



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102017255 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200980115132. 6

H01B 1/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 26

H01M 4/86 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 8/10 (2006. 01)

2008-049510 2008. 02. 29 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/054114 2009. 02. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/107863 JA 2009. 09. 03

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 广濑贤一 信田浩志 町田洋一郎

堀江健作

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 蔡晓菡 高旭轶

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

高分子电解质组合物

(57) 摘要

本发明提供高分子电解质组合物,该高分子电解质组合物含有以下的成分(A),和选自以下的成分(B1)和成分(B2)中的至少一种成分(B)。(A) 高分子电解质,(B1)与铂的亲密度为10%以上的化合物,(B2)分子内具有选自氮原子、磷原子和硫原子中的至少两种具有未共享电子对的原子的化合物。

1. 高分子电解质组合物，含有以下的成分 (A)，和选自以下的成分 (B1) 和成分 (B2) 中的至少一种成分 (B)，

(A) 高分子电解质

(B1) 与铂的亲合度为 10% 以上的化合物

(B2) 分子内具有选自氮原子、磷原子和硫原子中的至少两种具有未共享电子对的原子的化合物。

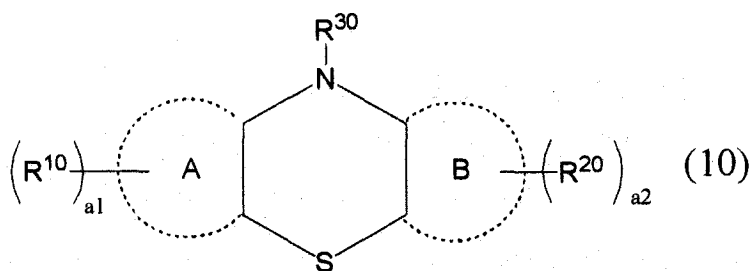
2. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (B) 为所述成分 (B2)。

3. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (B2) 是具有硫基或巯基作为含有硫原子的官能团，且具有氨基或亚氨基作为含有氮原子的官能团的化合物。

4. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (B2) 是具有杂环的化合物，所述杂环含有所述具有未共享电子对的原子中的至少一个。

5. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (B) 为所述成分 (B1)。

6. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (B) 为以下的式 (10) 表示的吩噻嗪类，



(式中，A 环和 B 环相同或不同，表示苯环或萘环，与 A 环键合的 R^{10} 、与 B 环键合的 R^{20} 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷硫基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基或卤原子， a_1 和 a_2 相同或不同，表示 0 ~ 2 的整数， a_1 为 2 时，2 个 R^{10} 可以相同或不同， a_2 为 2 时，2 个 R^{20} 可以相同或不同， R^{30} 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的卤代烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基。)

7. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，相对于所述成分 (A) 100 重量份，所述成分 (B) 为 0.1 ~ 30 重量份。

8. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其中，所述成分 (A) 为烃高分子电解质。

9. 如权利要求 8 所述的高分子电解质组合物，其中，烃高分子电解质含有导入了选自磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、膦酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 和磺酰亚胺基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$) 中的至少 1 种酸性基团的脂肪族烃或芳烃。

10. 如权利要求 1 所述的高分子电解质组合物，其进一步含有以下的成分 (C)，

(C) 催化剂成分。

11. 高分子电解质膜，其由权利要求 1 所述的高分子电解质组合物制造。
12. 膜－电极接合体，其具有权利要求 11 所述的高分子电解质膜。
13. 催化剂层，其由权利要求 10 所述的高分子电解质组合物制造。
14. 膜－电极接合体，其具有权利要求 13 所述的催化剂层。
15. 固体高分子型燃料电池，其具有权利要求 12 或 14 所述的膜－电极接合体。

高分子电解质组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子电解质组合物。更具体地，涉及在得到固体高分子型燃料电池的部件方面合适的高分子电解质组合物。

背景技术

[0002] 固体高分子型燃料电池（以下有时称为“燃料电池”）为通过氢与氧的化学反应而发电的发电装置，作为下一代能源之一在电子仪器产业、车辆产业等领域中备受期待。燃料电池以在分子电解质膜的两面分别具有催化剂层的膜-电极接合体（以下有时称为“MEA”）作为基本单元来构成。而且，该催化剂层中通常使用铂或铂系合金的微粒作为催化剂成分。

[0003] 作为燃料电池中使用的高分子电解质膜，替代以往的氟系高分子电解质，廉价且耐热性优异的烃高分子电解质受到瞩目。该烃高分子电解质中，可以形成具有离子传导性成分的离子性链段和不具有离子传导性成分的非离子性链段微相分离的高分子电解质膜的高分子电解质，由于在分子电解质膜中，离子性链段形成良好的离子传导路径，具有表现出优异的离子传导性的优选特性，因此迄今为止对其进行了各种研究（例如参照日本特开 2003-31232 号公报、日本特开 2003-113136 号公报）。

[0004] 但是，包含烃高分子电解质的高分子电解质膜与包含氟系高分子电解质的高分子电解质膜相比，燃料电池的长期运转稳定性（以下称为“长期稳定性”）有时低。作为该长期稳定性低的主要原因，推测了各种原因，作为其中之一，已知是由于燃料电池工作时产生的过氧化物（例如过氧化氢等）或由该过氧化物产生的自由基导致高分子电解质膜劣化。因此认为提高高分子电解质膜对于这种过氧化物、自由基（以下有时将这些过氧化物和自由基总称为“过氧化物成分”）的耐久性（以下称为“自由基耐性”）是实现燃料电池的长期稳定性的一种对策。

[0005] 此外，近年来作为降低燃料电池的长期稳定性的主要原因，有报告指出在燃料电池工作中，处于催化剂层的铂的一部分在分子电解质膜内析出，在该析出的铂的附近易产生过氧化物成分。在该文献中还报告了这种过氧化物成分助长了高分子电解质膜的劣化（参照长谷川直树等，第 49 回电池讨论会预稿集（2008 年），19 页）。

[0006] 具有由于在燃料电池工作中产生的过氧化物成分而劣化的高分子电解质膜的燃料电池，其发电性能存在降低的趋势。这是由于劣化了的高分子电解质膜的离子传导性降低。

[0007] 另一方面，在分子材料领域中，一直以来例如受阻酚类抗氧化剂等抗氧化剂用于抑制加工时的熔融劣化、经时产生的氧化劣化。但是，即使为了提高自由基耐性，在燃料电池用分子电解质膜中使用这种抗氧化剂，燃料电池的长期稳定性的改善也不充分。使这种长期稳定性良好是实现燃料电池的实用化的重要课题，急切地期待实现可以得到长期稳定性优异的燃料电池的燃料电池用部件、特别是分子电解质膜。

[0008] 这种情况下，本发明的目的在于，提供可以得到实现长期稳定性优异的燃料电

池的燃料电池用部件、特别是高分子电解质膜的高分子电解质组合物。进一步地，其目的在于，提供使用该高分子电解质膜的长期稳定性优异的燃料电池。

发明内容

[0009] 为了解决上述课题，本发明人进行深入研究，结果完成了本发明。即，本发明提供以下的<1>。

[0010] <1> 高分子电解质组合物，含有以下的成分(A)、和选自以下的成分(B1)和成分(B2)中的成分(B)，

[0011] (A) 高分子电解质

[0012] (B1) 与铂的亲合度为 10% 以上的化合物

[0013] (B2) 分子内具有至少两种选自氮原子、磷原子和硫原子中的具有未共享电子对的原子的化合物。

[0014] 本发明人发现，通过含有与铂的亲合度（以下称为“铂亲合度”）为特定量以上的化合物[成分(B1)]的高分子电解质组合物来制造燃料电池用部件、特别是高分子电解质膜时，可以防止长谷川直树等，第 49 回电池讨论会预稿集(2008 年)，19 页中报告的铂在膜内的析出。如此防止由于燃料电池工作而产生的铂的析出可以实现长期稳定性优异的燃料电池。

[0015] 在以下的说明中，有时将实现这种长期稳定性优异的燃料电池的高分子电解质膜称为“长期稳定性优异的高分子电解质膜”。

[0016] 此外，本发明人发现，通过含有特定的原子分子内具有未共享电子对的化合物[成分(B2)]的高分子电解质组合物，可以显著提高得到的高分子电解质膜本身的自由基耐性。这样，自由基耐性优异的高分子电解质膜可以实现长期稳定性优异的燃料电池。因此，本发明提供以下的<2>～<4>。

[0017] <2> 权利要求 1 中记载的高分子电解质组合物，其中，上述成分(B)为上述成分(B2)；

[0018] <3><1> 或 <2> 的高分子电解质组合物，其中，上述成分(B2)是具有巯基或巯基作为含有硫原子的官能团，且具有氨基或亚氨基作为含有氮原子的官能团的化合物，

[0019] <4><1>～<3> 中任意一项的高分子电解质组合物，其中，上述成分(B2)是具有杂环的化合物，所述杂环含有上述具有未共享电子对的原子中的至少一个，

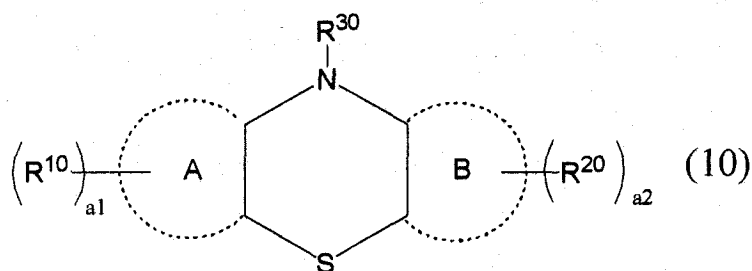
[0020] 如上所述，成分(B1)可以充分防止铂在燃料电池电解质膜中的析出，进一步提供以下的<5>。

[0021] <5><1> 的高分子电解质组合物，其中，上述成分(B)为上述成分(B1)。

[0022] 进一步地，作为分子内具有氮原子和硫原子作为具有未共享电子对的原子、且铂亲合度为 10% 以上的化合物，发明人发现了吩噻嗪类。即，本发明提供以下的<6>。

[0023] <6><1>～<4> 中任意一项的高分子电解质组合物，其中，上述成分(B)为以下的式(10)表示的吩噻嗪类，

[0024]



[0025] (式中, A 环和 B 环相同或不同, 表示苯环或萘环。与 A 环键合的 R^{10} 、与 B 环键合的 R^{20} 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷硫基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基或卤原子。 a_1 和 a_2 相同或不同, 表示 0 ~ 2 的整数。 a_1 为 2 时, 2 个 R^{10} 可以相同或不同, a_2 为 2 时, 2 个 R^{20} 可以相同或不同。 R^{30} 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的卤代烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基)。

[0026] 上式 (10) 表示的吩噻嗪类可以用作上述成分 (B1), 也可以用作上述成分 (B2), 可以防止高分子电解质膜中的铂的析出, 同时提高该高分子电解质膜本身的自由基耐性。

[0027] 进一步地, 作为上述任意一项的高分子电解质组合物涉及的具体实施方式, 本发明提供以下的 <7> ~ <9>。

[0028] <7><1> ~ <6> 中任意一项的高分子电解质组合物, 其中, 相对于上述成分 (A) 100 重量份, 上述成分 (B) 为 0.1 ~ 30 重量份。

[0029] <8><1> ~ <7> 中任意一项的高分子电解质组合物, 其中, 上述成分 (A) 为烃高分子电解质。

[0030] <9><8> 的高分子电解质组合物, 其中, 烃高分子电解质含有导入了选自磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、膦酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 和磺酰亚胺基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$) 中的至少 1 种酸性基团的脂肪族烃或芳烃。

[0031] <10><1> ~ <9> 中任意一项的高分子电解质组合物, 其进一步含有以下的成分 (C),

[0032] (C) 催化剂成分。

[0033] 此外, 本发明提供使用上述任意一项的高分子电解质组合物的以下的 <11> ~ <15>。

[0034] <11> 高分子电解质膜, 其由 <1> ~ <9> 中任意一项的高分子电解质组合物制造,

[0035] <12> 膜 - 电极接合体, 其具有 <11> 的高分子电解质膜,

[0036] <13> 催化剂层, 其由 <10> 的高分子电解质组合物制造,

[0037] <14> 膜 - 电极接合体, 其具有 <13> 的催化剂层,

[0038] <15> 燃料电池 (固体高分子型燃料电池), 其具有 <12> 或 <14> 的膜 - 电极接合体。

具体实施方式

[0039] 本发明的高分子电解质组合物的特征在于, 含有以下的成分 (A), 和选自以下

的成分 (B1) 和成分 (B2) 中的成分 (B),

[0040] (A) 高分子电解质

[0041] (B1) 与铂的亲合度为 10% 以上的化合物

[0042] (B2) 分子内具有至少两种选自氮原子、磷原子和硫原子中的具有未共享电子对的原子的化合物。

[0043] 以下, 将其中含有成分 (B1) 的高分子电解质组合物作为本发明的第一实施方式, 将含有成分 (B2) 的高分子电解质组合物作为本发明的第二实施方式, 将含有成分 (B1) 和成分 (B2) 的高分子电解质组合物作为本发明的第三实施方式进行说明。

[0044] < 第一实施方式 >

[0045] 如上所述, 作为本发明的第一实施方式的高分子电解质组合物含有以下的成分 (A) 和 (B1)。

[0046] < 成分 (B1) >

[0047] 成分 (B1) 是铂亲合度为 10% 以上的化合物。作为得到长期稳定性优异的高分子电解质膜的方法, 本发明人对抑制长谷川直树等, 第 49 回电池讨论会预稿集 (2008 年), 19 页中报告的铂在分子电解质膜内的析出的方法进行了各种研究后, 发现铂亲合度在特定范围的化合物可以充分抑制铂在分子电解质膜内析出。

[0048] 本发明中所称的铂亲合度是表示与铂的亲合性的大小的指标, 特别是表示与离子化了的铂结合或吸附所产生的亲合性。

[0049] 对于求得铂亲合度的方法, 以求得某种特定化合物 (化合物 A) 的铂亲合度为例进行具体说明。首先, 向化合物 A 10mg 添加 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$ 水溶液 (铂浓度为 10ppm 的铂标准溶液) 5ml 制备测定样品。将该测定样品在室温 (约 23°C) 下放置 2 小时。放置后, 求得与化合物 A 结合或吸附的铂的总重量与所使用的铂的总重量的比率。在此, 对通过化合物 A 与铂结合或吸附而生成的产物在该测定样品中析出的情况进行说明。即, 将所使用的铂标准溶液中的铂的浓度设为 X、放置后的测定样品中的液相的铂的浓度设为 Y 时, 可以通过下式算出铂亲合度 (Z)。

[0050] $(Z) = \{(X-Y)/X\} \times 100$

[0051] 通过将如此求得的铂亲合度为 10% 以上的化合物与高分子电解质组合使用, 可以得到长期稳定性优异的高分子电解质膜。该铂亲合度越高则越良好, 优选为 20% 以上, 更优选为 30% 以上, 进一步优选为 50% 以上。已知若铂离子化 (带电), 则形成 $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 等适当的阴离子离子键合或配位键合而成的溶存种 (溶存種)。铂亲合度为上述范围的化合物通过接受这种离子化了的铂的电子, 可以视为可以与铂结合的化合物。

[0052] 本发明人发现, 用作成分 (B1) 的具有特定的铂亲合度的化合物良好地防止在燃料电池工作中可产生的在分子电解质膜内的铂的析出。为了得到铂亲合度为特定量以上的化合物, 例如可以如下进行。金属离子或金属与有机碱的亲合性有时用酸・碱的“硬度”・“软度”来判定 (渡部正利等著, 《错体化学の基础 ウェルナー錯体と有机金属錯体》, 65 ~ 70 页, (株) 讲谈社, 1989 年 5 月 20 日发行)。铂、特别是离子化了的铂 (氧化数为 2 或 4 的铂) 被分类为“软酸”, 与“软碱”具有亲合性。作为该“软碱”, 已知具有含硫原子的官能团 (巯基、巯基等) 的化合物、具有含磷原子的官能

团（膦基等）的化合物。因此，由具有硫原子和 / 或磷原子的化合物中，通过上述铂亲和度测定方法求得铂亲和度，选择该铂亲和度为 10% 以上的化合物，由此可以选择可以适用作上述成分 (B1) 的化合物。特别是络合物的形成容易性由于因所谓的螯合效果所造成的影响也大，因此优选由下述化合物中求得铂亲和度，选择该铂亲和度为 10% 以上的化合物：

[0053] 分子内具有多个硫原子或磷原子的化合物；

[0054] 分子内具有硫原子和磷原子的化合物；

[0055] 具有至少 1 个硫原子或磷原子、进而具有 1 个以上可以形成其它配位键的原子（氧原子或氮原子）的化合物。

[0056] 此外，由本发明的高分子电解质组合物得到高分子电解质膜时，优选使用使得所使用的成分 (B1) 的至少一部分存在于所得到的高分子电解质膜的表面或表面附近的化合物。使用这种化合物作为成分 (B1) 的高分子电解质膜在燃料电池工作中，该成分 (B1) 与离子化了的铂在分子电解质膜表面或其附近结合或吸附，可以期待抑制铂向高分子电解质膜的内部侵入。

[0057] 而且，在分子电解质膜的表面或表面附近是否存在成分 (B1) 可以通过各种表面分析法来判定。作为该表面分析法，可以举出例如 XPS 分析、SIMS 分析、反射吸收法分析等，可以根据使用的成分 (B1) 的种类、适当从这些中选择最优的表面分析法。

[0058] < 第二实施方式 >

[0059] 如上所述，作为本发明的第二实施方式的高分子电解质组合物含有成分 (A) 和成分 (B2)。

[0060] < 成分 (B2) >

[0061] 本发明人发现，将同一分子内具有选自氮原子、磷原子和硫原子中的至少 2 种原子，这些原子都为具有未共享电子对的原子的化合物与高分子电解质组合使用的高分子电解质组合物在得到燃料电池用部件、特别是高分子电解质膜时，该高分子电解质膜的自由基耐性良好。这种成分 (B2) 通过将在燃料电池工作中产生的过氧化物成分分解、捕获或惰性化，使高分子电解质膜等的自由基耐性良好。

[0062] 在适用于上述成分 (B2) 的化合物中，上述具有未共享电子对的原子以含有该原子的官能团的形式存在。以下具体地举出这些官能团的优选例子。

[0063] 作为含有硫原子的官能团，可以举出巯基 (-SH)、硫基 (-S-)、下述具有含硫原子的杂环的噻吩基。作为含有氮原子的官能团，可以举出氨基 (-NR₂，R 为氢原子或任意的有机基团，2 个 R 可以相同或不同，2 个 R 可以键合形成环)、亚氨基 (=NH)、下述具有含氮原子的杂环的吡啶基、咪唑基。作为含有磷原子的官能团，可以举出膦基等具有 3 价磷原子的官能团。

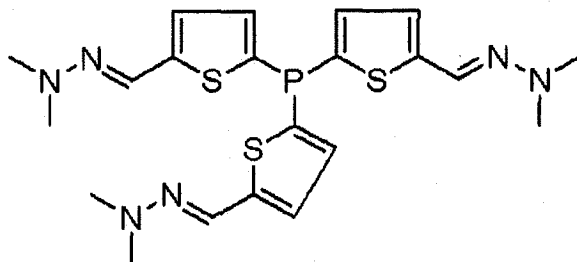
[0064] 作为更具体的成分 (B2) 举出优选的化合物。

[0065] 作为同时具有含氮原子的官能团和含硫原子的官能团的化合物，可以举出吩噻嗪、2- 甲氧基吩噻嗪、2- 甲硫基吩噻嗪、2- 乙硫基吩噻嗪、2- 氯吩噻嗪、2- (三氟甲基) 吩噻嗪、亚甲蓝、苯甲酰基无色亚甲蓝、2- 巯基苯并咪唑、2- 巯基 -5- 甲基苯并咪唑、5- 氨基 -2- 巯基苯并咪唑、2- (甲硫基) 苯并咪唑、2- (4- 噻唑基) 苯并咪唑、苯并噻唑、2, 5- 二甲基苯并噻唑、6- 氨基 -2- 巯基苯并噻唑、2- 巯基 -6- 硝基苯并噻唑、

丙酮苯并噻唑基-2-脲、6-巯基嘌呤、6-甲基巯基嘌呤、2, 6-二巯基嘌呤、2-硫代黄嘌呤 (thioxanthine)、6-硫代鸟嘌呤、2-氨基苯硫醇、2-甲巯基苯胺、4-甲巯基苯胺、4-氨基苯硫醇、2-巯基吡啶、4-巯基吡啶、2, 2'-二吡啶基二硫化物、4, 4'-二吡啶基二硫化物、1, 8-双(2-吡啶基)-3, 6-二硫杂辛烷、8-巯基喹啉盐酸盐、S-甲基硫代巴比妥酸、2-乙基-3-(甲巯基)吡嗪、2-氨基苯基苯基硫醚、双(2-氨基苯基)硫醚、双(4-氨基苯基)硫醚、N-叔丁基苯磺酰胺、2-(2-噻吩基)吡啶等。

[0066] 作为同时具有含硫原子的官能团和含磷原子的官能团的化合物，可以举出三(2-噻吩基)膦、下述结构式表示的化合物 (ALDRICH 公司制 RCL R469378) 等。

[0067]



[0068] 作为同时具有含氮原子的官能团和含磷原子的官能团的化合物，可以举出二苯基-2-吡啶基膦、4-(二甲基氨基)苯基二苯基膦、4, 6-双(二苯基膦基)吩噻嗪等。

[0069] 这些中，优选同时具有含氮原子的官能团和含硫原子的官能团的化合物，更优选具有巯基和/或硫基的官能团和氨基和/或亚氨基的官能团的化合物。在举出的化合物中，吩噻嗪、2-甲氧基吩噻嗪、2-甲巯基吩噻嗪、2-乙巯基吩噻嗪、2-氯吩噻嗪、2-(三氟甲基)吩噻嗪、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、5-氨基-2-巯基苯并咪唑、2-(甲巯基)苯并咪唑、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、6-氨基-2-巯基苯并噻唑、2-巯基-6-硝基苯并噻唑、丙酮苯并噻唑基-2-脲、6-巯基嘌呤、6-甲基巯基嘌呤、2, 6-二巯基嘌呤、2-硫代黄嘌呤、6-硫代鸟嘌呤、2-氨基苯硫醇、2-甲巯基苯胺、4-甲巯基苯胺、4-氨基苯硫醇、2-氨基苯基苯基硫醚、双(2-氨基苯基硫醚)等优选用作成分 (B)。

[0070] 作为成分 (B2)，特别优选举出具有杂环的化合物，所述杂环含有上述具有未共享电子对的原子中的至少 1 个（以下称为“杂环化合物”）。这种杂环化合物具有比较容易与成分 (A) 高分子电解质混合的优点，使用这种杂环化合物形成的高分子电解质组合物在得到高分子电解质膜等燃料电池用部件时，杂环化合物大致均一地存在于该部件中。如此得到高分子电解质膜时，在该高分子电解质膜中大致均一地存在该杂环化合物，换言之，在该高分子电解质膜的表面或表面附近也存在至少一部分该杂环化合物。在上述 MEA 中，高分子电解质膜中与催化剂层接触的部分中，预想到在燃料电池工作中受到过氧化物成分的影响增大，因此在该高分子电解质膜的表面或表面附近存在该杂环化合物（成分 (B2)）在使自由基耐性良好方面可以期待是有效的。

[0071] 作为上述杂环化合物，可以为在分子内具有多个杂环的化合物，所述杂环含有 1 个上述具有未共享电子对的原子；也可以为含有下述杂环的化合物，该杂环含 2 个以上具有未共享电子对的原子。

[0072] 其中，作为含有 1 个以上具有未共享电子对的原子的杂环，可以举出：

[0073] 以吡咯烷环、哌啶环、吡咯啉环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、吡唑环、噻啶环、吡嗪环为代表的具有 1 个以上氮原子的杂环，

[0074] 以四氢噻吩 (thiolane) 环、thiaridine 环、噻吩环、dithiaridine 环为代表的具有 1 个以上硫原子的杂环，

[0075] 以磷杂苯环为代表的具有 1 个以上磷原子的杂环。

[0076] 此外，作为含有 2 个以上不同种类的具有未共享电子对的原子的杂环，可以举出以噻嗪环、噻唑环为代表的具有氮原子和硫原子的杂环。

[0077] 而且，这些杂环由于其共振而电子有可能离域化，而用于成分 (B2) 时，如果该杂环为该共振结构中的一种具有这样一种结构，即具有氮原子、硫原子或磷原子具有未共享电子对的结构，则视为含有具有未共享电子对的原子，含有该杂环的杂环化合物可以适用作成分 (B2)。

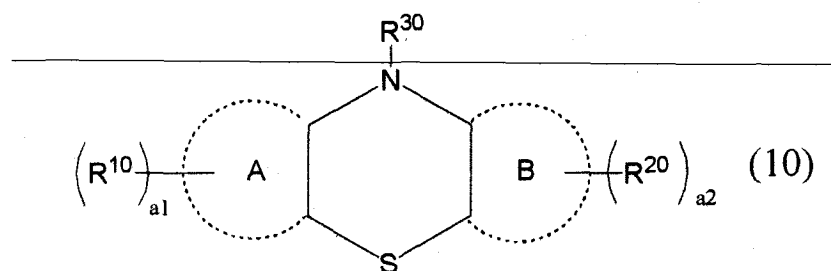
[0078] 作为成分 (B2) 特别优选的杂环化合物，可以举出吩噻嗪、2-甲氧基吩噻嗪、2-甲巯基吩噻嗪、2-乙巯基吩噻嗪、2-氯吩噻嗪、2-(三氟甲基)吩噻嗪、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、5-氨基-2-巯基苯并咪唑、2-(甲巯基)苯并咪唑、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、6-氨基-2-巯基苯并咪唑、2-巯基-6-硝基苯并咪唑、丙酮苯并噻唑基-2-腺、6-巯基嘌呤、6-甲基巯基嘌呤、2, 6-二巯基嘌呤、2-硫代黄嘌呤、6-硫代鸟嘌呤，其中可以举出吩噻嗪、2-甲巯基吩噻嗪、2-乙巯基吩噻嗪、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、5-氨基-2-巯基苯并咪唑、6-甲基巯基嘌呤、2, 6-二巯基嘌呤等。

[0079] <吩噻嗪类>

[0080] 此外，本发明人发现，作为上述杂环化合物，上式 (10) 表示的吩噻嗪类是特别有用的，该吩噻嗪类的上述铂亲和度也为 10% 以上。换言之，该吩噻嗪类为在本发明的第一实施方式 (高分子电解质组合物) 中可以用作成分 (B1)，在本发明的第二实施方式 (高分子电解质组合物) 中可以用作成分 (B2) 的非常有用的化合物。

[0081] 其中，虽然重复，但是以下示出该式 (10)。

[0082]



[0083] 式中，A 环和 B 环相同或不同，表示苯环或萘环。通常吩噻嗪类指的是 A 环和 B 环都为苯环的情况，但是在本发明中，A 环和 B 环中的一方或两方为萘环的情况也称为“吩噻嗪类”。

[0084] 与 A 环键合的 R^{10} 、与 B 环键合的 R^{20} 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷硫基、碳原子数为 6 ~ 10 的芳基或卤原子。作为烷基，可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、己

基、辛基、癸基等，它们可以为直链、支链也可以形成环。作为烷氧基，可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、癸氧基等，它们可以为直链、支链也可以形成环。作为烷硫基，可以举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、己硫基、辛硫基、癸硫基，它们可以为直链、支链也可以形成环。作为芳基，典型地可以举出苯基、萘基等，作为卤原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子等。

[0085] R^{30} 表示氢原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10 的卤代烷基、碳原子数为 6~10 的芳基。烷基、芳基的例子与 R^{10} 、 R^{20} 的情况相同。作为卤代烷基，可以举出在上述举出的烷基中，与碳原子键合的氢原子的一部分或全部取代为氟原子、氯原子等卤原子而成的基团。

[0086] a_1 和 a_2 相同或不同，表示 0~2 的整数。 a_1 为 2 时，2 个 R^{10} 可以相同或不同， a_2 为 2 时，2 个 R^{20} 可以相同或不同。

[0087] 此外，本发明人研究后确认，该吩噻嗪类如在上述求铂亲和度的方法中所说明，通过与铂结合或吸附而在测定样品中析出。该吩噻嗪类由于为杂环化合物的一种，易均一地存在于高分子电解质膜中，存在于该高分子电解质膜的表面或表面附近。而且，即使离子化了的铂向高分子电解质膜侵入，也可以期待在表面或表面附近捕获该离子化了的铂使其惰性化，从而抑制高分子电解质膜的劣化，作为成分 (B1) 是特别有效的。此外，该吩噻嗪类还具有容易求得铂亲和度，易从市场上得到的优点。

[0088] 进一步地，该吩噻嗪类在分子内具有氮原子和硫原子，这些原子都具有未共享电子对。因此，认为有效地表现出这些原子的协同作用，将以各种方式存在的过氧化物成分分解、捕获或惰性化，作为成分 (B2) 也是有效的。

[0089] 作为本发明中使用的成分 (B2)，对优选的杂环化合物、特别是吩噻嗪类进行了说明，但是由从所述杂环化合物衍生的单体单元形成的高分子化合物也可以用作成分 (B2)。即使为这种高分子化合物，只要分子内具有选自氮原子、磷原子和硫原子中的至少 2 种具有未共享电子对的原子，则通过使用该高分子化合物，也可以得到自由基耐性良好的高分子电解质膜等。

[0090] 以上，对含有成分 (B1) 的高分子电解质组合物和含有成分 (B2) 的高分子电解质组合物进行说明，进而对作为成分 (B1)、作为成分 (B2) 有用的吩噻嗪类进行了具体说明，但是例如还可以将分子内具有选自氮原子、磷原子和硫原子中的至少 2 种具有未共享电子对的原子的化合物 (B2) 以及铂亲和度为 10% 以上的成分 (B1) 并用。如此，并用使用成分 (B1) 和成分 (B2) 的情况为作为本发明的第三实施方式的高分子电解质组合物。而且，在以下的说明中，有时将作为本发明的第一实施方式的高分子电解质组合物、作为本发明的第二实施方式的高分子电解质组合物和作为本发明的第三实施方式的高分子电解质组合物总称为“本发明的第一~第三实施方式的高分子电解质组合物”。

[0091] 在上述本发明的第一~第三实施方式中，选自上述成分 (B1) 和上述成分 (B2) 中的至少 1 种成分 (B) 优选在溶剂中可溶。其原因在于，在下述溶液铸塑法中使用本发明的高分子电解质组合物时，这种成分 (B) 与成分 (A) 高分子电解质一起溶解在溶剂中，易制备溶液组合物（高分子电解质溶液）。若使用在这种溶剂或高分子电解质溶液中不溶的化合物作为成分 (B1) 或成分 (B2)，则存在比较难以将高分子电解质组合物制膜而得到高分子电解质膜的趋势。从避免上述不良问题的观点考虑，作为适用于成分 (B) 的化合

物，优选在溶剂中可溶。上述吩噻嗪类在溶剂中充分可溶，从这种溶剂可溶性的观点考虑也是优选的。

[0092] 本发明的高分子电解质组合物中的成分(B)的配合量在不会显著损害成分(A)高分子电解质所具有的离子传导性等特性的范围选择。优选相对于成分(A)100重量份，成分(B)为0.1～30重量份，进一步优选为0.5～25重量份。成分(B)的配合量若在该范围则不仅可以达成燃料电池的长期稳定性，而且不会显著损害高分子电解质(成分(A))的特性，因此不会显著降低高分子电解质膜的发电性能等。

[0093] <成分(A)>

[0094] 接着，对在上述本发明的第一～第三实施方式中共通使用的成分(A)高分子电解质进行说明。

[0095] 作为该高分子电解质，使用Nafion(デュポン社注册商标)、旭化成制的Aciplex(旭化成注册商标)、旭硝子制的Flemion(旭硝子注册商标)等构成高分子电解质膜的氟系高分子电解质，向脂肪族烃、芳烃中导入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)、膦酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、磺酰亚胺基($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$)等酸性基团而成的烃高分子电解质等。其中，如上述背景技术所述，烃高分子电解质由于自由基耐性低，成分(A)为烃高分子电解质的情况下，可以更享受本发明发挥的得到具有优异的自由基耐性的高分子电解质膜等效果。此外，与氟系高分子电解质相比，从低成本观点考虑烃高分子电解质是有利的。

[0096] 作为烃高分子电解质，若含有具有酸性基团的结构单元和不具有离子交换基团(酸性基团和碱性基团)的结构单元，则形成高分子电解质膜时，有耐水性、机械强度优异的趋势，所以优选。该2种结构单元的共聚方式可以为无规共聚、交替共聚、嵌段共聚、接枝共聚中的任意一种，也可以为这些共聚方式的组合。

[0097] 烃高分子电解质指的是以构成该高分子电解质的元素重量含有比表示、卤原子为15重量%以下的高分子电解质。这种烃高分子电解质与上述氟系高分子电解质相比具有廉价的优点，因此更优选，特别优选的烃高分子电解质实质上不含卤原子，具有在燃料电池工作时，不会产生卤化氢等而腐蚀其它部件的优点。

[0098] 烃高分子电解质中，芳族类高分子电解质由于机械强度更优异、耐热性高，也优选。

[0099] 该烃高分子电解质若为具有主要包含具有酸性基团的结构单元的离子性链段和主要包含不具有离子交换基团的结构单元的非离子性链段，共聚方式为嵌段共聚或接枝共聚的高分子电解质，则有易形成下述微相分离结构的高分子电解质膜的趋势，所以优选。而且，若具有酸性基团的链段稠密的相可以在膜厚方向上形成连续相，则具有得到质子传导性更优异的高分子电解质膜的优点，所以更优选。

[0100] 其中，离子性链段指的是相对于构成该链段的结构单元1个，平均含有0.5个以上酸性基团的链段，更优选相对于结构单元1个，平均含有1.0个以上酸性基团。

[0101] 另一方面，非离子性链段指的是相对于构成该链段的结构单元1个，离子交换基团平均小于0.5个的链段，更优选相对于结构单元1个，非离子性链段平均为0.1个以下，进一步优选平均为0.05个以下。

[0102] 典型地说，为离子性链段和非离子性链段通过直接键合而键合、或通过适当的

原子或原子团而键合的方式的嵌段共聚物。

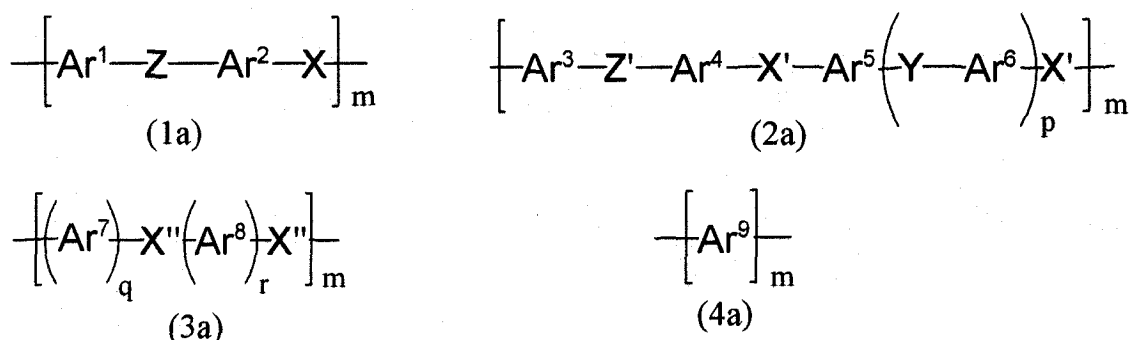
[0103] 在适用于本发明的高分子电解质中, 担负质子传导性的酸性基团的导入量以离子交换容量表示, 优选为 0.5meq/g ~ 4.0meq/g, 更优选为 1.0meq/g ~ 3.0meq/g。若离子交换容量为上述范围, 则作为燃料电池用高分子电解质, 表现出充分的质子传导性, 有耐水性也比较良好的趋势。

[0104] 此外, 作为优选的芳族系高分子电解质, 在离子性链段中, 在该离子性链段的主链具有芳环、进而可以具有含芳环的侧链, 优选为主链的芳环或侧链的芳环中的至少 1 个具有与该芳环直接键合的酸性基团的方式。如此酸性基团与芳环直接键合的芳族类高分子电解质表现出更优异的质子传导性是本发明人发现并在日本特开 2007-177197 号公报中提出的。

[0105] 酸性基团的具体例子如上所述, 这些酸性基团中特别优选磺酸基。

[0106] 更具体地, 本发明中使用的高分子电解质, 可以举出具有下式 (1a)、(2a)、(3a) 或 (4a)[以下有时简称为 “式 (1a) ~ (4a)”] 表示的链段的 1 种以上作为离子性链段,

[0107]

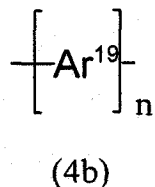
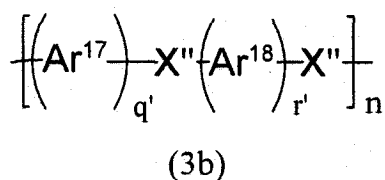
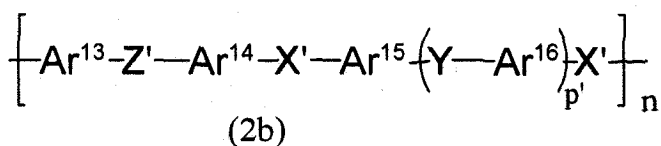
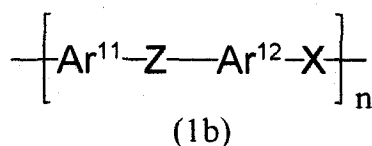


[0108] (式中, m 表示 5 以上的整数。Ar¹ ~ Ar⁹ 相同或不同, 表示主链具有芳环, 进而可以具有含芳环的侧链的二价芳基。该主链的芳环或侧链的芳环中的至少 1 个具有与该芳环直接键合的酸性基团。

[0109] Z、Z' 相同或不同, 表示 CO 或 SO₂, X、X'、X'' 相同或不同, 表示 O 或 S。Y 表示直接键合或下式 (1c) 表示的基团。p 表示 0、1 或 2, q、r 相同或不同, 表示 1、2 或 3)

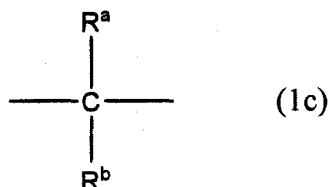
[0110] 具有下式 (1b)、(2b)、(3b) 或 (4b)[以下有时简称为 “式 (1b) ~ (4b)”] 表示的链段的 1 种以上作为非离子性链段的高分子电解质。

[0111]



[0112] (式中, n 表示 5 以上的整数。 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{19}$ 相同或不同, 表示可以具有作为侧链的取代基的二价芳基。 Z 、 Z' 相同或不同, 表示 CO 或 SO_2 , X 、 X' 、 X'' 相同或不同, 表示 O 或 S 。 Y 表示直接键合或下式 (1c) 表示的基团。 p' 表示 0、1 或 2, q' 、 r' 相同或不同, 表示 1、2 或 3)

[0113]



[0114] (式中, R^a 和 R^b 相同或不同, 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、可以具有取代基的碳原子数为 6 ~ 18 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 6 ~ 18 的芳氧基或可以具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的酰基, R^a 可以与 R^b 连结, 和与它们键合的碳原子一起形成环)。

[0115] 式 (1a) ~ (4a) 中的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^9$ 表示二价芳基。 作为二价芳基, 可以举出例如 1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基等二价单环性芳基, 1, 3-亚萘基、1, 4-亚萘基、1, 5-亚萘基、1, 6-亚萘基、1, 7-亚萘基、2, 6-亚萘基、2, 7-亚萘基等二价稠环类芳基, 亚吡啶基、亚喹啉基、亚噻吩基等杂芳基等。 优选为二价单环性芳基。

[0116] 此外, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^9$ 可以被下述基团取代: 可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、可以具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 6 ~ 20 的芳氧基或可以具有取代基的碳原子数为 2 ~ 20 的酰基。

[0117] 在构成式 (1a) 的链段的结构单元中的 Ar^1 和 / 或 Ar^2 、构成式 (2a) 的链段的结构单元中的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 中的至少 1 个、构成式 (3a) 的链段的结构单元中的 Ar^7 和 / 或 Ar^8 、构成式 (4a) 的链段的结构单元中的 Ar^9 中, 构成主链的芳环具有至少一个酸性基团。 作为酸性基团, 如上所述更优选磺酸基。

[0118] 式 (1b) ~ (4b) 中的 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{19}$ 表示二价芳基。 作为二价芳基, 可以举出例如 1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基等二价单环性芳基, 1, 3-亚萘基、1, 4-亚萘基、1, 5-亚萘基、1, 6-亚萘基、1, 7-亚萘基、2, 6-亚萘基、2, 7-亚萘基等二价稠环类芳基, 亚吡啶基、亚喹啉基、亚噻吩基等杂芳基等。 优选为二价单环性芳基。

[0119] 此外, 这些二价芳基可以具有取代基, 该取代基的说明与上述 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^9$ 的情况

相同。

[0120] 作为本发明的成分 (A)，若为得到具有下述微相分离结构的高分子电解质膜的范围，则可以使用嵌段共聚物、接枝共聚物中的任意一种，或使用它们的组合。但是，若考虑到制备上的容易性，优选嵌段共聚物。作为更优选的嵌段共聚物中的链段的组合，可以举出下表 1 所示的组合，其中，优选 <2>、<3>、<4>、<7> 或 <8>，特别优选 <7> 或 <8>。

[0121] 表 1

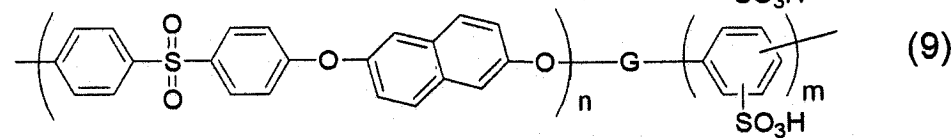
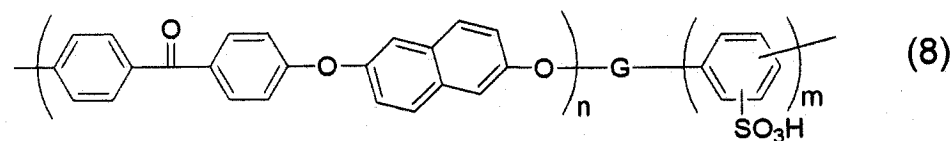
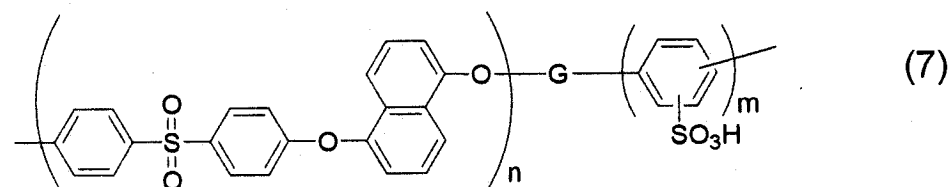
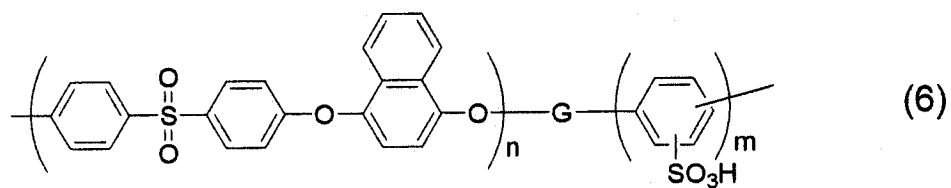
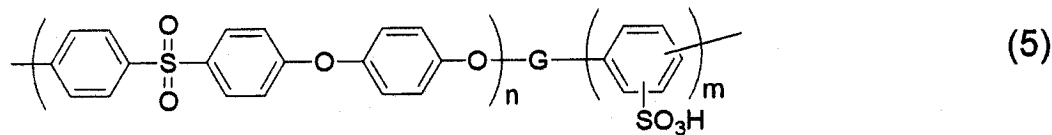
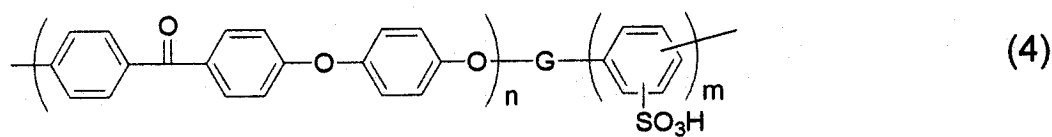
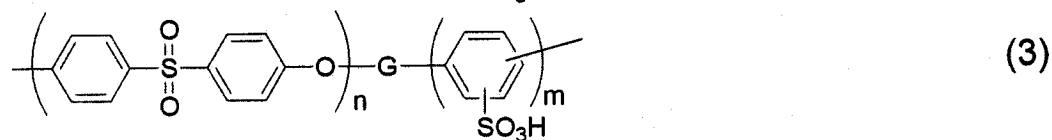
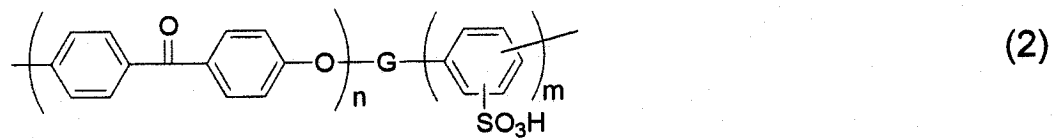
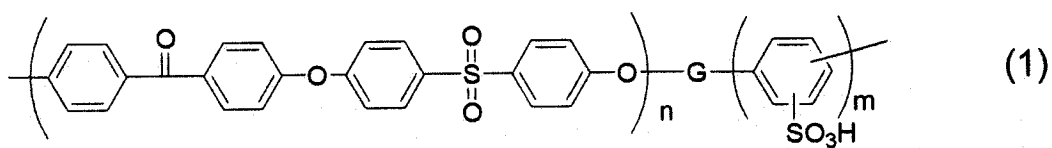
[0122]

嵌段共聚物	离子性链段	非离子性链段
<1>	式 (1a)	式 (1b)
<2>	式 (1a)	式 (2b)
<3>	式 (2a)	式 (1b)
<4>	式 (2a)	式 (2b)
<5>	式 (3a)	式 (1b)
<6>	式 (3a)	式 (2b)
<7>	式 (4a)	式 (1b)
<8>	式 (4a)	式 (2b)

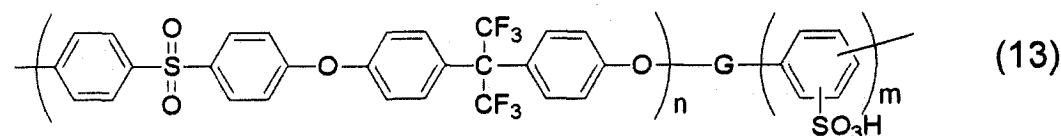
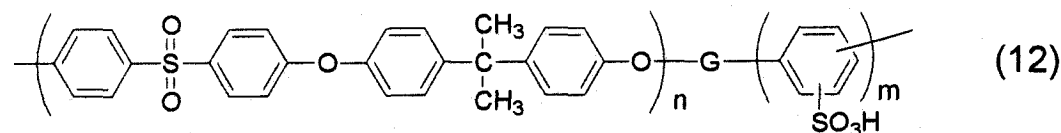
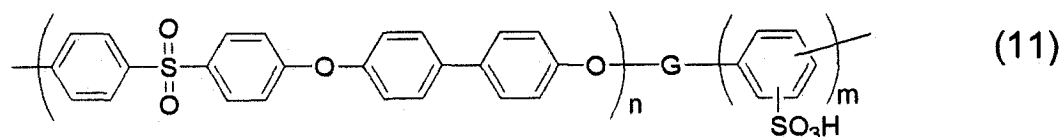
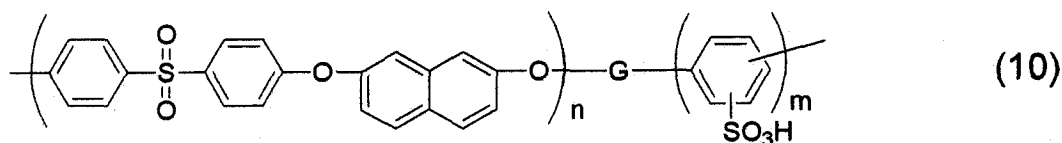
[0123] 此外，作为上述嵌段共聚物，作为离子性链段的式 (1a) ~ (4a) 中的结构单元的重复数 m 、作为非离子性链段的式 (1b) ~ (4b) 中的结构单元的重复数 n 都为 5 以上，优选为 5 ~ 1000，进一步优选为 10 ~ 500。重复数为该范围的高分子电解质，离子传导性（质子传导性）与机械强度和 / 或耐水性的平衡优异，各链段的制备本身也容易，所以优选。

[0124] 具体地，若举出优选的嵌段共聚物，可以举出以下的嵌段共聚物。

[0125]



[0126]



[0127] 而且，上述 (1) ~ (13) 具有包含括号内的结构单元的嵌段，其共聚方式为嵌段共聚，G 表示连结 2 个嵌段的键、原子或二价的原子团。具体地，作为 G，可以举出直接键合、磺酰基、羰基、氧原子、硫原子、二价芳基或通过它们的组合形成的二价基团。

[0128] 作为更优选的嵌段共聚物型高分子电解质，例如在上述例子中，优选为 (3)、(5)、(9) ~ (13)，特别优选为 (3)、(5)、(9)、(10)、(11)、(12)。

[0129] 此外，该高分子电解质的分子量以聚苯乙烯换算的数均分子量表示，优选为 5000 ~ 1000000，特别优选为 15000 ~ 400000。

[0130] 作为该高分子电解质，可以举出例如按照日本特开 2005-126684 号公报和日本特开 2005-139432 号公报得到的嵌段共聚物，日本特开 2007-177197 号公报中本申请人公开的嵌段共聚物。

[0131] 由上述嵌段共聚物的高分子电解质得到的高分子电解质膜易形成含有离子性链段的密度高于非离子性链段的密度的相（以下有时称为“亲水性链段相”）和非离子性链段的密度高于离子性链段的密度的相（以下称为“疏水性链段相”）的微相分离结构。具有这种微相分离结构的高分子电解质膜，亲水性链段相表现出优异的质子传导性，疏水性链段相可以提高机械强度，因此这种亲水性链段相与疏水性链段相形成微相分离结构的高分子电解质膜在本发明中特别优选。

[0132] < 高分子电解质膜 >

[0133] 接着，对由上述本发明的第一 ~ 第三实施方式的高分子电解质组合物制成高分子电解质膜的方法进行说明。作为该制膜方法，特别优选使用由溶液状态制膜的方法（所谓的溶液铸塑法）。此外，在以下的说明中，以本发明的第二实施方式为例进行说明。

[0134] 首先，将成分 (A) 和成分 (B2) 与根据需要的高分子电解质以外的高分子、添加剂等其它成分一起溶解在适当的溶剂中，得到高分子电解质溶液。然后，将该高分子电

解质溶液流延涂布在玻璃基板、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜等支撑基材上(铸塑制膜),除去溶剂,由此在支撑基材上制成高分子电解质膜。然后,通过剥离等除去该支撑基材,制造高分子电解质膜。

[0135] 而且,作为上述添加剂,可以举出通常在高分子中使用增塑剂、稳定剂、脱模剂等、作为保水剂添加的无机或有机微粒。

[0136] 制膜所使用的溶剂若为可以溶解成分(A)、成分(B2)以及根据需要添加的其它成分,然后可以除去的溶剂则不特别限定,优选使用二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)等非质子性极性溶剂,或二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯等氯类溶剂,甲醇、乙醇、丙醇等醇类,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等亚烷基二醇单烷基醚。它们可以单独使用,但是也可以根据需要混合2种以上的溶剂来使用。其中,DMSO、DMF、DMAc、NMP等对高分子电解质的溶解性高,所以优选使用。

[0137] 对得到的高分子电解质膜的厚度不特别限定,但是实用上优选为 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 。膜厚为 $5 \mu\text{m}$ 以上的膜由于实用上的强度更优异而优选, $300 \mu\text{m}$ 以下的膜由于存在膜电阻本身减小的趋势而优选。膜厚可以通过高分子电解质溶液的高分子电解质浓度、支撑基材上的涂布厚度来控制。

[0138] 由本发明的高分子电解质组合物得到的高分子电解质膜如上所述优选具有含有亲水性链段相和疏水性链段相的微相分离结构,这种微相分离结构的高分子电解质膜表现出非常优异的离子传导性以及通过成分(B2)的作用表现出良好的自由基耐性,可以达成燃料电池的长期稳定性。本发明人研究的结果判明,在这种微相分离结构中,由于燃料电池的工作而产生的过氧化物成分主要使构成亲水性链段相的具有酸性基团的链段劣化,结果产生高分子电解质膜本身的经时劣化。本发明的第二实施方式的高分子电解质组合物可以显著提高高分子电解质膜的自由基耐性,特别是亲水性链段相的自由基耐性。而且,作为成分(A),使用具有离子性链段和非离子性链段的嵌段共聚物或接枝共聚物时,例如使用不分解离子性链段而可以分解非离子性链段的试剂(分解剂),选择性地分解该非离子性链段后,对剩余部分的主要含有离子性链段的分解物的分子量通过GPC(凝胶渗透色谱)分析等进行分析,由此可以判定亲水性链段的分解程度。上述举出的优选嵌段共聚物(1)~(13)中,作为非离子性链段具有聚醚系聚合物链段,作为离子性链段具有聚亚苯基系聚合物链段,因此作为可以选择性地分解该聚醚系聚合物链段的分解剂,可以适用氢氧化季铵。优选将该氢氧化季铵溶解在甲醇、乙醇等低级醇中后用作分解剂(氢氧化季铵低级醇溶液)。于是,可以向这种氢氧化季铵低级醇溶液中加入嵌段共聚的高分子电解质,在 100°C 左右的反应温度下加温规定时间,由该操作得到含有离子性链段的分解物,对该分解物的分子量进行测定。而且,这种高分子电解质分解中的反应时间如下求得。即,可以对分解反应过程中的反应液适当取样,求得高分子量成分的分子量降低的程度,将该程度大致饱和的时间点作为分解反应的终点。若如此可以适当调整反应时间,则可以调整反应时间、反应温度及使用的分解剂的用量,从而可以通常在 $0.5 \sim 3$ 小时左右结束分解反应。

[0139] 上述微相分离结构指的是例如在用透射型电子显微镜(TEM)观察时,亲水性链段相(微区域)与疏水性链段相(微区域)混在一起,各微区域结构的区域宽度即恒等周

期为几 nm ~ 几百 nm 的结构。优选具有 5nm ~ 100nm 的微区域结构。而且，通过利用 TEM 进行的分析方法，可以容易地确认高分子电解质膜具有微相分离结构，因此可以使成分 (A) 与成分 (B2) 的配合量最优化以表现出这种微相分离结构。

[0140] 此外，为了提高由该高分子电解质组合物制造的高分子电解质膜的强度、柔软性、耐久性，可以通过使该高分子电解质组合物浸渗到多孔质基材中复合化来形成复合膜。复合化方法可以使用公知的方法。

[0141] 作为多孔质基材，若为满足上述使用目的的多孔质基材则不特别限定，可以举出例如多孔质膜、织造布、非织造布、原纤维等，可以不依赖于形状、材质地使用。作为多孔质基材的材质，若考虑到耐热性的观点、物理性强度的增强效果，则优选脂肪族类高分子、芳族类高分子或含氟高分子。

[0142] 得到复合膜时，多孔质基材的膜厚优选为 1 ~ 100 μm 、进一步优选为 3 ~ 30 μm 、特别优选为 5 ~ 20 μm ，多孔质基材的孔径优选为 0.01 ~ 100 μm 、进一步优选为 0.02 ~ 10 μm ，多孔质基材的空隙率优选为 20 ~ 98%、进一步优选为 40 ~ 95%。

[0143] 若多孔质基材的膜厚为 1 μm 以上，则复合化后的强度增强的效果或赋予柔软性、耐久性的增强效果更优异，不易产生漏气 (crossleakage)。此外，若该膜厚为 100 μm 以下，则电阻变得更低，得到的复合膜作为固体高分子型燃料电池的离子传导膜更优异。若该孔径为 0.01 μm 以上，则本发明的共聚物的填充变得更容易，若为 100 μm 以下，则对共聚物的增强效果变得更大。若空隙率为 20% 以上，则离子传导性的阻力变得更小，若为 98% 以下，则多孔质基材本身的强度变得更大、增强效果得到进一步提高，所以优选。

[0144] 此外，这种复合膜的情况下，在通过 TEM 进行的分析方法中，观察复合膜中形成高分子电解质膜的部分，确认形成上述微相分离结构即可。

[0145] 以上对由本发明的第二实施方式的高分子电解质组合物制造的高分子电解质膜或复合膜进行了说明，但是该说明中若将成分 (B2) 替换为成分 (B1)，则由本发明的第一实施方式的高分子电解质组合物也可以制造高分子电解质膜或复合膜。同样地，若将成分 (B2) 替换为成分 (B2) 和成分 (B1) 的混合物，则由本发明的第三实施方式的高分子电解质组合物也可以制造高分子电解质膜或复合膜。

[0146] < 燃料电池 >

[0147] 接着，对使用上述本发明的第一 ~ 第三实施方式的高分子电解质组合物而成的燃料电池进行说明。在以下的说明中，将它们总称为“本发明的高分子电解质组合物”。

[0148] 本发明的燃料电池可以通过在由本发明的高分子电解质组合物形成的高分子电解质膜 (或复合膜) 的两面接合催化剂和作为集电体的导电性物质来制造。

[0149] 其中，作为催化剂，若为可以将与氢或氧的氧化还原反应活化的催化剂则不特别限定，可以使用公知的催化剂，但是优选使用铂或铂系合金的微粒作为催化剂。铂或铂系合金的微粒经常负载在活性炭、石墨等粒子状或纤维状的碳上来使用。

[0150] 将负载在碳上的铂或铂系合金与全氟烷基磺酸树脂的溶剂一起混合形成的糊料 (催化剂油墨) 涂布在玻璃扩散层上并干燥，由此得到与玻璃扩散层层压形成一体的催化剂层。若使得到的催化剂层与高分子电解质膜接合，则可以得到燃料电池用的膜 - 电

极接合体。作为具体的方法，例如可以使用 J.Electrochem.Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2009 中记载的方法等公知的方法。此外，也可以将催化剂油墨涂布在分子电解质膜或分子电解质复合膜上并干燥，在该膜的表面上直接形成催化剂层，得到燃料电池用的膜-电极接合体。

[0151] 其中，作为催化剂层中使用的高分子电解质，可以使用本发明的高分子电解质组合物来替代上述全氟烷基磺酸树脂形成催化剂组合物。使用该催化剂组合物得到的催化剂层与上述分子电解质膜同样地不会显著损害成分 (A) 分子电解质的特性，而可以表现出良好的长期稳定性，因此作为催化剂层是合适的。

[0152] 对于作为集电体的导电性物质，可以使用公知的材料，但是多孔质性的碳织造布、碳非织造布或碳纸由于有效地将原料气体输送到催化剂，所以优选。

[0153] 如此制造的本发明的燃料电池可以以使用氢气、改性氢气、甲醇作为燃料的各种形式使用。

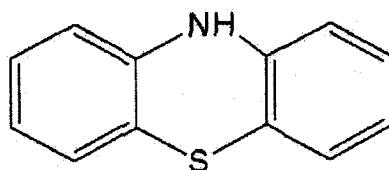
[0154] 如此得到的燃料电池由于长期稳定性优异，在工业上是非常有用的。

[0155] 以下通过实施例对本发明进行说明，但是本发明不被这些实施例所限定。

[0156] 参考例 1 ~ 5

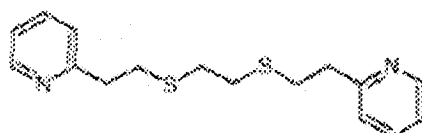
[0157] 作为满足本发明的铂亲和度的成分 (B1)，对下述结构式表示的吩噻嗪、

[0158]



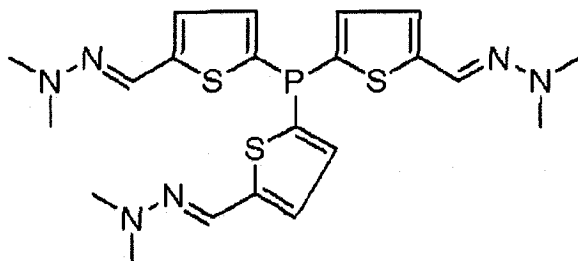
[0159] 下述结构式表示的 1, 8-双(2-吡啶基)-3, 6-二硫杂辛烷、

[0160]



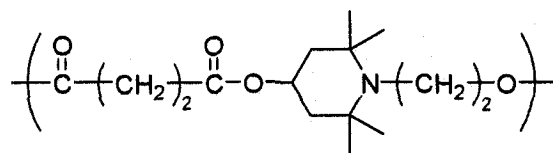
[0161] 下述结构式表示的三(2-噻吩基)膦的铂亲和度进行测定。

[0162]



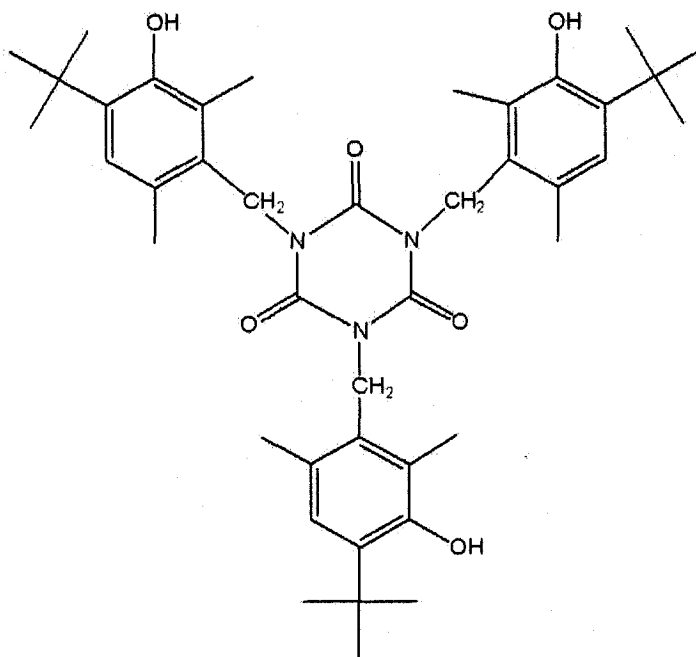
[0163] 此外，作为对于成分 (B1) 的比较例中使用的化合物，对下述结构式表示的 Viosorb04770 (胺类抗氧化剂、共同药品株式会社制)

[0164]



[0165] 下述结构式表示的 Cyanox1790 (酚类抗氧化剂、Cytec 公司制) 的铂亲和度进行测定。

[0166]



[0167] 铂亲和度如下进行测定。向 10ml 的玻璃螺旋瓶 (ガラススクンユービン) 中添加被测定化合物 [成分 (B1)] 10mg, 然后添加将市售的原子吸光用铂标准溶液 (和光纯药工业制、浓度: 1000ppm、存在形态: $\text{H}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$) 稀释至 100 倍而成的溶液 5ml。将成分 (B) 与铂标准溶液振荡混合后, 放置 2 小时, 回收上清液, 用 ICP 发光装置测定铂浓度。然后, 由在被测定化合物的添加前和添加后测定的铂浓度求得铂亲和度。结果如表 2 所示。吩噻嗪的铂亲和度为 50%, 1, 8-双 (2-吡啶基)-3, 6-二硫杂辛烷的铂亲和度为 11%, 三 (2-噻吩基) 膦的铂亲和度为 32%, 确认了与铂的亲合性。另一方面, 虽然确认了与铂的亲合性, 但是 Viosorb04770、Cyanox1790 与铂的亲合度为 1% 左右, 与铂的亲合性非常低。

[0168] 表 2

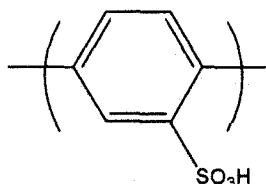
[0169]

	成分(B)	成分(B)添加前	成分(B)添加后	铂亲和度
参考例 1	吩噻嗪	10.0ppm	5.0ppm	50%
参考例 2	1,8-双(2-吡啶基)-3,6-二硫杂辛烷	10.0ppm	8.9ppm	11%
参考例 3	三(2-噻吩基)膦	10.0ppm	6.8ppm	32%
参考例 4	Viosorb04770	10.0ppm	9.9ppm	1%
参考例 5	Cyanox1790	10.0ppm	9.9ppm	1%

[0170] 实施例 1

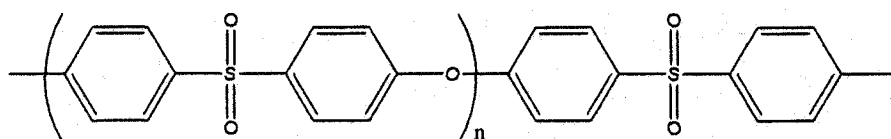
[0171] 作为成分(A) 高分子电解质, 参考日本特开 2007-284653 号公报记载的方法, 用 スミカエクスセル PES 5200P (住友化学株式会社制、 $M_w = 73000$) 合成的具有包含下式所示的重复单元的具有磺酸基的链段(离子性链段), 和

[0172]



[0173] 下式所示的非离子性链段的嵌段共聚物 1 (离子交换容量 = 2.50meq/g、 $M_w = 340000$ 、 $M_n = 160000$)。

[0174]



[0175] 将该嵌段共聚物 1 和上述吩噻嗪溶解在二甲基亚砜中以形成约 8.5 重量%的浓度 (嵌段共聚物 1/ 吩噻嗪的重量比 = 95 重量% / 5 重量%), 制备高分子电解质溶液。然后, 将该高分子电解质溶液均一地涂布扩展在 PET 基材上。涂布后, 在 80℃下对高分子电解质溶液进行常压干燥。然后, 将得到的膜浸渍在 2N 硫酸中, 洗涤后, 用离子交换水洗涤, 进一步进行常温干燥后, 从 PET 基材剥离, 由此得到高分子电解质膜 1。

[0176] (催化剂油墨的制备)

[0177] 向市售的 5 重量% Nafion 溶液 (溶剂: 水与低级醇的混合物) 11.4mL 中投入负载有铂的铂负载碳 (SA50BK、N · E · CHEMCAT 制、铂含量: 50 重量%) 1.00g, 进而加入乙醇 50.20g、水 7.04g。对得到的混合物进行 1 小时超声波处理后, 用搅拌器搅拌 5 小时, 得到催化剂油墨。

[0178] (膜-电极接合体的制造)

[0179] 接着，在通过上述制造方法得到的高分子电解质膜的一面的中央部的5.2cm见方的区域利用喷涂法涂布上述催化剂油墨。此时，将从吐出口到膜的距离设为6cm，将台温度设为75℃。通过同样的方法进行8次重复涂布后，将涂布物放置在台上15分钟，由此除去溶剂，形成阳极催化剂层。得到的阳极催化剂层由其组成和涂布重量算出含有0.6mg/cm²的铂。接着，在高分子电解质膜的阳极催化剂层相反侧的面也同样地涂布催化剂油墨，形成含有0.6mg/cm²的铂的阴极催化剂层。由此，得到膜-电极接合体。

[0180] (燃料电池单元的制造)

[0181] 使用市售的JARI标准单元制造燃料电池单元。即，在上述膜-电极接合体的两外侧依次配置作为气体扩散层的碳布和对气体通路用的槽进行切削加工而成的碳制隔板，进而在其外侧依次配置集电体和端板，用螺栓将它们固定，由此组装有效电极面积为25cm²的燃料电池单元。

[0182] (燃料电池单元的特性评价[负荷变动试验])

[0183] 将得到的燃料电池单元保持在80℃的同时，向单元中导入低加湿状态的氢(70mL/分钟、背压0.1MPaG)和低加湿状态的空气(174mL/分钟、背压0.05MPaG)，在开电路和恒定电流下进行负荷变动试验。在该条件下使燃料电池单元工作200小时后，取出膜-电极接合体并投入到乙醇/水的混合溶液中，进而进行超声波处理，由此除去催化剂层。然后，按照下述顺序对残留的高分子电解质膜的亲水链段的分子量进行测定。即，向膜中的聚亚芳基系嵌段共聚物4mg添加二甲基亚砷8ml并使其溶解后，在100℃下与四甲基氢氧化铵的25%甲醇溶液10μL反应2小时，放冷后，通过凝胶渗透色谱(GPC)对得到的溶液的分子量进行测定。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的重均分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的重均分子量的维持率如表3所示。该维持率越高则意味着高分子电解质膜的劣化越小。而且，GPC的测定条件如下所述。

[0184] • 色谱柱：TOSOH公司制TSK gel GMHHR-M 1根

[0185] • 柱温：40℃

[0186] • 流动相溶剂：N，N-二甲基甲酰胺(添加LiBr以达到10mmol/dm³)

[0187] • 溶剂流量：0.5mL/分钟

[0188] (负荷变动试验前后存在于高分子电解质膜的铂量的分析方法)

[0189] 以1.25cm×1.25cm的尺寸切出负荷变动试验前后的膜-电极接合体，用涂布有乙醇/水的混合溶剂的棉棒剥去膜-电极接合体的表面，由此除去催化剂层。将残留的高分子电解质膜加入到烧杯中，添加王水10ml，用80℃加热板加热30小时，溶解存在于高分子电解质膜中的铂。放冷后，在20ml容量瓶中定容，用ICP发光装置(SII制SPS3000)测定铂的浓度。负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后的高分子电解质膜的铂增加量如表4所示。

[0190] 比较例1

[0191] 除了在高分子电解质膜的制造中，不添加吩噻嗪之外，通过与实施例1同样的方法组装燃料电池单元，实施负荷变动实验。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的分子量的维持率如表3所示。此外，负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后高分子电解质膜的铂增加量如表4所示。

[0192] 比较例 2

[0193] 除了在高分子电解质膜的制造中, 使用胺类抗氧化剂 Viosorb04770 来替代吩噻嗪之外, 通过与实施例 1 同样的方法组装燃料电池单元, 实施负荷变动实验。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的分子量的维持率如表 3 所示。此外, 负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后高分子电解质膜的铂增加量如表 4 所示。

[0194] 比较例 3

[0195] 除了在高分子电解质膜的制造中, 使用酚类抗氧化剂 Cyanox1790 来替代吩噻嗪之外, 通过与实施例 1 同样的方法组装燃料电池单元, 实施负荷变动实验。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的分子量的维持率如表 3 所示。此外, 负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后高分子电解质膜的铂增加量如表 4 所示。

[0196] 表 3

[0197]

	成分(B)	负荷变动试验前	负荷变动试验后	分子量维持率
实施例 1	吩噻嗪	1.63×10^5	1.62×10^5	99%
比较例 1	无	1.64×10^5	9.16×10^4	56%
比较例 2	Viosorb 04770	1.60×10^5	8.99×10^4	56%
比较例 3	Cyanox 1790	1.61×10^5	7.49×10^4	47%

[0198] 表 4

[0199]

	成分(B)	负荷变动试验前	负荷变动试验后	增加量
实施例 1	吩噻嗪	$4.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$5.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
比较例 1	无	$4.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$8.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$4.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
比较例 2	Viosorb 04770	$3.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$9.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$6.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
比较例 3	Cyanox 1790	$3.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$10.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$7.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

[0200] 使用本发明的成分 (B1)、即上述铂亲和度高的吩噻嗪制造的高分子电解质膜, 在负荷变动试验前后都充分维持离子性链段的分子量, 表明具有优异的长期稳定性。

[0201] 另一方面,使用铂亲和度为 1%左右的 Viosorb04770、Cyanox1790 时(比较例 2、3),不使用成分(B)时(比较例 1)中,离子性链段的分子量以维持率表示,降低至 47~56%,长期稳定性低。

[0202] 此外,对侵入高分子电解质膜中的铂量进行研究(表 4),结果表明实施例 1 的高分子电解质膜中铂的侵入量极低,良好地抑制了铂的侵入。

[0203] 实施例 2~3

[0204] 除了在高分子电解质膜的制造中,使用 1,8-双(2-吡啶基)-3,6-二硫杂辛烷或三(2-噻吩基)膦来替代吩噻嗪之外,通过与实施例 1 同样的方法组装燃料电池单元,实施负荷变动实验,由于这些成分(B 1)的铂亲和度都为 10%以上,在负荷变动试验前后都充分维持离子性链段的分子量,可以得到具有优异的长期稳定性的高分子电解质膜。这是由于,这些高分子电解质膜良好地抑制了铂的侵入。

[0205] 实施例 4

[0206] 作为成分(A)高分子电解质,使用スミカエクスル PES 3600P(住友化学株式会社制、 $M_w = 46000$)来替代スミカエクスル PES 5200P(住友化学株式会社制、 $M_w = 73000$)合成嵌段共聚物 2(离子交换容量=2.60meq/g、 $M_w = 250000$ 、 $M_n = 120000$)。使用该嵌段共聚物 2 来替代嵌段共聚物 1,除此之外,与实施例 1 同样地组装燃料电池单元,实施负荷变动实验。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的重均分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的重均分子量的维持率如表 5 所示。此外,负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后的高分子电解质膜的铂增加量如表 6 所示。

[0207] 比较例 4

[0208] 除了在高分子电解质膜的制造中,不添加吩噻嗪之外,通过与实施例 2 同样的方法组装燃料电池单元,实施负荷变动实验。负荷变动试验前和试验后的亲水链段的分子量以及负荷变动试验前后的高分子电解质膜的分子量的维持率如表 5 所示。此外,负荷变动试验前和试验后的存在于高分子电解质膜中的铂量以及负荷变动前后的高分子电解质膜的铂增加量如表 6 所示。

[0209] 表 5

[0210]

	成分(B)	负荷变动试验前	负荷变动试验后	分子量维持率
实施例 4	吩噻嗪	9.87×10^4	9.42×10^4	95%
比较例 4	无	9.77×10^4	6.73×10^4	69%

[0211] 表 6

[0212]

	成分(B)	负荷变动试验前	负荷变动试验后	铂增加量
实施例 4	吩噻嗪	$3.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$4.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$1.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

比较例 4	无	3.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	6.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	2.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
-------	---	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

[0213] 由该实施例 4 和比较例 4 的结果判明，即使改变高分子电解质时，通过吩噻嗪实现的自由基耐性也良好。

[0214] 此外，对侵入到高分子电解质膜中的铂量进行研究（表 6），结果判明实施例 2 的高分子电解质膜中铂的侵入量也极低，良好地抑制了铂的侵入。

[0215] 实施例 5

[0216] 对于实施例 1 制造的高分子电解质膜，在以下的试验条件下进行自由基耐性评价。结果如表 7 所示。

[0217] （自由基耐性评价 1）

[0218] 在 3% 过氧化氢中溶解氯化亚铁以使铁离子浓度为 8ppm 而制备氯化亚铁水溶液。向该氯化亚铁水溶液中投入高分子电解质膜，就这样在 60℃ 下保温 2 小时。然后取出高分子电解质膜，充分拭去附着的水分后，测定其重量。然后求得氯化亚铁水溶液浸渍前后的重量变化率，由此进行耐自由基性的评价。重量维持率（%）以浸渍后的高分子电解质膜的重量除以浸渍前的高分子电解质膜的重量得到的值 $\times 100(\%)$ 表示。

[0219] 比较例 5

[0220] 除了在高分子电解质膜的制造中，不使用吩噻嗪之外，通过与实施例 5 相同的方法对自由基耐性进行评价。结果如表 7 所示。

[0221] 表 7

[0222]

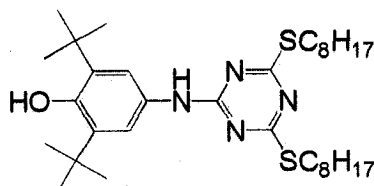
	成分 (B2)	重量维持率
实施例 5	吩噻嗪	38%
比较例 5	无	1%

[0223] 判明不使用吩噻嗪作为成分 (B2) 的比较例 5 的高分子电解质膜，由于在氯化亚铁水溶液中生成的过氧化物成分等而几乎都分解。与此相对地，使用吩噻嗪作为成分 (B2) 的实施例 5 的高分子电解质膜，重量维持率约为 40%，即使在极其容易产生过氧化物成分的氯化亚铁水溶液中，也维持其重量，自由基耐性优异。

[0224] 实施例 6

[0225] 除了在高分子电解质膜的制造中，使用 Irganox565 来替代吩噻嗪之外，通过与实施例 1 相同的方法制造高分子电解质膜。对于该高分子电解质膜，在比实施例 5（自由基耐性评价 1）温和的条件下评价自由基耐性。具体地，为下述试验条件。其结果如表 8 所示。而且，该 Irganox565（チバ・スペシヤヴテイ・ケミカルズ制）以下述结构式表示、在分子内含有硫原子和氮原子。

[0226]



[0227] (自由基耐性评价 2)

[0228] 在3%过氧化氢中溶解氯化亚铁以使铁离子浓度为4ppm而制备氯化亚铁水溶液。向该氯化亚铁水溶液中投入高分子电解质膜，就这样在60℃下保温2小时。然后取出高分子电解质膜，充分拭去附着的水分后，测定其重量。然后求得氯化亚铁水溶液浸渍前后的重量变化率，由此进行耐自由基性的评价。而且，重量维持率(%)以浸渍后的高分子电解质膜的重量除以浸渍前的高分子电解质膜的重量得到的值 $\times 100(\%)$ 表示。

[0229] 比较例 6

[0230] 对于比较例 5 中使用的高分子电解质膜，与实施例 6 同样地进行自由基耐性评价。重量维持率如表 8 所示。

[0231] 表 8

[0232]

	成分 (B2)	重量维持率
实施例 6	Irganox565	99%
比较例 6	无	83%

[0233] 判明使用 Irganox565 作为成分 (B2) 时, 与不使用时相比, 自由基耐性提高。

[0234] 产业实用性

[0235] 根据本发明的高分子电解质组合物,可以得到可以实现具有良好的长期稳定性的燃料电池的高分子电解质膜等燃料电池用部件。具有该燃料电池用部件的燃料电池由于长期稳定性极其优异,在工业上极其有用。