



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101794892 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

---

(21) 申请号	201010109458.2	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2010.02.03		<i>H01M 8/02</i> (2006.01)
(30) 优先权数据			<i>H01M 2/16</i> (2006.01)
	022352/09 2009.02.03 JP		<i>C08J 7/18</i> (2006.01)
(71) 申请人	独立行政法人日本原子力研究开发 机构		<i>C08J 7/12</i> (2006.01)
	地址 日本茨城县		<i>C08J 7/14</i> (2006.01)
	申请人 学校法人神奈川大学		
(72) 发明人	前川康成 榎本一之 木原伸浩		
(74) 专利代理机构	北京市柳沈律师事务所 11105		
	代理人 张平元		

权利要求书 4 页 说明书 9 页

---

(54) 发明名称

含有烷基醚接枝链的高分子电解质膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种燃料电池用电解质膜的制造方法,该制造方法包括下述步骤:在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上辐射接枝聚合具有亲核性官能团的乙烯基单体的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物;对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链通过辐射接枝聚合而导入;利用选自环状磺酸酯或卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤。利用该制造方法,可制造出与传统的高分子电解质膜、特别是与在高分子基体材料上辐射接枝聚合有苯乙烯单体的电解质膜相比,显示出更为优异的质子传导性、含水率、燃料不渗透性、耐热水性的燃料电池用电解质膜。

1. 一种制造燃料电池用电解质膜的方法,该制造方法包括下述步骤:

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物;

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的;以及

利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯;

所述苯乙烯衍生物选自2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯基)、4-(1-乙基羟基苯基)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯基)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯、4-乙酰氧基甲基苯乙烯;

所述甲基丙烯酸衍生物选自1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,

所述环状磺酸酯选自1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯;

所述卤代烷基磺酸盐选自2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

4. 一种通过下述制造燃料电池用电解质膜的方法制成的燃料电池用电解质膜,所述制造方法包括下述步骤:

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物;

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的;以及

利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤;

其中,接枝率为70~100%。

5. 根据权利要求4所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯;

所述苯乙烯衍生物选自2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯基)、4-(1-乙基羟基苯基)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯基)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯、4-乙酰氧基甲基苯乙烯;

所述甲基丙烯酸衍生物选自1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲

酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

6. 根据权利要求 4 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述环状磺酸酯选自 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯;

所述卤代烷基磺酸盐选自 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

7. 一种通过下述制造燃料电池用电解质膜的方法制成的燃料电池用电解质膜,所述制造方法包括下述步骤:

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物;

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的;以及

利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤;

其中,磺化率为 10~45%。

8. 根据权利要求 7 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯;

所述苯乙烯衍生物选自 2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯乙炔)、4-(1-乙基羟基苯乙炔)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯乙炔)、4-乙酰氧基苯乙炔、4-叔丁氧基羧基苯乙炔、4-乙酰氧基甲基苯乙炔;

所述甲基丙烯酸衍生物选自 1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

9. 根据权利要求 7 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述环状磺酸酯选自 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯;

所述卤代烷基磺酸盐选自 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

10. 一种通过下述制造燃料电池用电解质膜的方法制成的燃料电池用电解质膜,所述制造方法包括下述步骤:

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物;

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的;以及

利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤;

其中,含水率为 50%以下。

11. 根据权利要求 10 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯；

所述苯乙烯衍生物选自 2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯乙烯)、4-(1-乙基羟基苯乙烯)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯乙烯)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯、4-乙酰氧基甲基苯乙烯；

所述甲基丙烯酸衍生物选自 1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

12. 根据权利要求 10 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述环状磺酸酯选自 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯；

所述卤代烷基磺酸盐选自 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

13. 一种通过下述制造燃料电池用电解质膜的方法制成的燃料电池用电解质膜,所述制造方法包括下述步骤：

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物；

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤,其中,所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的；以及

利用选自环状磺酸酯或卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤；

其中,耐热水性为 85 ~ 100%。

14. 根据权利要求 13 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯；

所述苯乙烯衍生物选自 2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯乙烯)、4-(1-乙基羟基苯乙烯)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯乙烯)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯、4-乙酰氧基甲基苯乙烯；

所述甲基丙烯酸衍生物选自 1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

15. 根据权利要求 13 所述的燃料电池用电解质膜,其中,

所述环状磺酸酯选自 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯；

所述卤代烷基磺酸盐选自 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

16. 一种通过下述制造燃料电池用电解质膜的方法制成的燃料电池用电解质膜,所述制造方法包括下述步骤：

将具有亲核性官能团的乙烯基单体辐射接枝聚合在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上的步骤,其中,所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍

生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物；

对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤，其中，所述接枝链是通过辐射接枝聚合导入的；以及

利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤；

其中，接枝率为 70 ~ 100%，磺化率为 10 ~ 45%，含水率为 50% 以下，且耐热水性为 85 ~ 100%。

17. 根据权利要求 16 所述的燃料电池用电解质膜，其中，

所述酰基乙烯基醚衍生物选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯；

所述苯乙烯衍生物选自 2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯乙烯)、4-(1-乙基羟基苯乙烯)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯乙烯)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯、4-乙酰氧基甲基苯乙烯；

所述甲基丙烯酸衍生物选自 1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

18. 根据权利要求 16 所述的燃料电池用电解质膜，其中，

所述环状磺酸酯选自 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯；

所述卤代烷基磺酸盐选自 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

## 含有烷基醚接枝链的高分子电解质膜及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用电解质膜及其制造方法。特别地,本发明涉及在低湿度下具有优异质子传导性、低含水率、耐热水性、燃料不渗透性(不透過性、impermeability)的适用于固体高分子型燃料电池的电解质膜及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 采用了高分子电解质膜的燃料电池由于可实现小型轻量化、且具有高发电效率及能量密度,因而期待将其用作以甲醇、氢气等为燃料的便携仪器用电源、家庭用废热发电(cogeneration)电源、燃料电池汽车的电源。而对于这类燃料电池而言,包括高分子电解质膜、电极催化剂、气体扩散电极、及膜电极接合体等重要的基本技术。其中,具有可适用于燃料电池的优异特性的高分子电解质膜的开发是最为重要的基本技术之一。

[0003] 在固体高分子型燃料电池中,电解质膜起到用来传导氢离子(质子)的所谓“电解质”的作用;以及用来使作为燃料的氢气、甲醇不与氧气直接混合的“隔膜”的作用。作为该高分子电解质膜,要求其具有下述特性:高离子交换容量;可耐受长期使用的化学稳定性,特别是在电池的工作温度 80℃以上、在从干燥状态到溢流(flooding)状态的所有含水状态下显示高质子传导性且稳定。另一方面,就其作为隔膜的作用而言,要求其具有下述性质:具有优异的膜的力学强度及尺寸稳定性;对氢气、甲醇及氧气具有低透过性。

[0004] 作为固体高分子型燃料电池用电解质膜,通常使用的是杜邦公司开发的全氟磺酸膜“Nafion(杜邦公司的注册商标)”等。然而,Nafion 等传统的含氟类高分子电解质膜虽具有优异的化学耐久性、稳定性,但其离子交换容量低达 1mmol/g 左右,并且,在以氢气为燃料时,可能会发生氢气、氧气的交换(cross-over)。此外,还存在下述缺陷:在汽车用电源所必须的超过 100℃的工作条件下,其机械性能会发生显著降低。另外,由于氟树脂类高分子电解质膜的制备从单体合成出发、需要多个制造工序,因而价格高昂,严重阻碍了其作为家庭用废热发电(cogeneration)用电源、燃料电池汽车用电源的实用化进程。

[0005] 因此,用来代替该氟树脂类高分子电解质膜的低成本高分子电解质膜的开发得到了飞速发展。例如,作为低成本高分子电解质膜的开发,进行了下述尝试:通过进行接枝聚合向聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物等氟类高分子膜基体材料导入苯乙烯单体,然后再通过进行磺化来制作固体高分子型燃料电池用电解质膜(氟类接枝型电解质膜)(专利文献 1 和 2)。然而,该方法存在下述缺点:由于氟类高分子膜基体材料的玻璃化转变温度低,因而在 100℃以上的高温下会发生机械强度的显著降低,且会发生作为燃料的氢气、氧气的交换(cross over)。于是,进行了下述尝试:使用在高温下具有优异的机械性能、燃料阻隔(barrier)性的全芳香族类工程塑料作为高分子基体材料,进而利用上述的接枝聚合和磺化来制备电解质膜(芳香族类接枝型电解质膜)(专利文献 3)。

[0006] 但是,有文献指出,在有水共存条件下,进行高温工作时,会发生聚苯乙烯接枝链的分解或伴随膜的离子交换容量的减少而引发劣化(专利文献 4)。于是,为了抑制聚苯乙烯磺酸中的接枝链的分解,进行了下述尝试:通过对以丙烯酸衍生物或乙烯基酮衍生

物为骨架的单体进行辐射接枝聚合（放射線グラフト重合、radiation-induced graft polymerization），并向得到的聚合物的接枝链上引入磺酸基，来制备在接枝链上具有烷基磺酸的高分子电解质膜（烷基型接枝电解质膜），该高分子电解质膜具有高离子传导性、低燃料透过性、且兼具优异的耐热水性和抗氧化性（专利文献 5）。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献 1：日本特开 2001-348439 号公报

[0009] 专利文献 2：日本特开 2006-179301 号公报

[0010] 专利文献 3：日本特开 2008-53041 号公报

[0011] 专利文献 4：日本特开平 11-111310 号公报

[0012] 专利文献 5：日本特开 2008-204857 号公报

## 发明内容

[0013] 对于上述芳香族类接枝型电解质膜而言，在使用氯磺酸进行的磺化反应中，由于芳香族高分子基体材料膜也会发生磺化，因而会引发长期运转时的耐久性的劣化，所述的长期运转时的耐久性是以质子传导性、燃料不渗透性、抗氧化性为代表的特性。另外，在使用具有无须进行磺化反应的磺酸基或其前体的苯乙烯衍生物单体时，由于单体扩散缓慢，辐射接枝聚合无法充分进行，因而会引发离子交换容量、即质子传导性降低的问题。

[0014] 对于上述的烷基型接枝电解质膜而言，由于磺酸被直接导入到接枝链的主链中，因而会因其空间位阻的存在而导致磺酸导入率在 30% 以下，进而引发离子交换容量、即质子传导性降低的问题。并且，由于接枝链中共存有羧酸或烷基酮结构，因而还会导致以含水率、燃料不渗透性、抗氧化性为代表的长期运转时的耐久性的劣化。

[0015] 此外，传统的接枝型电解质膜在低加湿状态下如果膜的含水率低，则存在其质子传导性显著降低的问题。

[0016] 鉴于此，本发明的目的在于提供一种高分子电解质膜及其制造方法，所述高分子电解质膜具有适用于燃料电池的下述特性：在从干燥状态到溢流（flooding）状态的所有含水状态下的高质子传导性、低含水率、高温下的高机械性能、耐热水性等长期运转时的高耐久性，以及低燃料阻隔性。

[0017] 解决问题的方法

[0018] 本发明提供一种燃料电池用电解质膜的制造方法，该制造方法包括下述步骤：在含有氟类高分子、烯烃类高分子或芳香族类高分子的高分子基体材料上辐射接枝聚合具有亲核性官能团的乙烯基单体的步骤，其中，所述乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物、甲基丙烯酸衍生物；对该高分子基体材料上的接枝链的酯键进行脱保护的步骤，其中，所述接枝链通过辐射接枝聚合而导入；利用选自环状磺酸酯或卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的接枝链的亲核性官能团上的步骤。

[0019] 作为可在本发明中用作高分子基体材料的氟类高分子，可优选列举聚四氟乙烯（以下简称为 PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（以下简称为 FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（以下简称为 PFA）、聚偏氟乙烯（以下简称为 PVDF）、乙烯-四氟乙烯共聚物（以下简称为 ETFE）、聚氟乙烯（以下简称为 PVF）、聚氯三氟乙烯共聚物（以下简称为 ECTFE）。其中，如果使氟类高分子预先交联，可以进一步提高电解质膜的耐热性及膨胀抑制

能力。

[0020] 作为可在本发明中用作高分子基体材料的烯烃类高分子,可列举低密度、高密度、超高分子量的聚乙烯、聚丙烯、以及以三甲基戊烯为聚合单元的聚合物。其中,如果使烯烃类高分子预先交联,可以进一步提高电解质膜的耐热性及膨胀抑制能力。

[0021] 作为可在本发明中用作高分子基体材料的芳香族类高分子,优选被称为优质树脂(高機能樹脂、high-performance resin)(特种工程塑料)的芳香族烯烃类高分子,具体可优选列举聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚萘二甲酸乙二醇酯、液晶性芳香族聚合物、聚醚醚酮、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、及聚醚砜。

[0022] 此外,为了达到提高电解质膜的耐久性、及抑制膨胀的目的,可以使用热塑性树脂与各种无机填料的复合材料、或高分子合金作为高分子基体材料。

[0023] 在本发明中,通过辐射接枝聚合向上述高分子基体材料上导入具有亲核性官能团的乙烯基单体。可在本发明中使用的乙烯基单体选自酰基乙烯基醚衍生物、苯乙烯衍生物及甲基丙烯酸衍生物。

[0024] 作为酰基乙烯基醚衍生物,可优选列举乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯。

[0025] 作为苯乙烯衍生物,可优选列举 2-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-(甲基羟基苯乙烯)、4-(1-乙基羟基苯乙烯)、4-(1-羟基-1-甲基乙基苯乙烯)、4-乙酰氧基苯乙烯、4-叔丁氧基羧基苯乙烯(4-t-ブチロキシカルボキシステレン)、4-乙酰氧基甲基苯乙烯。

[0026] 作为甲基丙烯酸衍生物,优选在甲基丙烯酸上键合有羟基或其前体的化合物,具体可优选列举 1-羟基甲基丙烯酸、1-(1-羟基乙基)丙烯酸、1-羟基甲基丙烯酸甲酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、1-羟基甲基丙烯酸乙酯、1-(1-羟基乙基)丙烯酸乙酯、1-乙酰氧基甲基丙烯酸、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸、1-乙酰氧基甲基丙烯酸甲酯、1-(乙酰氧基乙基)丙烯酸甲酯。

[0027] 这些乙烯基单体可仅使用一种,也可以混合使用多种,还可以在溶剂中稀释后使用。此外,还可以向这些乙烯基单体中添加一种或多种烃类乙烯基单体和/或氟化烃类乙烯基单体后再进行辐射接枝聚合。但是,由于当添加 50 重量%(wt%)的烃类乙烯基单体和/或氟化烃类乙烯基单体时,会导致磺酸基的含量降低、导电率下降,因而优选添加量低于 50 重量%。

[0028] 作为烃类乙烯基单体,可优选列举异丁烯、丁二烯、乙炔衍生物等。

[0029] 作为氟化烃类乙烯基单体,可优选列举七氟丙基三氟乙烯基醚、乙基三氟乙烯基醚、六氟丙烯、全氟(丙基乙烯基醚)、五氟乙基三氟乙烯基醚、全氟(4-甲基-3,6-二氧杂环己酮-1-烯)(パーフルオロ(4-メチル-3,6-ツオキサノン-1-エン))、三氟甲基三氟乙烯基醚、六氟-1,3-丁二烯等。

[0030] 此外,在本发明的辐射接枝聚合步骤中,也可以通过将多官能性单体等交联剂与乙烯基单体组合使用来交联接枝链。进一步,还可以在接枝聚合后通过添加多官能性单体、进行放射线照射以使接枝链之间、芳香族高分子链之间、以及接枝链与芳香族高分子链之间发生交联。作为可用作交联剂的多官能性单体,可列举双(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪(三聚氰酸三烯丙酯)、三烯丙基-1,2,4-苯三羧酸酯



(偏苯三酸三烯丙酯)、二烯丙基醚、双(乙烯基苯基)甲烷、二乙烯基醚、1,5-己二烯、丁二烯等。所使用的交联剂与乙烯基单体的重量比优选在 20% 以下。如果使用 20% 以上的交联剂,则会导致高分子电解质膜变脆。由于经过交联后电解质膜的含水率降低、化学键增加,因而电解质膜的机械强度增加。其结果,可减轻因含水膨胀而导致的电解质膜的变形,抑制燃料电池在工作状态下电解质膜的劣化。

[0031] 在本发明中,辐射接枝聚合优选在室温 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下、非活泼气体或氧气存在下、通过向高分子基体材料照射 5 $\sim 1000\text{kGy}$  的放射线来进行。如果辐射剂量在 5kGy 以下,则很难获得必要的接枝率,所述必要的接枝率是为了得到作为燃料电池所必须的  $0.02([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  以上的导电率而必要的接枝率;如果辐射剂量在 1000kGy 以上,则会导致高分子膜基体材料变脆。辐射接枝聚合可采用下述同时照射法和下述前照射法进行聚合,所述同时照射法是对高分子基体材料和乙烯基单体衍生物同时照射放射线来进行接枝聚合的聚合方法,所述前照射法是先对高分子基体材料照射放射线、之后再与乙烯基单体衍生物接触来进行接枝聚合的聚合方法。其中,优选均聚物生成量较少的前照射法。前照射法包括在非活泼气体中对高分子基体材料进行照射的聚合物自由基法、和在氧气存在下对高分子基体材料进行照射的过氧化物法,可采用其中的任意一种方法。

[0032] 高分子基体材料的辐射接枝聚合是将高分子基体材料浸渍在乙烯基单体衍生物液体中进行的。考虑到高分子基体材料的接枝聚合性、经接枝聚合得到的接枝高分子基体材料在聚合溶液中的膜形状保持性,优选采用将高分子基体材料浸渍在下述溶液中的方法,所述溶液是用二氯乙烷、氯仿、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、正己烷、甲醇、乙醇、1-丙醇、叔丁醇、甲苯、环己烷、环己酮、二甲亚砜等溶剂稀释的乙烯基单体衍生物的溶液。

[0033] 在本发明中,相对于高分子基体材料,接枝率为 4 $\sim 100$  重量%,优选 70 $\sim 100$  重量%。如果接枝率在 4 重量% 以下,则很难获得作为燃料电池所必须的  $0.02([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  以上的导电率。

[0034] 在本发明中,利用酯键对由辐射接枝聚合而导入到高分子基体材料上的接枝链的亲核性官能团实施保护。这样一来,可通过在碱性或酸性条件下进行水解脱保护来使其表现出亲核性。在本发明中,亲核性官能团的脱保护优选进行至 80% $\sim 100\%$ 。

[0035] 然后,利用选自环状磺酸酯和卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂将烷基醚磺酸结构导入到经过脱保护的亲核性官能团上。

[0036] 作为可在本发明中使用的环状磺酸酯,可优选列举 1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯、1,1,2,2,3,3-六氟丙磺酸内酯。

[0037] 作为可在本发明中使用的卤代烷基磺酸盐,可优选列举 2-溴乙基磺酸钠、3-溴丙基磺酸钠。

[0038] 在导入烷基醚磺酸结构时,考虑到高分子基体材料的浸润性、磺化剂的溶解性及其反应性,优选使用有机溶剂。作为可使用的有机溶剂,可优选列举甲苯、二甲苯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、氯仿、二氯甲烷等。

[0039] 就高分子电解质膜而言,与离子交换容量成正相关的电导率越高,则高分子电解质膜的性能越优异。其中,所述的离子交换容量为:平均每 1g 干燥电解质膜所对应的离

子交换基团的量 (mmol/g)。可是,如果 25℃ 下离子交换膜的电导率为  $0.02([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  以下,则在多数情况下导致燃料电池的输出性能显著降低,因而高分子电解质膜的电导率必须在  $0.02([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  以上,而对于更高性能的高分子电解质膜而言,必须要在  $0.10([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  以上。在本发明的上述辐射接枝聚合步骤及烷基醚磺酸结构导入步骤中,通过控制接枝率及磺化率来对电解质膜的离子交换容量、即电导率进行控制。利用本发明的制造方法获得的电解质膜的接枝率为 70 ~ 100 重量%、磺化率为 10 ~ 45meq/g、且具有超过  $0.02([\Omega \cdot \text{cm}]^{-1})$  的电导率。

[0040] 需要说明的是,为了提高电解质膜的电导率,还考虑了减少电解质膜厚度的方法。但就现状而言,过薄的电解质膜容易发生破损,因而通常使用的是厚度在  $30 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$  范围的电解质膜。对于本发明的燃料电池用电解质膜而言,膜厚在  $5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 、优选  $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  范围的膜是可用的电解质膜。

[0041] 发明的效果

[0042] 根据本发明,通过在利用辐射接枝聚合而导入到高分子基体材料上的乙烯基单体的亲核性官能团和选自环状磺酸酯及卤代烷基磺酸盐的亲电子试剂之间进行选择反应,可导入相分离性高、在高温 / 低湿度环境下具有高稳定性的烷基醚磺酸结构,从而,可制造出在低湿度下具有优异的质子传导性、抗氧化性、耐热水性、燃料不渗透性的适用于固体高分子型燃料电池的电解质膜。

[0043] 发明的具体实施方式

[0044] 以下,结合实施例及比较例对本发明进行说明,但本发明并不受限于这些实施例及比较例。另外,根据以下测定确定各测定值。

[0045] (1) 接枝率 (%)

[0046] 如果以高分子基体材料为主链部、以与乙烯基单体发生接枝聚合的部分作为接枝链部,则可以以下式的接枝率 ( $X_{\text{dg}}[\%]$ ) 表示接枝链部与主链部的重量比。

[0047] [ 数学式 1]

$$[0048] X_{\text{dg}} = 100 (W_2 - W_1) / W_1$$

[0049]  $W_1$ : 接枝前的干燥状态的重量 (g)

[0050]  $W_2$ : 接枝后的干燥状态的重量 (g)

[0051] (2) 离子交换容量

[0052] 以下式表示高分子电解质膜的离子交换容量 (Ion Exchange Capacity, IEC)。

[0053] [ 数学式 2]

$$[0054] \text{IEC} = [n(\text{酸性基团})_{\text{obs}}] / W_3 (\text{mM/g})$$

[0055]  $[n(\text{酸性基团})_{\text{obs}}]$ : 高分子电解质膜的酸性基团量 (mM)

[0056]  $W_3$ : 高分子电解质膜的干燥重量 (g)

[0057]  $[n(\text{酸性基团})_{\text{obs}}]$  的测定按照下述顺序进行: 将高分子电解质膜在 1M 的盐酸溶液中、于室温下浸渍 12 小时,待完全转化为质子型 (H 型) 之后,再通过室温的 3M 的 NaCl 水溶液中浸渍 12 小时使其再次转化为  $-\text{SO}_3\text{Na}$  型。取出高分子电解质膜之后,用 0.1M 的 NaOH 水溶液对残余的 NaCl 水溶液进行中和滴定,从而求出高分子电解质膜的酸性基团浓度,并以此作为被取代的质子 ( $\text{H}^+$ ) 的浓度。

[0058] (3) 磺化率 (%)

[0059] 以下式表示高分子电解质膜的磺化率。

[0060] [ 数学式 3]

[0061] 磺化率 =  $100 \times [n(\text{酸性基团})_{\text{obs}}] / (W_2/M_g)$  (mol/mol)

[0062]  $[n(\text{酸性基团})_{\text{obs}}]$ : 高分子电解质膜的酸性基团量 (mol)

[0063]  $M_g$ : 接枝单体的分子量 (g/mol)

[0064] (4) 含水率 (%)

[0065] 取出在室温下保存于水中的 H 型高分子电解质膜, 轻轻擦去表面的水后 (约 1 分钟), 测定其重量 ( $W_4$ (g))。通过将该膜在 40℃ 下真空干燥 16 小时后进行重量测定来求算高分子电解质膜的干燥重量  $W_3$ (g), 根据下式, 由  $W_4$ 、 $W_3$  来求算含水率。

[0066] [ 数学式 4]

[0067] 含水率 =  $100(W_4 - W_3) / W_3$

[0068] (5) 电导率 (S/cm)

[0069] 利用交流法进行测定: 使用含铂电极的膜电阻测定装置和 Hewlett-Packard 制造的 LCR 测定仪、E-4925A。取出在室温下于水中达到饱和和湿润状态的高分子电解质膜, 将其夹在铂电极之间, 测定了由阻抗引起的膜电阻 ( $R_m$ )。利用下式计算高分子电解质膜的电导率。

[0070] [ 数学式 5]

[0071]  $\kappa = 1/R_m \cdot d/S$

[0072]  $\kappa$ : 高分子电解质膜的电导率 (S/cm)

[0073]  $d$ : 高分子电解质膜的厚度 (cm)

[0074]  $S$ : 高分子电解质膜的通电面积 ( $\text{cm}^2$ )

[0075] (6) 耐热水性 (重量残留率%)

[0076] 将在 60℃ 下真空干燥 16 小时后的高分子电解质膜的重量记作  $W_5$ 、将在 100℃ 的水中浸渍 500 小时后电解质膜的干燥重量记作  $W_6$ 。

[0077] [ 数学式 6]

[0078] 耐热水性 =  $100(W_6/W_5)$  (%)

[0079] 实施例 1:

[0080] 将厚 50  $\mu\text{m}$ 、3cm×2cm 的 ETFE 膜 (旭玻璃制造, Aflex) 加入到带旋塞的玻璃制安瓿中, 经脱气后, 用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下, 室温照射 20kGy 的  $\gamma$  射线 (剂量率: 20kGy/h)。照射后, 将容器进行真空脱气, 加入预先经氩气脱气的乙酸乙烯酯单体溶液 (100%) 30ml, 使膜浸渍。将容器内置换为氩气后, 关闭旋塞, 密闭容器, 使其在 40℃ 的恒温水槽内反应 1 小时。反应结束后, 通过在 60℃ 的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后, 使其干燥, 从而得到了接枝率为 70 ~ 100% 的接枝膜。通过将该接枝膜在 50℃ 的氢氧化钠甲醇溶液 (相对于接枝膜中所含的乙酸酯, 为 1.2 倍当量) 中浸渍 2 小时, 对羟基进行了 100% 脱保护。将脱保护后的接枝膜浸渍在下述反应溶液中, 使其回流 4 小时以进行了磺化, 其中, 所述反应溶液是用 30mL 甲苯对 1,3-丙磺酸内酯 2.5mmol (0.22mL) 和三乙胺 2.5mmol (0.35mL) 进行稀释而得到的溶液。然后, 在 60℃ 的 1M 盐酸中浸渍 12 小时之后, 经过充分水洗, 从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0081] 实施例 2 :

[0082] 除了将实施例 1 中的磺化回流时间变更为 6 小时以外,按照与实施例 1 相同的方法制作了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0083] 实施例 3 :

[0084] 按照与实施例 1 完全相同的方法制作已对羟基进行了脱保护的接枝膜。将该脱保护的接枝膜浸渍在下述反应溶液中,使其回流 10 小时进行了磺化,其中,所述反应溶液是用 30mL 甲苯对 1,1,2,2-四氟乙磺酸内酯 2.5mmol (0.16mL) 和三乙胺 2.5mmol (0.35mL) 进行稀释而得到的溶液。然后,在 60°C 的 1M 盐酸中浸渍 12 小时之后,经过充分水洗,从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0085] 实施例 4 :

[0086] 将厚 50  $\mu$  m、3cm $\times$ 2cm 的 ETFE 膜加入到带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行置换。在该状态下,室温照射 20kGy 的  $\gamma$  射线 (剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的 4-乙酰氧基苯乙烯单体的二噁烷溶液 (50vol%) 30ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 60°C 的恒温水槽内反应 8 小时。反应结束后,通过在 60°C 的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 93% 的接枝膜。通过将该接枝膜在 50°C 的氢氧化钠甲醇溶液 (相对于接枝膜中所含的乙酸酯为 1.2 倍当量) 中浸渍 2 小时,对羟基进行了 100% 脱保护。将脱保护后的接枝膜浸渍在下述反应溶液中,使其回流 4 小时以进行磺化,其中,所述反应溶液是用 30mL 甲苯对 1,3-丙磺酸内酯 2.5mmol (0.22mL) 和三乙胺 2.5mmol (0.35mL) 进行稀释而得到的溶液。然后,在 60°C 的 1M 盐酸中浸渍 12 小时之后,经过充分水洗,从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0087] 实施例 5 :

[0088] 将厚 50  $\mu$  m、3cm $\times$ 2cm 的 ETFE 膜加入到带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下,室温照射 20kGy 的  $\gamma$  射线 (剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的 1-羟基甲基丙烯酸甲酯单体的二噁烷溶液 (50vol%) 30ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 60°C 的恒温水槽内反应 24 小时。反应结束后,通过在 60°C 的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 94% 的接枝膜。通过将该接枝膜在 50°C 的 5M 氢氧化钠水溶液和甲醇的混合溶液 (体积比为 1 : 1) 中浸渍 2 小时,对甲基酯进行了 100% 脱保护。将脱保护后的接枝膜浸渍在下述反应溶液中,使其回流 4 小时以进行了磺化,其中,所述反应溶液是用 30mL 甲苯对 1,3-丙磺酸内酯 2.5mmol (0.22mL) 和三乙胺 2.5mmol (0.35mL) 进行稀释而得到的溶液。然后,在 60°C 的 1M 盐酸中浸渍 24 小时之后,经过充分水洗,从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0089] 实施例 6 :

[0090] 将厚 50  $\mu$  m、3cm $\times$ 2cm 的聚醚醚酮 (PEEK) 膜 (Victrex 制造,非晶性 PEEK) 加入到

带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下,室温照射 200kGy 的  $\gamma$  射线(剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的 1-羟基甲基丙烯酸甲酯单体的二噁烷溶液(50vol%)30ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 60℃的恒温水槽内反应 24 小时。反应结束后,通过在 60℃的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 94%的接枝膜。通过将该接枝膜在 50℃的 5M 氢氧化钠水溶液和甲醇的混合溶液(体积比为 1:1)中浸渍 2 小时,对甲基酯进行了定量脱保护。将脱保护后的接枝膜浸渍在下述反应溶液中,使其回流 4 小时以进行了磺化,其中,所述反应溶液是用 30mL 甲苯对 1,3-丙磺酸内酯 2.5mmol(0.22mL)和三乙胺 2.5mmol(0.35mL)进行稀释而得到的溶液。然后,在 60℃的 1M 盐酸中浸渍 24 小时之后,经过充分水洗,从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0091] 实施例 7:

[0092] 将厚 50  $\mu$ m、3cm $\times$ 2cm 的聚醚醚酮(PEEK)膜加入到带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下,室温照射 200kGy 的  $\gamma$  射线(剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的乙酸乙烯酯单体溶液(100%)30ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 40℃的恒温水槽内反应 10 小时。反应结束后,通过在 60℃的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 70~90%的接枝膜。利用与实施例 1 相同的方法对得到的接枝膜进行了羟基的脱保护和磺化,从而制成了电解质膜。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0093] 比较例 1:

[0094] 将厚 50  $\mu$ m、3cm $\times$ 2cm 的 ETFE 膜加入到带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下,室温照射 15kGy 的  $\gamma$  射线(剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的苯乙烯单体的甲苯溶液(50vol%)20ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 60℃的恒温水槽内反应 8 小时。反应结束后,通过在 60℃的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 55%的接枝膜。将经过该接枝聚合而得到的膜浸渍在由 1,2-二氯乙烷稀释的 0.2M 的氯磺酸溶液中,并在 50℃下反应 6 小时,从而进行了磺化,之后,进行了充分水洗。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0095] 比较例 2:

[0096] 将厚 50  $\mu$ m、3cm $\times$ 2cm 的聚醚醚酮(PEEK)膜加入到带旋塞的玻璃制安瓿中,经脱气后,用 1 个大气压的氩气进行了置换。在该状态下,室温照射 200kGy 的  $\gamma$  射线(剂量率:20kGy/h)。照射后,将容器进行真空脱气,加入预先经氩气脱气的苯乙烯磺酸乙酯的二噁烷溶液(50vol%)30ml,使膜浸渍。将容器内置换为氩气后,关闭旋塞,密闭容器,使其在 80℃的恒温水槽内反应 24 小时。反应结束后,通过在 60℃的甲苯中浸渍 3 次来除去未反应的单体及均聚物。然后,使其干燥,从而得到了接枝率为 75%的接枝膜。将得到的接枝膜在 95℃的水中放置 10 小时,从而,磺酸酯发生了水解。对该膜进行了接枝率、磺化率、离子交换容量、含水率、电导率、耐热水性的测定。结果如表 1 所示。

[0097] 表 1 电解质膜的特性

[0098]

	接枝率 (%)	磺化率 (%)	离子交换容量 (meq/g)	含水率 (%)	电导率 (S/cm)	耐热水性 (%)
实施例 1	81	28	1.4	36	0.035	90
实施例 2	81	39	1.6	56	0.095	86
实施例 3	85	33	1.4	31	0.10	95
实施例 4	93	42	1.3	33	0.85	93
实施例 5	94	16	0.66	44	0.95	98
实施例 6	75	38	1.5	42	0.10	98
实施例 7	83	34	1.5	28	0.12	99
比较例 1	55	97	1.6	55	0.096	65
比较例 2	75	33	1.4	66	0.10	80

[0099] 由表 1 所示的结果可知：相比于比较例 1、比较例 2，即，相比于在 ETFE 和 PEEK 上辐射接枝聚合有聚苯乙烯磺酸单体的传统电解质膜，具有接枝聚合有本发明的衍生物单体的烷基醚磺酸结构的实施例 1～6 的电解质膜在显示出同样的离子交换容量、电导率的同时，表现出低含水率，并且其耐热水性得到了改善，可作为一种有效的燃料电池用电解质膜。另外，即便是相同的电解质膜，相比于实施例 1 的电解质膜、即在氟类基体材料膜上具有烃类磺酸接枝链的电解质膜，实施例 4 的电解质膜、即在导入了全氟烷基的电解质膜上接枝丙烯酸单体制成的电介质膜，以及实施例 5 的电解质膜、即在导入了全氟烷基的电解质膜上接枝丙烯酸单体制成的电介质膜显示出优异的电导率及耐热水性。本发明的高有效性在表 1 的结果中得到了证实。