化乙烯基單體包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、乙烯基氟化物、亞乙烯基氟化物、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及其兩種或兩種以上之混合物。例示性第二單體包括具有可於聚合物中提供所需側鏈之磺酸根離子交換基團或前驅物基團之經氟化的乙烯基醚。第一單體亦可具有不干擾磺酸根離子交換基團之離子交換功能之側鏈。若需要，亦可將額外單體併入聚合物中。

在一實施例中，經高度氟化之離子交換聚合物具有擁有以式 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_c-(CFR'_f)_bSO_3M$ 表示之側鏈之碳主鏈，其中 R_f 及 R'_f 係獨立選自 F、Cl 或具有 1 至 10 個碳原子之全氟化烷基， $a=0、1$ 或 2 ， $b=0$ 至 6 ，且 $c=0-1$ ，且 M 為氫 Li、Na、K 或 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 且 $R_1、R_2、R_3$ 及 R_4 相同

或不同且為H、CH₃或C₂H₅。合適聚合物之特定實例包括彼等揭示於美國專利3,282,875、4,358,545及4,940,525中之聚合物。一種例示性聚合物包含全氟化碳主鏈及以式-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₃H表示之側鏈。該等聚合物係揭示於美國專利3,282,875中且可藉由將四氟乙烯(TFE)與全氟乙烯基醚CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯基氟化物)(PDMOF)共聚，隨後藉由使磺醯基氟離子基團水解及離子交換以轉化為酸形式(亦稱作質子形式)而轉化為磺酸根基來製備。美國專利4,358,545及4,940,525中所揭示類型之另一種離子交換聚合物具有側鏈-O-CF₂CF₂SO₃H。該聚合物可藉由將四氟乙烯(TFE)與全氟化乙烯基醚CF₂=CF-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3-氧雜-4-戊烯磺醯基氟化物)(POPF)共聚，隨後進行水解及酸交換來製成。合適磺酸形式之全氟聚合物離子交換分散液係由E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware在商標Nafion®下獲得。

用於本發明方法之經高度氟化離子交換聚合物較佳具有小於約33之離子交換率。本文中所使用之"離子交換率"或"IXR"係指聚合物主鏈中與陽離子交換基團相關之碳原子數。IXR在約3至約33且更佳在約8至約23之範圍內。陽離子交換能力亦可以當量(EW)形式表示。將本文所使用之EW定義為中和一當量NaOH所需之酸形式聚合物之重量。在磺酸鹽聚合物(其中聚合物包含全氟化碳主鏈且側鏈為-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H(或其鹽))之情況下，對應

於約8至約23之IXR之當量範圍為約750 EW至約1500 EW。此聚合物之IXR可使用下式而與當量相關： $50 \text{ IXR} + 344 = \text{EW}$ 。

在本發明之方法中，可流動及可再分散之聚合物粉末係藉由使如上所述之經高度氟化之離子交換聚合物於包含至少10 wt%有機液體之液體中的原分散液乾燥而產生。較佳地，5至40 wt%之分散液包含經氟化之離子交換聚合物且剩餘之分散液包含液體。更佳地，10至25 wt%之分散液包含經氟化之離子交換聚合物且剩餘包含液體。液體較佳包含10至60 wt%之一或多種有機液體且更佳包含20至55 wt%有機液體。

通常，許多原分散液之液體為水。有機液體可為醇，諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及其混合物。在另一實施例中，有機液體為經氟化的。"氟化"意謂溶劑中氫原子及鹵原子總數之至少10%為氟。經氟化之有機液體之實例包括(但不限於)碳氟化合物(僅含有碳原子及氟原子之化合物)、碳氟化醚(額外含有醚鍵之碳氟化合物)、氫氟碳化物(僅含有碳原子、氫原子及氟原子之化合物)、氫氟碳化醚(額外含有醚鍵之氫氟碳化物)、氯氟碳化物(僅含有碳原子、氯原子及氟原子之化合物)、氯氟碳化醚(額外含有醚鍵之氯氟碳化物)、2H-全氟(5-甲基-3,6-二氧雜壬烷)及Fluorinert®電子態液體(3M, St. Paul, MN)。合適有機液體亦包括來自DuPont之氟化學溶劑。亦可使用一或多種有機液體之混合物。

經高度氟化之離子交換聚合物之分散液可另外包括添加劑。分散液經乾燥後，較佳地添加劑存在於實質上所有聚合粒子中。在本發明之一實施例中，添加劑為催化劑。通常，催化劑添加劑係選自鉑、鈀、鈦、銻、鐵、鉍、金、鎳、鈳、釷、銀、鐵、鈾、鈦、鈳、鉛、鉍、鈳、鉻、鉬、鎢、銻或其組合之群。通常，該催化劑可於諸如碳粒子之支撐物上提供。催化劑(諸如鉑)添加劑通常具有X線繞射(XRD)所量測之20至38埃範圍內之粒度。

在本發明之另一實施例中，經高度氟化之離子交換聚合物之分散液可另外包括包含金屬氧化物之添加劑、穩定劑及不同於穩定劑之催化劑。金屬氧化物通常來自氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋇、二氧化矽、二氧化鈾及其組合之群。穩定劑通常來自金屬離子及非金屬離子及其組合之群。不同於穩定劑之催化劑通常來自鉑、鈀、鎳、鈳、釷、銀、鐵、鈾、鈾、鈳、鈳、鉻、鉻、鎢、銻或其組合之群。

可包括於經高度氟化之離子交換聚合物之分散液中之其他添加劑包括聚乙烯吡咯啉酮、疏水性或親水性粒子、碳黑、導電聚合物、顏料、滑石、芳族聚醯胺聚合物及含氟聚合物。

產生聚合粒子

根據本發明，將經高度氟化之離子交換聚合物於由至少10 wt%有機液體組成之液體中的分散液霧化以產生分散液之小液滴，且使其釋放至經加熱之惰性氣體中。控制該等條件使得所釋放之小液滴乾燥以產生經高度氟化離子交換

聚合物之可流動粒子。此等聚合粒子具有乾燥外表面，但其亦具有以粒子重量計，至少4 wt%之內部殘餘水分含量。較佳地，聚合粒子具有4至10 wt%範圍內，且更佳4至8 wt%範圍內之內部殘餘水分含量。使用 Sartorius Electronics Moisture Analyzer, Model MA30, Sartorius Corporation, 131 Heartland Blvd, Edgewood, New York來量測聚合粒子之內部殘餘水分。在本發明之一較佳實施例中，該等聚合粒子在乾燥期間聚結，且該等經聚結之粒子具有1至100微米範圍內之平均直徑。在本發明之另一實施例中，該等聚合粒子具有10至50微米範圍內之平均直徑。使用 Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer, Model LA-910, Horiba International Corporation, Irvine, California來量測平均粒徑。

經高度氟化之離子交換聚合物於液體中之分散液具有至少5重量%，較佳5-35重量%，更佳10-30重量%且最佳20-30重量%之總固體含量。噴霧乾燥係藉由使液態分散液分離為多個小液滴且使小液滴釋放至經加熱之情性氣體中以產生粉末粒子來完成。

根據實踐本發明方法之一較佳方法，在分散液小液滴釋放時，經加熱之情性氣體含於乾燥腔室中。較佳乾燥腔室具有經加熱之情性氣體經由其引入乾燥腔室中之腔室入口及經加熱之情性氣體經由其自乾燥腔室排出之腔室出口。已發現，藉由小心地控制進入乾燥腔室中之經加熱情性氣體之溫度，控制將分散液引入乾燥腔室中之速率，且可藉

由調節加工條件，使得經霧化分散液小液滴乾燥以提供具有乾燥外部，但具有內部殘餘水分以給予該等粒子至少4 wt%之總內部殘餘水分的粒子。較佳地，內部殘餘水分為水合物形式。

已發現，當腔室入口處經加熱惰性氣體之溫度在170至250°C之範圍內時，可調節將經加熱氣體及分散液饋入乾燥腔室中之速率來獲得外部乾燥，但保持足夠內部殘餘水分以具有至少4 wt%之總粒子內部殘餘物水分之聚合粒子。腔室入口處之經加熱惰性氣體之溫度更佳在170至210°C的範圍內。已發現，當調節經加熱氣體流率及分散液流率使得腔室出口處經加熱惰性氣體之溫度維持在70至90°C之範圍內時，在以上腔室入口溫度範圍下獲得具有所需外部乾燥度及內部殘餘水分之聚合粒子。腔室出口處之惰性氣體溫度隨氣體入口溫度、氣體流率及分散液流率而變化。

參考圖1，其圖解地展示實踐本發明方法之系統。詳言之，在此實施例中，將經高度氟化之離子交換聚合物及視情況至少一種其他組份之分散液藉由低剪應力饋入泵1自進料槽2經由管3泵入位於噴霧乾燥腔室5頂部之旋轉離心霧化器4(藉由冷卻扇13冷卻)中。藉由在進氣扇7之幫助下將惰性氣體傳輸通過管6且藉由直接燃燒氣體燃燒器8加熱惰性氣體，將經加熱之惰性氣體(諸如氮)供應至腔室5中。使經加熱之氣體及分散液經由霧化器4進入腔室5中，使得於腔室5之頂部部分中產生熱氮包封9。亦可直接向腔室5

之上部提供經加熱之氣體。腔室中所引入之經加熱氣體之溫度在170至250°C之範圍內，且熱空氣包封通常具有此範圍內之平均溫度。

使含水分散液通過離心霧化器4進入熱空氣包封9中，在熱空氣包封9中使水快速蒸發以產生快速開始聚結以形成較大粒子之初級聚合粒子。隨著粒子向下降通過腔室5，其生長且暴露於減低之溫度。聚合粒子連同蒸發水之氣流及惰性氣體移動直至粉末粒子隨著氣體離開腔室，在該腔室中氣體之溫度通常在約70°C至90°C之範圍內。將粉末粒子自袋濾室10中之氣流分離且收集於粉末容器11中。使氣流及水蒸氣通過袋濾室10，且視情況在排氣扇14之幫助下經由立管12通至大氣中。

參考圖2，其圖解地展示實踐本發明方法之替代閉環系統。用於此系統中之液體分散液係如上所述。噴霧乾燥係藉由在分散液及加壓惰性氣體經由雙流體噴嘴(其使分散液分為多個極精細小液滴，使該等小液滴經受經加熱之惰性氣體以產生粉末粒子)進入乾燥腔室時使聚合物分散液霧化而完成。詳言之，藉由圖2中所展示之閉環噴霧乾燥系統，將經高度氟化之離子交換聚合物分散液及視情況至少一種其他添加劑組份固持於具有攪拌器18之進料槽22中。將分散液藉由低剪應力饋入泵21自進料槽22經由管23泵至雙流體噴嘴20中。隨著分散液自噴嘴20排出，分散液受經由管35所供應之經加熱之惰性氣體衝擊且同時自雙流體噴嘴排出。噴嘴中氣體之壓力為約1.5巴。加壓惰性氣

體以類似於加壓造雪槍之方式在分散液自噴嘴排出時使分散液霧化。將精細小液滴排至乾燥腔室25之上部。若需要，可將於此項技術中已知之額外霧化物排入腔室25中。

藉由使惰性氣體傳輸通過管29及加熱器43(諸如直接燃燒氣體燃燒器)及供應管34，將經加熱之惰性氣體(諸如氮)供應至腔室25中。自雙流體噴嘴20排出之加壓惰性氣體不必需經加熱，但可將其藉由乾燥器43加熱且供應通過管35(如所示)以幫助噴霧乾燥器中之乾燥加工。將腔室25中之經加熱惰性氣體用作在腔室25上部產生熱氣體包封之乾燥氣體。引入腔室中之經加熱氮之溫度在170至250°C之範圍內，且腔室25上部中之熱氣包封具有相同範圍內之平均溫度。將自雙流體噴嘴排出之分散液注入熱氣包封中，在熱氣包封中小液滴中之液體快速蒸發以產生快速開始聚結為較大粒子之初級聚合粒子。隨著粒子向下降通過腔室25，其生長且暴露於減低之氣體溫度，連同蒸發液體之氣流移動直至粉末粒子隨著氣流到達腔室25。腔室25出口處之惰性氣體溫度通常在約70°C至90°C的範圍內。

在圖2所展示之系統中，將粒子自漩渦分離器28中之氣流分離且收集於粒子收集容器26中。將漩渦分離器28後之氣流中所剩餘之殘餘聚合粒子自袋濾室30中之氣流分離且收集於粒子容器27中。使惰性氣體及液態蒸氣通過具有以流體42冷卻之線圈之冷凝器32，以回收經獨立加工之液態蒸氣。在風扇或泵40之幫助下，使不含蒸氣之惰性氣體再循環回管29及加熱器43中。可經由袋濾室氣體入口36，或

經由其他閥門及入口(諸如閥門38及入口管線39)向系統提供額外組成之惰性氣體。

聚合粒子之再分散

如上所述之具有至少4 wt%殘餘水分含量之經高度氟化離子交換聚合物的可流動粒子在第二液體中為可再分散的，以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液。在一較佳實施例中，在將聚合粒子於第二液體中分散之步驟期間，第二液體在小於2 atm之壓力下且在10至40°C範圍內之溫度下。第二液體可基本上由水組成。或者，第二液體可包含諸如極性小分子有機液體之有機液體。合適有機液體包括低級(C1-4)醇、乙酸、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、乙二醇、乙腈、四亞甲基環砷、丁二腈或其混合物。較佳醇係來自甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及其混合物之群。在另一實施例中，第二液體包含有機液體與水之混合物。

聚合粒子粉末及液體之再分散液可在周圍溫度及壓力下形成。舉例而言，可將經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粉末，諸如1-丙醇之醇溶劑及水在室溫及如下壓力下混合。將離子交換聚合物粉末及1-丙醇添加至燒杯中，且攪拌15-20分鐘直至經高度氟化之離子交換聚合物粉末完全濕化且開始溶解。接著將蒸餾水傾入分散液中且再攪拌30分鐘，至該時間時混合物變為澄清、無色及透明之分散液。

再分散液之聚合物含量通常以分散液之總重量計在1至

40 wt% 聚合物之範圍內，且更通常可在以分散液之總重量計 3 至 30 wt% 聚合物之範圍內。此方法在室溫下提供水及有機液體中之穩定膠狀分散液。"穩定膠狀" 意謂具有在室溫下在無攪拌下儲存時，經 30 天之時間段實質上無改變之特性的分散液。根據分散液之所需最終用途，可容易地選擇聚合物含量、溶劑及溶劑與水之比例。舉例而言，已發現具有 25 至 30% 固體之分散液適用於產生澆鑄膜，而製造增強膜可需要較低固體含量，且用於製造電極墨水之分散液可能需要更低之固體濃度。

質子交換膜

質子交換膜可使用已知擠壓或澆鑄技術由上述經高度氟化之離子交換聚合物再分散液製成。此等膜具有可視所欲應用變化之厚度，通常在 10 mil 至小於 1 mil 之範圍內。用於燃料電池應用之較佳膜具有約 5 mil (約 127 微米) 或更小及較佳約 2 mil (約 50.8 微米) 或更小之厚度。

增強全氟化離子交換聚合物膜亦可使用已知澆鑄技術由上述經高度氟化之離子交換聚合物再分散液製成。增強膜可藉由以離子交換聚合物於有機液體及水中之再分散液浸漬多孔基質來製成。多孔基質可改良用於一些應用之機械特性及 / 或降低成本。多孔基質可由廣泛範圍之組份製成，該等組份包括 (例如) 烴、聚烯烴，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及包括聚烯烴之共聚物。亦可使用全鹵化聚合物，諸如聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚氯三氟乙烯。以全氟化磺酸聚合物浸漬膨體 PTFE (ePTFE) 係揭示於美國專利

5,547,551及6,110,333中。ePTFE係在貿易名"Goretex"下自W. L. Gore and Associates, Inc., Elkton, MD獲得且在貿易名"Tetratex"下自Tetratex, Feasterville, PA獲得。或者，多孔基質可包含全氟烷氧基(PFA)、經氟化之乙烯丙烯(FEP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯/四氟乙烯共聚物(ETFE)及乙烯/氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)及其組合。在另一實例中，多孔基質可包含來自DuPont之Kevlar®原纖維或Nomex®原纖維之芳族聚醯胺纖維。

電極

為使電極在燃料電池中有效作用，必須於陽極電極及陰極電極中提供有效陽極及陰極電催化劑部位。為使陽極及陰極有效：(1)反應物必須易於進入電催化劑部位，(2)電催化劑部位必須電連接至氣體擴散層，且(3)電催化劑部位必須離子連接至燃料電池電解質。電催化劑部位係經由電極之離子交換聚合物黏合劑離子連接至電解質。用於製造電極之離子交換聚合物可為上述經高度氟化之離聚物之再分散液。因為用於電極之黏合劑不僅用作電催化劑粒子之黏合劑，亦可有助於將電極緊固於膜上，所以較佳地黏合劑組合物中之離子交換聚合物與膜中之離子交換聚合物相容。更通常，黏合劑組合物中之離子交換聚合物與膜中離子交換聚合物相同。

在陽極電極中，較佳地調節陽極電催化劑，離子交換聚合物及其他組份(若存在)之量，使得陽極電催化劑為以所得電極重量計之主要組份。更佳地，陽極電極中之陽極電

催化劑與離子交換聚合物黏合劑之重量比為約 1:1 至約 10:1，且更佳為 2:1 至 5:1。

在陰極電極中，較佳地調節陰極電催化劑，離子交換聚合物及其他組份(若存在)之量，使得陰極電催化劑為以所得電極重量計之主要組份。更佳地，陰極電極中陰極電催化劑與離子交換聚合物黏合劑之重量比為約 1:1 至約 10:1，且更佳為 2:1 至 5:1。

為形成陽極電極或陰極電極，以經高度氟化之離子交換聚合物較佳在水、醇或水/醇混合物中之再分散液使陽極電催化劑或陰極電催化劑成漿以形成催化劑分散液。亦可將諸如常用於此項技術中之添加劑之任何額外添加劑併入漿料中。

用於製造陽極電極或陰極電極之電催化劑墨水或糊狀物係藉由將電催化劑、經高度氟化之離子交換聚合物再分散液及合適液體介質組合而製成。有利地是介質具有足夠低之沸點使得電極層可能在所採用之加工條件下快速乾燥，然而其限制條件為在需要電極在轉印時濕潤之情況下，組合物不過快乾燥以致組合物在轉印至膜之前乾燥。液體介質通常為極性的以與離子交換聚合物相容，且較佳能夠濕潤質子交換膜。儘管可能將水用作液體介質，但介質較佳為使得離子交換聚合物在乾燥後聚結且不需要後處理步驟(諸如加熱)來形成穩定電極層之介質。當液體介質為水時，其可與界面活性劑、醇或其他可混溶之溶劑組合使用。

可將廣泛不同之極性有機液體及其混合物用作用於電催化劑塗覆墨水或糊狀物之合適液體介質。若不干擾塗覆過程，則介質中可存在水。儘管一些極性有機液體在以足夠大之量存在時可使膜膨脹，但用於電催化劑塗覆中之液體量較佳足夠小使得過程中來自膨脹之不利效應較小或無法偵測。各種醇良好地適用作液體介質，包括C₄至C₈烷基醇，諸如正丁基醇、異丁基醇、第二丁基醇及第三丁基醇。較佳醇為正丁醇及正己醇，且正己醇更佳。其他較佳液體介質為經氟化之溶劑，諸如來自3M Company之FC-40及FC-70 Fluorinert™牌電子液體之主要12碳全氟化合物。用於電催化劑塗覆墨水或糊狀物之液體介質量藉由所採用之介質類型、電催化劑塗覆之組成、所採用之塗覆設備之類型、所需電極厚度、加工速度等而變化且測定。

藉由研磨或超音波降解處理降低電催化劑墨水中之粒度，以獲得彼等產生最佳電催化劑利用之粒度。如藉由Hegman測量計所量測，使粒度較佳降低至小於10微米且更佳小於5微米。

接著可將所得電催化劑糊狀物或墨水塗覆至適當基質上以併入MEA中。可使用已知電催化劑塗覆技術且產生極厚(例如30 μm或更厚)至極薄(例如1 μm或更薄)範圍內基本上任何厚度之廣泛不同之經塗覆層。典型製造技術涉及將電催化劑墨水或糊狀物塗覆至聚合物交換膜或氣體擴散基質上。此外，可製造電極印花且接著將其轉印至膜或氣體擴散襯底層。將電催化劑塗覆至基質上之方法包括噴霧、塗

漆、片塗法及絲網印刷或彈性凸版印刷。陽極及陰極電極之厚度通常在約0.1至約30微米之範圍內。

在一製備法中，電極係藉由將催化劑墨水塗佈於平面釋放基質，諸如Kapton®聚醯亞胺薄膜(可自DuPont, Wilmington, Delaware獲得)上而以印花製備。藉由應用壓力及可選之熱，隨後移除釋放基板以形成經催化劑塗覆之膜("CCM")而將印花轉印至膜表面。在將電極印花轉印至膜時，膜較佳為濕潤的。或者，可將電催化劑墨水諸如藉由印刷直接塗覆至膜上，其後使催化劑薄膜在不超過200°C之溫度下乾燥。接著將如此形成之CCM與氣體擴散襯底基質組合以形成MEA。

另一方法為首先將本發明之催化劑墨水與氣體擴散襯底基質組合，且接著以隨後之熱凝固步驟與質子交換膜組合。此凝固可在不超過200°C，較佳140-160°C範圍內之溫度下與MEA之凝固同時進行。該氣體擴散襯底包含由經編織或未經編織之碳纖維製成之多孔、導電薄片材料(諸如紙或布)，其可視情況經處理以展現親水性或疏水性狀態且經塗覆於具有氣體擴散層之一或兩個表面上，且該材料通常包含粒子及黏合劑(例如含氟聚合物，諸如PTFE)之薄膜。根據本發明使用之氣體擴散襯底以及製造氣體擴散襯底之方法為彼等習知氣體擴散襯底及熟習此項技術者已知之方法。

設想可使用上述膜及電極來產生燃料電池之膜電極組件，其中各組件包括質子交換膜、陽極及陰極電極及氣體

擴散襯底。將由導電材料製成且提供反應物之流場之雙極性分離器板置放於相鄰MEA之間。以此方式來組裝許多MEA及雙極性板以提供燃料電池堆疊。

實例

以下實例提供本發明之特定實施例且進一步說明其創新態樣。除非另有所指，否則部分及百分比係以重量計。

在實例中，使用如下縮寫：

PTFE表示聚四氟乙烯；

TFE/PDMOF表示四氟乙烯與全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯基氟化物)之共聚物；且

EW表示含氟聚合物之當量。

原聚合物分散液

對於各分散液而言，將TFE/PDMOF共聚物丸粒(25% +/- 2 wt%)、乙醇(15% +/- 2 wt%)及去離子水(60% +/- 2 wt%)之混合物裝入經攪拌/隔開/熱油夾套壓力反應容器中。TFE/PDMOF共聚物已經化學穩定化。"化學穩定化"意謂共聚物經氟化劑處理以使共聚物中之不穩定基團數降低至通常共聚物中每 10^6 個碳原子小於約200個不穩定基團。化學穩定化之經氟化聚合物係描述於GB 1,210,794中。已使共聚物中之 $-SO_2F$ 基團水解且酸交換為 $-SO_3H$ 形式。聚合物丸粒含有約5重量%之所吸收之水。對於分散液A而言，使用具有920之EW之TFE/PDMOF共聚物。對於分散液B而言，使用具有1000之EW之TFE/PDMOF共聚物。

對於各分散液而言，將混合物經由熱油夾套加熱至約

230°C，同時以約158 rpm之平均攪拌器速度攪拌經2小時。在此時間期間，使反應器壓力自大氣壓增加至< 1000 psig。兩小時後，將聚合物丸粒溶解於極小粒子中且於液體(乙醇&DI水)內形成分散液。其次，將加工溫度調節至約68°C且添加1-丙醇(NPA)(21% +/- 3 wt%之最終批次重量)且使攪拌器速度減低至68 rpm。添加NPA後，使反應器通風以降低乙醇及水之濃度。在將加工溫度維持在60°C下持續通風約1.5小時。當滿足原分散液之最終規格(亦即20% +/- 2 wt%聚合物固體、50% +/- 5 wt%水、20% +/- 5 wt% 1-丙醇、<10 wt%乙醇及50至500厘泊範圍內之黏度)時，完成且終止加工。在此加工期間形成少量2-丙醇。分散液C係藉由將分散液A與B以1:1之以重量計之比率摻合而製備。

分散液D與E類似，但其各自含有額外添加劑。分散液D包括約0.84 wt%之具有約15奈米之平均直徑的二氧化鈾/硼/矽錯合物之粒子，且分散液E包括2 wt%之聚乙烯吡咯啉酮("PVP")。

分散液	EW	聚合 物%	水%	1-丙醇 %	2-丙醇 %	乙醇 %	添加 劑%	黏度 (cP)
A	941	20.1	50.5	21.2	2.5	5.7	--	127
B	1018	20.0	48.3	22.9	2.8	6.0	--	342
C	A與B以重量 計1:1之摻合 物	20.0	49.4	22.1	2.7	5.9	--	235
D	935	21.0	56.3	19.6	2.3	0	0.84	71
E	1007	18.0	47.4	23.8	2.4	6.4	2.0	960

實例 1-9：聚合物粉末之製備

如圖2所示，聚合粒子粉末係藉由將以上含氟聚合物分

散液 A、B、C、D 及 E 饋入噴霧乾燥器中而製備。對於實例 1-9 而言，所使用之噴霧乾燥器為可自 Niro Inc., Columbia, Maryland 獲得之 Niro Mobile Minor™ 閉環噴霧乾燥器。在各實例中，將液態分散液經由雙流體噴嘴注入噴霧乾燥器中。一種流體為經加壓氮且另一種為分散液。氮及分散液自雙流體噴嘴排出時，經加壓之氮使分散液霧化。如圖 2 所示，使噴嘴自噴霧乾燥器之中上部朝向下。使分散液排入噴霧乾燥器之熱氮中且使分散液中之液體快速蒸發，使得聚合粒子及視情況之添加劑在粒子經由腔室降落期間聚結且乾燥。

特定加工條件係於表 1 中列出，包括腔室入口及腔室出口處之氮溫度，供應至雙流體噴嘴之氮壓力及流率，及將分散液饋入噴嘴之速率。如圖 2 所示，使用漩渦分離器，隨後使用袋濾室將具有每 100 立方厘米 30-65 公克範圍內之容積密度之粉末粒子自液態蒸氣及氮之氣流分離。實例 1-9 中之內部水分含量、平均粒度、所製備之經噴霧乾燥粉末之容積密度及顏色係於表 1 中列出。在比較實例 7 中，粉末之內部殘餘水分小於 2%。在實例 8 及 9 中，將添加劑併入粉末中。

表 1

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5
分散液	A	A	A	B	B
總固體之重量%	20.1%	20.1%	20.1%	20.0%	20.0%
添加劑(總分散液之wt%)	-	-	-	-	-

加工條件					
噴嘴Tip Dia(mm)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
入口N ₂ 溫度(°C)	170	190	230	230	210
出口N ₂ 溫度(°C)	76	75	76	76	78
霧化N ₂ 壓力(巴)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
霧化N ₂ 流率(kg/hr)	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
分散液饋入速率(kg/hr)	0.35	0.64	0.80	0.77	0.90
粉末特性					
殘餘水分(wt%)	4.42	5.33	5.39	5.90	5.70
平均粒度(微米)	40.35	32.59	38.67	26.73	29.92
容積密度(公克/100立方厘米)	34.7	40.6	50.7	50.1	35.7
顏色	白色	白色	白色	白色	白色

表 1(接續)

	實例6	比較實例7	實例8	實例9
分散液	C(摻合物)	A	D	E
總固體之重量%	20.0%	20.1%	21.84%	20.0%
添加劑(總分散液之wt%)	-	-	0.84% Ce/B/Si O ₂	2% PVP
加工條件				
噴嘴Tip Dia(mm)	1.3	1.3	1.3	1.3
入口N ₂ 溫度(°C)	250	250	190	190
出口N ₂ 溫度(°C)	76	115	77	77
霧化N ₂ 壓力(巴)	1.5	1.5	1.5	1.5
霧化N ₂ 流率(kg/hr)	10.9	10.9	10.9	10.9
分散液饋入速率(kg/hr)	1.18	0.58	0.83	0.90
粉末特性				
殘餘水分(wt%)	7.39	1.59	5.46	5.60
平均粒度(微米)	33.88	>300 *	27.25	23.76
容積密度(公克/100立方厘米)	47.0	-- **	36.9	61.6
顏色	白色	白色	白色	白色

*粗短；**太大而無法量測

實例 10-18：粉末之再分散液

對於以下各實例 10-18 而言，將 1-丙醇在室溫及大氣壓

下置放於具有空氣驅動攪拌器之不鏽鋼容器中，同時使攪拌器以約250 rpm旋轉。對於以下各再分散液實例10、12及14-18而言，將來自實例1-9中之一者之聚合物粉末稱重且添加至1-丙醇中。將獲得聚合物粉末之實例及粉末重量列於下表2中。視實例而定，1-丙醛與聚合物之重量比為1:1至9:1。將內容物攪拌至少一小時且直至聚合物粉末完全濕潤且分散於1-丙醇中。將與1-丙醛大約相同重量之DI水添加至容器中且再持續攪拌約四小時直至分散液澄清且無色。

在產生較大量分散液之實例11及13中，將成份更逐步地混合。在實例11中，將227公克之實例2之聚合物粉末添加至484公克之1-丙醛中且攪拌三小時。向混合物中添加484公克之DI水且再攪拌混合物兩小時。接著將攪拌器關閉14小時，隨後重新啟動。當攪拌恢復時，藉由向混合物中添加45公克1-丙醇及35公克DI水，攪拌一小時，接著再添加20公克1-丙醇及20公克DI水且再攪拌兩小時來調節黏度。在實例13中，將800公克之DI水添加至800公克1-丙醇中，隨後將來自實例4之280公克聚合物粉末添加至攪拌一小時之混合物中。再添加120公克來自實例4之聚合物粉末且再攪拌混合物4小時。

對於各實例10-18之再分散液而言，將聚合物、1-丙醛及水之重量百分比及分散液之黏度及外觀列於下表2中。

表 2

實例	實例10	實例11	實例12	實例13	實例14
聚合物粉末					
重量粉末(gm)	1.62	227.50	8.84	400.00	8.88
來自實例：	1	2	3	4	5
所使用之原分散液	A	A	A	B	B
殘餘水分(wt%)	4.42	5.33	5.39	5.90	5.70
平均粒度(μm)	40.35	32.59	38.67	26.73	29.92
液體					
水(gm)	14.16	543.75	10.58	800.00	10.56
1-丙醛(gm)	14.22	543.75	10.58	800.00	10.56
再分散液					
聚合物(wt%)	5.40	17.30	29.50	20.00	29.60
1-丙醛(wt%)	47.40	41.35	35.25	40.00	35.20
水(wt%)	47.20	41.35	35.25	40.00	35.20
黏度(cP)	7	120	803	210	2087
外觀	澄清無色	澄清無色	澄清無色	澄清無色	澄清無色

表 2(接續)

實例	實例15	比較實例16	實例17	實例18
聚合物粉末				
重量粉末(gm)	9.06	6.00	6.00	6.00
來自實例：	6	比較實例7	8	9
所使用之原分散液	C	A	D	E
殘餘水分(wt%)	7.39	1.59	5.46	5.60
平均粒度(μm)	33.88	>300	27.25	23.74
液體				
水(gm)	10.12	12.00	12.00	12.00
1-丙醛(gm)	10.82	12.00	12.00	12.00

再分散液				
聚合物(wt%)	30.21	20.0	19.99*	19.99**
1-丙醛(wt%)	36.05	40.0	39.99	40.01
水(wt%)	33.74	40.0	40.02	40.00
黏度(cP)	1843	NA	101	417
外觀	澄清無色	黃色大塊未分散	澄清無色	澄清無色

*包括0.84% Ce/B/矽奈米粒子添加劑

**包括2.00%PVP添加劑

實例 19：澆鑄膜

溶液澆鑄全氟磺酸膜係根據以下程序由實例 13 之再分散液製備。將實例 13 之分散液自槽模泵至以每分鐘 5 呎之線速移動之 Mylar® 薄膜上。槽開口為 5 mil 厚及 14 吋 (35.6 cm) 寬。調節泵速及線速以獲得約 1 mil 之膜厚度。Mylar® 薄膜攜膜穿過自上及下使膜乾燥之三個區氣體燃燒乾燥器。各乾燥器區為 10 呎長且各區中之溫度如下：

1 區：45°C

2 區：73°C

3 區：96°C

隨後藉由將 Mylar® 薄膜上之 PFSA 膜移動穿過自上及下加熱膜之三個區氣體燃燒乾燥器而將經乾燥之膜熱處理以使聚合物聚結。膜之滯留時間在各區中為 45 秒，總加熱時間為 135 秒 (+/- 2 秒)。各乾燥器區為 15 呎長且各區中之溫度如下：

1 區：38°C

2 區：82°C

3 區：160°C

實例 20：增強膜

增強全氟磺酸膜係根據以下程序由實例 11 之再分散液製備。將實例 11 之分散液自槽模泵至支撐於以每分鐘 5 呎之線速移動之 Mylar® 膜上的膨體聚四氟乙烯 (ePTFE) 基質之第一側上。ePTFE 基質為由 Yeu Ming Tai Chemical Industrial Co. Ltd ("YMT"), Taichung, Taiwan 製造且具有 30 微米厚度、0.3 微米微孔尺寸、85% 孔隙率及超過 1200 ml/min/in² 之空氣滲透率的 Style 2101 ePTFE 多孔薄膜。槽開口為 5 mil 厚及 14 吋 (35.6 cm) 寬。Mylar® 薄膜上之 ePTFE 基質攜膜穿過自上及下使膜乾燥之三個區氣體燃燒乾燥器。各乾燥器區為 10 呎長且各區中之溫度如下：

1 區：48°C

2 區：73°C

3 區：95°C

第一側經乾燥後，將 Mylar® 薄膜移除且將膜翻轉且在相同條件下以實例 11 之分散液來塗覆 ePTFE 之另一側。調節泵速及線速以獲得 1 mil 厚之增強膜。使膜以相同速度及相同區溫度再次通過三個區氣體燃燒乾燥器。隨後藉由將 PFSA 薄膜移動穿過自上及下加熱膜之三個區氣體燃燒乾燥器而將此增強全氟磺酸膜熱處理以使聚合物聚結。膜之滯留時間在各區中為 45 秒，總加熱時間為約 135 秒。各乾燥器區為 15 呎長且各區中之溫度如下：

1 區：38°C

2 區：82°C

3區：160°C

實例 21：催化劑墨水

將包含 3 公克實例 1 之噴霧乾燥粉末，29 公克異丙基醇 ("IPA")、29 公克 1-丙醇 ("NPA") 及 29 公克 DI 水之再分散液於重負載塑膠瓶中混合。將容器於冰浴中冷卻以使溶液溫度降至 ~0°C，同時在氮氣氛中使用高速混合器 (由 Caframo 製成之 BDC 2002 混合器) 以 350 rpm 攪拌溶液。溶液溫度達到 ~0°C 後，在持續混合下，經約 15 分鐘之時段向再分散液中緩慢添加 10 公克以具有 243.5 m²/g BET 表面積之碳支撐鉑催化劑 (66.2 wt% Pt，33.8 wt% 微粒碳) (自 Tanaka Kikinzoku Kogyo KK, Kanagawa, Japan 獲得之 TEC10E70TPM 催化劑)。在添加所有以碳支撐之 Pt 後，持續攪拌 10-15 分鐘。此催化劑墨水混合物具有 216 厘泊之黏度，及以下調配物：29% IPA、29% NPA、29% 去離子水、3% 離聚物及 10% 催化劑。

以 70% 功率使用 Branson Sonifier 450 將催化劑墨水混合物 "超音波降解處理" 以碎裂電催化劑粒子一次歷時 3-5 分鐘或直至達到約 70°C 之溫度。當溫度達到 70°C 時，停止超音波降解處理且在 "超音波降解處理" 恢復之前，在室溫下於冰浴中將混合物冷卻至室溫。當測定墨水混合物中之最大粒度小於 5 微米時，停止超音波降解處理。使用 Hegman 測量計來量測粒度。在約 70°C 下，使用 "離心蒸餾器 (rotovap)" 將此墨水混合物濃縮直至墨水之固體含量為約 13 wt%。再次測試墨水混合物中之最大粒度。若最大粒度

大於5微米，則使用上述超音波降解處理法將墨水混合物再次超音波降解處理直至最大粒度低於5微米。量測墨水混合物之固體含量及黏度且其分別為13 wt%及3275厘泊。

實例22：電極印花

電極印花係藉由在室溫下於2 mil厚之全氟烷氧基("PFA")薄膜之8 cm × 11 cm片上對實例21之催化劑墨水取樣而製備，且將其切割成7.07 cm × 7.07 cm之尺寸以得到約50 cm²之總面積。選擇塗覆厚度以獲得陽極印花及陰極印花之所需催化劑負載。陽極印花具有0.325 mg/cm²之Pt金屬負載，且乾燥塗覆厚度為約0.1 mil(0.00254 mm)。陰極印花具有0.550 mg/cm²之Pt金屬負載，且乾燥塗覆厚度為約0.2 mil(0.00508 mm)。使用XFR工具來量測催化劑負載。

實例23-26：經催化劑塗覆之膜

在實例23及24中，藉由以陽極電極墨水混合物彈性凸版印刷各膜之一側，且以陰極電極墨水混合物印刷各膜之對側，分別使用實例19及20之膜來產生經催化劑塗覆之膜(CCM)。

用以印刷各實例23及24之陽極電極及陰極電極之墨水混合物係由Nafion® DE 2020 TFE/PDMOF共聚物離聚物(以FTIR量測之920 EW且為磺醯基氟化物形式)製成，且催化劑為支撐於高表面積碳上之鉑(66.2 wt% Pt、33.8 wt%具有243.5 m²/g之BET表面積之微粒碳)(自Tanaka Kikinzoku Kogyo KK, Kanagawa, Japan獲得之TEC10E70TPM催化

劑)。用於製造實例23之陽極及陰極電極墨水混合物及實例24之陽極電極墨水之溶劑為50 wt%去離子水及50 wt%二丙二醇單甲基醚("DPM")。用於製造實例24之陰極電極墨水之溶劑為100 wt%己醇。

將離聚物與溶劑於重負載塑膠瓶中混合。將容器於冰浴中冷卻以使溶液溫度降至 $\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，同時在氮氣氛中使用高速混合器(由Caframo製成之BDC 2002混合器)以350 rpm攪拌溶液。溶液溫度達至 $\sim 0^{\circ}\text{C}$ 後，在持續混合下，經約15分鐘之時段向分散液中緩慢添加10.1公克之以碳所支撐之鉑催化劑。在添加所有以碳支撐之Pt後，持續攪拌10-15分鐘。此催化劑墨水混合物具有216厘泊之黏度。以70%功率使用Branson Sonifier 450將催化劑墨水混合物"超音波降解處理"以碎裂電催化劑粒子一次歷時3-5分鐘或直至達到約 70°C 之溫度。當溫度達到 70°C 時，停止超音波降解處理且在"超音波降解處理"恢復之前，在室溫下於冰浴中將混合物冷卻至室溫。當測定墨水混合物中之最大粒度小於5微米時，停止超音波降解處理。使用Hegman測量計來量測粒度。在約 70°C 下，使用"離心蒸餾器(rotovap)"將此墨水混合物濃縮直至墨水之固體含量為約12 wt%。再次測試墨水混合物中之最大粒度。若最大粒度大於5微米，則使用上述超音波降解處理法將墨水混合物再次超音波降解處理直至最大粒度低於5微米。量測墨水混合物之固體含量及黏度且其分別為12 wt%及3275厘泊。

在實例23及24中，使用彈性凸版印刷術("flexo")來將墨

水混合物直接印刷至膜上。flexo印刷法使用一組四個滾筒，亦即墨水滾筒、計量滾筒(Anilox)、塗覆(印刷)柱體及壓印柱體。墨水滾筒將電極墨水自墨水盤轉印至計量滾筒。計量滾筒將墨水計量以達成至塗覆柱體上之統一厚度。

使待印刷之膜支撐於Mylar基質上，又將該基質纏繞於通過塗覆柱體與壓印柱體之間之帶上。壓印柱體對塗覆柱體施壓，藉此將影像轉印至膜上。將經印刷之膜饋至90-100°F之經加熱環境下之乾燥腔室中。腔室為彈性玻璃外殼，其係由連續圓形馬達驅動帶(16'內圓周×60"寬)及用以固持攜帶式X線螢光(XRF)光譜工具之三個支撐結構(橫穿帶寬均等地間隔)組成。使用XRF來量測完全乾燥前之經印刷之電極的催化劑負載。

陽極電極及陰極電極之目標平均催化劑負載分別為0.30及0.53 mg Pt/cm²。在flexo印刷期間，在每兩次印刷通過或旋轉後，藉由XRF來量測催化劑負載。重複flexo印刷法直至催化劑負載接近目標。通常，首先將陽極電極印刷於膜上。將Mylar基質上之陽極印刷膜自帶移開。將第二Mylar基質抵靠膜之陽極側置放且將第一Mylar基質自膜之對側剝離。接著使用相同flexo印刷法將膜之對側flexo印刷。將實例23及24之經印刷電極之墨水組合物及催化劑負載列於表3中：

表 3

	實例23 澆鑄膜	實例24 增強膜
陽極電極		
o 催化劑與納菲薄 膜之比率	3.5:1	3.5:1
o 溶劑	50% DPM/50%水	50% DPM/50%水
o 催化劑負載	0.294 mg/cm ²	0.312 mg/cm ²
陰極電極		
o 催化劑與納菲薄 膜之比率	3.5:1	3.5:1
o 溶劑	50% DPM/50%水	100%己醇
o 催化劑負載	0.542 mg/cm ²	0.551 mg/cm ²

在實例 25 中，藉由將根據實例 22 所製成之陽極及陰極電極印花塗覆於 E. I. du Pont de Nemours and Company 所出售之磺酸形式之習知 1 mil 厚的澆鑄 Nafion® NRE 211 膜上來產生 CCM (經催化劑塗覆之膜)。將乾燥膜片夾於膜一側上實例 22 之陽極電極印花中之一者與膜對側上實例 22 之陰極電極印花中之一者之間。注意確保兩個印花彼此對準，且朝向膜置放。將整個組件引入液壓器之兩個預加熱 (至約 125°C) 之 8 吋 × 8 吋盤之間，且將壓力器之盤快速聚至一處直至達到 10000 lbs 之壓力。使夾層組件保持在壓力下歷時約 5 分鐘且接著在相同壓力下使壓力器冷卻歷時約 2 分鐘直至其達到低於約 60°C 之溫度。將組件自壓力器移除且將 PFA 載體薄膜自膜兩側之電極緩慢剝離，展示陽極電極及陰極電極已經轉印至膜 (現在稱作 CCM)。

在實例 26 中，重複實例 25 之方法以產生另一種經催化劑塗覆之膜，但所使用之膜為由實例 13 之再分散液製成之實

例 19 的澆鑄膜。

採用自 Fuel Cell Technologies Inc, New Mexico 所獲得之單電池測試組件來量測實例 23-26 之 CCM 效能。製造包含夾於氣體擴散襯底兩個薄片之間之以上 CCM 中的一者之膜電極組件(注意確保 GDB 覆蓋 CCM 上之電極區)。陽極及陰極氣體擴散襯底包含 9.3 mil 厚之非編織之碳纖維(25BC GDL, 來自 SGL Carbon Group of Germany)。將各自連同 1 mil 厚之 FEP 聚合物間隔劑之兩個 7 mil 厚玻璃纖維增強聚矽氧橡膠密封墊(Furan - Type 1007, 自 Stockwell Rubber Company 獲得)切割為適當形狀且適當定位以便環繞膜相對側上之電極及 GDB 且覆蓋膜各側所暴露之邊緣區。注意避免 GDB 與密封墊材料重疊。將整個夾層組件組裝於 50 cm² 標準單電池組件(自 Fuel Cell Technologies Inc., Los Alamos, NM 獲得)之陽極與陰極流場石墨盤之間。測試組件亦裝備有陽極入口、陽極出口、陰極氣體入口、陽極氣體出口、以連接桿連接在一起的鋁端嵌段、電絕緣層及鍍金之集電器。將單電池組件外盤上之螺釘以 2 ft.lbs 力之扭力扳手緊固。

接著將單電池組件連接至燃燒電池測試台。測試台上之元件包括用作陰極氣體之空氣之供應；調控自燃料電池輸出之功率之負載箱；用作陽極氣體之氫之供應；以所需流率將氫饋入燃料電池陰極之泵；及收集未經使用之氫之收集瓶。使用電池，在室溫下分別以 693 cc/min 及 1650 cc/min 之流率將氫及空氣經由電池入口引入陽極及陰極區

中。單電池之溫度緩慢升高直至其達到70°C。空氣及H₂化學計量理論值為1。其係對應於100%之空氣及氫之利用。化學計量與利用之間之關係為：利用%=1/化學計量×100。因此，在以2化學計量進行之高壓測試及低壓測試方案中，空氣及氫之利用%為50%。藉由限制電池中之出射流(其增加總系統壓力)來控制電池回壓。將其稱作回壓係因為其係於電池出口處控制。維持氫及空氣饋入率與電流成比例，同時逐步變化電路中之電阻以增加電流。量測1 amps/cm²電流密度時之電池電壓，且將其記錄於下表4中。

表 4

實例	23	24	25	26
方法	flexo印刷	flexo印刷	印花法轉印	印花法轉印
所使用之膜	實例19之澆鑄膜	實例20之增強膜	商業膜	實例19之澆鑄膜
高壓測試				
電池溫度(°C)	60	60	60	60
空氣化學計量	2	2	2	2
氫化學計量	2	2	2	2
電池回壓(KPa)	170	170	170	170
相對濕度-陽極(%)	100	100	100	100
相對濕度-陰極(%)	100	100	100	100
電壓(1 A/cm ² 時mV)	651	692	721	727
低壓測試				
電池溫度(°C)	80	80	80	80
空氣化學計量	2	2	2	2
氫化學計量	2	2	2	2
電池回壓(KPa)	50	50	50	50
相對濕度-陽極(%)	100	100	100	100
相對濕度-陰極(%)	50	50	50	50
電壓(1 A/cm ² 時mV)	638	666	695	684

【圖式簡單說明】

圖1為適用於由原液態分散液產生經高度氟化之聚合物粉末之開環噴霧乾燥系統的圖解。

圖2為適用於由原液態分散液產生經高度氟化之聚合物粉末之閉環噴霧乾燥系統的圖解。

【主要元件符號說明】

1	饋入泵
2	進料槽
3	管
4	霧化器
5	腔室
6	管
7	進氣扇
8	直接燃燒氣體燃燒器
9	熱氣包封
10	袋濾室
11	粉末容器
12	立管
13	冷卻扇
14	排氣扇
18	攪拌器
20	雙流體噴嘴
21	饋入泵
22	進料槽

23	管
25	乾燥腔室
26	粒子收集容器
27	粒子容器
28	漩渦分離器
29	管
30	袋濾室
32	冷凝器
34	供應管
35	管
36	氣體入口
38	閘門
39	入口管線
40	泵
42	流體
43	加熱器

五、中文發明摘要：

本發明提供一種產生經高度氟化之離子交換聚合物之分散液的方法，其中，將經高度氟化之離子交換聚合物於包括至少 10 wt% 有機液體之第一液體中的分散液霧化且釋放至經加熱氣體中，以產生具有乾燥表面/外部及至少 4 wt% 之內部殘餘水分含量之高度氟化離子交換聚合物之可流動粒子。將該等粒子分散於第二液體中以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液，由該第二分散液可產生用於燃料電池之質子交換膜及電極。

六、英文發明摘要：

A process for producing a dispersion of a highly fluorinated ion exchange polymer is provided in which a dispersion of a highly fluorinated ion exchange polymer in a first liquid that includes at least 10 wt% of an organic liquid is atomized and released into a heated gas to produce flowable particles of highly fluorinated ion exchange polymer having dry surface/exteriors and an internal residual moisture content of at least 4 wt%. The particles are dispersed in a second liquid to produce a second dispersion of highly fluorinated ion exchange polymer from which proton exchange membranes and electrodes for fuel cells may be produced.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造經高度氟化之離子交換聚合物之分散液的方法，其包含：

提供經高度氟化離子交換聚合物於包括至少10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，

使該分散液霧化以產生該分散液之小液滴，

將該等分散液小液滴釋放至經加熱之氣體中，

使該等分散液小液滴在該經加熱氣體中乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合粒子具有乾燥表面/外部及至少4 wt%之內部殘餘水分含量，且

將該等聚合粒子分散於選自水、有機液體及其混合物之第二液體中，以產生經高度氟化之離子交換聚合物的第二分散液。

2. 如請求項1之方法，其中該經加熱之氣體為選自由氮、氫、氬、氖、氫及其混合物組成之群之情性氣體。
3. 如請求項1之方法，其中在將該等聚合粒子於第二液體中分散之步驟期間，該第二液體係處於小於2 atm之壓力及10至40°C範圍內之溫度下。
4. 如請求項1之方法，其中該第二液體包含醇與水之混合物，且該醇係選自由甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、水及其混合物組成之群。
5. 如請求項1之方法，其中該第一液體係選自水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及其混合物之群。

6. 如請求項1之方法，其中該第二分散液之聚合物含量以該分散液之總重量計，在1至40 wt%聚合物的範圍內。
7. 如請求項1之方法，其中該等聚合粒子在乾燥期間聚結，且該等經聚結之粒子具有1至100微米範圍內之平均粒徑。
8. 如請求項1之方法，其中該等可流動聚合粒子具有4至10 wt%範圍內之內部殘餘水分含量。
9. 如請求項1之方法，其中在該等分散液小液滴釋放時，該經加熱之氣體係包含於一乾燥腔室中，該乾燥腔室具有一該經加熱之惰性氣體經由其引入該乾燥腔室中之腔室入口，及一該經加熱之惰性氣體經由其自該乾燥腔室中排出之腔室出口，該腔室入口處之該經加熱之惰性氣體的溫度在170至250°C之範圍內。
10. 如請求項9之方法，其中該腔室入口處之該經加熱惰性氣體之溫度在170至210°C的範圍內。
11. 如請求項9之方法，其中該腔室出口處之該經加熱惰性氣體之溫度在70至90°C的範圍內。
12. 如請求項1之方法，其中該經高度氟化之離子交換聚合物為全氟磺酸。
13. 如請求項1之方法，其中經高度氟化之離子交換聚合物於液體中之該分散液另外包含添加劑，且其中該添加劑存在於實質上所有該等聚合粒子中。
14. 如請求項13之方法，其中該添加劑包含選自由鉑、鈮、鈳、銻、銨、鐵、鈷、鈷、銀、鐵、鈷、鈳、

鈳、鈐、鈹、鈳、鉻、鈷、鎢、鎳及其組合組成之群之催化劑。

15. 如請求項13之方法，其中該添加劑為包含下列各物之錯合物：

來自氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋻、二氧化矽、二氧化鈷及其組合之群之金屬氧化物；

來自金屬離子及類金屬離子及其組合之群之穩定劑，及

至少一種選自下列各物之群之不同於該穩定劑的催化劑：鉑、鈀、鈳、鈳、鐵、鈷、金、鎳、鈳、鈳、銀、鐵、鈷、鈦、鈳、鈐、鈹、鈳、鉻、鈷、鎢、鎳及其組合之群。

16. 如請求項13之方法，其中該添加劑為聚乙炔吡咯啉酮。

17. 如請求項13之方法，其中該添加劑係選自由疏水性及親水性粒子、碳黑、導電聚合物、顏料、滑石、芳族聚醯胺聚合物及含氟聚合物組成之群。

18. 一種用於製造包含經高度氟化之離子交換聚合物之質子交換膜的方法，其包含：

提供經高度氟化離子交換聚合物於含有至少10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，

使該分散液霧化以產生該分散液之小液滴，

將該等分散液小液滴釋放至經加熱之惰性氣體中，

使該等分散液小液滴乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合粒子具有乾燥表面/外

部及至少 4 wt%之內部殘餘水分含量，

使該等聚合物粒子於第二液體中分散，以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液，

使該分散液形成一基質，

將該基質乾燥以將該第二液體自該基質移除，而提供包含該經高度氟化之離子交換聚合物之質子交換膜。

19. 如請求項 18 之方法，其中在使該分散液形成基質之步驟中，該質子交換膜由該經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液澆鑄而得。

20. 如請求項 18 之方法，其中該經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液包含全氟磺酸、及一或多種來自全氟烷氧基(PFA)、經氟化之乙烯丙烯(FEP)、低分子量聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯/四氟乙烯共聚物(ETFE)及乙烯/氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)之群之額外含氟聚合物。

21. 如請求項 20 之方法，其中該質子交換膜為增強膜。

22. 一種膜電極組件，其包含由如請求項 18 之方法所形成之質子交換膜。

23. 一種燃燒電池，其包含如請求項 22 之膜。

24. 一種用於製造膜電極組件之電極之方法，其包含：

提供經高度氟化離子交換聚合物於含有至少 10 wt%有機液體之第一液體中之分散液，

使該分散液霧化以產生該分散液之小液滴，

將該等分散液小液滴釋放至經加熱之惰性氣體中，

使該等分散液小液滴乾燥以產生經高度氟化之離子交換聚合物之可流動粒子，該等聚合粒子具有乾燥表面/外部及至少4 wt%之內部殘餘水分含量，

使該等聚合物粒子分散於第二液體中，以產生經高度氟化之離子交換聚合物之第二分散液，

將該第二分散液與催化劑粒子及溶劑混合以形成電極墨水，

使該電極墨水形成一基質，

將該基質乾燥以將該第二液體自該基質移除，而提供具有作為黏合劑之經高度氟化離子交換聚合物之電極。

25. 一種包含膜電極組件之燃料電池，該等膜電極組件包含一由如請求項24之方法所形成之電極。

十一、圖式：

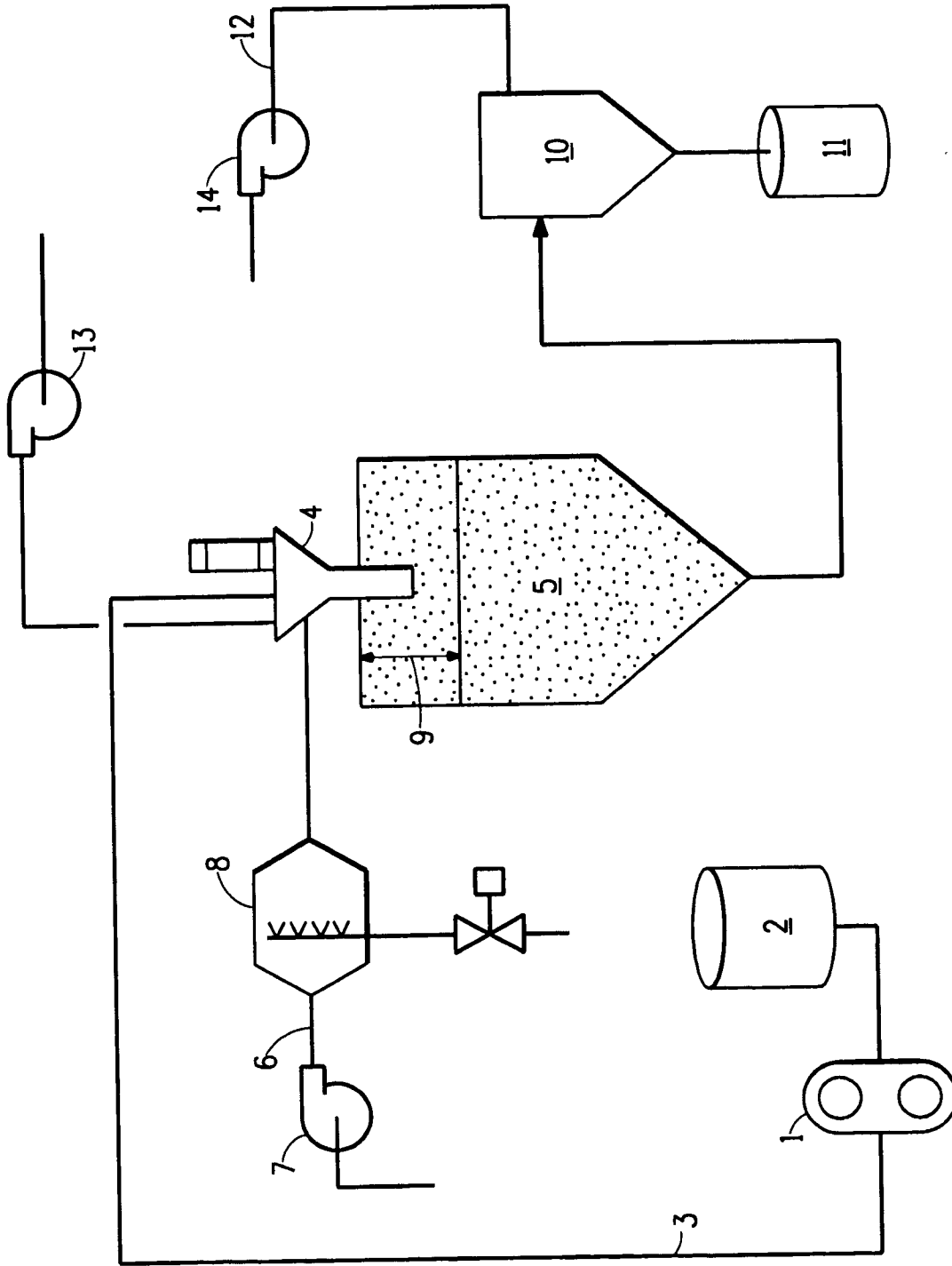


圖 1

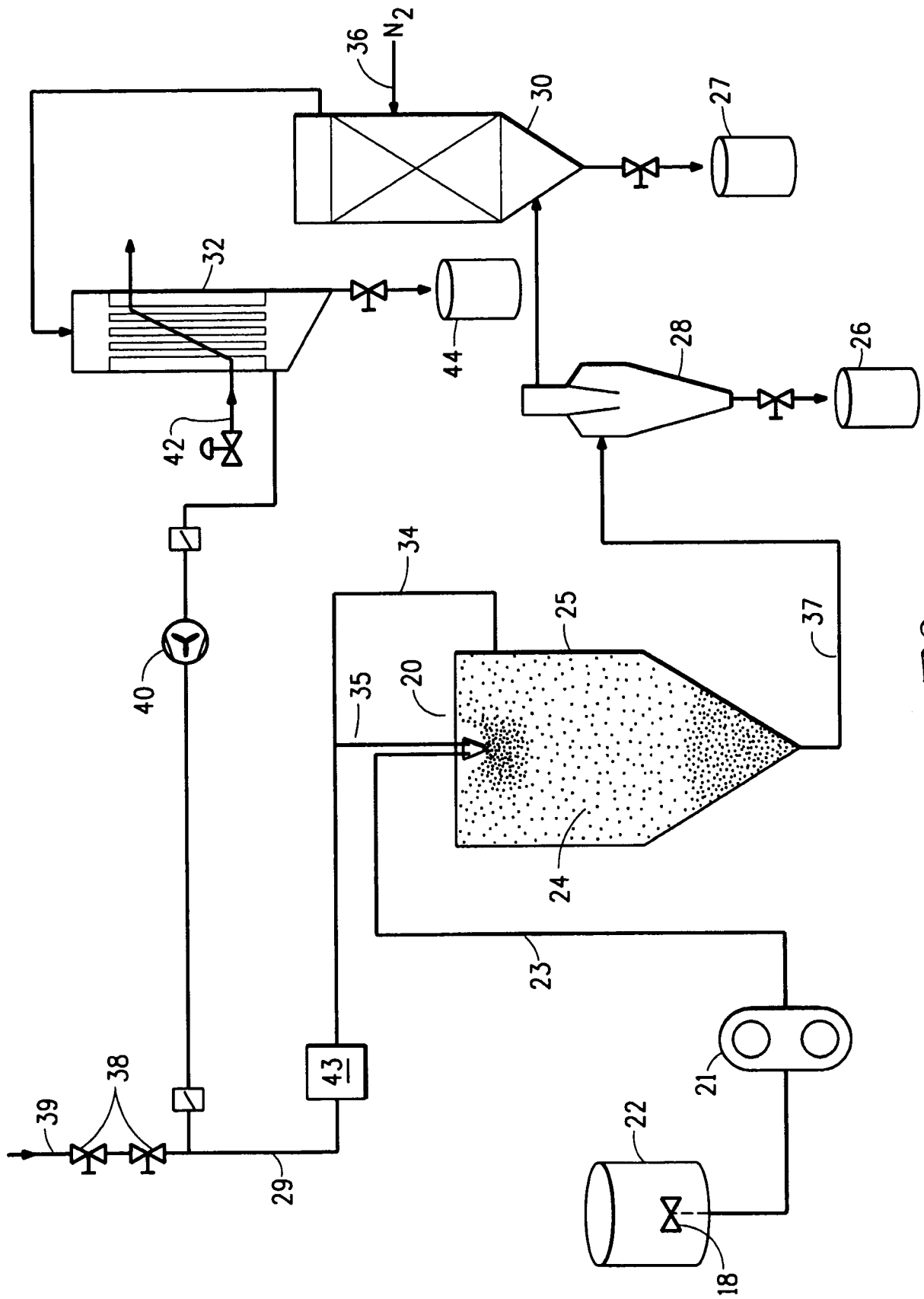


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	饋入泵
2	進料槽
3	管
4	霧化器
5	腔室
6	管
7	進氣扇
8	直接燃燒氣體燃燒器
9	熱氣包封
10	袋濾室
11	粉末容器
12	立管
13	冷卻扇
14	排氣扇

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)