



(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 I666242 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：104110167

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : **C08J7/12 (2006.01)** **H01M4/88 (2006.01)**
H01M8/02 (2016.01) **H01M8/10 (2016.01)**

(30)優先權：2014/03/31 日本 2014-071764

(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：足立真哉 ADACHI, SHINYA (JP)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

JP 6-192451A

US 2011/0240203A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

觸媒轉印片、膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之電解質膜之製造方法

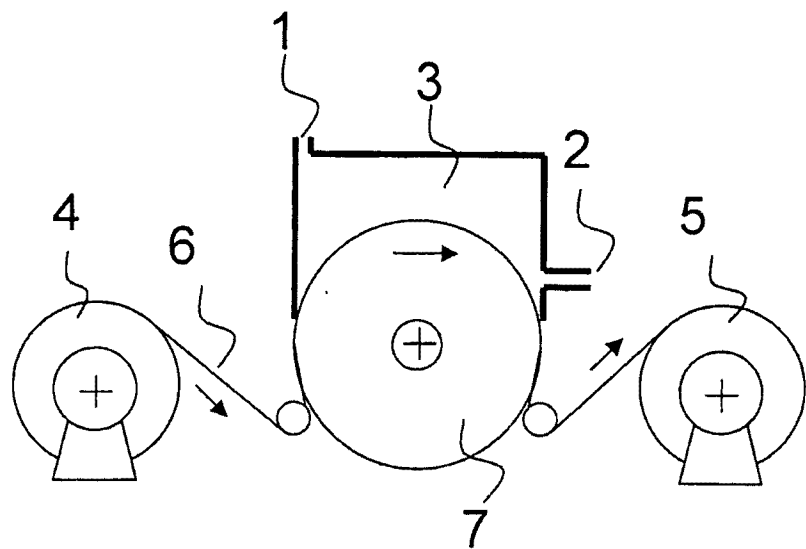
(57)摘要

本發明提供一種基材薄膜，其係在膜電極複合體製造時，觸媒塗液的塗布性良好，使用觸媒轉印片將觸媒層轉印至電解質膜後，觸媒層與支撐薄膜的剝離性良好，而且不污染觸媒層。

該基材薄膜係觸媒轉印片用之基材薄膜，對於由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砵、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯所組成之群組選出的 1 種或 2 種以上之聚合物所形成的基礎薄膜之至少一側的表面，導入氟原子所成，其中該導入有氟原子的表面，即改質表面之經 X 射線光電子分光法所測定的氟原子數/碳原子數之比為 0.02 以上 1.9 以下。

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 氣體供給口
 - 2 . . . 氣體排出口
 - 3 . . . 氟氣接觸室
 - 4 . . . 薄膜捲出部
 - 5 . . . 薄膜捲取部
 - 6 . . . 薄膜基材
 - 7 . . . 支撐輥



第1圖

生質子及電子，電子經過電極而送至外部電路，質子係通過電極電解質而傳導至電解質膜。另一方面，於陰極電極中，在觸媒層中氧化氣體、自電解質膜所傳導來的質子、與自外部電路所傳導來的電子係反應而生成水。

【0004】固體高分子型燃料電池係要求能量效率的進一步提高。因此，鑽研電極構造，增加電極反應的反應活性點，同時亦在電極觸媒層中摻合電解質聚合物，欲使氫離子能快速移動。為了使所產生的氫離子能快速移動至相對電極為止，必須電極觸媒層與電解質膜的接觸良好，且降低電解質膜本身的膜電阻。因此，膜厚較佳為儘可能地薄。

【0005】作為如此的MEA之製造方法，已知使用在單面上採用印刷法或噴霧法而在基材薄膜上形成有觸媒層之2片觸媒轉印片，以該片的觸媒層面與電解質膜的兩面接觸之方式配置，用熱壓等轉印觸媒層後，去除觸媒轉印片的基材薄膜，再以電極基材與各自的觸媒層面接觸之方式配置，進行熱壓之印花(decals)法。

【0006】於MEA製造方法中採用印花法時，希望觸媒塗液對於基材薄膜的塗布性、對電解質膜的轉印後之觸媒層與基材薄膜的剝離性為良好。

【0007】作為觸媒轉印片用基材，已知聚四氟乙烯等之氟樹脂薄膜(專利文獻1、3)又。又，已知以酸溶液處理表面後，以親水性界面活性劑進行處理之氟樹脂薄膜(專利文獻2)。另外，已知於聚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚草醯胺芳香族聚醯胺、聚醯胺(尼龍)、聚

砒、聚醚砒、聚苯硫、聚醚醚酮、聚醚醯亞胺、聚芳酯、聚萘二甲酸乙二酯等之高分子薄膜上，依照眾所周知之方法，將作為脫模層的氟樹脂、三聚氰胺樹脂、聚矽氧樹脂等之樹脂(較佳為氟樹脂)塗布於基材片上而成之基材薄膜(專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]美國專利第5211984號

[專利文獻2]日本特開2004-031148號公報

[專利文獻3]日本特開2008-226540號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】然而，如專利文獻1或2中記載之氟樹脂薄膜的脫模性非常良好之支撐薄膜，係觸媒塗液的潤濕差，會排斥觸媒塗液，在觸媒塗液的塗布性有問題。而且，即使改良潤濕性，亦有觸媒層在轉印步驟中剝離，MEA的品質或發電性能降低之情況。再者，氟樹脂薄膜係高價，亦包含使用後的廢棄成本，MEA之量產從成本減低之觀點來看有問題，為產業用途的實現性低之技術。

【0010】又，專利文獻3中記載之在泛用薄膜上積層有脫模層的支撐薄膜，係有脫模層污染觸媒層，對於MEA的發電性能或耐久性造成不良影響之情況。

【0011】本發明係鑒於如此的習知技術之背景，意欲提供：觸媒塗液的塗布性良好，使用觸媒轉印片將觸

媒層轉印到電解質膜後，觸媒層與支撐薄膜之剝離性良好，且不污染觸媒層的觸媒轉印片用之基材薄膜及觸媒轉印片。又，本發明係使用本發明之觸媒轉印片的膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之電解質膜之製造方法。

[解決課題之手段]

【0012】本發明為了解決如此的問題，採用如以下之手段。即，一種觸媒轉印片用之基材薄膜，其特徵為對於由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯所組成之群組選出的1種或2種以上之聚合物所形成的基礎薄膜之至少一側的表面，導入氟原子所成，該導入有氟原子的表面(改質表面)之經X射線光電子分光法所測定的氟原子數/碳原子數之比為0.02以上1.9以下。又，提供在該基材薄膜的改質表面上形成觸媒層而成之觸媒轉印片，以及使用其之膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之電解質膜之製造方法。

[發明之效果]

【0013】本發明之基材薄膜，係包含觸媒金屬、碳材料、電解質聚合物溶液的塗液之塗布性(潤濕性)良好，使用觸媒轉印片將觸媒層轉印到電解質膜後，故意剝離觸媒層與支撐薄膜時的剝離性良好，而且難以污染觸媒層。因此，適合用於高品質且雜質少的膜電極複合體

之製造。例如，作為燃料電池、水電解裝置、氧化還原液流電池(redox flow battery)、金屬空氣電池等之具有在電解質膜上使觸媒層接觸之步驟的用途之觸媒層支撐薄膜，只要是活用良好塗布性、易剝離性、低污染性之用途則可適宜使用。

【圖式簡單說明】

【0014】

第1圖係用於使與氟氣接觸而得到本發明之基材薄膜的裝置之概念圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0015】[基材薄膜]

成為本發明之基材薄膜的基礎之基礎薄膜，從氟原子之導入為可能且便宜來看，宜使用由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砒、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯中選出的單獨或2種以上之聚合物所形成者。由2種以上的聚合物來形成薄膜時，可由2種以上的摻合聚合物來形成薄膜，而且也可為積層有由各聚合物所形成的層之積層體。從成本之點來看，較佳為使用由1種的聚合物所成之單層薄膜。

【0016】本發明之基材薄膜，係對於上述基礎薄膜之至少一側的表面導入有氟原子者。於本發明中，所謂的表面改質，就是意指將基礎薄膜之表面上存在的碳所

鍵結的氫原子之一部分取代成氟的原子。進行表面改質時，可更伴隨羥基或羧酸基、磺酸基等之導入。藉由羥基或羧酸基、磺酸基之導入，可降低基礎薄膜的表面之接觸角，可藉由聚合物溶液的組成或性質來控制觸媒轉印片製作時之包含觸媒金屬、碳材料、電解質聚合物溶液的塗液(觸媒塗液)之塗布性(潤濕性)。再者，於本說明書中，有意指該導入有氟原子之表面而僅稱「改質表面」之情況。

【0017】表面改質係可僅對於薄膜之單面進行，也可兩面皆進行，作為觸媒轉印片使用時，從成本之點來看，較佳為僅單面改質。又，亦可僅在塗布觸媒塗液之部分，局部地氟化。

【0018】本發明之基材薄膜係改質表面之經X射線光電子分光法所測定的氟原子數/碳原子數之比為0.02以上1.9以下。藉由改質表面的氟原子數/碳原子數之比為0.02以上，故意自改質表面剝離觸媒層時的剝離性成為良好，在剝離步驟中不易發生觸媒層缺損或轉印不良，可製作高表面品質的膜電極複合體，同時可使高價的觸媒金屬毫無浪費地與電解質膜接觸。又，由於改質表面的氟原子數/碳原子數之比為1.9以下，於膜電極複合體步驟中觸媒層不易脫落或缺損，膜電極複合體之製造收率提高。基於如此的觀點，改質表面的氟原子數/碳原子數之比較佳為0.03以上1.5以下，更佳為0.04以上1.0以下。

【0019】又，本發明之基材薄膜係改質表面之經X射線光電子分光法所測定的氧原子數/碳原子數之比較

佳為0.10以上1.0以下。藉由改質表面的氧原子數/碳原子數之比為0.10以上，聚合物溶液對於改質表面的塗布性(潤濕性)有變良好之傾向，在將觸媒層轉印到電解質膜的步驟或轉印後，觸媒層不易自電解質膜滑落。另外，藉由氧原子數/碳原子數之比為1.0以下，故意自改質表面剝離觸媒層時的剝離性有變良好之傾向。基於如此的觀點，氧原子數/碳原子數之比更佳為0.15以上0.8以下，尤佳為0.20以上0.7以下。

【0020】於X射線光電子分光法中，對放置於超高真空中的試料表面照射軟X射線，以分析器檢測自表面所放出的光電子。若在超高真空下對試料表面照射X射線，則因光電效應而光電子自表面放出至真空中。若觀測該光電子的動能，則可得到與其表面的元素組成或化學狀態有關的資訊。

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \phi_{sp} \quad (\text{式1})$$

式1的 E_b 係束縛電子的結合能， $h\nu$ 係軟X射線的能量， E_{kin} 係光電子的動能， ϕ 係分光器的功函數。此處，藉由上述式1所求得之束縛電子的結合能(E_b)為元素固有者。因此，若解析光電子的能量光譜，則可辨識物質表面上存在的元素。由於光電子能進入物質中的長度(平均自由路徑)為數nm，本分析手法中的檢測深度成為數nm。即，於本發明中，改質表面的氟原子數/碳原子數之比及氧原子數/碳原子數之比係自表面起數nm的深度之原子數比。

【0021】於X射線光電子分光法中，可自物質中的束

縛電子之結合能值得到表面的原子資訊，而且可自各波峰的能量位移得到與價數或結合狀態有關的資訊。再者，可使用波峰面積比求得原子數之比。本發明所用之X射線光電子分光法的測定條件係如下述。

【0022】裝置：Quantera SXM(美國PHI公司製)

激發X射線：monochromatic Al K α 1,2線(1486.6 eV)

X射線直徑：100 μ m(分析範圍：100 μ m ϕ)

光電子脫出角度：45°(檢測器對試料表面的傾斜度)

平滑化：9 points smoothing

橫軸修正：將C1s波峰主峰調到284.6 eV。

【0023】又，改質表面係水的接觸角(θ)較佳為90°以下。接觸角若為90°以下，則在塗布包含觸媒金屬、碳、電解質聚合物溶液的塗液之際，不易發生塗布不均，得到表面品質良好的觸媒層被膜。接觸角係表示固體因液體所致的潤濕之最直覺的基準。於本發明中採用以液滴法所測定之值。具體而言，係依據JIS R3257實施。代替玻璃，於本發明之基材薄膜的改質表面上滴下水，測定改質表面和所形成的液滴之接觸點的液滴之切線、以及與改質表面所成之角度。

【0024】本發明之基材薄膜的厚度係可按照所製造的觸媒層之厚度或製造裝置來適宜決定，並沒有特別的限制，但從操縱的觀點來看，較佳為5 μ m～500 μ m。又，從生產性、成本或乾燥時之變形等的減低效果來看，更佳為50 μ m～200 μ m之厚度。

【0025】[基材薄膜之製造方法]

本發明的基材薄膜之製造方法係沒有特別的限定，可使用眾所周知的各式各樣之方法。例如，除了藉由氟氣的直接氟化反應，還可舉出藉由高原子價金屬氟化物的氟化、以鹵素交換反應作為主體的間接氟化、藉由電解法的氟化等(有機合成化學第31卷第6號(1973)441頁～454頁)。於此等之中，從量產性、導入量的控制性之觀點來看，可較宜採用使基礎薄膜與氟氣接觸的直接氟化反應。

【0026】氟氣的氟原子之導入量的控制，係藉由調整含氟氣的氣體中之氟氣濃度、含氟氣的氣體之溫度或壓力、連續處理基材薄膜時的基材薄膜之搬運速度等，按照所使用的機器或設備，本業者可適宜實驗地決定。為了連續製作觸媒轉印片而使用等之需要基礎薄膜的量產性之用途中，從成本、品質安定性之觀點來看，較佳為藉由邊連續地搬運基礎薄膜邊使其與氟氣接觸而進行表面改質。

【0027】第1圖中顯示邊連續地搬運基礎薄膜邊使其與氟氣接觸之裝置的一例之概念圖。一邊將薄膜基材6自捲出部4連續地搬運至捲取部5，一邊在具備氣體供給口1與氣體排出口2的氟氣接觸室3中實施表面改質。支撐輥7係以將氟氣的洩漏止於最小限度之方式構成。又，藉由在支撐輥7中內藏加熱器或冷卻劑，氟化反應的溫調係成為可能。

【0028】[觸媒轉印片]

本發明之觸媒轉印片係用於將觸媒層轉印至燃料電

池用的電解質膜或氣體擴散電極者，於上述本發明之基材薄膜的改質表面上形成觸媒層所成。觸媒層較佳為包含觸媒金屬、碳材料及電解質聚合物之層。按照需要，以防止觸媒金屬的脫落為目的，亦可添加電解質聚合物以外的高分子黏合劑。觸媒層之組成或構成或形狀係沒有特別的限制。觸媒層係可為一層，也可為不同組成的觸媒層之積層體，亦可經圖案塗布。觸媒層係可配合作為膜電極複合體使用之用途，例如燃料電池、水電解裝置、氧化還原液流電池、金屬空氣電池、氫壓縮裝置等之用途，而適宜實驗地設計。觸媒層之厚度係可依所使用的用途而實驗地決定，一般較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下。

【0029】作為觸媒層中所含的觸媒金屬，可使用眾所周知者。例如，作為金屬粒子，較宜使用鉑、鈀、鈦、銻、銱、錳、鈷、金等之金屬。可單獨使用此等之內的1種類，也可併用合金、混合物等2種類以上。

【0030】又，藉由使用載持有上述金屬的粒子，金屬觸媒之利用效率升高，可有助於膜電極複合體的發電性能、耐久性之提高及低成本化。作為載持體，可使用碳材料、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 RuO_2 、沸石等，從電子傳導性之觀點來看較佳為碳材料。

【0031】作為碳材料，可舉出非晶質、結晶質的碳材料。例如，從電子傳導性與比表面積之大小來看，較宜使用槽黑、熱碳黑、爐黑、乙炔黑等之碳黑。作為爐黑，可舉出CABOT公司製「Vulcan XC-72」(R)、「Vulcan P」(R)、「Black Pearls 880」(R)、「Black Pearls 1100

」(R)、「Black Pearls 1300」(R)、「Black Pearls 2000」(R)、「Regal 400」(R)、KETJEN BLACK INTERNATIONAL公司製「Ketjen Black」EC(R)、EC600JD、三菱化學公司製#3150、#3250等，作為乙炔黑，可舉出電氣化學工業公司製「Denka Black」(R)等。又，除了碳黑，還可使用天然的石墨、由瀝青、焦炭(coke)、聚丙烯腈、酚樹脂、呋喃樹脂等之有機化合物所得之人造石墨或碳等。

【0032】作為此等之碳材料的形態，除了不定形粒狀，還可使用纖維狀、鱗片狀、管狀、圓錐狀、擴音器狀者。又，亦可使用此等碳材料經熱處理或化學處理等的後處理加工者。此等係可作為前述金屬的載持體使用，也可作為觸媒層的電子傳導提升劑單獨使用。

【0033】所謂的電解質聚合物溶液，就是在溶劑中溶解有電解質聚合物者，而電解質聚合物完全不溶解的分散液亦在本發明中方便上作為電解質聚合物溶液表現。作為電解質聚合物，可使用烴系聚合物或氟系聚合物等含離子性基的一般眾所周知之聚合物。

【0034】作為該離子性基，可舉出磺酸基($-\text{SO}_2(\text{OH})$)、硫酸基($-\text{OSO}_2(\text{OH})$)、磺醯亞胺基($-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ (R表示有機基))、膦酸基($-\text{PO}(\text{OH})_2$)、磷酸基($-\text{OPO}(\text{OH})_2$)、羧酸基($-\text{CO}(\text{OH})$)、羥基($-\text{OH}$)及此等之鹽等。又，此等之離子性基係在電解質聚合物中含有2種類以上。組合係按照聚合物的構造等來適宜決定。於此等之離子性基中，從質子傳導性與生產性之觀點來看，較佳為膦酸基、磺

酸基，亦可包含此等之Na鹽、Mg鹽、Ca鹽、鉍鹽等。

【0035】作為電解質聚合物，具體而言可舉出在聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚砜、聚醚醚砜、聚醚氧化膦、聚醚醚氧化膦、聚苯硫、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚咪唑、聚噁唑、聚伸苯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶性聚烯烴、聚苯乙烯、聚苯乙烯馬來醯亞胺共聚物、聚丙烯酸甲酯等之(甲基)丙烯酸系共聚物及聚胺基甲酸酯等之高分子材料中導入有離子性基的烴系離子傳導性聚合物、由氟烷基醚側鏈與氟烷基主鏈所構成之具有離子性基的全氟系離子傳導性聚合物。

【0036】又，觸媒層中所含有的電解質聚合物之量係沒有特別的限定。觸媒層中所含有的電解質聚合物之量較佳為0.1重量%以上50重量%以下之範圍，更佳為1重量%以上30重量%以下之範圍。若為0.1重量%以上，則容易防止觸媒金屬或觸媒載持碳材料之滑落，若小於50重量%，則不易阻礙成為膜電極複合體時的燃料或氣體穿透性之穿透，對於發電性能的不利影響小。

【0037】本發明之觸媒轉印片，係藉由將包含觸媒金屬、碳材料及電解質聚合物溶液的塗液塗布於本發明之基材薄膜的改質表面後，自塗液去除溶劑而得。

【0038】電解質聚合物溶液係在溶劑中溶解或分散有電解質聚合物者。作為可使用的溶劑，並沒有特別的限制，例如可舉出水、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砜、環丁砜、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劑、 γ -丁內酯、醋酸丁酯等之酯系溶劑、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之碳酸酯系溶劑、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、或異丙醇、正丙醇、乙醇、甲醇等之醇系溶劑、甲苯、二甲苯等之芳香族系溶劑等。再者，於電解質聚合物中，亦包含藉由以後之處理而成爲電解質的電解質前驅物聚合物。

【0039】作爲本發明之包含觸媒金屬、碳材料、電解質聚合物溶液的塗液之製作方法，可採用一般眾所周知的方法。例如，可添加電解質聚合物溶液、觸媒金屬粒子及/或載持觸媒金屬的碳材料粒子，藉由攪拌混煉而製作觸媒塗液，塗布於本發明之基材薄膜的改質表面，進行乾燥，視需要進行加壓，而製造觸媒轉印片。作爲塗布方法，可採用眾所周知的方法，可應用刀塗、直接輥塗布(缺齒輪塗布(comma coating))、凹版塗布、噴塗、刷毛塗布、浸塗、口模塗布、真空口模塗布、簾幕塗布、流塗、旋塗、逆塗、網版印刷等之手法，連續塗布宜爲口模塗布、缺齒輪塗布。

【0040】溶劑自本發明之基材薄膜上所塗布的觸媒塗液被膜之蒸發，係可選擇加熱、熱風、紅外線加熱器等之眾所周知的方法。溶劑的乾燥時間或溫度、風速、風向等係可適宜地實驗決定。

【0041】[膜電極複合體之製造方法]

本發明之觸媒轉印片，係可使用具有使觸媒層面接

觸並貼附於電解質膜後，自觸媒層剝離前述基材之步驟的膜電極複合體之製造方法。於該步驟中，若觸媒層自觸媒轉印片的基材剝離・脫落，則在膜電極複合體之觸媒層中有脫漏，表面品質降低。若使用本發明之觸媒轉印片，則可沒有如此的觸媒層之剝離・脫落地製造。又，基材與觸媒層的密接性若過高，則基材與觸媒層無法容易地剝離，在觸媒層表面有缺陷、脫漏，成為轉印不良，而成為膜電極複合體的性能降低之原因。若使用本發明之觸媒轉印片，則故意自觸媒層剝離基材時的剝離性成為良好，可製造高品質的膜電極複合體。

【0042】如此的膜電極複合體之製造方法所用之電解質膜係沒有特別的限制。作為例子，可舉出含離子性基的聚苯醚、含離子性基的聚醚酮、含離子性基的聚醚醚酮、含離子性基的聚醚砜、含離子性基的聚醚醚砜、含離子性基的聚醚氧化膦、含離子性基的聚醚醚氧化膦、含離子性基的聚苯硫、含離子性基的聚醯胺、含離子性基的聚醯亞胺、含離子性基的聚醚醯亞胺、含離子性基的聚咪唑、含離子性基的聚噁唑、含離子性基的聚伸苯等之具有離子性基的芳香族烴系聚合物、由氟烷基醚側鏈與氟烷基主鏈所構成之具有離子性基的全氟系離子傳導性聚合物。

【0043】此處的離子性基較佳可採用由磺酸基($-\text{SO}_2(\text{OH})$)、硫酸基($-\text{OSO}_2(\text{OH})$)、磺醯亞胺基($-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ (R表示有機基))、膦酸基($-\text{PO}(\text{OH})_2$)、磷酸基($-\text{OPO}(\text{OH})_2$)、羧酸基($-\text{CO}(\text{OH})$)及此等之金屬鹽所組

成之群組選出的一種以上。其中，從高質子傳導度之點來看，較佳為至少具有磺酸基、磺醯亞胺基、硫酸基、膦酸基之任一者，從耐水解性之點來看，最佳為至少具有磺酸基。

【0044】使觸媒轉印片的觸媒層面接觸並貼附於電解質膜之方法，係可採用眾所周知的技術。例如，可使觸媒層面接觸電解質膜的兩面或單方，連同觸媒轉印片一起加熱加壓而黏貼觸媒層與電解質膜，製造被覆觸媒層之電解質膜。加壓溫度係可以電解質膜或基材薄膜的耐熱性來適宜決定，較佳為 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。加壓壓力亦取決於材料，可實驗地適宜決定，較佳為 $1\sim 100\text{MPa}$ 。加壓係可為分批式，也可為連續輥壓。

【0045】自觸媒層剝離基材之方法係沒有特別的限定。可抓住基材的端部而撕下，或可以真空吸盤等吸附支撐薄膜而撕下。又，從生產性之觀點來看，亦較佳為邊連續地搬運邊剝離基材並捲取成輥狀之方法。本發明之觸媒轉印片由於剝離性良好，所回收的基材亦可再利用。

【0046】在如此地轉印有觸媒層的電解質膜(被覆觸媒層之電解質膜)之觸媒層上，配置由碳紙或碳織物所成之氣體擴散電極，可製造膜電極複合體。

【0047】以上，說明將本發明的觸媒轉印片轉印至電解質膜之方法，但本發明的觸媒轉印片係亦可使用於觸媒層對於由碳紙或碳織物所成的氣體擴散電極之觸媒層轉印。即，本發明的觸媒轉印片亦可用於：具有使觸

媒層面接觸並貼附於氣體擴散層後，自觸媒層剝離基材之步驟的膜電極複合體之製造方法。於氣體擴散層上直接塗布觸媒塗液時，因表面的凹凸而容易發生觸媒層的厚度不均。若使用本發明的觸媒轉印片，則觸媒層的厚度變均勻，膜電極複合體的發電性能、耐久性有升高之情況。

【0048】又，亦可於氣體擴散電極中形成由碳粉末與黏合劑所成之碳層。此係可防止觸媒層進入碳紙或碳纖維的碳纖維間而不均勻地形成，使用觸媒轉印片來轉印觸媒層時，較佳的氣體擴散電極之形態。

【0049】作為此碳粉末，可舉出非晶質、結晶質之碳材料。例如，從電子傳導性與比表面積的大小來看，較宜使用槽黑、熱碳黑、爐黑、乙炔黑等之碳黑。作為爐黑，可舉出CABOT公司製「Vulcan XC-72」(R)、「Vulcan P」(R)、「Black Pearls 880」(R)、「Black Pearls 1100」(R)、「Black Pearls 1300」(R)、「Black Pearls 2000」(R)、「Regal 400」(R)、Ketjen Black International公司製「Ketjen Black」EC(R)、EC600JD、三菱化學公司製#3150、#3250等，作為乙炔黑，可舉出電氣化學工業公司製「Denka Black」(R)等。又，除了碳黑，還可使用天然的石墨、由瀝青、焦炭、聚丙烯腈、酚樹脂、呋喃樹脂等之有機化合物所得的人造石墨或碳等。作為此等之碳材料的形態，除了不定形粒狀，還可使用纖維狀、鱗片狀、管狀、圓錐狀、擴音器狀者。

【0050】黏合劑係沒有特別的限定。具體而言，可

舉出聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚砜、聚醚醚砜、聚醚氧化膦、聚醚醚氧化膦、聚苯硫、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚咪唑、聚噁唑、聚伸苯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶性聚烯烴、聚苯乙烯、聚苯乙烯馬來醯亞胺共聚物、聚丙烯酸甲酯等之(甲基)丙烯酸系共聚物及聚胺基甲酸酯等之高分子材料或在此等導入有離子性基的高分子材料等之烴系高分子，亦可使用聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚全氟烷基乙烯基醚、氟系聚丙烯酸酯、氟系聚甲基丙烯酸酯等之含有氟原子的聚合物。

[實施例]

【0051】以下，藉由實施例更詳細地說明以聚對苯二甲酸乙二酯薄膜作為基材的基材薄膜之本發明。本發明係不受此等所限定。聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯之表面改質亦可依照本實施例製作。再者，各物性的測定條件係如以下。

【0052】(1)薄膜表面的氟原子數/碳原子數之比(F/C比)

於本發明中，採用以X射線光電子分光法所測定之值。由於光電子能進入物質中的長度(平均自由路徑)為數nm，本分析手法中的檢測深度成為數nm，本發明的氟原子數/碳原子數之比係自表面起數nm的深度之原子比，以

碳原子基準($C/C=1$)表示。以下敘述X射線光電子分光法的測定條件之一例。再者，氧原子數/碳原子數之比(O/C 比)亦可用相同方法取得。

【0053】裝置：Quantera SXM(美國PHI公司製)

激發X射線：monochromatic Al $K\alpha_{1,2}$ 線(1486.6 eV)

X射線直徑：100 μ m(分析範圍：100 μ m ϕ)

光電子脫出角度：45°(檢測器對試料表面的傾斜度)

平滑化：9 points smoothing

橫軸修正：將C1s波峰主峰調到284.6 eV。

【0054】(2)水的接觸角

對於水的接觸角係以依據JIS-R3257(1999)之方法測定。

【0055】(3)潤濕性評價

於基材薄膜上，塗布由田中貴金屬工業公司製之載持Pt的碳觸媒TEC10V50E、杜邦(DuPont)公司製20%「納菲翁(註冊商標)」(「Nafion(註冊商標)」)溶液及正丙醇所成之觸媒塗液。以鉑重量換算成為0.5mg/cm²之方式，調整觸媒附著量。潤濕性係於塗布後，目視觀察乾燥前的觸媒層之表面品質及進行評價。

【0056】(4)耐早期剝離性評價

評價上述的潤濕性後，在100℃乾燥而製作觸媒轉印片。自支撐薄膜側以中指輕彈該觸媒轉印片2次，目視觀察觸媒層有無脫落及進行評價。

【0057】(5)易剝離性評價

將由電解質膜20重量%的磺化聚醚酮之前驅物(參考

日本特開 2006-561103 號公報等)與 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)所成之聚合物溶液流延塗布於 PET 薄膜(東麗股份有限公司製「Lumirror」(註冊商標)-T60, 厚度 125 μ m)上, 在 100 $^{\circ}$ C 乾燥後, 浸漬於 60 $^{\circ}$ C 的 10 重量 % 硫酸水溶液中 10 分鐘, 接著浸漬於純水中 30 分鐘後, 在 80 $^{\circ}$ C 乾燥水分, 自 PET 薄膜上手動剝離聚合物皮膜, 得到烴系電解質膜。

【0058】使上述的耐早期剝離性評價後之觸媒轉印片的觸媒層側接觸此電解質膜之兩面, 在 150 $^{\circ}$ C、4MPa 之條件下加熱加壓 10 分鐘。其次, 自觸媒轉印片手動剝離基材薄膜, 目視觀察經剝取後的電解質膜上所附著的觸媒層之狀態及基材薄膜之觸媒層的殘渣, 進行評價。

【0059】[實施例 1]

將 PET 薄膜(東麗股份有限公司製「Lumirror」(註冊商標)-T60, 厚度 125 μ m)置入具備氟氣及空氣供給口與排氣口的 20L 之不鏽鋼製壓力容器內, 將氮氣以 100ml/min 的流速吹入而沖洗 1 小時後, 將氟/空氣=10/90(體積比)混合氣體以 10ml/min 的流速吹入, 使其反應 10 分鐘。接著將氮氣以 100ml/min 的流速吹入, 沖洗 1 小時後, 將容器開封, 得到基材薄膜 A。

【0060】表 1 中彙總基材薄膜 A 之處理面的氟原子數/碳原子數之比、氧原子數/碳原子數之比與水的接觸角及潤濕性、耐早期剝離性、易剝離性。

【0061】[實施例 2、3、4、5、比較例 1]

改變實施例 1 的氟/空氣混合氣體之比率或吹入時間

著量。

【0065】作為電解質膜，使用杜邦(DuPont)公司製「納菲翁(註冊商標)型號NRE211CS」(「Nafion(註冊商標)」)，使觸媒轉印片的觸媒層側接觸其兩面，在120℃、2MPa之條件下加熱加壓10分鐘。其次，自觸媒轉印片手動剝離基材薄膜。接著，於兩面的觸媒層上，重疊電極基材(東麗(股)製碳紙TGP-H-060)，在130℃、3MPa之條件下加熱加壓10分鐘，得到膜電極複合體。

【 0066 】 [表 1]

	處理條件				結果						
	記號	氟/空氣比 (體積比)	處理時間 (分鐘)	處理溫度 (℃)	F/C 比 (原子數比)	O/C 比 (原子數比)	接觸角		潤濕性	早期剝離	易剝離性
								(°)			
實施例 1	A	10/90	10	25	0.115	0.400		61	良好	無	良好
實施例 2	B	10/90	60	25	0.197	0.473		44	良好	無	良好
實施例 3	C	5/95	10	25	0.037	0.420		70	良好	無	良好
實施例 4	D	20/80	1	100	0.268	0.488		35	良好	無	良好
實施例 5	E	20/80	10	100	0.282	0.610		33	良好	無	良好
實施例 6	F	5/95	5	50	0.500	0.390		30	良好	無	良好
比較例 1	G	0/100	10	25	0.000	0.380		72	良好	無	轉印不良
比較例 2	PTFE				2.000	0.000		100	有脫漏	有	—

【符號說明】

【 0067 】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 氣體供給口 |
| 2 | 氣體排出口 |
| 3 | 氟氣接觸室 |
| 4 | 薄膜捲出部 |
| 5 | 薄膜捲取部 |
| 6 | 薄膜基材 |
| 7 | 支撐輥 |

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

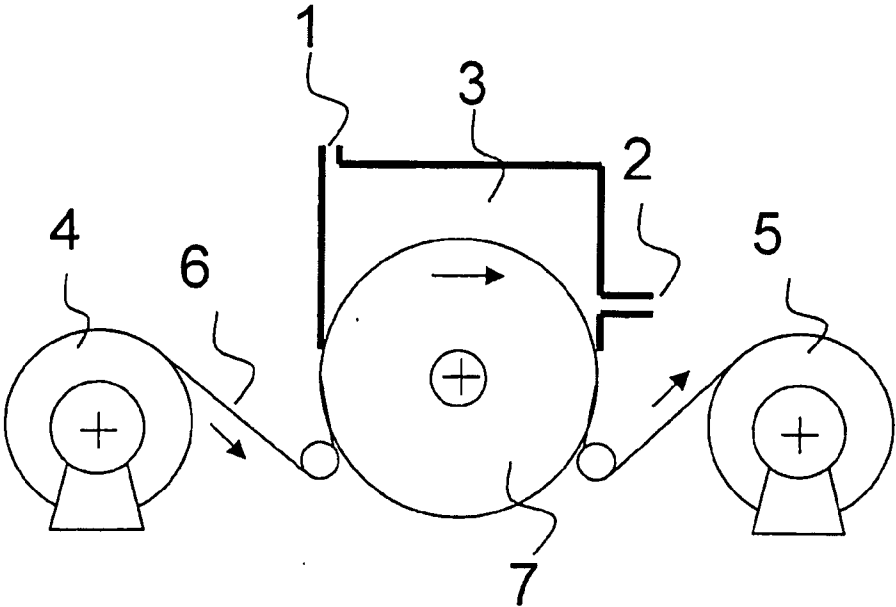
【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-------|
| 1 | 氣體供給口 |
| 2 | 氣體排出口 |
| 3 | 氟氣接觸室 |
| 4 | 薄膜捲出部 |
| 5 | 薄膜捲取部 |
| 6 | 薄膜基材 |
| 7 | 支撐輥 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

圖式



第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

觸媒轉印片、膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之
電解質膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於具有特定的表面狀態之基材薄膜、觸媒轉印片、膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之電解質膜之製造方法。

【先前技術】

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

【0003】燃料電池通常係以擔任發電的發生反應之陽極與陰極之電極，及成為陽極與陰極間的質子傳導體之高分子電解質膜，構成膜電極複合體(以下簡稱MEA)，將此MEA經隔板所夾住的電池當作單元而構成。具體而言，於陽極電極中，在觸媒層中燃料氣體係反應而產

而製造，得到基材薄膜B～E及G。表1中彙總此等的氟原子數/碳原子數之比、氧原子數/碳原子數之比與水的接觸角及潤濕性、耐早期剝離性、易剝離性。

【0062】[實施例6]

使用具有能控制搬運速度的捲筒狀之薄膜的捲出部與捲取部，在其之間具備氟及空氣供給口與排氣口之具有與氟氣的接觸室之連續氟表面處理裝置，一邊以1m/min的搬運速度將氟/空氣=30/70(體積比)混合氣體以10ml/min吹入至與氟氣的接觸室內，一邊連續地實施PET薄膜(東麗股份有限公司製「Lumirror」(註冊商標)-T60，厚度125 μ m)的表面改質，而得到基材薄膜F之連續處理膜。表1中彙總基材薄膜F之處理面的氟原子數/碳原子數之比、氧原子數/碳原子數之比與水的接觸角及潤濕性、耐早期剝離性、易剝離性。

【0063】[比較例2]

除了代替基材薄膜F，使用聚四氟乙烯(PFTE)薄膜以外，與實施例6同樣地實施。表1中彙總氟原子數/碳原子數之比、氧原子數/碳原子數之比與水的接觸角及潤濕性、耐早期剝離性、易剝離性。

【0064】[膜電極複合體之製造例]

於基材薄膜F之上，塗布由田中貴金屬工業公司製載持Pt的碳觸媒TEC10V50E、杜邦(DuPont)公司製20%「納菲翁(註冊商標)」(「Nafion(註冊商標)」)溶液及正丙醇所成的觸媒塗液，進行乾燥而製作觸媒轉印片。觸媒轉印片係以鉑重量換算成爲0.5mg/cm²之方式，調整觸媒附

I666242

發明摘要

※ 申請案號：104110167

C08J 7/12 (2006.01)

※ 申請日：104年3月30日

※IPC 分類：

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/02 (2016.01)

H01M 8/10 (2016.01)

【發明名稱】(中文/英文)

觸媒轉印片、膜電極複合體之製造方法及被覆觸媒層之
電解質膜之製造方法

【中文】

本發明提供一種基材薄膜，其係在膜電極複合體製造時，觸媒塗液的塗布性良好，使用觸媒轉印片將觸媒層轉印至電解質膜後，觸媒層與支撐薄膜的剝離性良好，而且不污染觸媒層。

該基材薄膜係觸媒轉印片用之基材薄膜，對於由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯所組成之群組選出的1種或2種以上之聚合物所形成的基礎薄膜之至少一側的表面，導入氟原子所成，其中該導入有氟原子的表面，即改質表面之經X射線光電子分光法所測定的氟原子數/碳原子數之比為0.02以上1.9以下。

【英文】

無。

申請專利範圍

- 1.一種觸媒轉印片，其係在基材薄膜的改質表面上形成觸媒層而成之觸媒轉印片，其中該基材薄膜係對於由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯硫、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚芳酯、聚氯乙烯所組成之群組選出的1種或2種以上之聚合物所形成的基礎薄膜之至少一側的表面，導入氟原子所成，該導入有氟原子的表面，即該改質表面之經X射線光電子分光法所測定的氟原子數/碳原子數之比為0.02以上1.9以下。
- 2.如請求項1之觸媒轉印片，其中該改質表面之水的接觸角為 90° 以下。
- 3.如請求項1或2之觸媒轉印片，其中該氟原子之導入係藉由使該基礎薄膜與氟氣接觸而進行。
- 4.如請求項1或2之觸媒轉印片，其中該改質表面之經X射線光電子分光法所測定的氧原子數/碳原子數之比為0.10以上1.0以下。
- 5.如請求項1或2之觸媒轉印片，其係用於燃料電池用、水電解裝置用、氫壓縮裝置用、氧化還原液流電池(redox flow battery)用、金屬空氣電池用的膜電極複合體之製造。
- 6.一種膜電極複合體之製造方法，其具有使如請求項1至5中任一項之觸媒轉印片的觸媒層面接觸並貼附於電

解質膜或氣體擴散層後，自觸媒層剝離該基材薄膜之步驟。

7. 一種被覆觸媒層之電解質膜之製造方法，其具有使如請求項 1 至 5 中任一項之觸媒轉印片的觸媒層面接觸並貼附於電解質膜後，自觸媒層剝離該基材薄膜之步驟。