



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I856181 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109131999 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M8/02 (2016.01) H01M8/1004 (2016.01)*
H01M8/103 (2016.01) H01M8/1044 (2016.01)
C08L101/12 (2006.01) C08L71/08 (2006.01)
C08L79/04 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/20 日本 2019-171866

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

(72)發明人：國田友之 KUNITA, TOMOYUKI (JP)；南林健太 MINAMIBAYASHI, KENTA
(JP)；尾形大輔 OGATA, DAISUKE (JP)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW	200732399A	TW	201800483A
TW	201821498A	TW	201834827A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱
複合高分子電解質膜、附有觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

(57)摘要
本發明為一種複合高分子電解質膜，係含有高分子電解質與多孔質基材，寬度單位之乾燥拉伸彈性係數為 100N/cm 以上，寬度單位之含水拉伸彈性係數為 35N/cm 以上。
藉由使電解質膜之機械特性提升，可提供實現良好乾濕循環耐久性的電解質膜。



I856181

【發明摘要】

【中文發明名稱】 複合高分子電解質膜、附有觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

【中文】

本發明為一種複合高分子電解質膜，係含有高分子電解質與多孔質基材，寬度單位之乾燥拉伸彈性係數為100N/cm以上，寬度單位之含水拉伸彈性係數為35N/cm以上。

藉由使電解質膜之機械特性提升，可提供實現良好乾濕循環耐久性的電解質膜。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 複合高分子電解質膜、附有觸媒層之電解質膜、膜電極複合體及固體高分子型燃料電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於複合高分子電解質膜、將該複合高分子電解質膜之兩面由觸媒層挾持而成的附有觸媒層之複合高分子電解質膜、含有該複合高分子電解質膜的膜電極複合體、以及含有該複合高分子電解質膜的固體高分子型燃料電池。

【先前技術】

【0002】 燃料電池係藉由將氫、甲醇等燃料進行電化學性氧化而取出電能量的一種發電裝置，近年來，作為清潔能源供給源而受到矚目。其中，固體高分子型燃料電池由於標準之作動溫度低至100℃左右，且能量密度高，故被期待廣泛應用作為較小規模之分散型發電施設、汽車或船舶等移動體的發電裝置。又，作為小型移動機器、攜帶機器的電源亦受到矚目，期待取代鎳氫電池或鋰離子電池等二次電池搭載於行動電話或電腦等。

【0003】 燃料電池通常係以藉由分隔件挾持膜電極複合體(Membrane Electrode Assembly；以下稱為MEA)的電池(cell)構成為單元。MEA係於電解質膜之兩面配置觸媒層，並於其兩側進一步配置氣體擴散層者。MEA中，係由挾持電解質膜而配置於兩側之觸媒層與氣體擴散層構成一對之電極層，其中一者為陽極電極，另一者為陰極電極。於陽極電極接觸含氫之燃料氣體，並於陰極電極接觸空氣，而藉由電化學

反應製造電力。電解質膜主要由高分子電解質材料所構成。高分子電解質材料亦使用於觸媒層之黏著劑中。

【0004】 習知，作為高分子電解質材料係廣泛使用屬於氟系高分子電解質的「Nafion」(註冊商標)(Chemours(股)製)。「Nafion」(註冊商標)係通過起因於叢集結構(cluster structure)之質子傳導通道，於低加濕下顯示高質子傳導性。另一方面，「Nafion」(註冊商標)由於經過多階段合成所製造故非常昂貴，此外，有因上述叢集結構而燃料交錯穿越(crossover)較大的課題。又，於燃料電池作動條件下，重複乾濕循環、尤其電解質膜重複膨潤收縮。此時，由於電解質膜被分隔件等所拘束著，故發生皺紋或鬆弛，因局部性之應力集中而有膜破斷、喪失膜的機械強度或乾濕循環耐久性等問題。再者，已被指摘有軟化點低而無法於高溫下使用的問題、進而使用後之廢棄處理之問題或材料之回收困難等課題。為了克服此種課題，近年來，可取代「Nafion」(註冊商標)之廉價、膜特性優越的烴系電解質膜的開發亦活躍進行中。

【0005】 此種固體高分子型燃料電池中，為了提升燃料電池之長期耐久性，重要的是提升電解質膜之機械特性、進而提升乾濕循環耐久性。目前為止，由於電解質膜之乾濕循環耐久性不足，而如上述般有於乾濕循環中以皺紋或鬆弛為起因而電解質膜發生破斷，故喪失乾濕循環耐久性的課題。因此，以提升電解質膜之機械特性、乾濕循環耐久性為目的，提案了將高分子電解質與奈米纖維或微多孔膜等之多孔質基材複合化的複合電解質膜。

【0006】 專利文獻1中，記載一種將烴系高分子電解質與聚苯并咪唑(以下稱為PBI)之奈米纖維(以下稱為NF)不織布複合化、抑制了膨潤的膜。專利文獻2中記載一種將氟系電解質與可溶性PBI之NF不織布

第2頁，共 64 頁(發明說明書)

複合化、抑制了膨潤的膜。專利文獻3記載一種將碘化聚醯亞胺、與滲透了酸之PBI的NF不織布複合化、提升了質子傳導度與機械特性的膜。專利文獻4記載一種將碘化聚芳香醚與延伸多孔質聚四氟乙烯(ePTFE)複合化、提升了機械特性的膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻1：國際專利公開第2017/141878號

專利文獻2：日本專利特表2017-532716號公報

專利文獻3：日本專利特開2015-28850號公報

專利文獻4：日本專利特開2005-166557號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 然而，專利文獻1中，PBI之NF不織布厚度相對於複合高分子電解質膜厚的比率較少，含水狀態下之機械特性不足而未必可謂為乾濕循環耐久性優越。專利文獻2中，係使溶媒可溶性PBI之NF不織布於紡絲後未乾燥而進行複合化，由於在製膜步驟中PBI之NF不織布因溶媒而發生膨潤、變形、軟化，故含水狀態下之機械特性不足而有乾濕循環耐久性不足的課題。又，專利文獻3中，係使酸滲透於奈米纖維不織布中而增加吸水性，有含水狀態下之機械特性不足、乾濕循環耐久性不足的課題。專利文獻4中，係對屬於疏水疏油性化合物之ePTFE，使不含氟原子、原本與ePTFE間之親和性極低的聚芳香醚之N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶液滲透而製膜，故實際上成為具有大量空隙之膜，尤其於含水狀態下機械特性不足、有乾濕循環耐久性不足之課題。

第3頁，共 64 頁(發明說明書)

【0009】 本發明係有鑑於此種背景，而提供一種使高分子電解質與多孔質基材複合化，於乾燥狀態與含水狀態之任一種情況下均具有良好之機械特性，可提升燃料電池之乾濕循環耐久性的電解質膜。

(解決問題之技術手段)

【0010】 為了解決上述課題，本發明之複合高分子電解質膜係具有下述構成。亦即：

一種複合高分子電解質膜，係含有高分子電解質與多孔質基材，其寬度單位之乾燥拉伸彈性係數為100N/cm以上，寬度單位之含水拉伸彈性係數為35N/cm以上。

【0011】 本發明之附有觸媒層之電解質膜係具有以下構成。亦即，

一種附有觸媒層之複合高分子電解質膜，係由觸媒層挾持上述複合高分子電解質膜兩面而成者。

【0012】 本發明之膜電極複合體係具有下述構成。亦即，
一種膜電極複合體，係含有上述複合高分子電解質膜。

【0013】 本發明之固體高分子型燃料電池係具有下述構成。亦即，

一種固體高分子型燃料電池，係含有上述複合高分子電解質膜。

【0014】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係剖面積單位之含水拉伸彈性係數為400MPa以上。

【0015】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係含水拉伸彈性係數/乾燥拉伸彈性係數為0.3以上。

【0016】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係含水拉伸破斷伸度為60%以上。

【0017】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係含水拉伸破斷強度為5N/cm以上。

【0018】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述多孔質基材為氟系多孔質基材。

【0019】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述多孔質基材之氧原子含量為10質量%以下。

【0020】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述高分子電解質為具有離子性基之烴系聚合物。

【0021】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係進一步含有非離子性氟系界面活性劑。

【0022】 本發明之上述含有非離子性氟系界面活性劑的複合高分子電解質膜中，較佳係非離子性氟系界面活性劑為具有由氟化烷基、氟化烯基或氟化芳基所構成的含氟基、與非離子性之親媒基的化合物。

【0023】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述多孔質基材為芳香族烴系多孔質基材。

【0024】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述多孔質基材為多唑系多孔質基材。

【0025】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係上述多孔質基材為由聚苯并咪唑所構成。

【0026】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係於厚度方向上使光線穿透時的霧值為20%以上且45%以下。

【0027】 本發明之複合高分子電解質膜中，較佳係於厚度方向上使光線穿透時的擴散穿透率為20%以上且40%以下。

(對照先前技術之功效)

【0028】 本發明之電解質膜係於乾燥狀態與含水狀態之任一情況下均具有良好之機械特性，可提升燃料電池之乾濕循環耐久性。

【實施方式】

【0029】 以下詳細說明本發明。以下本說明書中，「 $\sim$ 」係表示包括其兩端之數值的範圍。

【0030】

<電解質膜>

本發明之電解質膜係具有使高分子電解質與多孔質基材複合化而成之複合層的電解質膜，其具有寬度單位之乾燥拉伸彈性係數為 100N/cm 以上、且寬度單位之含水拉伸彈性係數為 35N/cm 以上的機械特性。燃料電池中，通常係將2片之分隔件使用螺絲等進行壓縮，藉此使各構成構件密黏、減低電阻而提升發電性能，但在寬度單位之乾燥拉伸彈性係數未滿 100N/cm 的情況，電解質膜受到來自觸媒層或氣體擴散層等的外力輕易發生變形、穿孔，故乾濕循環耐久性不足。又，在寬度單位之含水拉伸彈性係數未滿 35N/cm 的情況，無法抑制含水狀態下之電解質膜軟化，作為燃料電池之乾濕循環耐久性不足。多孔質基材係如後述般，較佳以疏水性化合物為主成分，更佳係由耐水性、耐藥品性優越之氟系高分子化合物所構成。又，由疏水性且具有優越彈性係數、破斷強度的芳香族烴系高分子化合物所構成的多孔質基材亦可適合使用。藉由使用以疏水性化合物為主成分的多孔質基材，則抑制含水狀態下之電解質膜軟化、輕易提升含水拉伸彈性係數。藉由使用此種具有優越機械特性的高分子電解質膜，可提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性。本發明中，寬度單位之乾燥拉伸彈性係數及寬度單位之含水拉伸彈性係數，係分別使用實施例之項目中(15)及(16)所記載的方法所算出。

【0031】 電解質膜較佳係寬度單位之含水拉伸彈性係數為40N/cm以上、更佳為45N/cm以上、又更佳為48N/cm以上。若寬度單位之含水拉伸彈性係數為40N/cm以上，則可抑制含水狀態下之電解質膜軟化，可更加提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性。

【0032】 電解質膜較佳係剖面積單位之含水拉伸彈性係數為400MPa以上、更佳為450MPa以上、又更佳為500MPa以上。若剖面積單位之含水拉伸彈性係數為400MPa以上，則可抑制含水狀態下之電解質膜軟化，不僅可更加提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性，藉由於維持著高機械特性之下使電解質膜薄膜化，可提升質子傳導性，減低作為燃料電池之電阻而可提升輸出。剖面積單位之含水拉伸彈性係數係使用實施例之項目中(16)所記載的方法所算出。

【0033】 電解質膜較佳係含水拉伸彈性係數/乾燥拉伸彈性係數、亦即將寬度單位之含水拉伸彈性係數除以寬度單位之乾燥拉伸彈性係數的值為0.3以上、更佳為0.35以上。若含水拉伸彈性係數/乾燥拉伸彈性係數為0.3以上，則由於乾燥狀態與含水狀態間之機械特性的差變小，故抑制乾濕循環時之皺紋或鬆弛的生成，可提升作為燃料電池之乾濕循環耐久性。

【0034】 電解質膜較佳係含水拉伸破斷伸度為60%以上、更佳為100%以上、又更佳為140%以上。若含水拉伸破斷伸度為60%以上，即使於電解質膜軟化之含水狀態下受到以因乾濕循環所造成之皺紋或鬆弛等為起因的應力集中，膜仍不易破斷，可提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性。含水拉伸破斷伸度可使用實施例之項目中(16)記載的方法所算出。

【0035】 電解質膜較佳係含水拉伸破斷強度為5N/cm以上、更佳為5.5N/cm以上、又更佳為6N/cm以上。若含水拉伸破斷強度為5N/cm以上，即使於電解質膜軟化之含水狀態下受到以因乾濕循環所造成之皺紋或鬆弛等為起因的應力集中，膜仍不易破斷，可提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性。含水拉伸破斷強度可使用實施例之項目中(16)所記載的方法所算出。

【0036】 複合層中之高分子電解質的填充率較佳為50%以上、更佳為60%以上。在複合層之填充率為50%以上的情況，由於在複合高分子電解質膜全體中形成連續之質子傳導路徑，故可提升發電性能。又，本發明中之複合層的填充率，係表示高分子電解質相對於複合層總體積所佔的比例的值，可藉由離子交換容量(IEC)計算。具體而言係依實施例之項目中(4)所記載的方法進行者。

【0037】 電解質膜亦可於複合層之兩側或單側，形成未與多孔質基材等之補強材複合化的高分子電解質層。藉由具有此種層，可提升電解質膜與電極之接合性，抑制界面剝離。在將未與補強材複合化之高分子電解質層鄰接於複合層兩側或單側而形成的情況，構成該層之高分子電解質較佳係與填充於複合層內之高分子電解質相同的聚合物。

【0038】 本發明之電解質膜由於具有複合層，可使面方向之尺寸變化率降低。藉由降低面方向之尺寸變化率，於使用作為燃料電池之電解質膜時，可減低乾濕循環時在電解質膜之邊緣部分等發生之膨潤收縮所造成的壓力，可輕易提升耐久性。電解質膜之面方向之尺寸變化率 λ_{xy} 較佳為10%以下、更佳為8%以下、又更佳為5%以下。

【0039】 又，電解質膜中之面方向之尺寸變化率較佳係MD、TD的各向異性小。具體而言，MD之尺寸變化率 λ_{MD} 相對於TD之尺寸變化

率 λ_{TD} 的比 $\lambda_{MD}/\lambda_{TD}$ 較佳係滿足 $0.5 \leq \lambda_{MD}/\lambda_{TD} \leq 2.0$ 。於此，MD 為 Machine Direction 之簡稱，意指於後述之電解質膜製造步驟中移動多孔質基材、塗佈器或塗佈基材的方向。使多孔質基材、塗佈器、塗佈基材之何者移動，係配合塗佈製程而適當決定，並無特別限定。於多孔質基材、塗佈器、塗佈基材中，於應用移動複數要件之製程的情況，通常大多將所有要件朝同方向移動，但亦可應用朝不同方向移動的製程。此時，判斷是否依(1)塗佈基材、(2)塗佈器、(3)多孔質基材之順序移動，將移動之要件內、與順位最高者相同之方向定義為 MD。TD 係 Traverse Direction 之簡稱，係於電解質膜之面方向中，與 MD 正交的方向。

【0040】 當 MD 之尺寸變化率 λ_{MD} 相對於 TD 之尺寸變化率 λ_{TD} 的比 ($\lambda_{MD}/\lambda_{TD}$) 滿足 $0.5 \leq \lambda_{MD}/\lambda_{TD} \leq 2.0$ 時，燃料電池之電池設計不受限制，即使於 MD、TD 方向中與尺寸變化較大之方向呈正交之邊緣，因膨潤收縮所造成的壓力之集中仍較小，故該邊緣不易成為電解質膜破斷的起點，可提升乾濕循環耐久性。

【0041】 於此，所謂尺寸變化率係表示乾燥狀態下之電解質膜的尺寸與濕潤狀態下之電解質膜的尺寸之變化的指標，具體之測定係依實施例之項目中(6)所記載的方法進行。

【0042】 電解質膜中之複合層的厚度並未特別限制，較佳為 $0.5 \mu m$ 以上、更佳為 $1 \mu m$ 以上。又，較佳為 $50 \mu m$ 以下、更佳為 $40 \mu m$ 以下。複合層為 $0.5 \mu m$ 以上且 $50 \mu m$ 以下時，質子傳導度高而可抑制電氣短路或燃料穿透，可得到乾濕循環耐久性優越的複合高分子電解質膜。

【0043】 電解質膜較佳係於厚度方向上使光線穿透時之霧值為 20% 以上且 45% 以下、更佳為 30% 以上且 45% 以下、又更佳為 35% 以上且 45% 以下。在多孔質基材等之折射率與高分子電解質不同的物質存於電

解質膜中的情況，由於在分子電解質及折射率不同之物質間的界面發生光散射，故產生霧。若霧值為20%以上且45%以下，使負責質子傳導之分子電解質，與負責彈性係數、破斷伸度、破斷強度等機械特性之提升的多孔質基材依良好平衡進行複合化，故可得到具有優越質子傳導性與機械特性的電解質膜，而可兼顧作為燃料電池的優越輸出與乾濕循環耐久性。霧值係使用實施例之項目中(17)所記載的方法所算出。

【0044】 電解質膜係在厚度方向上使光線穿透時之擴散穿透率為20%以上且40%以下、更佳為30%以上且40%以下。若擴散穿透率為20%以上且40%以下，可得到具有優越質子傳導性與機械特性的電解質膜，而可兼顧作為燃料電池的優越輸出與乾濕循環耐久性。擴散穿透率係使用實施例之項目中(17)所記載的方法所算出。

【0045】

[高分子電解質]

本發明所使用之分子電解質，係藉由具有離子性基而具有質子傳導性的聚合物，可為氟系分子電解質與烴系聚合物之任一者。

【0046】 於此，所謂氟系分子電解質係指聚合物中之烷基及/或伸烷基中之氫的大部分或全部被取代為氟原子者。作為具有離子性基之氟系分子電解質的代表例，可舉例如「Nafion」(註冊商標)(Chemours(股)製)、「Aquivion」(註冊商標)(Solvay公司製)、「Flemion」(註冊商標)(AGC(股)製)及「Aciplex」(註冊商標)(旭化成(股)製)等市售品。

【0047】 此等氟系分子電解質一般係非常高價，且有氣體交錯穿越較大的傾向。因此，由機械強度、乾濕循環耐久性、化學安定性等方面而言，本發明所使用之分子電解質較佳為烴系聚合物。亦即，

本發明中，高分子電解質較佳為具有離子性基的烴系聚合物。尤其於本發明之複合膜中，由在乾燥狀態與含水狀態之任一情況下均具有優越機械特性的觀點而言，特佳係高分子電解質為烴系聚合物的態樣。

【0048】 作為烴系聚合物，較佳係於主鏈具有芳香環之芳香族烴系聚合物。於此，作為芳香環，不僅止於苯環或萘骨架等僅由碳原子與氫原子所構成的烴系芳香環，亦可含有吡啶環或咪唑環、硫醇環等雜環。又，亦可與芳香環單元一起，部分由脂肪族系單元構成聚合物。

【0049】 作為芳香族烴系聚合物之具體例，可舉例如於主鏈上具有選自聚砜、聚醚砜、聚伸苯醚、聚芳醚系聚合物、聚苯硫、聚苯硫砜、聚對苯、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、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺砜之構造與芳香環的聚合物。又，於此所謂聚砜、聚醚砜、聚醚酮等，係在其分子鏈具有砜鍵、醚鍵、酮鍵之構造的總稱，包含聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚醚酮砜等。烴骨架亦可具有此等構造中之複數個結構。此等之中，作為芳香族烴系聚合物，尤其以具有聚醚酮骨架之聚合物、亦即聚醚酮系聚合物為最佳。

【0050】 作為高分子電解質，較佳係形成共連續狀或層狀之相分離構造者。此等相分離構造係於例如由具有離子性基之親水性聚合物與不具離子性基之疏水性聚合物般之不相溶的2種以上聚合物摻合物所構成的成形體，或由含有離子性基之鏈段(S_{E1})與不含離子性基之鏈段(S_{E2})般之不相溶之2種以上鏈段所構成的嵌段共聚物等中可表現。於共連續狀或層狀之相分離構造中，由於親水性域(domain)及疏水性域均形成連續相，故形成連續之質子傳導通道而輕易獲得質子傳導性優越的電

解質膜。同時，由於亦形成連續之疏水性骨架，故不僅是乾燥狀態下，於含水狀態下亦輕易獲得具有優越機械特性的電解質膜。於此所謂域(domain)，係指一個膜中，由類似之物質或鏈段凝集而成的塊。

【0051】 作為高分子電解質，較佳係含有離子性基之鏈段(S_{E1})與不含有離子性基之鏈段(S_{E2})分別具有1個以上的嵌段共聚物。於此，所謂鏈段係指由顯示特定性質之重複單位所構成的共聚合體聚合物鏈中的部分構造，且分子量為2,000以上者。藉由使用嵌段共聚物，相較於聚合物摻合物之下，可表現具有細微域之共連續狀或層狀之相分離構造，可達成更優越的發電性能、乾濕循環耐久性。

【0052】 以下，有時將含有離子性基之鏈段(S_{E1})或聚合物記載為「離子性塊」，將不含有離子性基之鏈段(S_{E2})或聚合物記載為「非離子性塊」。又，本說明書中之「不含離子性基」的記載，並不排除該鏈段或聚合物依不妨礙相分離構造形成之範圍含有少量離子性基的態樣。

【0053】 作為此種嵌段共聚物，離子性塊相對於非離子性塊的莫耳組成比(S_{E1}/S_{E2})較佳為0.20以上，更佳為0.33以上，又更佳為0.50以上。又，莫耳組成比(S_{E1}/S_{E2})較佳為5.00以下，更佳為3.00以下，又更佳為2.50以下。莫耳組成比(S_{E1}/S_{E2})為0.20以上或5.00以下時，可獲得低加濕條件下之質子傳導性高、且耐熱水性或乾濕循環耐久性優越的複合高分子電解質膜。於此，所謂莫耳組成比(S_{E1}/S_{E2})係表示離子性塊中存在之重複單位之莫耳數相對於非離子性塊中存在之重複單位之莫耳數的比。所謂「重複單位之莫耳數」係將離子性塊、非離子性塊的數量平均分子量除以分別對應之構成單位之分子量的值。

【0054】 高分子電解質所具有之離子性基若為具有質子交換能力的離子性基即可。作為此種官能基，較佳係使用磺酸基、磺醯亞胺基、

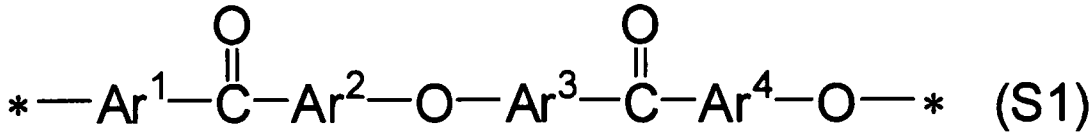
硫酸基、膦酸基、磷酸基、羧酸基。離子性基可於聚合物中包含2種以上。其中，從高質子傳導度的觀點而言，聚合物更佳係具有選自磺酸基、磺醯亞胺基、硫酸基之至少1者，從原料成本之觀點而言，最佳係具有磺酸基。

【0055】 高分子電解質之離子交換容量(IEC)，係由質子傳導性與耐水性之平衡而言，較佳為0.1meq/g以上、5.0meq/g以下。IEC更佳為1.4meq/g以上，又更佳為1.7meq/g以上。又，IEC更佳為3.5meq/g以下，又更佳為3.0meq/g以下。於IEC為0.1meq/g以上且5.0meq/g以下時，可兼顧優越的質子傳導性與耐水性。

【0056】 於此，所謂IEC係於高分子電解質之每單位乾燥重量中所導入之離子性基的莫耳量，此值越大表示離子性基之導入量越多。本發明中，IEC係定義為利用中和滴定法所求得之值。利用中和滴定進行IEC之算出，係依照實施例之項目中(2)所記載的方法進行。

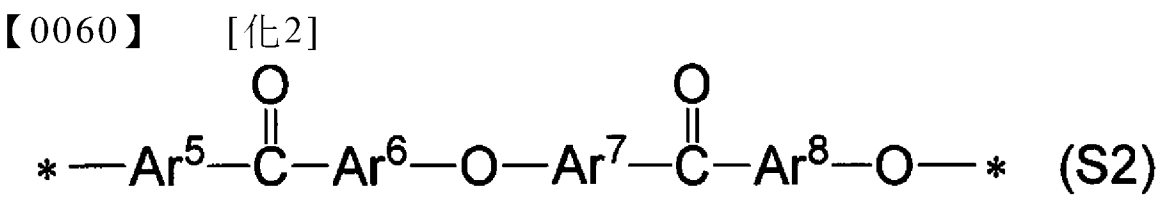
【0057】 本發明中，特佳係使用芳香族烴系嵌段共聚物作為高分子電解質，更佳為聚醚酮系嵌段共聚物。其中，特佳可使用含有：具有下述一般式(S1)所示含離子性基之構成單位的鏈段且具有下述一般式(S2)所示不含離子性基之構成單位的鏈段的聚醚酮系嵌段共聚物。

【0058】 [化1]



【0059】 一般式(S1)中，Ar¹~Ar⁴表示任意的2價伸芳基，Ar¹及/或Ar²含有離子性基，Ar³及Ar⁴可含有亦可不含有離子性基。Ar¹~Ar⁴可

被任意地取代，亦可互相獨立使用2種以上的伸芳基。*表示與一般式(S1)或與其他構成單位間的鍵結部位。



【0061】 一般式(S2)中，Ar⁵~Ar⁸表示任意之2價伸芳基，可被任意地取代，但不含有離子性基。Ar⁵~Ar⁸可互相獨立使用2種以上的伸芳基。*表示與一般式(S2)或與其他構成單位間的鍵結部位。

【0062】 於此，作為Ar¹~Ar⁸之較佳的2價伸芳基，可舉例如伸苯基、萘基、伸聯苯基、萸二基等烴系伸芳基、吡啶二基、喹啉二基、噻吩二基等之雜伸芳基等，但不限定於此等。於此，作為「伸苯基」，係根據具有苯環與其他構成單位間之鍵結部位處，可為鄰伸苯基、間伸苯基、對伸苯基之3種，本說明書中並無特別限定而依此等總稱使用。關於「萘基」或「伸聯苯基」等其他2價伸芳基亦相同。Ar¹~Ar⁸係較佳為伸苯基與含有離子性基的伸苯基，最佳為對伸苯基與含有離子性基的對伸苯基。又，Ar⁵~Ar⁸亦可被離子性基以外的基取代，但無取代者係由質子傳導性、化學安定性、乾濕循環耐久性的觀點而言為更佳。

【0063】 又，為了獲得充分之尺寸安定性、機械強度、乾濕循環耐久性、燃料遮斷性、耐溶劑性，高分子電解質較佳係具有結晶性的芳香族烴系聚合物。於此，所謂「具有結晶性」係指具有升溫時可進行結晶化之可結晶化性質者，或已經結晶化者。

【0064】 有無結晶性的確認，係藉由示差掃描熱量分析法(DSC)或廣角X射線繞射所實施。本發明中，較佳係製膜後藉由示差掃描熱量分

析法所測定的結晶化熱量為0.1J/g以上，或藉廣角X射線繞射所測定之結晶化度為0.5%以上。亦即，於示差掃描熱量分析法中未確認到結晶化波峰的情況，可認為係已經結晶化的情形與高分子電解質為非晶性的情形，但在已經結晶化的情況下藉由廣角X射線繞射所得的結晶化度成為0.5%以上。

【0065】 具有結晶性之芳香族烴系聚合物，有電解質膜之加工性不良的情形。此時，亦可對芳香族烴系聚合物導入保護基，暫時抑制結晶性。具體而言，可依導入了保護基之狀態進行製膜，其後進行脫保護，藉此將具有結晶性之芳香族烴系聚合物使用作為本發明中之高分子電解質。

【0066】
[多孔質基材]

本發明所使用之多孔質基材係分類為以烴系高分子化合物為主成分的烴系多孔質基材、與以氟系高分子化合物為主成分的氟系多孔質基材。作為烴系高分子化合物，可舉例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氯乙烯(PVdC)、聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、聚伸苯醚(PPO)、聚伸芳基醚系聚合物、聚伸苯硫醚(PPS)、聚伸苯硫醚砜、聚對伸苯(PPP)、聚芳醚系聚合物、聚芳醚酮、聚醚酮(PEK)、聚伸芳基氧化膦、聚醚氧化膦、聚苯并呋唑(PBO)、聚苯并噻唑(PBT)、聚苯并咪唑(PBI)、聚醯胺(PA)、聚醯亞胺(PI)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚醯亞胺砜(PIS)等；作為氟系高分子化合物，可舉例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚六氟丙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚合體(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚合體(ETFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、全氟烷氧基氟樹脂(PFA)、

乙烯-氯三氟乙烯共聚合體(ECTFE)等；但並不限定於此等。由耐水性或耐藥品性、機械特性的觀點而言，較佳為PE、PP、PPS、PEK、PBO、PBT、PBI、PTFE、聚六氟丙烯、FEP、PFA。

【0067】 氟系多孔質基材由於以一般疏水性極高之氟系高分子化合物為主成分，故藉由與高分子電解質複合化，則對電解質膜賦予耐水性，提升含水狀態下之機械特性、抑制尺寸變化的效果高，又，含氟原子之高分子化合物一般對藥品的溶解性低而對化學反應呈安定，故可亦對電解質膜賦予耐藥品性、化學耐久性，故較佳。由耐藥品性、化學耐久性的觀點而言，更佳為PTFE、聚六氟丙烯、FEP、PFA；PTFE由於分子配向而具有更高機械特性，故為特佳。

【0068】 多孔質基材係由耐水性的觀點而言，較佳係含有50質量%以上之氟原子的氟系多孔質基材，更佳係含有60質量%以上之氟原子的氟系多孔質基材，特佳係含有70質量%以上之氟原子的氟系多孔質基材。多孔質基材中之氟原子含量，係藉離子層析法對將多孔質基材燃燒而產生之氣體吸收之溶液所測定的值，具體而言可藉由後述實施例之項目中(10)所記載的方法進行測定。

【0069】 多孔質基材較佳係藉X射線光電子分光法(XPS)所測定的氧原子含量為10質量%以下，氧原子含量更佳為8%以下，又更佳為5%以下。在氧原子含量為上述較佳範圍的情況，不使多孔質基材之吸水性增加，可抑制電解質膜吸水時之尺寸變化。多孔質基材之氧原子含量具體而言可藉由後述實施例之項目中(14)所記載的方法進行測定。

【0070】 以於主鏈具有芳香環之烴系高分子化合物為主成分的芳香族烴系多孔質基材，亦由於一般為疏水性化合物而具有優越的彈性係數、破斷強度，故適合使用。其中，由彈性係數、破斷強度、化學耐

久性的觀點而言，更佳為PPS、PBO、PBT、PBI、PEK；由耐藥品性、加工性的觀點而言，特佳為屬於多唑化合物之PBO、PBT、PBI；由成本或流通量的觀點而言，最佳為PBI。

【0071】 尚且，在與高分子電解質經複合化後，對存在於電解質膜中之多孔質基材進行分析時，藉由將電解質膜浸漬於僅溶解高分子電解質之溶媒中，可僅取出多孔質基材。

【0072】 作為多孔質基材之形態，可舉例如：使原料薄膜於膜面方向延伸而形成細微空孔的延伸微多孔膜；調製原料溶液並製膜後，依含有溶媒之狀態浸漬於該原料之貧溶媒中使其凝固的濕式凝固微多孔膜；由將原料溶液進行紡絲之溶液紡絲纖維所構成的不織布；由將多孔質基材之原料熔融並進行紡絲的熔融紡絲纖維所構成的不織布等。

【0073】 作為溶液紡絲之方法，可舉例如：將由紡絲嘴施加高壓而吐出為纖維狀的原料溶液，藉熱風使其乾燥的乾式紡絲法；將吐出為纖維狀之原料溶液浸漬於該原料之貧溶媒中使其凝固的濕式紡絲法；對施加了高電壓之空間吐出原料溶液，藉靜電拉伸為纖維狀的靜電紡絲等。

【0074】 作為熔融紡絲法，可舉例如將經熔融之多孔質基材之原料由紡絲嘴吐出為纖維狀的熔融吹襲紡絲。

【0075】 多孔質基材較佳係具有於面內方向使較粗纖維狀之節(node)略平行整列的構造。藉由具有該構造，可獲得對於與節平行之方向、尤其於含水狀態下具有優越機械特性的電解質膜。

【0076】 多孔質基材較佳係含有藉長度/直徑所算出的長寬比為10以上的節，更佳係含有長寬比為20以上之節，又更佳係含有長寬比為50以上之節。若為含有長寬比為10以上之節的多孔質基材，則由於具有堅固之疏水性骨架呈連續的構造，故不僅於乾燥狀態下，即使於通常因

吸水而高分子電解質軟化的含水狀態下亦抑制膜全體之軟化，故可獲得具有優越機械特性的電解質膜，可提升作為燃料電池的乾濕循環耐久性。

【0077】 上述節之平均直徑較佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、更佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、又更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 。又，較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下、更佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下、又更佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以下。在節之平均直徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下時，可抑制含水狀態下之電解質膜軟化，可獲得具有高質子傳導性的電解質膜，故可製造高輸出的燃料電池。

【0078】 多孔質基材較佳係具有於面內方向將上述節彼此連結而形成梯子狀構造的細纖維狀之原纖維(fibril)。上述原纖維更佳係含有與上述節呈略正交排列者。藉由具有該構造，則可獲得於面內方向中，不僅是與節平行之方向上，對於與節正交之方向，亦具有尤其於含水狀態下優越之機械特性的電解質膜。

【0079】 由上述節之平均直徑/上述原纖維之平均直徑所算出的直徑比，較佳為2以上、更佳為3以上、又更佳為5以上。又，直徑比較佳為20以下、更佳為10以下。於使用直徑比為2以上且20以下之多孔質基材的情況，由於抑制節對質子傳導的阻礙，可獲得具有高質子傳導性的電解質膜，故可製造具有高輸出之燃料電池，同時可抑制與節正交之方向及/或平行之方向上的膨潤，故可製造異向性小、機械特性優越的複合高分子電解質膜。

【0080】 於此，節之方向或平均直徑、原纖維之方向、平均直徑等多孔質基材的構造，可使用掃描型電子顯微鏡(SEM)，藉由實施例之項目中(18)記載的方法進行分析。

【0081】 本發明所使用之多孔質基材的厚度並無特別限制，係視電解質膜之用途而決定，但具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下之膜厚者可供實用，較佳係使用具有 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $40\ \mu\text{m}$ 以下之膜厚者。

【0082】 與高分子電解質複合化前之多孔質基材之空隙率並無特別限定，由所得電解質膜之質子傳導性與機械強度之兩立的觀點而言，較佳為50~98%，更佳為70~98%。又，多孔質基材之空隙率Y1(體積%)係定義為藉由下述式所求得之值。

$$\text{【0083】 } Y1 = (1 - D_b / D_a) \times 100$$

(於此， D_a 係構成多孔質基材之原料物質的比重， D_b 係多孔質基材全體之比重。)

[非離子性氟系界面活性劑]

本發明之電解質膜，較佳係含有非離子性氟系界面活性劑(以下有時簡稱為「界面活性劑」)。藉由使用非離子性氟系界面活性劑，使高分子電解質與多孔質基材之親和性提升，則不僅輕易製造電解質膜，電解質膜中之高分子電解質與多孔質基材間之界面接合變得堅固，抑制乾濕循環時隨著電解質膜之體積變化所造成的兩者之界面剝離，故可提升燃料電池之乾濕循環耐久性。尤其於使用烴系高分子電解質與氟系多孔質基材的情形，由於可明顯提升兩者之親和性，故更佳。

【0084】 界面活性劑較佳係具有由將烷基、烯基或芳基中之氫原子藉氟原子取代的氟化烷基、氟化烯基或氟化芳基所構成的含氟基，與非離子性之親媒基(親水性基或親油性基)的化合物。

【0085】 含氟基較佳係將烷基、烯基或芳基中之所有氫原子藉氟原子取代的全氟烷基、全氟烯基或全氟芳基。

【0086】 作為含氟基，由界面活性效果優越而言，較佳為氟化烯基或氟化芳基；由具有柔軟構造而顯示高界面活性作用而言，更佳為氟化烯基。

【0087】 含氟基較佳係碳數為2個以上、更佳為4個以上、特佳為6個以上。又，碳數較佳為20個以下、更佳為15個以下、特佳為10個以下。在碳數為上述較佳範圍時，揮發性、水溶性為適度，殘存於電解質膜中而乾濕循環耐久性優越；另一方面，不易與高分子電解質相分離而乾濕循環耐久性優越。

【0088】 具體而言，作為氟化烷基，可舉例如氟化乙基、氟化丙基、氟化丁基、氟化戊基、氟化己基、氟化庚基、氟化辛基、氟化壬基、氟化癸基，但並不限定於此等。

【0089】 又，作為氟化烯基，可舉例如氟化乙烯基、氟化丙烯基、氟化丁烯基、氟化戊烯基、氟化己烯基、氟化庚烯基、氟化辛烯基、氟化壬烯基、氟化癸烯基，但並不限定於此等。

【0090】 此等之中，由揮發性、水溶性低而輕易殘存於電解質膜中而言，更佳為氟化己基、氟化庚基、氟化辛基、氟化壬基、氟化癸基、氟化己烯基、氟化庚烯基、氟化辛烯基、氟化壬烯基、氟化癸烯基。於此，作為「氟化乙基」，視1官能基中所含氟原子數，可為單氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、四氟乙基、五氟乙基之5種官能基，本說明書中，「氟化乙基」係使用為此等之總稱。關於「氟化丙基」或「氟化丁基」等其他官能基亦相同。又，於上述二氟乙基的情況，為具有2個碳原子與2個氟原子的官能基，存在有1,1-二氟乙基、1,2-二氟乙基、2,2-二氟乙基之3種之構造異構物，本說明書中，「二氟乙基」係使用為此等之總稱。關於「三氟乙基」或「四氟乙基」等其他官能基亦相同。又，「氟化丁

【0091】 含氟基之構造可為直鏈狀、分枝鏈狀、環狀等，其中，在具有分枝鏈狀之構造的情況，氟化合物彼此之相互作用變弱，表面張力輕易降低，故較佳。本發明中，特佳係具有由下式(F1)所示構造所構成之含氟基的界面活性劑。

(F1)

【0095】親媒基可為親水性基或親油性基，較佳為親水性基。

【0096】 親水性基若為具有選自由氧、氮、磷、硫及硼所構成之群之親水性元素的非離子性基，則無特別限定，較佳為含有聚醚基、羧酸酯基、磺酸酯基、亞磷酸酯基或磷酸酯基的基，由與離子性基形成氫鍵而與高分子電解質間之親和性優越且化學安定性優越而言，更佳係含有聚醚基之基。其中，親水性基較佳係具有下述一般式(C1)所示之聚烷基醚構造或下述一般式(C2)所示之聚丙烯酸酯構造之基，尤其由與高分子電解質間之親和性優越而言，更佳為下述一般式(C1)所示之聚烷基醚。

【0097】 [化4]



【0098】 一般式(C1)中，q、r為滿足r=2q之自然數，s為意指烷基醚構造之重複數的1以上且1,000以下的整數。一般式(C2)中，R為選自碳數1~20之烷基、碳數1~20之烯基、碳數6~20之芳基的至少一種基，t為意指丙烯酸酯構造之重複數的1以上且1,000以下的整數。(C1)或(C2)中，s或t為2以上時，複數之烷基醚構造或丙烯酸酯構造分別可為相同或相異。

【0099】 作為親油性基，可舉例如不含氟原子的烷基、烯基、炔基、苯基。

【0100】 本發明中，非離子性氟系界面活性劑較佳係150℃下之蒸氣壓未滿2kPa的化合物，更佳係150℃下之蒸氣壓為1kPa以下的化合物，最佳係不具沸點、亦即不沸騰而開始熱分解的化合物。本發明中，界面活性劑特佳係熱重量示差熱分析時之5%重量減少溫度為150℃以上

的化合物。若為此種界面活性劑，由於製膜時不揮發、分解，故可殘存於電解質膜中。

【0101】 本發明中，非離子性氟系界面活性劑較佳係重量平均分子量1,000以上的化合物，更佳係1,500以上的化合物，又更佳係2,000以上的化合物。又，非離子性氟系界面活性劑較佳係重量平均分子量為10,000以下的化合物、更佳為8,000以下的化合物，又更佳為5,000以下的化合物。在界面活性劑之重量平均分子量為上述較佳範圍時，揮發性為適度而難以溶解於水等溶媒中，故保持高分子電解質與多孔質基材或後述觸媒層間之親和性，於兩者之界面不易發生剝離、破斷，耐久性優越；另一方面，電解質膜中僅界面活性劑發生凝集而不易形成海島狀之相分離構造，於界面活性劑與高分子電解質或多孔質基材間的界面不易發生破斷，耐久性優越。

【0102】 作為界面活性劑，含氟基之分子量較佳為200以上、更佳為400以上、又更佳為1,000以上。又，含氟基之分子量較佳為5,000以下、更佳為3,000以下、又更佳為2,000以下。在含氟基之分子量為上述較佳範圍時，由於含氟基中之分子鏈的柔軟性或自由度優越，故保持與多孔質基材或觸媒層間之親和性，於與高分子電解質間之界面不易發生剝離、破斷，耐久性優越；另一方面，電解質膜中僅界面活性劑發生凝集而不易形成海島狀之相分離構造，於界面活性劑與高分子電解質或多孔質基材間的界面不易發生破斷，耐久性優越。

【0103】 於具有親水性基作為親媒基的界面活性劑的情況，親水性基之分子量較佳為100以上、更佳為200以上、又更佳為500以上。又，親水性基之分子量較佳為4,000以下、更佳為2,500以下、又更佳為1,500以下。親水性基之分子量為上述較佳範圍時，由於親水性基之分子

鏈的柔軟性或自由度優越，故保持與高分子電解質間之親和性，與多孔質基材間之界面不易發生破斷、耐久性優越，另一方面，由於水溶性適度，故不易溶解於在燃料電池等之電化學電池運轉時所生成的水或酸中，進而防止自電解質膜溶出，保持高分子電解質與多孔質基材的親和性，於尺寸變化時在多孔質電解質與多孔質基材的界面不易發生破斷、耐久性優越。

【0104】 又，界面活性劑較佳係不溶解於水、10%硫酸、10%氫氧化鈉水溶液之任一者的化合物，更佳係不溶解於水的化合物，最佳為均不溶解於此等的化合物。於此，所謂不溶解，係指25℃下之飽和溶解度為未滿0.1質量%。在界面活性劑不溶解於該溶媒及/或溶液時，則不易溶解於在燃料電池等電化學電池運轉時所生成的水或酸中，進而可抑制自電解質膜的溶出，故可保持高分子電解質與多孔質基材或觸媒層間的親和性，可抑制以高分子電解質與多孔質基材或觸媒層之界面的剝離、破斷為起因的耐久性降低。

【0105】 作為本發明所使用之非離子性氟系界面活性劑，可舉例如DIC(股)製之「MEGAFAC」(註冊商標)F-251、同F-253、同F-281、同F-430、同F-477、同F-551、同F-552、同F-553、同F-554、同F-555、同F-556、同F-557、同F-558、同F-559、同F-560、同F-561、同F-562、同F-563、同F-565、同F-568、同F-570、同F-572、同F-574、同F-575、同F-576、同R-40、同R-40LM、同R-41、同R-94、同RS-56、同RS-72-K、同RS-75、同RS-76-E、同RS-76-NS、同DS-21、同F444、同TF-2066、AGC(股)製之「SURFLON」(註冊商標)S-141、同S-145、同S-241、同S-242、同S-243、同S-386、同S-420、同S-611、同S-651、NEOS(股)製之「Ftergent」(註冊商標)251、同208M、同212M、同215M、同250、

第24頁，共 64 頁(發明說明書)

同209F、同222F、同245F、同208G、同218GL、同240G、同212P、同220P、同228P、同FTX-218、同DFX-18、同710FL、同710FM、同710FS、同730FL、同730FM、同610FM、同683、同601AD、同601ADH2、同602A、同650AC、同681、三菱綜合材料電子化成(股)製EF-PP31N04、EF-PP31N09、EF-PP31N15、EF-PP31N22、3M公司製之FC-4430、FC-4432、OMNOVA SOLUTIONS公司製之PF-151N、PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、PF-652-NF、PF-3320、Daikin工業(股)製之TG-9131、「ZEFFLE」(註冊商標)GH-701、Solvay Japan(股)製之「Fluorolink」(註冊商標)A10-P等。

【0106】 電解質膜中之非離子性氟系界面活性劑的含量，係以相對於電解質膜所含高分子電解質之總量的質量比計，較佳為0.005以上、更佳為0.01以上。又，較佳為0.20以下、更佳為0.10以下。在該比為上述較佳範圍時，保持高分子電解質與多孔質基材或觸媒層間之親和性，在尺寸變化時於高分子電解質與多孔質基材或觸媒層的界面不易發生剝離、破斷，耐久性優越，另一方面，界面活性劑之量為適度而電解質膜之質子傳導度優越。尚且，於此之界面活性劑的含量係完成之電解質膜中所殘存的界面活性劑的量，設為將製造過程中所脫落之界面活性劑排除的量。

【0107】 電解質膜所含之非離子性氟系界面活性劑的分析方法，可舉例如將高分子電解質膜與界面活性劑一起溶解於既定溶媒的方法。對於去除了高分子電解質膜之溶液及溶媒的乾固物，進行紅外線分光(IR)分析、¹H核磁共振(NMR)分析、¹⁹F-NMR分析、MALDI-MS分析、熱分解GC/MS分析，藉此分析各種界面活性劑之化學構造，可算出界面

活性劑之含量。又，對上述溶液及乾固物施行溶媒萃取或再沉澱等一般精製處理，僅萃取出非離子性氟系界面活性劑後進行分析亦為適當。

【0108】 上述非離子性界面活性劑之分析中所使用的溶媒，可視構成電解質膜之高分子電解質及非離子性界面活性劑的種類而適當選擇。適合使用N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、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溶媒、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之碳酸酯系溶媒，乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等之烷二醇單烷基醚，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之醇系溶媒，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮系溶媒， γ -丁內酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯等之酯系溶媒，己烷、環己烷等之烴系溶媒，苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶媒，氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、全氯乙烯、氯苯、二氯苯等之鹵化烴系溶媒，二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚系溶媒，乙腈等之腈系溶媒，硝甲烷、硝乙烷等之硝化烴系溶媒，水等。又，亦可使用將此等溶媒混合二種以上的混合溶媒。於此，作為「丙醇」，係，具有於丙烷分子含有之氫原子中之一者被取代為羟基的構造，存在1-丙醇、2-丙醇等二種之構造異構物，但本說明書中將此等總稱為「丙醇」而使用。關於「丁醇」或「二甲苯」等之其他溶媒亦相同。

【0109】 在電解質膜為不溶性時，可使用不同的分析手法。對含有非離子性界面活性劑之電解質膜本身進行IR分析、固體NMR分析、MALDI-MS分析、熱分解GC/MS分析，藉此可分析界面活性劑之化學構造或含量。亦適合將電解質膜浸漬於溶媒中，僅溶解、萃取非離子性氟系界面活性劑而進行分析。

【0110】 作為本發明所使用之非離子性氟系界面活性劑，較佳係不含雜質之金屬類。於此所謂金屬類，可舉例如金屬元素之單體或金屬離子、非離子性金屬化合物、金屬氧化物等，但並不限定於此等。不含金屬類的情況，由於非離子性氟系界面活性劑之親水性或親油基與金屬類間的相互作用不易發生，故於高分子電解質膜中仍具有高自由度，可保持作為界面活性劑的機能，故可抑制尺寸變化時以高分子電解質與多孔質基材或觸媒層間之界面的剝離、破斷為起因的耐久性降低。

【0111】

[觸媒層]

觸媒層係鄰接於電解質膜之兩面而形成的含有觸媒粒子的層，一般係含有由觸媒粒子及氟系高分子電解質所構成的高分子電解質的層。作為氟系高分子電解質，可使用上述者。

【0112】 本發明之附有觸媒層之電解質膜中，由發電性能及化學耐久性的觀點而言，較佳係觸媒層含有具離子性基之全氟系聚合物。藉由使用具有離子性基之全氟系聚合物，觸媒層所含之離子性基的酸性度變高，質子傳導度更加提升，且由於具有多數之化學穩定的C-F鍵結，故可更加提升觸媒層之化學耐久性。

【0113】 作為觸媒粒子，一般使用將觸媒物質載持於碳粒子的觸媒載持碳粒子。作為觸媒物質，不僅止於鉑，可舉例如鉑族元素之鈀、鈦、銥、銱、銲，此外如鐵、鉛、銅、鉻、鈷、鎳、錳、釩、鉬、鎢、鋁等金屬或此等之合金、或氧化物、多氧化物等。碳粒子之種類若為微粒子狀且具有導電性、不因與觸媒間之反應而腐蝕、劣化者，則無特別限定，可使用碳黑、石墨、黑鉛、活性碳、碳纖維、碳奈米管、及富勒烯粒子。

【0114】 觸媒層中，高分子電解質之含量相對於觸媒粒子之含量的質量比較佳為0.2以上且2.5以下之範圍，特佳為0.5以上且2.0以下。在 高分子電解質之含量相對於觸媒粒子之含量的質量比為上述較佳範圍時，觸媒層不易破裂，另一方面，不損及氣體擴散性，發電性能優越。

【0115】 觸媒層之厚度較佳為 $0.03\ \mu\text{m}\sim 2,000\ \mu\text{m}$ 。為了輕易獲得良好之發電性能及耐久性，觸媒層之厚度較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、特佳為 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

【0116】

<電解質膜之製造方法>

本發明中，電解質膜之第一態樣係藉由將高分子電解質溶液浸含於多孔質基材後，使其乾燥而去除含於高分子電解質溶液之溶媒而可製造。此時，於高分子電解質溶液中，事先混合上述非離子性氟系界面活性劑後使其含浸於多孔質基材的方法亦為較佳。第一態樣、及後述第二態樣之製造方法中所使用的高分子電解質、多孔質基材及非離子性氟系界面活性劑的細節係如上述，故於此省略說明。

【0117】 高分子電解質溶液中之界面活性劑的含量係如上述，以相對於高分子電解質之總量的質量比計，較佳為0.005以上、更佳為0.01以上。又，較佳為0.20以下、更佳為0.10以下。在該比為上述較佳範圍時，可保持高分子電解質與觸媒層之親和性，充分獲得發電性能之提升效果，另一方面，界面活性劑之量為適度、電解質膜之質子傳導度優越。

【0118】 又，本發明中，電解質膜之第二態樣係於事先賦予了非離子性氟系界面活性劑之多孔質基材中，含浸高分子電解質溶液後，使其乾燥而去除上述高分子電解質溶液所含的溶媒，藉此亦可製造。

【0119】 此時，作為將界面活性劑賦予於多孔質基材的方法，可舉例如下述方法。

(1)一邊將浸漬於界面活性劑溶液之多孔質基材上拉、一邊去除多餘溶液而控制賦予量的方法；

(2)於多孔質基材上將界面活性劑進行流延塗佈的方法；

(3)於進行了界面活性劑溶液之流延塗佈的支撐基材上貼合多孔質基材、使其含浸的方法。

【0120】 溶媒之乾燥係在依(3)之方法進行含浸時，可依原有狀態進行。又，在依(1)或(2)之方法進行含浸時，由可減低多孔質基材之皺紋或厚度不均等、提升膜品質的觀點而言，較佳係依將多孔質基材貼附於另外準備之支撐基材的狀態，將含氟非離子性界面活性劑溶液之溶媒進行乾燥的方法。

【0121】 在界面活性劑為液狀或油狀的情況，亦可取代上述界面活性劑溶液，使界面活性劑本身含浸；但為了調整黏度使界面活性劑輕易滲透至多孔質基材中、或為了不賦予過剩量之界面活性劑而進行稀釋，較佳係利用以溶解於既定溶媒的界面活性劑溶液。

【0122】 作為將界面活性劑溶液進行流延塗佈的方法，可應用刀塗、直接輥塗佈、線棒塗佈、凹版印刷塗佈、逆向塗佈、氣刀塗佈、噴霧塗佈、刷毛塗佈、浸塗、模具塗佈、真空模具塗佈、簾狀塗佈、流動塗佈、旋塗、網版印刷、噴墨塗佈等手法。

【0123】 第二態樣中，係將多孔質基材之質量設為100質量%，界面活性劑較佳賦予1質量%以上、更佳賦予5質量%以上。又，同樣地較佳賦予30質量%以下、更佳賦予20質量%以下。在界面活性劑之賦予量為上述較佳範圍時，可保持高分子電解質與多孔質基材之親和性，輕易

複合化；另一方面，界面活性劑之量適度而不易堵塞多孔質基材之空孔，複合電解質膜之質子傳導度優越。

【0124】 又，第二態樣中，因界面活性劑之賦予，多孔質基材表面之高分子電解質溶液中所使用之溶媒的接觸角較佳為 120° 以下、更佳為 80° 以下、又更佳為 50° 以下。在接觸角為上述較佳範圍時，高分子電解質溶液輕易含浸於含界面活性劑之多孔質基材中。

【0125】 再者，第二態樣中，作為界面活性劑，較佳係使用對所含浸之高分子電解質溶液之溶媒呈不溶性的化合物。於使用此種界面活性劑的情況，在高分子電解質溶液之含浸時，可防止界面活性劑由多孔質基材表面、或與觸媒層相接之複合電解質膜之表面擴散至高分子電解質，充分發揮作為界面活性劑的機能，同時可防止因高分子電解質中存在界面活性劑而造成之質子傳導度降低的情形。

【0126】 第一及第二態樣中，高分子電解質溶液之濃度較佳為3~40質量%、更佳為5~25質量%。若為此範圍之濃度，可使用於在多孔質基材之空隙充分填充高分子電解質的塗佈次數減少至1~2次左右，且輕易得到表面平滑性優越的複合層。

【0127】 高分子電解質溶液之黏度較佳為 $100\sim 50,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、更佳為 $300\sim 10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在黏度為上述較佳範圍時，輕易對多孔質基材之空隙填充高分子電解質，亦輕易使電解質膜之膜厚均勻，又，電解質膜之表面平滑性優越。

【0128】 高分子電解質溶液所使用之溶媒，可視聚合物種類適當選擇。作為溶媒，適合使用例如N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、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溶媒、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之

碳酸酯系溶媒，乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等之烷二醇單烷基醚，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之醇系溶媒，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮系溶媒， γ -丁內酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯等之酯系溶媒，己烷、環己烷等之烴系溶媒，苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶媒，氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、全氯乙烯、氯苯、二氯苯等之鹵化烴系溶媒，二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等之醚系溶媒，乙腈等之腈系溶媒，硝甲烷、硝乙烷等之硝化烴系溶媒，水等。又，亦可使用將此等溶媒混合二種以上的混合溶媒。

【0129】 作為將高分子電解質溶液含浸於多孔質基材的方法，可舉例如下述方法。

(1)一邊將浸漬於高分子電解質溶液之多孔質基材上拉、一邊去除多餘溶液而控制膜厚的方法；

(2)於多孔質基材上將高分子電解質溶液進行流延塗佈的方法；

(3)於進行了高分子電解質溶液之流延塗佈的支撐基材上貼合多孔質基材、使其含浸的方法。

【0130】 溶媒之乾燥係在依(3)之方法進行含浸時，可依原有狀態進行。又，在依(1)或(2)之方法進行含浸時，由可減低多孔質基材之皺紋或厚度不均等、提升膜品質的觀點而言，較佳係依將多孔質基材貼附於另外準備之支撐基材的狀態，將高分子電解質溶液之溶媒進行乾燥的方法。

【0131】 作為將高分子電解質溶液進行流延塗佈的方法，可應用刀塗、直接輥塗佈、線棒塗佈、凹版印刷塗佈、逆向塗佈、氣刀塗佈、噴霧塗佈、刷毛塗佈、浸塗、模具塗佈、真空模具塗佈、簾狀塗佈、流

動塗佈、旋塗、網版印刷、噴墨塗佈等手法。於此，將用於流延塗佈高分子電解質溶液的裝置稱為塗佈器。

【0132】 於基材上塗佈了高分子電解質溶液後，藉由經過乾燥步驟，可形成電解質膜。乾燥步驟中，係將於多孔質基材含浸了高分子電解質溶液的塗膜進行加熱，使溶媒蒸發。加熱手段若可使溶媒蒸發則無特別限定，可使用例如烘爐或加熱器等加熱裝置，使用紅外線、溫風等控制電解質膜附近溫度的裝置等。又，亦可經由基材將熱傳導至塗膜。加熱之溫度範圍較佳係接近溶媒沸點、電解質膜之玻璃轉移溫度以下。又，亦可不加熱，僅藉由減壓或氣流導入而去除溶媒。

【0133】 乾燥步驟中之乾燥時間或乾燥溫度可適當地依實驗性決定，較佳係乾燥成至少由基材剝離時仍成為自立膜的程度。乾燥之方法可選擇基材加熱、熱風、紅外線加熱器等公知方法。乾燥溫度係考慮高分子電解質或界面活性劑的分解，較佳為 200°C 以下、更佳為 150°C 以下。

【0134】 溶液中之高分子電解質，亦可使用離子性基與鹼金屬或鹼土族金屬之陽離子形成鹽的狀態者。此時，在基材上形成膜並經過乾燥步驟後，具有將鹼金屬或鹼土族金屬之陽離子與質子進行交換的步驟亦屬較佳。此步驟更佳係使所形成之膜與酸性水溶液接觸的步驟。又，該接觸更佳係將所形成之膜浸漬於酸性水溶液中的步驟。於此步驟中，酸性水溶液中之質子係被取代為與離子性基經離子鍵結的陽離子，並使殘留之水溶性的雜質、或殘存單體、溶媒、殘存鹽等同時去除。酸性水溶液並無特別限定，較佳係使用硫酸、鹽酸、硝酸、醋酸、三氟甲磺酸、甲磺酸、磷酸、檸檬酸等。酸性水溶液之溫度或濃度等亦可適當決定，

但由生產性的觀點而言，較佳係使用 0°C 以上且 80°C 以下之溫度、3質量%以上、30質量%以下之硫酸水溶液。

【0135】

[附有觸媒層之電解質膜之製造方法]

本發明之附有觸媒層之電解質膜(Catalyst Coated Membrane; 以下稱為CCM)，係於本發明之電解質膜之兩面形成觸媒層而成。形成觸媒層之方法並無特別限定，由步驟簡便或可抑制製程成本而言，較佳係塗佈觸媒層油墨進行乾燥的方法，或使用事先於印花基材上形成觸媒層而成的觸媒層印花並轉印觸媒層後進行乾燥的方法。

【0136】 在塗佈觸媒層油墨之方法的情況，塗佈方法若為可塗佈為目的形狀的方法則無特別限定，可使用上述高分子電解質溶液之塗佈步驟中所述之方法。

【0137】 觸媒層油墨所含之溶媒，若為可使高分子電解質及觸媒載持碳粒子分散的溶媒則無特別限定，較佳係輕易藉由加熱而蒸發去除的溶媒。例如較佳係沸點 140°C 以下的溶媒。作為觸媒層油墨之溶媒，具體可使用下述之一種或二種以上混合者：水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇等之醇類，丙酮、甲基乙基酮、戊酮、己酮、庚酮、環己酮、甲基環己酮、丙酮基丙酮、二異丁基酮等之酮類，四氫呋喃、二噁烷、二乙二醇二甲基醚、苯甲醚、甲氧基甲苯、二丁基醚等之醚類，醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等之酯類，其他二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、乙二醇、二乙二醇、二丙酮醇、1-甲氧基-2-丙醇等。

【0138】 於使用觸媒層印花進行轉印的方法的情況，首先，於基材上塗佈觸媒層油墨，視需要經過乾燥步驟而製作觸媒層印花。然後，

第33頁，共 64 頁(發明說明書)

以陰極電極側之觸媒層印花、與陽極電極側之觸媒層印花挾持電解質膜，進行熱壓製使兩印花之設有觸媒層的面與電解質膜相接，藉此可得到附有觸媒層之電解質膜。熱壓製之溫度或壓力，可視電解質膜之厚度、水分率、觸媒層或印花基材而適當選擇，由工業生產性或電解質膜材料之熱分解抑制等觀點而言，較佳依 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行，更佳係大於觸媒層所含之高分子電解質之玻璃轉移溫度、且 200°C 以下進行。熱壓製中之加壓，由電解質膜或電極保護的觀點而言，較佳係儘可能弱，於平板壓製的情況下較佳為 10MPa 以下之壓力。

【0139】 作為觸媒層油墨塗佈時所使用之印花基材，可使用與電解質膜製膜時所使用之基材相同的樹脂薄膜或基板，此外，可使用PTFE、聚六氟丙烯、ETFE、乙烯-六氟丙烯共聚合體、FEP、PFA、PVdF等氟樹脂。除了耐熱性、耐溶劑性之外，由化學穩定性或脫模性的觀點而言，較佳係使用氟樹脂薄膜。

【0140】 觸媒層之乾燥可使用與上述高分子電解質溶液之乾燥中所述方法相同之方法。

【0141】 本發明之膜電極複合體、及本發明之固體高分子形燃料電池，係使用本發明之電解質膜而成。

[實施例]

【0142】 以下，藉由實施例詳細說明本發明，但本發明不限定於此等。尚且，各種測定條件如下所述。

【0143】

(1) 聚合物之分子量

藉由GPC測定聚合物溶液之數量平均分子量及重量平均分子量。使用東曹(股)製HLC-8022GPC作為紫外檢測器與示差折射計之一體型裝

置。又，使用東曹(股)製TSK gel SuperHM-H(內徑6.0mm，長度15cm)2根作為GPC管柱。藉由N-甲基-2-吡咯啉酮溶媒(含有10mmol/L溴化鋰之N-甲基-2-吡咯啉酮溶媒)，依流量0.2mL/min進行測定，藉由標準聚苯乙烯換算求得數量平均分子量及重量平均分子量。

【0144】

(2)離子交換容量(IEC)

利用中和滴定法進行測定。測定係實施3次，取其平均值。

【0145】 進行質子取代，將藉純水充分洗淨之電解質膜之膜表面的水分拭除後，依100℃進行真空乾燥12小時以上，求得乾燥重量。

【0146】 於電解質膜加入5質量%硫酸鈉水溶液50mL，靜置12小時進行離子交換。

【0147】 使用0.01mol/L氫氧化鈉水溶液，滴定生成之硫酸。加入作為指示劑之市售之滴定用酚酞溶液0.1w/v%，以成為淡紅紫色的點作為終點。

【0148】 離子交換容量(IEC)係藉由下式求得。

【0149】 $IEC(\text{meq/g}) = [\text{氫氧化鈉水溶液之濃度}(\text{mmol/mL}) \times \text{滴下量}(\text{mL})] / \text{試料之乾燥重量}(\text{g})$

(3) 電解質膜之剖面SEM測定

依下述條件進行剖面SEM測定。由所得影像，以中央之白色區域作為複合層、兩相鄰之黑色區域作為外部其他層，並測定其厚度。

【0150】 裝置：場致發射型掃描電子顯微鏡(FE-SEM)S-4800(日立High-Technologies(股)製)

加速電壓：2.0kV

前處理：對依BIB法所製作之剖面試料進行Pt塗佈並測定。

【0151】 BIB法：使用氬離子束的剖面試料製作裝置。

【0152】 於試料正上方放置遮蔽板，由其上照射氬之寬幅離子束(Broad Ion Beam；BIB)進行蝕刻，藉此製作觀察面、分析面(剖面)。

【0153】

(4)複合層中之高分子電解質的填充率(複合層之填充率)

依上述(3)項使用SEM觀察電解質膜之剖面，算出由高分子電解質與多孔質基材所構成的複合層之厚度T1，於複合層外側存在其他層的情形係分別算出此等之厚度T2、T3。將形成複合層之高分子電解質之比重設為D1，將形成複合層外側之其他層的高分子電解質之比重分別設為D2、D3，將電解質膜之比重設為D。將形成各層之聚合物的IEC設為I1、I2、I3，將電解質膜之IEC設為I，複合層中之高分子電解質的填充率Y2(體積%)係藉下式求得。

【0154】 $Y2 = [(T1+T2+T3) \times D \times I - (T2 \times D2 \times I2 + T3 \times D3 \times I3)] / (T1 \times D1 \times I1) \times 100$

(5)藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)斷層顯像法進行相分離結構之觀察

使電解質膜之試料片浸漬於作為染色劑之2質量%乙酸鉛水溶液中，於25℃下靜置48小時進行染色處理。取出經染色處理之試料，以環氧樹脂包埋，照射可見光30秒進行固定。使用超微切片機於室溫下切削100nm薄片，依以下條件實施觀察。

【0155】

裝置：場致發射型電子顯微鏡(HRTEM)日本電子(股)製JEM2100F

影像取得：Digital Micrograph

系統：標記法

加速電壓：200kV

攝影倍率：30,000倍

傾斜角度： $+61^{\circ}\sim-62^{\circ}$

再構成解像度： 0.71nm/pixel

3維再構成處理係應用標記法。作為實施3維再構成時之定位標記，係使用賦予至硝化棉膜上之Au膠體粒子。以標記作為基準，於 $+61^{\circ}$ 至 -62° 的範圍，藉由對試料以每次傾斜 1° 拍攝TEM影像之連續傾斜影像系列取得共計124張的TEM影像，以此TEM影像為基礎實施CT再構成處理，並觀察3維相分離結構。

【0156】

(6)利用熱水試驗測定尺寸變化率(λ_{xy})

將電解質膜裁切成約 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的正方形，於溫度 $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 5\%\text{RH}$ 之調溫調濕環境下靜置24小時後，以游標尺測定MD之長度與TD之長度(MD1與TD1)。將該電解質膜浸漬於 80°C 的熱水中8小時後，再度以游標尺測定MD之長度與TD之長度(MD2與TD2)，藉由下式算出面方向上之MD與TD的尺寸變化率(λ_{MD} 與 λ_{TD})及面方向上的尺寸變化率(λ_{xy})(%)。

【0157】

$$\lambda_{\text{MD}}=(\text{MD2}-\text{MD1})/\text{MD1}\times 100$$

$$\lambda_{\text{TD}}=(\text{TD2}-\text{TD1})/\text{TD1}\times 100$$

$$\lambda_{xy}=(\lambda_{\text{MD}}+\lambda_{\text{TD}})/2 \quad \circ$$

【0158】

(7)質子傳導度

將電解質膜浸漬於 25°C 純水中24小時後，於 80°C 、相對濕度 $25\%\text{RH}$ 之恆溫恆濕槽中保持30分鐘，藉由定電位交流阻抗法測定質子傳導度。作為測定裝置係使用Solartron公司製電化學測定系統(Solartron 1287

Electrochemical Interface及Solartron 1255B Frequency Response Analyzer)，以2端子法進行定電位阻抗測定，求得質子傳導度。交流振幅係設為50mV。試樣係使用寬度10mm、長度50mm的膜。測定夾具係以酚樹脂製作，使測定部分開放。使用鉑板(厚度100 μm ，2片)作為電極。電極係配置成電極間距離10mm、於試樣膜之表側與背側互相平行且對於試樣膜之長邊方向呈正交。

【0159】

(8)使用電解質膜之膜電極複合體(MEA)的製作

將田中貴金屬工業(股)製鉑觸媒載持碳粒子TEC10E50E(鉑載持率50質量%)、與Chemours(股)製「Nafion」(註冊商標)調整為2:1之質量比的觸媒油墨，於市售之聚四氟乙烯製薄膜依鉑量成為0.3mg/cm²之方式進行塗佈，製作觸媒印花。

【0160】 準備將上述觸媒印花切割為5cm正方者2片，挾持電解質膜而相對向重疊，依150℃、5MPa進行加熱壓製3分鐘，得到附有觸媒層之電解質膜。藉由挾持將市售之SGL公司製氣體擴散電極24BCH切割為5cm正方所得的附有觸媒層之電解質膜，以一面為陰極、另一面為陽極而製作MEA。

【0161】

(9)乾濕循環耐久性

將上述(8)製作之MEA安裝於英和(股)製JARI標準電池(cell)Ex-1(電極面積25cm²)，在電池溫度80℃之狀態下，重複對兩極供給160%RH之氫2分鐘、其後對兩電極供給0%RH之氫(露點-20℃以下)2分鐘的循環。於每1,000循環實施氫穿透量的測定，將氫穿透電流超過初期電流之10倍的時點作為乾濕循環耐久性。

【0162】 氫穿透量之測定係對一方電極供給作為燃料氣體之氫，對另一電極供給氮，於加濕條件：氫氣90%RH、氮氣：90%RH下進行試驗。保持開電路(open circuit)電壓成為0.2V以下為止，以1mV/sec掃過電壓直到成為0.2~0.7V為止，並將0.7V下之電流值作為氫穿透電流。

【0163】

(10)多孔質基材所含之氟原子含量測定

依以下條件，秤量多孔質基材試料並使其於分析裝置之燃燒管內燃燒，使溶液吸收所發生之氣體後，對吸收液之一部分藉由離子層析法進行分析。

【0164】

<燃燒、吸收條件>

系統：AQF-2100H、GA-210(三菱化學(股)製)

電爐溫度：Inlet 900℃、Outlet 1000℃

氣體：Ar/O₂ 200mL/min、O₂ 400mL/min

吸收液：H₂O₂ 0.1%、內標Br 8 μg/mL

吸收液量：20mL

<離子層析法、陰離子分析條件>

系統：ICS1600(DIONEX公司製)

移動相：2.7mmol/L Na₂CO₃/0.3mmol/L NaHCO₃

流速：1.50mL/min

檢測器：導電度檢測器

注入量：20 μL

(11)界面活性劑之化學構造分析

第39頁，共 64 頁(發明說明書)

進行紅外線(IR)分析、 ^1H 核磁共振(NMR)分析、 ^{19}F -NMR分析、MALDI-MS分析、熱分解GC/MS分析，分析各種界面活性劑之化學構造，算出氟原子及親水性元素之含量(氧、氮、磷、硫及硼之合計)。

【0165】

(12) 界面活性劑之重量平均分子量測定

依下述條件，藉由凝膠滲透層析法(GPC)分析測定界面活性劑之重量平均分子量。

【0166】

裝置：凝膠滲透層析法GPC(機器No.GPC-27)

檢測器：紫外線可見吸收分光檢測器UV(島津製作所(股)製SPD-20AV)

管柱：TSKgel Super HZM-N 2根

SuperHZ4000、2500、1000 各1根

溶媒：四氫呋喃(THF)

流速：0.45mL/min

管柱溫度：40℃

注入量：0.02mL

標準試料：東曹(股)製及Agilent單分散聚乙二醇(PEG)

數據處理：Toray Research Center(股)製GPC數據處理系統

(13) 電解質膜所含之界面活性劑量

依以下條件，秤量電解質膜並於分析裝置之燃燒管內燃燒，於溶液吸收所產生的氣體後，將吸收液之一部分藉由離子層析法進行分析。由此分析值排除事先測定之不含界面活性劑之高分子電解質的造成量及藉(10)所事先測定之多孔質基材的造成量，而算出界面活性劑之造成量，

由界面活性劑所含之氟原子量算出複合電解質膜所含之界面活性劑量，求得複合膜中所含之界面活性劑相對於高分子電解質的比(界面活性劑/高分子電解質)。

【0167】

<燃燒、吸收條件>

系統：AQF-2100H、GA-210(三菱化學(股)製)

電爐溫度：Inlet 900℃、Outlet 1000℃

氣體：Ar/O₂ 200mL/min、O₂ 400mL/min

吸收液：H₂O₂ 0.1%、內標Br 8 μg/mL

吸收液量：20mL

<離子層析法、陰離子分析條件>

系統：ICS1600(DIONEX公司製)

移動相：2.7mmol/L Na₂CO₃/0.3mmol/L NaHCO₃

流速：1.50mL/min

檢測器：導電度檢測器

注入量：20 μL

(14)藉XPS進行之多孔質基材之氧含量測定

將事先切斷為5mm正方大小的多孔質基材以超純水沖洗，依室溫、67Pa乾燥10小時後，以液體氮冷卻30分鐘，藉凍結粉碎機實施5分鐘處理2次，藉此準備樣本。測定所準備之樣本的組成，算出氧原子含量。測定裝置、條件係如以下。

【0168】

測定裝置：Quantera SXM

激發X射線：monochromatic Al K α_1 , K α_2 射線(1,486.6eV)

第41頁，共 64 頁(發明說明書)

X射線徑：200 μm

光電子脫出角度：45°

(15) 乾燥狀態下之電解質膜之機械特性測定

將成為檢體之電解質膜安裝於裝置，依以下條件進行拉伸試驗。拉伸強度及拉伸伸度之值係設為試驗中顯示最大點應力之瞬間的值。彈性率係使用成為應變0.35%之任意二點，設為所算出之值成為最大的值。於計算寬度單位之拉伸彈性係數(N/cm)時，以拉伸試驗中所輸出之力(N)除以膜寬(cm)之值作為強度(N/cm)，以將上述任意二點之強度之差(N/cm)進一步除以應變0.0035(無量綱量)的值設為寬度單位的拉伸彈性係數(N/cm)。於計算剖面單位之拉伸彈性係數(MPa)時，以拉伸試驗中所輸出之力(N)除以膜之剖面積(mm²)、亦即膜寬(mm)與膜厚(mm)之積的值作為應力(MPa)，以將上述任意二點之應力差(MPa)進一步除以應變0.0035(無量綱量)的值設為剖面單位之拉伸彈性係數(MPa)。最大點應力、彈性係數係依試驗次數5次之平均值計算出。

【0169】

測定裝置：AUTOGRAPH AG-IS(島津製作所(股)製)

負重變幅：100N

拉伸速度：100mm/min

試驗片：寬10mm×長50mm

樣本間距離：30mm

試驗溫濕度：23±1℃、60±10%RH

試驗數：n=5

(16) 含水狀態下之電解質膜的機械特性測定

依將成為檢體之電解質膜事先切出成試驗片尺寸的狀態，浸漬於23℃超純水24小時後，依與(15)相同之條件、方法進行拉伸試驗，算出拉伸強度、拉伸伸度、彈性係數。

【0170】

(17)霧值及擴散穿透率的測定

將成為檢體之電解質膜切出5cm×5cm之尺寸，依以下條件進行霧值測定。於霧值測定中，事先依無樣本之狀態求得總照射光量 T_1 、裝置散射率 T_3 後，依安裝了樣本的狀態測定總光線穿透率 T_2 及樣本散射率 T_4 ，算出擴散穿透率 T_d 及霧值。

【0171】 測定裝置：BASE METER HGM-20P(SUGA試驗機(股)製)

(18) 多孔質基材之SEM觀察

將成為檢體之多孔質基材切出為2mm×2mm之尺寸，進行鉑離子濺鍍後，實施SEM觀察，觀察多孔質基材之面方向上的形態。多孔質基材所含之節及原纖維的配向，係於任意之 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 之範圍，根據進行SEM觀察時之構造所決定。節及原纖維的平均直徑係於任意之 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 的範圍，於100點測定節及原纖維之直徑，藉由計算平均值而算出。離子濺鍍及SEM觀察係依以下裝置、條件實施。

【0172】

<離子濺鍍>

濺鍍裝置：離子濺鍍機 E-1045(日立High-Technologies(股)製)

金屬種類：Pt

離子釋出電流：15mA

濺鍍時間：60秒

<SEM觀察>

測定裝置：掃描電子顯微鏡S-5500(日立High-Technologies(股)製)

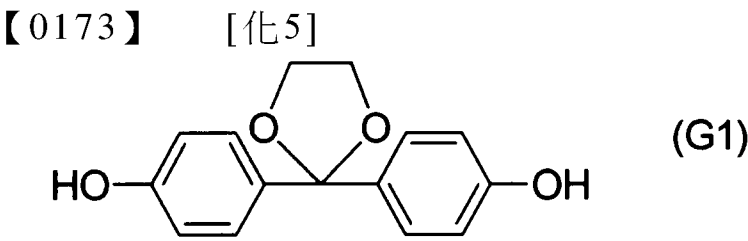
加速電壓：5kV

觀察倍率：2,000~20,000倍

[合成例1]

(下述化學式(G1)所示之2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環(K-DHBP)的合成)

於具備攪拌器、溫度計及餾出管之500mL燒瓶中，將49.5g之4,4’-二羥基二苯甲酮、134g乙二醇、96.9g之原甲酸三甲酯及0.50g之對甲苯磺酸一水合物填裝並溶解。其後在78~82℃保溫攪拌2小時。再者，將內溫徐緩地升溫至120℃，加熱至甲酸甲酯、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後，以乙酸乙酯稀釋反應液，藉100mL之5%碳酸鉀水溶液洗淨有機層並分液後，餾除溶媒。於殘留物中加入80mL之二氯甲烷使結晶析出，並過濾、乾燥，獲得52.0g之下述化學式(G1)所示之2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環。將該結晶進行GC分析時，為99.9%之2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環與0.1%之4,4’-二羥基二苯甲酮。



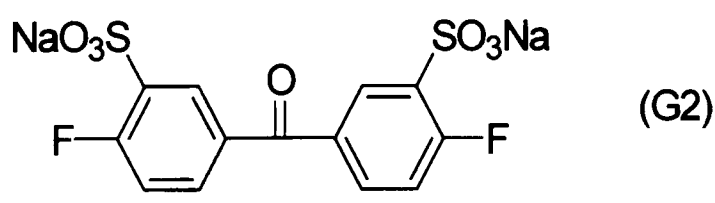
【0174】

[合成例2]

(下述化學式(G2)所示之二鈉-3,3'-二磺酸根(disulfonate)-4,4'-二氟二苯甲酮之合成)

使109.1g之4,4'-二氟二苯甲酮(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)於150mL之發煙硫酸(50%SO₃)(富士軟片和光純藥(股)試藥)中，依100℃反應10小時。其後，逐次少量地加入至多量水中，以NaOH中和後，加入200g食鹽(NaCl)而使合成物沉澱。將所得沉澱濾取，以乙醇水溶液進行再結晶，得到下述化學式(G2)所示之二鈉-3,3'-二磺酸根-4,4'-二氟二苯甲酮。純度為99.3%。

【0175】 [化6]



【0176】

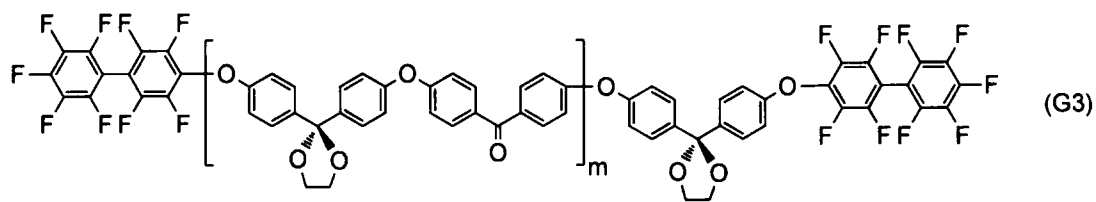
[合成例3]

(下述一般式(G3)所示之不含離子性基之寡聚物a1的合成)

於具備攪拌機、氮導入管、迪安-斯達克分離器(Dean-Stark trap)之1,000mL三口燒瓶中，加入16.59g(120mmol)之碳酸鉀(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)、25.8g(100mmol)之前述合成例1所得K-DHBP及20.3g(93mmol)之4,4'-二氟二苯甲酮(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)。氮取代後，加入300mL之N-甲基吡咯啉酮(NMP)、100mL之甲苯，依160℃脫水後，升溫除去甲苯，於180℃進行聚合1小時。於多量甲醇中進行再沉澱精製，得到不含離子性基之寡聚物(末端：羥基)。數量平均分子量為10,000。

【0177】 於具備攪拌機、氮導入管、迪安-斯達克分離器之500mL三口燒瓶中，加入1.1g(8mmol)之碳酸鉀(Sigma Aldrich Japan(同)試藥、20.0g(2mmol)之前述不含離子性基之寡聚物(末端：羥基)，氮取代後，加入100mL之N-甲基吡咯啉酮(NMP)與30mL的甲苯，依100℃脫水後，升溫除去甲苯，加入4.0g(12mmol)之十氟聯苯(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)，依105℃進行反應1小時。藉由多量之異丙醇再沉澱而進行精製，得到下述一般式(G3)所示之不含離子性基之寡聚物a1(末端：氟基)。數量平均分子量為11,000。

【0178】 [化7]



【0179】

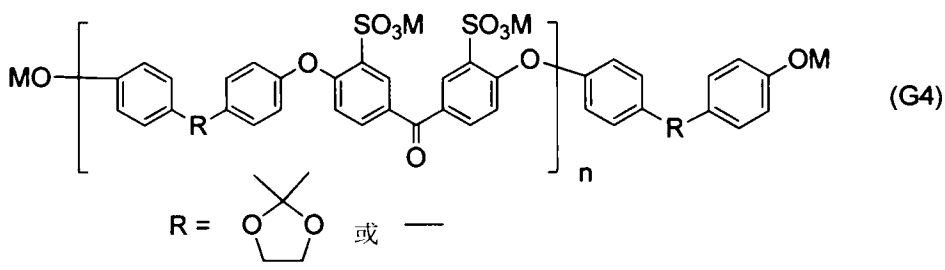
[合成例4]

(下述一般式(G4)所示之含有離子性基之寡聚物a2的合成)

於具備攪拌機、氮導入管、迪安-斯達克分離器之1,000mL三口燒瓶中，加入27.6g(200mmol)之碳酸鉀(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)、12.9g(50mmol)之前述合成例1所得之K-DHBP及9.3g(50mmol)之4,4'-聯苯酚(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)、39.3g(93mmol)之前述合成例2所得之二鈉-3,3'-二磺酸根-4,4'-二氟二苯甲酮、及17.9g(82mmol)之18-冠(crown)-6(富士軟片和光純藥(股)試藥)，氮取代後，加入300mL之NMP及100mL之甲苯，依170℃脫水後，升溫除去甲苯，依180℃進行聚

合1小時。藉由多量異丙醇再沉澱進行精製，得到下述式(G4)所示之含有離子性基之寡聚物a2(末端：羥基)。數量平均分子量為16,000。

【0180】 [化8]



【0181】 (一般式(G4)中，M表示H、Na或K。)

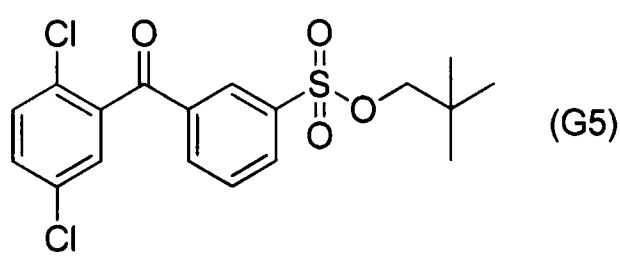
[合成例5]

(下述化學式(G5)所示之3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯的合成)

於具備攪拌機、冷卻管之3L的三口燒瓶中，加入245g(2.1mol)氯磺酸，接著加入105g(420mmol)2,5-二氯二苯甲酮，於100℃油浴中反應8小時。既定時間後，將反應液緩慢注入至1,000g碎冰中，藉乙酸乙酯萃取。以食鹽水洗淨有機層，以硫酸鎂乾燥後，餾除乙酸乙酯，得到淡黃色之粗製結晶3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺醯氯。粗製結晶係未精製，而直接用於下個步驟。

【0182】 將2,2-二甲基-1-丙醇(新戊醇)41.1g(462mmol)加入至300mL之吡啶中，冷卻至約10℃。於其中歷時約30分鐘緩慢地加入上述所得粗製結晶。全量添加後，進一步攪拌反應30分鐘。反應後，將反應液注入至1,000mL鹽酸水中，回收析出之固體。使所得之固體溶解於乙酸乙酯中，以碳酸氫鈉水溶液、食鹽水洗淨後，藉硫酸鎂乾燥後，餾除乙酸乙酯，得到粗製結晶。將其以甲醇進行再結晶，得到下述化學式(G5)所示之3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯的白色結晶。

【0183】 [化9]



【0184】

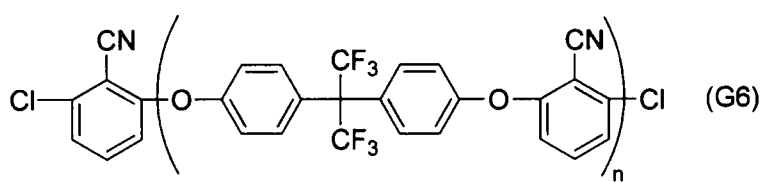
[合成例6]

(下述一般式(G6)所示之不含離子性基之寡聚物的合成)

於安裝攪拌機、溫度計、冷卻管、迪安-斯達克管、氮導入之三路活栓之1L的三口燒瓶中，秤取49.4g(0.29mol)2,6-二氯苄腈、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。氮取代後，加入346mL之環丁砜及173mL甲苯並攪拌。將燒瓶浸漬於油浴中，於150℃使其加熱回流。使藉由反應生成之水與甲苯共沸，一邊用迪安-斯達克管排除至系統外、一邊使其反應時，在約3小時時幾乎確認不到水生成。一邊緩慢地提升反應溫度、一邊除去大部分甲苯後，接著於200℃反應3小時。接著，加入12.3g(0.072mol)之2,6-二氯苄腈，進一步反應5小時。

【0185】 將所得反應液放冷後，加入100mL甲苯稀釋。將副產生之無機化合物的沉澱物過濾除去，將濾液投入至2L甲醇中。過濾、回收經沉澱之生成物並乾燥後，溶解於250mL四氫呋喃中。將其於2L甲醇中再沉澱，得到107g的下述一般式(G6)所示之目標之寡聚物。數量平均分子量為11,000。

【0186】 [化10]



【0187】

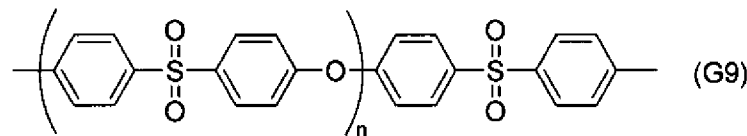
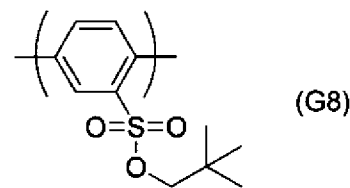
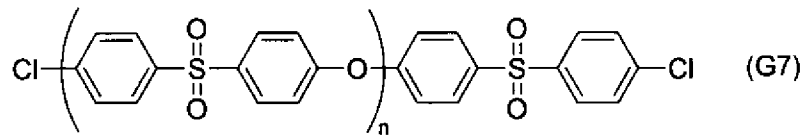
[合成例7]

(由下述化學式(G8)所示之鏈段與下述一般式(G9)所示之鏈段所構成之聚醚磺(PES)系嵌段共聚物前驅物b4'的合成)

將1.62g無水氯化鎳與15mL二甲亞砜混合，調整至70℃。於其中加入2.15g之2,2'-聯吡啶，於相同溫度下攪拌10分鐘，調製含鎳溶液。

【0188】 於其中，在使1.49g之2,5-二氯苯磺酸(2,2-二甲基丙酯)與0.50g之下述一般式(G7)所示之SUMIKAEXCEL PES5200P(住友化學(股)製、Mn=40,000、Mw=94,000)，溶解於5mL二甲亞砜所得之溶液中，加入1.23g鋅粉末，調整為70℃。於其中注入前述含鎳溶液，於70℃進行聚合反應4小時。將反應混合物加入至60mL甲醇中，接著，加入60mL之6mol/L鹽酸並攪拌1小時。藉由過濾分離析出的固體並乾燥，依收率99%得到1.62g之灰白色之包含下述化學式(G8)與下述一般式(G9)所示鏈段的嵌段共聚物前驅物b4'。重量平均分子量為23萬。

【0189】 [化11]



【0190】

[合成例8]

(聚苯并咪唑(PBI)的合成)

於氮環境下，於聚合溶媒使用多磷酸(PAA)，秤取22.7g(106mmol)之3,3'-二胺基聯苯胺(DAB)、27.3g(106mmol)之4,4'-氧基雙苯甲酸(OBBA)，以成為3質量%之方式加入PAA，一邊攪拌、一邊緩慢地提升溫度，於140℃攪拌12小時，進行聚縮合。反應後，冷卻至室溫，注入離子交換水使其凝固後，以氫氧化鈉水溶液中中和。進行過濾、並以離子交換水洗淨後，於80℃減壓乾燥一晚，得到目標之聚苯并咪唑。重量平均分子量為43萬。

[高分子電解質溶液A]由將作為含有離子性基之鏈段的上述一般式(G4)所示寡聚物、作為不含離子性基之鏈段的上述一般式(G3)所示寡聚物進行共聚合所得的嵌段共聚物b1所構成的高分子電解質溶液

於具備攪拌機、氮導入管、迪安-斯達克分離器之500mL三口燒瓶中，加入0.56g(4mmol)之碳酸鉀(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)、16g(1mmol)之前述合成例4所得之含有離子性基之寡聚物a2(末端：羥基)，氮取代後，加入100mL之N-甲基吡咯啉酮(NMP)及30mL之環己烷，依100℃脫水後，升溫除去環己烷，加入11g(1mmol)合成例3所得之不含離子性基之寡聚物a1(末端：氟基)，依105℃進行反應24小時。藉由多量異丙醇進行再沉澱精製，得到嵌段共聚物b1。重量平均分子量為340,000。此嵌段共聚物b1之離子交換容量(IEC)為2.1。

【0191】 將溶解了所得嵌段共聚物b1之5質量%N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶液，於久保田製作所製變頻小型高速冷卻離心機(型號6930)安裝角度轉子RA-800，依25℃、30分鐘、離心力20,000G進行聚合原液的直接離心。由於沉降固形物(餅)與上清液(塗液)明確地分離，故回收上清液。接著，於攪拌下依80℃進行減壓蒸餾，使用1 μ m之聚丙烯製過濾

器進行加壓過濾，得到高分子電解質溶液A(高分子電解質濃度13質量%)。高分子電解質溶液A之黏度為1,300mPa·s。

[高分子電解質溶液B]由將作為含有離子性基之鏈段的上述一般式(G4)所示寡聚物、作為不含離子性基之鏈段的上述一般式(G3)所示寡聚物進行共聚合所得的嵌段共聚物b2所構成的高分子電解質溶液

除了將合成例4所得之含有離子性基之寡聚物a2設為20g(1.25mmol)以外，與嵌段共聚物b1同樣地合成嵌段共聚物b2。此嵌段共聚物b2之重量平均分子量為370,000、離子交換容量(IEC)為2.4。又，除了取代嵌段共聚物b1而使用嵌段共聚物b2以外，與高分子電解質溶液A同樣進行所得之高分子電解質溶液B的黏度為1,600mPa·s。

[高分子電解質溶液C]由將作為含有離子性基之鏈段的上述一般式(G4)所示寡聚物、作為不含離子性基之鏈段的上述一般式(G3)所示寡聚物進行共聚合所得的嵌段共聚物b3所構成的高分子電解質溶液

除了將合成例4所得之含有離子性基之寡聚物a2設為25.6g(1.6mmol)以外，與高分子電解質溶液A同樣地合成嵌段共聚物b3。此嵌段共聚物b3之重量平均分子量為390,000、離子交換容量(IEC)為2.7。又，除了取代嵌段共聚物b1而使用嵌段共聚物b3以外，與高分子電解質溶液A同樣進行所得之高分子電解質溶液C的黏度為1,800mPa·s。

[高分子電解質溶液D]由無規共聚物所構成的高分子電解質溶液D

於具備攪拌機、氮導入管、迪安-斯達克分離器之5L反應容器中，加入129g之合成例1所合成之2,2-雙(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環、93g之4,4-聯苯(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)、及422g(1.0mol)之合成例2所合成的二鈉-3,3'-二磺酸根-4,4'-二氟二苯甲酮，氮取代後，加入N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)3,000g、甲苯450g、18-冠-6(富士軟片和光純藥(股)

試藥)232g，確認單體全部溶解後，加入碳酸鉀(Sigma Aldrich Japan(同)試藥)304g，於迴流下依160℃脫水後，進行升溫去除甲苯，依200℃進行脫氯聚縮合1小時。所得嵌段共聚物之重量平均分子量為320,000、離子交換容量(IEC)為2.1。

【0192】 接著，依聚合原液之黏度成為500mPa・s之方式添加NMP進行稀釋，於久保田製作所製變頻小型高速冷卻離心機(型號6930)安裝角度轉子RA-800，依25℃、30分鐘、離心力20,000G進行聚合原液的直接離心。由於沉降固形物(餅)與上清液(塗液)明確地分離，故回收上清液。接著，於攪拌下依80℃進行減壓蒸餾，去除NMP直到聚合物濃度成為14質量%為止，再使用5 μ m之聚乙烯製過濾器進行加壓過濾，得到高分子電解質溶液D。此高分子電解質溶液D之黏度為1,000mPa・s。

[高分子電解質溶液E]由下述一般式(G10)所示聚芳醚系嵌段共聚物所構成的高分子電解質溶液

將經乾燥之N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)540mL，於氮氣下加入至3-(2,5-二氯苯甲醯基)苯磺酸新戊酯135.0g(0.336mol)、合成例6所合成之一般式(G6)所示之不含離子性基之寡聚物40.7g(5.6mmol)、2,5-二氯-4'-(1-咪唑基)二苯甲酮6.71g(16.8mmol)、雙(三苯基膦)二氯化鎳6.71g(10.3mmol)、三苯基膦35.9g(0.137mmol)、碘化鈉1.54(10.3mmol)、鋅53.7g(0.821mol)之混合物中。

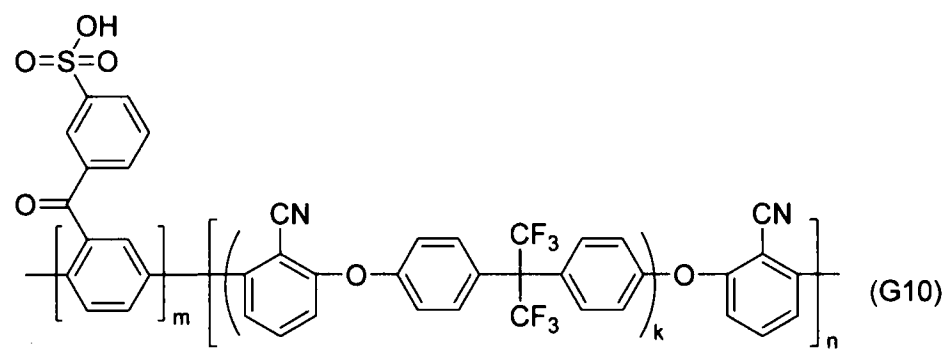
【0193】 將反應系統於攪拌下加熱(最終加熱至79℃為止)，反應3小時。於反應途中觀察到系統中之黏度上升。將聚合反應溶液以DMAc730mL稀釋，攪拌30分鐘，於過濾助劑使用矽藻土，進行過濾。

【0194】 將上述濾液藉蒸發器進行濃縮，於濾液中加入溴化鋰43.8g(0.505mol)，依內溫110℃、7小時、於氮環境下進行反應。反應後，

第52頁，共 64 頁(發明說明書)

冷卻至室溫，注入至丙酮4L進行凝固。濾集凝固物、風乾後，以混合機進行粉碎，藉1N鹽酸1,500mL於攪拌下進行洗淨。過濾後，對生成物藉離子交換水進行洗淨直到洗淨液之pH成為5以上後，以80℃乾燥一晚，得到目標之聚芳醚系嵌段共聚物23.0g。此脫保護後之聚芳醚系嵌段共聚物的重量平均分子量為190,000、離子交換容量(IEC)為2.0。將所得聚芳醚系嵌段共聚物溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮/甲醇=30/70(質量%)有機溶媒中成為0.1g/g，得到高分子電解質溶液E。高分子電解質溶液E之黏度為1,200mPa・s。

【0195】 [化12]

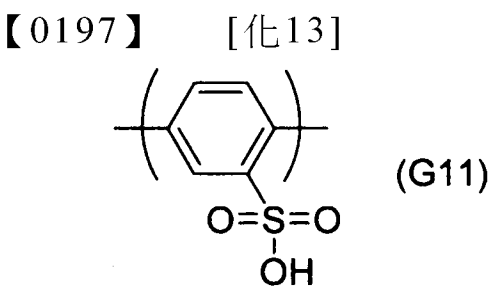


【0196】

[高分子電解質溶液F]由聚醚磺系嵌段共聚物所構成的高分子電解質溶液F

計量合成例7所得之嵌段共聚物前驅物b4' 0.23g，加入至溴化鋰一水合物0.16g與NMP 8mL之混合溶液中，依120℃反應24小時。將反應混合物注入至6mol/L鹽酸80mL中，攪拌1小時。藉過濾分離析出之固體。將分離之固體乾燥，得到灰白色之由上述一般式(G9)所示鏈段與下述一般式(G11)所示鏈段所構成的嵌段共聚物b4。所得聚醚磺系嵌段共聚物之重量平均分子量為190,000、離子交換容量(IEC)為2.0。將所得聚醚磺系嵌段共聚物溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮/甲醇=30/70(質量%)有機溶媒

中成為0.1g/g，得到高分子電解質溶液F。高分子電解質溶液F之黏度為1,300mPa・s。



【0198】

[聚四氟乙烯(ePTFE)多孔質基材P1]

藉由將「Poreflon」(註冊商標)WP-010-80(住友電工精密聚合物(股)製)於橫方向延伸10倍後，於365℃實施熱處理。接著於縱方向延伸2倍，藉此製作膜厚9 μm、空孔率80%之ePTFE多孔質基材P1。SEM觀察之結果，為具有略平行於縱方向之平均直徑0.9 μm之節與略平行於橫方向之平均直徑0.2 μm之原纖維的構造。

[聚四氟乙烯(ePTFE)多孔質基材P2]

藉由將「Poreflon」(註冊商標)HP-045-30(住友電工精密聚合物(股)製)於縱橫方向同時進行雙軸延伸3倍，藉此製作膜厚8 μm、空孔率89%之ePTFE多孔質基材P2。SEM觀察之結果，為平均直徑0.3 μm之原纖維形成無規則之蜘蛛巢狀的構造。

[親水化ePTFE多孔質基材P2’]

於露點-80℃之手套箱內，將ePTFE多孔質基材B浸漬於由金屬鈉-萘錯合物/四氫呋喃(THF)1%溶液30g、THF70g所構成之溶液中，經3秒後上拉，立即以THF充分洗淨，製作膜厚8 μm、空孔率88%之親水化ePTFE多孔質基材P2’。

[由PBI纖維所構成之多孔質基材P3]

使合成例8所得之PBI以成為8重量%之方式溶解於二甲亞砜(DMSO)，使用KatoTech(股)製電紡絲單元，依電壓20kV、注射器注射式幫浦吐出速度0.12mL/小時、注射器與靶材間的距離100mm之條件進行紡絲，同時製作奈米纖維不織布。將所得奈米纖維不織布依80℃減壓乾燥1小時後，積層至厚度125 μm之「Kapton」(註冊商標)基材上，藉由在氮環境中依400度加熱10分鐘，得到平均纖維徑160nm、厚度7 μm之由PBI纖維所構成的多孔質基材P3。空隙率為86%。

[聚四氟乙烯(ePTFE)多孔質基材P4]

使用「Tetratex」(註冊商標)TX1356(Donaldson公司製)作為多孔質基材P4。膜厚為8 μm、空隙率85%。

【0199】

<電解質膜之製造>

[實施例1]

於100g之高分子電解質溶液A中，溶解聚氧乙烯醚系界面活性劑「Ftergent」(註冊商標)208G(Neos(股)製)(氟原子含量54質量%、親水性元素含量11質量%、重量平均分子量1,800)0.26g，調製高分子電解質與界面活性劑之質量比(以下記為「界面活性劑/電解質」)為0.02的電解質-界面活性劑混合溶液。使用刮刀塗佈機，將此電解質-界面活性劑混合溶液流延塗佈至玻璃基板上，貼合ePTFE多孔質基材P1。於室溫下保持1小時，使電解質-界面活性劑混合溶液A充分含浸於ePTFE多孔質基材P1後，於100℃乾燥4小時。於乾燥後之膜之上面，再次流延塗佈電解質-界面活性劑混合溶液A，於室溫下保持1小時後，以100℃乾燥4小時，得到薄膜狀之聚合體。依80℃浸漬於10重量%硫酸水溶液中24小時而進

行質子取代、脫保護反應後，於大量過剩純水中浸漬24小時以充分洗淨，得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[實施例2]

除了使用將界面活性劑/電解質設為0.10之電解質-界面活性劑混合溶液以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[實施例3]

除了使用將界面活性劑/電解質設為0.01之電解質-界面活性劑混合溶液以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[實施例4]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液B以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[實施例5]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液C以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[實施例6]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液D以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[實施例7]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液E以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[實施例8]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液F以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[實施例9]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G而使用聚氧乙烯醚系界面活性劑「Ftergent」(註冊商標)FTX-218(Neos(股)製)(氟原子含量46質量%、親水性元素含量14質量%、重量平均分子量1,900)以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μ m)。

[實施例10]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G而使用含低金屬等級聚氧乙烯醚系界面活性劑「Ftergent」(註冊商標)DRX-18(Neos(股)製)(氟原子含量46質量%、親水性元素含量14質量%、重量平均分子量1,900)以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μ m)。

[實施例11]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G而使用含氟基親水性基/含親油性基之寡聚物系界面活性劑「Ftergent」(註冊商標)710FS(Neos(股)製)(氟原子含量16質量%、親水性元素含量30質量%、重量平均分子量3,500)以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μ m)。

[實施例12]

除了取代ePTFE多孔質基材P1而使用ePTFE多孔質基材P2以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚8 μ m)。

[實施例13]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G而使用含氟基親水性基/含親油性基之寡聚物系界面活性劑「MEGAFAC」(註冊商標)F-555(DIC(股)製)以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μ m)。

[參考例]

使用刮刀塗佈機，將高分子電解質溶液A流延塗佈至玻璃基板上，貼合PBI多孔質基材P3。於室溫下保持1小時，使高分子電解質溶液A充分

含浸於PBI多孔質基材P3後，於100℃乾燥4小時。於乾燥後之膜之上面，再次流延塗佈高分子電解質溶液A，於室溫下保持1小時後，以100℃乾燥4小時，得到薄膜狀之聚合體。依80℃浸漬於10重量%硫酸水溶液中24小時而進行質子取代、脫保護反應後，於大量過剩純水中浸漬24小時以充分洗淨，得到電解質膜(膜厚8 μm)。

[實施例15]

除了取代ePTFE多孔質基材P1而使用ePTFE多孔質基材P4以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚9 μm)。

[比較例1]

使用刮刀塗佈機，將100g之高分子電解質溶液A流延塗佈至玻璃基板上後，於100℃乾燥4小時，得到薄膜狀之聚合體。依80℃浸漬於10重量%硫酸水溶液中24小時而進行質子取代、脫保護反應後，於大量過剩純水中浸漬24小時以充分洗淨，得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[比較例2]

除了未使用「Ftergent」(註冊商標)208G以外，與實施例1同樣進行而嘗試製作電解質膜，但高分子電解質溶液A未滲透至多孔質基材，無法得到電解質膜。

[比較例3]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液B以外，與比較例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[比較例4]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液C以外，與比較例1同樣進行得到電解質膜(膜厚10 μm)。

[比較例5]

除了取代ePTFE多孔質基材P1而使用ePTFE多孔質基材P2以外，與實施例5同樣進行得到電解質膜(膜厚 $8\text{ }\mu\text{m}$)。

[比較例6]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液D以外，與比較例1同樣進行得到電解質膜(膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。

[比較例7]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液E以外，與比較例1同樣進行得到電解質膜(膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。

[比較例8]

除了取代高分子電解質溶液A而使用高分子電解質溶液F以外，與比較例1同樣進行得到電解質膜(膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。

[比較例9]

除了取代ePTFE多孔質基材P1而使用親水化ePTFE多孔質基材P2'以外，與比較例2同樣進行得到電解質膜(膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。

[比較例10]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G使用界面活性劑「Triton」(註冊商標)X-100(非氟系界面活性劑)(氟原子含量0、親水性元素含量27質量%、重量平均分子量700)以外，與實施例1同樣進行嘗試製作電解質膜，但高分子電解質溶液A未滲透至多孔質基材，無法得到電解質膜。

[比較例11]

除了取代「Ftergent」(註冊商標)208G使用界面活性劑全氟辛磺酸(PFOS)(陰離子性氟系界面活性劑)(氟原子含量65質量%、親水性元素含量16質量%、重量平均分子量500)以外，與實施例1同樣進行得到電解質膜(膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$)。

【0200】 針對實施例1~12、比較例1、比較例3~9、比較例11所製造之電解質膜，評價離子交換容量(IEC)、複合層中之高分子電解質的填充率、尺寸變化率 λ_{xy} 、質子電導度、乾燥狀態下之機械特性、含水狀態下之機械特性、霧值、擴散穿透率及乾濕循環耐久性。又，針對構成電解質膜之含離子性基之高分子膜，評價有無相分離結構，並針對多孔質基材，評價氟原子含量、氧原子含量、空隙率。將此等之評價結果示於表1、表2。又，關於乾濕循環耐久性，在即使超過20,000循環而氫穿透電流仍不超過初期電流之10倍的情形，即以20,000次循環結束評價。

【0201】 [表1]

	含浸溶液			多孔質基材			
	高分子電解質之種類 ^{註1)}	界面活性劑	界面活性劑/高分子電解質 (質量比)	種類 ^{註2)}	氟原子含量 (%)	氧原子含量(%)	空隙率(%)
實施例1	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例2	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.10	多孔質基材P1	76	0	80
實施例3	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.01	多孔質基材P1	76	0	80
實施例4	高分子電解質B	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例5	高分子電解質C	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例6	高分子電解質D	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例7	高分子電解質E	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例8	高分子電解質F	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例9	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)FTX-218	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例10	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)DFX-18	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例11	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)710FS	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
實施例12	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P2	76	0	89
實施例13	高分子電解質A	「MEGAFAC」(註冊商標)F-555	0.08	多孔質基材P1	76	0	80
參考例	高分子電解質A	-	-	多孔質基材P3	0	0	86
實施例15	高分子電解質A	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P4	-	-	85
比較例1	高分子電解質A	-	-	-	-	-	-
比較例2	高分子電解質A	-	-	多孔質基材P1	76	0	80
比較例3	高分子電解質B	-	-	-	-	-	-
比較例4	高分子電解質C	-	-	-	-	-	-
比較例5	高分子電解質C	「Ftergent」(註冊商標)208G	0.02	多孔質基材P2	76	0	89
比較例6	高分子電解質D	-	-	-	-	-	-
比較例7	高分子電解質E	-	-	-	-	-	-
比較例8	高分子電解質F	-	-	-	-	-	-
比較例9	高分子電解質A	-	-	多孔質基材P2'	59	17	88
比較例10	高分子電解質A	「Triton」(註冊商標)x100	0.02	多孔質基材P1	76	0	80
比較例11	高分子電解質A	PFOS	0.02	多孔質基材P1	76	0	80

【0202】 註1) 高分子電解質A：嵌段共聚物b1、高分子電解質B：嵌段共聚物b2、高分子電解質C：嵌段共聚物b3、高分子電解質D：無規共聚物、高分子電解質E：聚芳醚系嵌段共聚物、高分子電解質F：聚醚磺系嵌段共聚物b4

註2) 多孔質基材P1：膜厚 $9\mu\text{m}$ 、空隙率80%之聚四氟乙烯(ePTFE)、多孔質基材P2：膜厚 $8\mu\text{m}$ 、空隙率89%之聚四氟乙烯(ePTFE)、多孔質基材P2'：膜厚 $8\mu\text{m}$ 、空隙率88%之親水化ePTFE、多孔質基材P3：膜厚 $7\mu\text{m}$ 、空隙率86%之聚苯并咪唑(PBI)、多孔質基材P4：膜厚 $8\mu\text{m}$ 、空隙率85%之聚四氟乙烯(ePTFE)。

【0203】 [表2]

	複合電解質膜															
	IEC (meq/g)	膜厚 (μ m)	複合層 之 填充率 (%)	界面活性劑/ 高分子電解質 (質量比) (實測值)	相分離構 造之態樣	尺寸 變化率 λ xy (%)	質子傳 導度 (mS/cm)	拉伸試驗						霧值 (%)	擴散 穿透 率(%)	乾濕 循環 耐久 性(次)
								寬度單 位之乾 燥拉伸彈 性係數 (N/cm)	寬度單 位之含 水拉伸 彈性係數 (N/cm)	剖面積 單位之含 水拉伸彈性 係數(MPa)	含水拉 伸彈性係 數/乾燥拉 伸彈性係 數	含水拉 伸破斷 伸度(%)	含水拉 伸破斷 強度 (N/cm)			
實施例1	1.70	9	78	0.02	共連續狀	3	2.4	135	50	550	0.37	143	6.1	42	37	>20000
實施例2	1.55	9	79	0.099	共連續狀	3	2.3	133	49	540	0.37	141	6.0	43	37	>20000
實施例3	1.72	9	76	0.01	共連續狀	4	2.6	136	50	550	0.37	144	6.2	42	37	>20000
實施例4	1.93	9	78	0.02	共連續狀	5	3.6	130	48	530	0.37	185	5.7	39	35	16000
實施例5	2.10	9	77	0.02	共連續狀	7	3.7	125	45	498	0.36	224	5.1	38	34	12000
實施例6	1.62	10	78	0.02	無	7	0.5	141	43	430	0.30	117	5.1	41	37	11000
實施例7	1.49	10	78	0.02	層狀	5	0.8	290	90	900	0.31	131	5.7	35	31	>20000
實施例8	1.33	10	78	0.02	共連續狀	3	0.7	230	74	740	0.32	121	5.1	36	32	>20000
實施例9	1.68	10	77	0.02	共連續狀	3	2.3	133	49	540	0.37	141	6.1	42	37	>20000
實施例10	1.69	10	78	0.02	共連續狀	3	2.4	134	50	550	0.37	142	6.2	42	37	>20000
實施例11	1.67	10	77	0.02	共連續狀	3	2.3	133	49	540	0.37	141	6.0	41	36	>20000
實施例12	1.87	8	87	0.02	共連續狀	4	2.7	135	75	950	0.56	56	6.9	55	49	10000
實施例13	1.59	9	79	0.08	共連續狀	3	2.3	134	49	540	0.37	142	6.0	43	37	>20000
參考例	1.87	8	84	-	共連續狀	4	2.7	138	43	560	0.31	43	2.4	33	29	19000
實施例15	1.83	9	83	-	共連續狀	3	2.6	136	51	570	0.38	145	6.2	73	60	>20000
比較例1	2.10	10	-	-	共連續狀	15	3.1	190	27	270	0.14	189	5.3	0.8	0.7	2000
比較例2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	2.41	10	-		共連續狀	30	4.0	152	14	140	0.09	210	4.2	0.8	0.7	1000
比較例4	2.71	10	-		共連續狀	40	4.8	110	5	70	0.05	235	3.7	0.9	0.8	1000
比較例5	2.37	8	86	0.02	共連續狀	4	4.3	123	31	390	0.25	149	4.6	62	54	4000
比較例6	2.11	10	-	-	無	39	0.6	186	12	120	0.06	221	3.9	0.8	0.7	1000
比較例7	1.98	10	-	-	層狀	25	1.0	397	31	310	0.08	98	4.7	0.8	0.7	2000
比較例8	1.99	10	-	-	共連續狀	21	0.9	421	33	330	0.08	89	4.8	0.8	0.7	2000
比較例9	1.79	10	85	-	共連續狀	6	2.5	121	25	250	0.21	167	5.6	34	30	6000
比較例10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例11	1.69	9	78	0.02	共連續狀	8	2.7	119	20	220	0.17	163	4.8	41	37	5000

(產業上之可利用性)

【0204】 本發明之電解質膜可應用於各種用途。可應用於例如人工皮膚等醫療用途、過濾用途、耐鹵性逆滲透膜等離子交換樹脂用途、各種構造材用途、電化學用途、加濕膜、防霧膜、抗靜電膜、脫氧膜、太陽能電池用膜、氣體阻隔膜。其中，更佳可利用於各種的電化學用途。作為電化學用途，可舉例如固體高分子型燃料電池、氧化還原液流電池、水電解裝置、鹼性電解裝置、電化學式氫泵、水電解式氫產生裝置。

【0205】 於固體高分子型燃料電池、電化學式氫泵、及水電解式氫產生裝置中，電解質膜係在依序於兩面積層觸媒層、電極基材及間隔件之狀態下使用尤其是於電解質膜之兩面依序積層了觸媒層及氣體擴散基材者(亦即，氣體擴散基材/觸媒層/電解質膜/觸媒層/氣體擴散基材之層構成者)，係稱為膜電極複合體(MEA)。本發明之電解質膜係適合使用作為構成上述CCM及MEA的電解質膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複合高分子電解質膜，係含有高分子電解質與多孔質基材，寬度單位之乾燥拉伸彈性係數為100N/cm以上，寬度單位之含水拉伸彈性係數為35N/cm以上，含水拉伸破斷伸度為60%以上。

【請求項2】 如請求項1之複合高分子電解質膜，其中，剖面積單位之含水拉伸彈性係數為400MPa以上。

【請求項3】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，含水拉伸彈性係數/乾燥拉伸彈性係數為0.3以上。

【請求項4】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，含水拉伸破斷強度為5N/cm以上。

【請求項5】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材為氟系多孔質基材。

【請求項6】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材之氧原子含量為10質量%以下。

【請求項7】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，上述高分子電解質為具有離子性基之烴系聚合物。

【請求項8】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，進一步含有非離子性氟系界面活性劑。

【請求項9】 如請求項8之複合高分子電解質膜，其中，非離子性氟系界面活性劑為具有由氟化烷基或氟化烯基或氟化芳基所構成的含氟基、與非離子性之親媒基的化合物。

【請求項10】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材為芳香族烴系多孔質基材。

【請求項11】 如請求項10之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材為多唑系多孔質基材。

【請求項12】 如請求項10之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材為由聚苯并咪唑所構成。

【請求項13】 如請求項11之複合高分子電解質膜，其中，上述多孔質基材為由聚苯并咪唑所構成。

【請求項14】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，於厚度方向上使光線穿透時的霧值為20%以上且45%以下。

【請求項15】 如請求項1或2之複合高分子電解質膜，其中，於厚度方向上使光線穿透時的擴散穿透率為20%以上且40%以下。

【請求項16】 一種附有觸媒層之複合高分子電解質膜，係由觸媒層挾持請求項1至15中任一項之複合高分子電解質膜兩面而成。

【請求項17】 一種膜電極複合體，係含有請求項1至15中任一項之複合高分子電解質膜。

【請求項18】 一種固體高分子型燃料電池，係含有請求項1至15中任一項之複合高分子電解質膜。