



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980418 A

(43)申请公布日 2016. 09. 28

(21)申请号 201580005846.7

(22)申请日 2015.02.03

(30)优先权数据

2014-026795 2014.02.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/052990 2015.02.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/122320 JA 2015.08.20

(71)申请人 德山株式会社

地址 日本山口市

(72)发明人 矶村武范 松村泰德 花崎太一

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 冯志云 王芝艳

(51)Int.Cl.

C08F 8/32(2006.01)

C08F 8/18(2006.01)

C08F 212/14(2006.01)

H01B 1/06(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 8/1053(2016.01)

H01M 8/1072(2016.01)

H01M 8/0239(2016.01)

H01M 8/0245(2016.01)

C08J 5/22(2006.01)

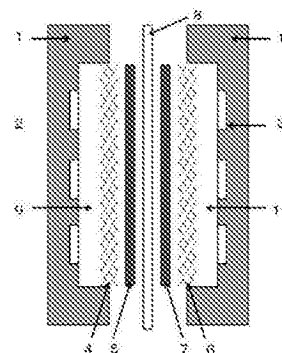
权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54)发明名称

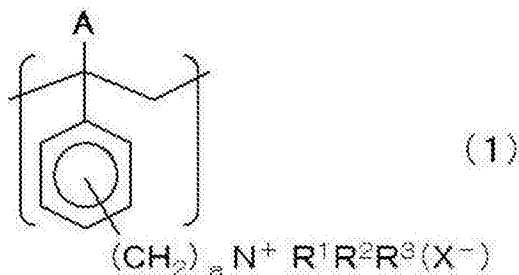
部分季铵化苯乙烯系共聚物、离子传导性赋予剂、催化剂电极层、膜-电极组件及其制造方法、气体扩散电极及其制造方法以及阴离子交换膜型燃料电池

(57)摘要

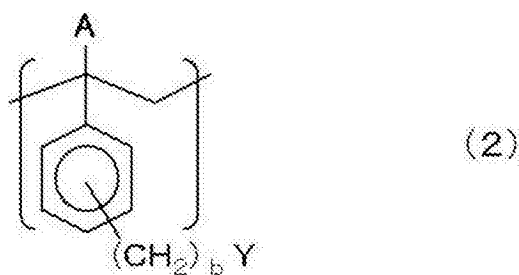
提供一种离子传导性赋予剂,其用于使用阴离子交换膜的燃料电池的离子传导性赋予剂,可维持高的离子传导性和气体扩散性,而且通过将后交联步骤的电极催化剂层的膨润抑制成为微小,可形成高活性的催化剂电极层,得到具有优异的燃料电池输出功率的离子传导性赋予剂。的使用含有一定量具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、及具有卤化烷基的构成单元的部分季铵化苯乙烯系聚合物,可维持高的离子传导性和气体扩散性,而且能够形成在后交联步骤的电极催化剂层的膨润抑制成为微小的高活性的催化剂电极层,可得到优异的燃料电池输出功率。



1. 一种部分季铵化苯乙烯系共聚物, 其特征在于, 含有具有以下述式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元, 及具有以下述式(2)表示的卤化烷基的构成单元的共聚物,



其中, A为氢原子或甲基, a为1~8的整数, R^1 及 R^2 为甲基或乙基, R^3 为碳数1~8的直链状烷基, X^- 为 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者, 可以是任一种类, 也可以是两种以上的抗衡离子混合;



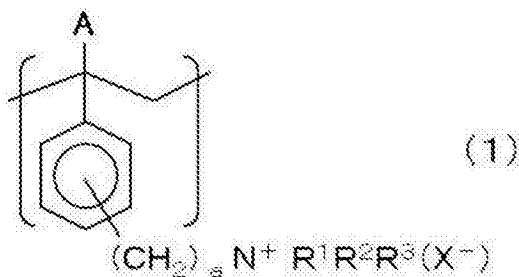
其中, A为氢原子或甲基, b为1~8的整数, Y为卤素原子, Cl、Br、I中的任一者,

以式(1)表示的构成单元的含有率为10~99质量%,

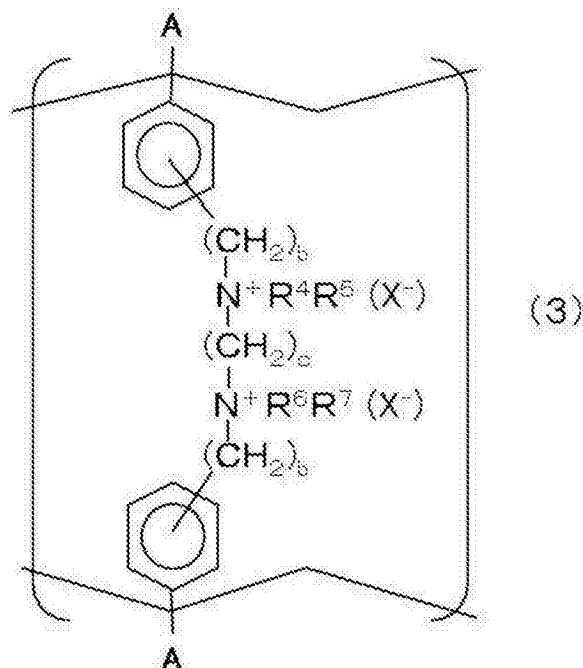
以式(2)表示的构成单元的含有率为1~70质量%。

2. 一种催化剂电极层用离子传导性赋予剂, 使用在由如权利要求1所述的部分季铵化苯乙烯系共聚物所构成的阴离子交换膜型燃料电池。

3. 一种阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层, 其特征在于, 含有具有交联结构的离子传导性赋予剂及电极催化剂, 该具有交联结构的离子传导性赋予剂含有具有以下述式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元, 及具有以下述式(3)表示的交联结构的构成单元的具有交联结构的离子传导性赋予剂,



其中, A为氢原子或甲基, a为1~8的整数, R^1 及 R^2 为甲基或乙基, R^3 为碳数1~8的直链状烷基, X^- 为 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者, 可以是任一种类, 也可以是两种以上的抗衡离子混合;



其中, b 为 1~8 的整数, c 为 2~8 的整数, R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 为选自氢原子、甲基或乙基, X^- 可以是 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者, 也可以是两种以上的抗衡离子混合,

以式(1)表示的构成单元的含有率为 10~95 质量%,

以式(3)表示的构成单元的含有率为 0.1~70 质量%, 将含有如权利要求 2 所述的离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物, 涂布在阴离子交换膜、阴离子交换膜的前驱体、或气体扩散层上, 干燥、形成催化剂电极前驱体层之后, 通过使其与多元胺化合物接触进行季铵化及交联反应而得到。

4. 一种阴离子交换膜型燃料电池用膜-电极组件, 其含有如权利要求 3 所述的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层而成。

5. 一种阴离子交换膜型燃料电池用气体扩散电极, 其含有如权利要求 3 所述的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层而成。

6. 一种阴离子交换膜型燃料电池, 其含有如权利要求 4 所述的阴离子交换膜型燃料电池用膜-电极组件而成。

7. 一种阴离子交换膜型燃料电池, 其含有如权利要求 5 所述的阴离子交换膜型燃料电池用气体扩散电极而成。

8. 一种阴离子交换膜型燃料电池用膜-电极组件的制造方法, 其将含有如权利要求 2 所述的催化剂电极层用离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物, 涂布在阴离子交换膜、或阴离子交换膜的前驱体上, 干燥、形成催化剂电极前驱体层之后, 使其与多元胺化合物接触, 进行季铵化及交联反应。

9. 一种阴离子交换膜型燃料电池用气体扩散电极的制造方法, 其将含有如权利要求 2 所述的催化剂电极层用离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物涂布在气体扩散层上, 干燥、形成催化剂电极前驱体层之后, 使其与多元胺化合物接触, 进行季铵化及交联反应。

部分季铵化苯乙烯系共聚物、离子传导性赋予剂、催化剂电极层、膜-电极组件及其制造方法、气体扩散电极及其制造方法以及阴离子交换膜型燃料电池

技术领域

[0001] 本发明关于一种新颖的部分季铵化苯乙烯系共聚物、离子传导性赋予剂、催化剂电极层以及阴离子交换膜型燃料电池。又,本发明关于一种膜-电极组件及其制造方法、气体扩散电极及其制造方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是将燃料的化学能作为电力而取出的发电系统,已有碱型、磷酸型、熔融碳酸盐型、固体电解质型、固体高分子型等若干种形式的燃料电池被提案及研讨。该等之中,固体高分子型燃料电池因为特别是运转温度低,所以被期待作为固定放置型电源、车载用途等的中小型低温运转型燃料电池。

[0003] 该固体高分子型燃料电池,使用离子交换树脂等的固体高分子作为电解质的燃料电池。该固体高分子型燃料电池,如图1所显示,具有如以下的基本构造:通过组件将电池隔壁1内的空间隔开而形成燃料室9及氧化剂室10;其中该电池隔壁1内的空间,具有各自与外部连通的燃料流通孔2及氧化剂气体流通孔3;该组件,将在固体高分子电解质膜8的燃料质侧的燃料室侧催化剂电极层4及燃料室侧气体扩散层5、与在氧化剂质侧的氧化室侧催化剂电极层7及氧化室侧气体扩散层6接合而成;该燃料室9通过燃料流通孔2而与外部连通;该氧化剂室10通过氧化剂气体流通孔3而与外部连通。而且,在此种基本构造的固体高分子型燃料电池,通过燃料流通孔2而将由氢气或醇类等的液体所构成的燃料供给至前述燃料室9,同时通过氧化剂气体流通孔3而将当作氧化剂的纯氧、空气等含氧气体供给至氧化剂室10;而且通过在燃料室侧催化剂电极层5与氧化剂室侧催化剂电极层7之间连接外部负荷电路,使其依照如以下的机构而产生电能。

[0004] 作为固体高分子电解质膜8,从反应场成为碱性且能够使用贵金属以外的金属而言,已研讨使用阴离子交换膜。此时,通过对燃料室供给氢或醇类等、对氧化剂室供给氧及水,在氧化剂室侧催化剂电极层7,该电极内所含有的催化剂与该氧及水接触而生成氢氧化物离子。该氢氧化物离子在由上述阴离子交换膜所构成的固体高分子电解质膜8内传导而移动至燃料室9,在燃料室侧催化剂电极层5与燃料反应而生成水,而且使同时在该燃料室侧催化剂电极层5所生成的电子通过外部负荷电路且往氧化剂室侧催化剂电极层7移动,将该反应的能量利用作为电能。

[0005] 使用此种阴离子交换膜的固体高分子型燃料电池,为了能够广泛普遍地被使用,必须发挥高输出功率且进一步提升耐久性。虽然认为为了得到高输出功率,必须提高固体高分子型燃料电池的运转温度,但是提高运转温度时,形成催化剂电极层的阴离子交换性树脂亦即离子传导性赋予剂的离子交换基的劣化,致使催化剂电极层容易产生剥落等。其结果,作为固体高分子型燃料电池的耐久性有低落的情形。

[0006] 为了解决有关如以上的耐久性的问题点,本发明者等进行提案公开一种使用具有

交联结构的离子传导性赋予剂的催化剂电极层(例如参照专利文献1、2、3)。

[0007] 在专利文献1及2所公开的方法,调制在形成催化剂电极层时,含有导入有具有卤素原子的有机基的离子传导性赋予剂的前驱体、多官能性季铵化剂、及电极用的催化剂的组成物,在将其成形之后,使该卤素原子与多官能性季铵化剂反应。该结果,能够得到含有在离子传导性赋予剂的前驱体中导入多官能季铵化剂而具有季铵碱且具有交联结构的离子传导性赋予剂的催化剂电极层。专利文献2公开活用该方法而使离子交换膜与催化剂电极层通过交联结构而结合。依照该等方法,能够得到催化剂电极层与离子交换膜具有优异的接合性、优异耐久性的组件。但是,专利文献1及2所公开的方法,为了形成各式各样的交联度的催化剂电极层,每次必须准备经改变多官能性季铵化剂的调配量的催化剂电极形成用组成物。

[0008] 相对于此,在专利文献3,公开在催化剂电极层形成时,在支撑体涂布、干燥由导入有离子传导性赋予剂前驱体亦即含卤素的原子基的阴离子传导性弹性体前驱体、及电极用催化剂所构成的组成物而形成层积体,通过随后多官能性季铵化剂与单官能性季铵化剂的混合物使该层积体交联(以下,针对该交联亦有称为「后交联」的情形)的方法。在专利文献3,由于含有离子传导性赋予剂前驱体的层积体随后进行季铵化及交联,通过调整季铵化剂的调配,能够形成适合燃料电池的运转条件的各种交联度的催化剂电极层,可得到优异的燃料电池输出功率。

[0009] 先前技术文献

[0010] 专利文献

[0011] [专利文献1]日本特开2003-86193号公报

[0012] [专利文献2]国际公开W02007/072842

[0013] [专利文献2]国际公开W02013/129478

发明内容

[0014] 发明欲解决的课题

[0015] 针对该等技术,本发明者等使用在使用烃系阴离子交换树脂膜的固体高分子型燃料电池(以下,亦称为阴离子交换膜型燃料电池)的催化剂电极层导入交联结构的离子传导性赋予剂而进行进一步研讨时,清楚明白阴离子交换膜型燃料电池的性能大大地依存于在膜-电极组件(MEA)所含有的离子传导性赋予剂,且依照其性状而有无法得到充分性能的阴离子交换膜型燃料电池的情况。

[0016] 亦即,在专利文献3的方法,因为交联反应在多元胺与单胺的混合溶液中进行,所以能够通过将各自的混合比设定为最适合者,来调整交联程度。但是高度地导入交联结构时,其离子传导性和气体扩散性降低。另一方面,减低交联程度时,离子传导性赋予剂的离子传导性和气体扩散性的低落受到抑制。但是,在如专利文献3的方法的使离子传导性赋予剂前驱体进行后交联的方法,使交联程度降低的情形,在交联反应中催化剂电极层的构造发生变化。其结果,清楚明白难以谋求耐久性与电池特性的平衡,通过交联度无法得到充分的燃料电池的特性。

[0017] 所谓催化剂电极层的构造变化,因制造过程中催化剂电极层的物理膨润而产生的现象。因此,催化剂电极层全体的尺寸在后交联的前后变化,致使产生生产性降低、因在催

化剂电极层内部的微细构造变化所致的催化剂电极层的性能低落的问题。

[0018] 针对催化剂电极层的性能降低,详细地说明本发明者等所得到的知识。在专利文献3所公开的离子传导性赋予剂前驱体,因为不具有离子交换基,所以在催化剂电极前驱体层的形成阶段,不会因离子交换基的水合而产生膨润。但是,针对该催化剂电极前驱体层,在进行后交联时,由于与交联同时进行的季铵化,由于在树脂中导入季铵化剂而使体积增增大的同时,伴随着导入的离子交换基的水合效果,致使离子传导性赋予剂在交联反应中大大地产生膨润。

[0019] 如此,由于在后交联时催化剂电极层的内部,离子传导性赋予剂大大地产生膨润,所以在催化剂电极前驱体层,由电极催化剂及离子传导性赋予剂所构成的细孔构造、电极催化剂粒子彼此之间的凝聚构造等产生变化,产生氢、氧等在反应上所必要的气体扩散性的劣化和电子传导性的降低。该结果,被认为所得到的催化剂电极层的性能变得不充分。

[0020] 又,在催化剂电极层前驱体层所含有的离子传导性赋予剂前驱体的量多时,膨润程度亦变大,在后交联的步骤中,催化剂电极层本身产生龟裂、剥落等,亦有催化剂电极层的形成本身变为困难的情形。基于如此的理由、催化剂电极层本身的活性变低的结果,有使用其的燃料电池的特性变得不充分的情形。

[0021] 因此,本发明的目的,提供一种离子传导性赋予剂,其用于使用阴离子交换膜的燃料电池的离子传导性赋予剂,能够抑制在后交联步骤的催化剂电极层的膨润,即便在后交联步骤后,亦能够维持高的离子传导性及气体扩散性,可形成高活性的催化剂电极层,得到优良的燃料电池输出功率。

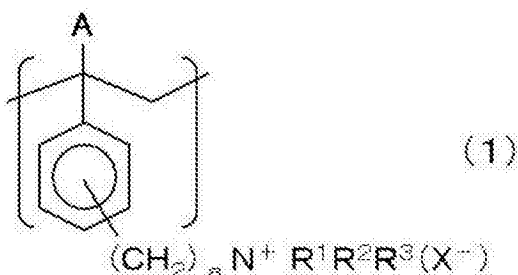
[0022] 用以解决课题的手段

[0023] 为了解决前述课题,本发明者等进行专心研讨。其结果,考虑耐久性与生产性的平衡,理解特定组成,具体而言具有季铵碱型阴离子交换基且具有交联性的卤化烷基的苯乙烯系共聚物,能够解决上述课题。

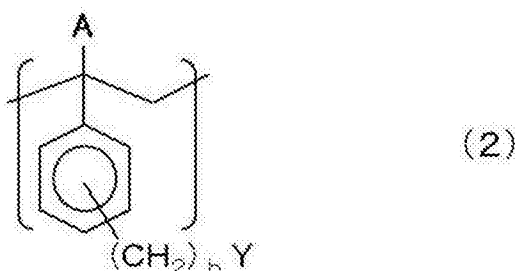
[0024] 又,本发明者等在形成催化剂电极层时,发现通过使含有由上述苯乙烯系共聚物所构成的离子传导性赋予剂及电极用催化剂的催化剂电极形成用组成物,接触多官能性季铵化剂,能够解决上述课题,而完成了本发明。

[0025] 依照本发明的较佳方式,因为使用由预先导入一定量的离子交换基的非交联的部分季铵化苯乙烯系共聚物所构成的离子传导性赋予剂,形成催化剂电极层之后,使用二胺等的多元胺化合物进行交联反应,所以能够将反应中的催化剂电极层的膨润抑制成为微小。该结果,保持初期的催化剂电极层的微细构造,不伤害电化学的性能,而能够形成具有优异性能的催化剂电极层。

[0026] 第一本发明,一种部分季铵化苯乙烯系共聚物(partially quaternized styrene-based copolymer),包含至少具有以下述式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元、及具有以下述式(2)表示的卤化烷基的构成单元所构成。



[0027]



[0028] 在式(1),A为氢原子或甲基,a为1~8的整数, R^1 及 R^2 为甲基或乙基, R^3 为碳数1~8的直链状烷基。 X^- 为 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者,可以是任一种类,也可以是两种以上的抗衡离子混合。

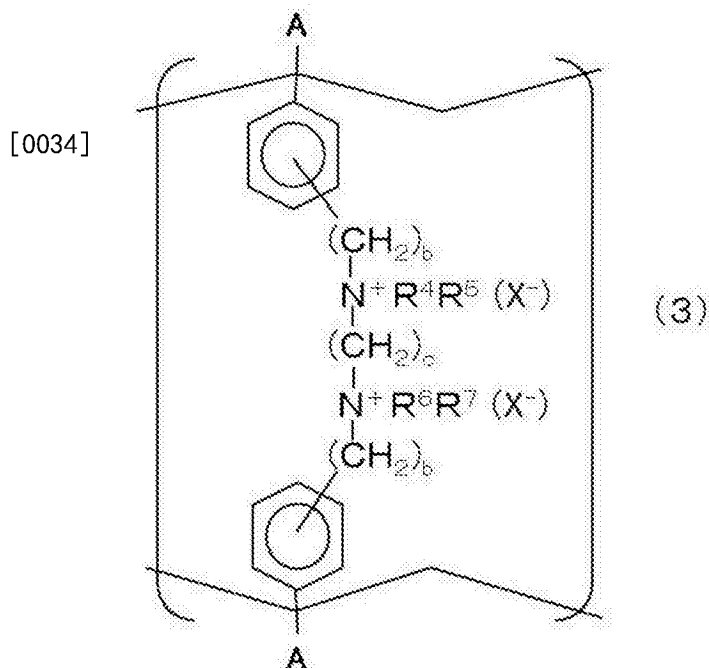
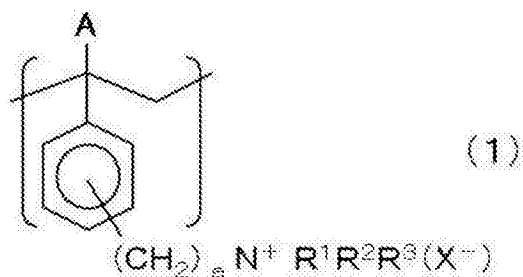
[0029] 在式(2),A为氢原子或甲基,b为1~8的整数,Y为卤素原子,Cl、Br、I中的任一者。

[0030] 在第一本发明,本发明的苯乙烯系共聚物,为了发挥作为离子传导性赋予剂的优异特性、获得在使用于燃料电池时的优异特性和耐久性,含有该聚合物的10~99质量%的具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元,含有该聚合物的1~70质量%的具有以式(2)表示的卤化烷基的构成单元。

[0031] 第二本发明,一种催化剂电极层用离子传导性赋予剂,用于第一本发明的由苯乙烯系共聚物所构成的阴离子交换膜型燃料电池。

[0032] 第三本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,其使用含有具有至少以下述式(1)、及式(3)表示的交联结构的构成单元的离子传导性赋予剂的催化剂电极层,通过将含有第二本发明的离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物,涂布在阴离子交换膜、阴离子交换膜的前驱体、或气体扩散层上,干燥、形成催化剂电极前驱体层之后,使其与多元胺化合物接触,进行季铵化及交联反应而得到。

[0033] 式(1)显示与第一发明记载相同、具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元。式(3)表示2个芳香环交联而成的构成单元,b为1~8的整数,c为2~8的整数, R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 为选自氢原子、甲基或乙基。 X^- 为 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者,可以是任一种类,也可以是两种以上的抗衡离子混合。



[0035] 根据第三本发明所制造的催化剂电极层使用在燃料电池时,为了得到优良的输出功率特性及耐久性,本发明的催化剂电极层所含有的离子传导性赋予剂,在该离子传导性赋予剂含有10~95质量%的具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元,在该离子传导性赋予剂含有0.1~70质量%的具有以式(3)表示的交联结构的构成单元。

[0036] 第四本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池用膜-电极组件,其含有第三本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层而成。

[0037] 第五本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池用气体扩散电极,其含有第三本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层而成。

[0038] 第六本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池,其含有第四本发明的膜-电极组件而成;第七本发明系一种阴离子交换膜型燃料电池,其含有第五本发明的气体扩散电极而成。

[0039] 又,第八本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池用膜-电极组件的制造方法,其通过将含有第二本发明的离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物,涂布在阴离子交换膜、或阴离子交换膜的前驱体上,干燥、形成催化剂电极前驱体层之后,使其与多元胺化合物接触而进行季铵化及交联反应。

[0040] 第九本发明,一种阴离子交换膜型燃料电池用气体扩散电极的制造方法,其通过将含有第二本发明的离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形成用组成物涂布在气体

扩散层上,干燥、形成催化剂电极前驱体层之后,使其与多元胺化合物接触,进行季铵化及交联反应。

[0041] 发明效果

[0042] 形成含有由部分季铵化苯乙烯系共聚物所构成的离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极前驱体层之后,使其与多元胺化合物接触而得到的本发明的催化剂电极层,作为阴离子交换膜型燃料电池的催化剂电极层兼具保持初期催化剂电极层的微细构造的优异的催化剂性能、及耐久性。因此,含有含本发明的催化剂电极层的膜-电极组件或气体扩散电极而成的阴离子交换膜型燃料电池,显示高输出功率特性及耐久性,能够得到实用上适合的优异特性。

[0043] 而且,依照本发明的方法,即便在使催化剂电极前驱体层进行后交联、形成催化剂电极层的技法,反应中的离子传导性赋予剂的膨润也能够非常小。该结果,由于是将催化剂电极前驱体层进行后交联而得到催化剂电极层的制造方法特有的、可抑制在反应中的催化剂电极层的构造变化,因此不仅是燃料电池的优异特性,生产性亦优,因而非常有用。

附图说明

[0044] 图1是显示阴离子交换膜型燃料电池的构造的一个例子的图。

[0045] 【符号说明】

[0046] 1电池隔壁

[0047] 2燃料流通孔

[0048] 3氧化剂气体流通孔

[0049] 4阳极室侧气体扩散层

[0050] 5阳极室侧催化剂电极层

[0051] 6阴极室侧气体扩散层

[0052] 7阴极室侧催化剂电极层

[0053] 8固体高分子电解质(阴离子交换膜)

[0054] 9阳极室

[0055] 10阴极室

具体实施方式

[0056] 用以实施发明的形态

[0057] (作为离子传导性赋予剂使用的部分季铵化苯乙烯系共聚物)

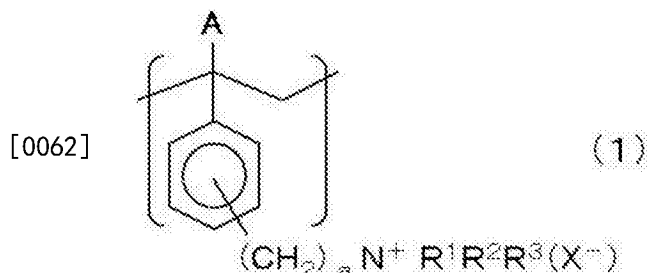
[0058] 首先,说明本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物。

[0059] 本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物,能够作为阴离子交换膜型燃料电池所使用的催化剂电极层的形成用的离子传导性赋予剂使用。在此,所谓催化剂电极层意味着氢等的燃料气体进行反应的阳极,及氧、空气等的氧化剂气体进行反应的阴极的双方,其使用不特别限定于一方的电极,能够适宜地使用于制造阳极及阴极的双方的催化剂电极层。

[0060] 本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物,含有至少具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元及具有卤化烷基的构成单元而成。

[0061] 本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单

元,表示以下述式(1)表示的构造。



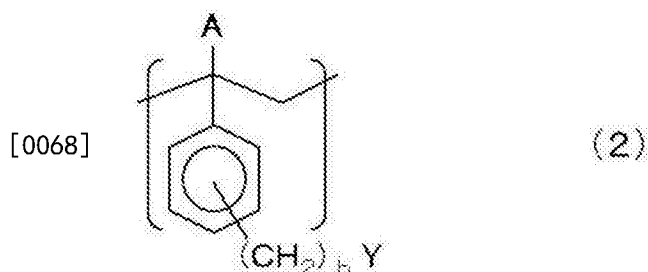
[0063] 式(1)中,A为氢原子或甲基。

[0064] 又,以式(1)表示的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元,具有以 $-(CH_2)_a N^+ R^1 R^2 R^3 (X^-)$ 表示的离子交换基的季铵碱。 a 为1~8的整数,为键结芳香环与氮原子的亚甲基链长的指示。因为已知通常 a 越大,季铵盐的化学耐久性越提升,所以就式(1)的化学耐久性而言,越大越有利。另一方面,因为 a 太大时,亚甲基链的疏水性增加,所以过度太大时,变得缺乏阴离子传导性。因此以能够使亚甲基链的疏水性与季铵碱的亲水性得到平衡的状态为佳, a 为1~8的范围。而且,离子交换基的季铵碱在离子传导性赋予剂中的密度是离子传导性的支配因素之一,由于密度越高,离子传导性越高,所以 a 以1~6的范围为较佳。

[0065] 又, R^1 及 R^2 为表示甲基或乙基, R^3 为碳数1~8的直链状烷基。 R^3 为与前述式(1)的键结氮原子与芳香环的亚甲基链长的选定理由同样地,以碳数1~6的直链状烷基为佳。

[0066] X^- 为季铵碱型阴离子交换基的抗衡离子,为 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者,在部分季铵化苯乙烯系共聚物中,可以是任一种类,也可以是两种以上的抗衡离子混合。

[0067] 在本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物的具有卤化烷基的构成单元,以下述式(2)表示。



[0069] 式(2)中,A为氢原子或甲基。

[0070] 而且,以式(2)表示的具有卤化烷基的构成单元,具有以 $-(CH_2)_b Y$ 表示的直链状卤化烷基。 b 为1~8的整数。卤化烷基的烷基链长的指示 b ,太长时,会提高离子传导性赋予剂全体的疏水性,所以 b 为1~8的范围,以1~6的范围为佳,以1~4的范围为较佳。

[0071] 又, Y 为卤素原子,没有特别限制地选自Cl、Br、I之中。

[0072] 本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物中,具有以式(1)表示的季铵碱型离子交换基的构成单元的导入量,直接影响该共聚物执行作为离子传导性赋予剂的功能时所必要的离子传导性。亦即,在离子传导性赋予剂所含有的离子交换基越多,离子传导性变得越高。因此,相对于该苯乙烯系共聚物全体的质量,具有以式(1)表示的季铵碱型离子交换基的构成单元的含有率为10~99质量%,为了得到良好的离子传导性,较佳为20~95质量%,更佳为30~94质量%,特佳为40~93质量%。

[0073] 具有以式(2)表示的卤化烷基的构成单元,在将该苯乙烯系共聚物直接作为离子传导性赋予剂使用时,作为疏水性部位而发挥功能。该共聚物直接作为离子传导性赋予剂而发挥功能,必须是非水溶性,可在能够维持非水溶性的范围,通过与具有以式(1)表示的季铵碱型离子交换基的构成单元的平衡而适当地决定导入量。又,如后述,该共聚物亦能够导入交联结构而使用。此时,具有卤化烷基的构成单元作为提供交联反应的官能基而发挥功能。因此,导入量过少时,使用后述的方法来导入交联结构有无法适当地进行的可能性。

[0074] 鉴于上述时,相对于该苯乙烯系共聚物的全体质量,具有以式(2)表示的卤化烷基的构成单元的含有率1~70质量%,以2~70质量%为较佳,以3~50质量%为特佳。

[0075] 而且,相对于本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物的质量,具有以式(1)表示的季铵碱型离子交换基的构成单元的导入量与具有以式(2)表示的卤化烷基的构成单元的合计量,40质量%以上,以50质量%以上为特佳。

[0076] 又,前述苯乙烯系共聚物为了调节反应性、该共聚物的物理特性等,在不违反本发明的目的的限度内,亦可按照必要而与其他成分共聚合。作为此种任意成分,可例示苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、茚烯等的乙烯系化合物、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等的共轭二烯化合物。源自其他成分的构成单元的含有率没有特别限定,较佳为5~60质量%,特佳为10~50质量%。

[0077] 亦即,部分季铵化苯乙烯系共聚物也可作为芳香族乙烯系化合物的共聚合物,亦可为芳香族乙烯系化合物与共轭二烯化合物的共聚合物。部分季铵化苯乙烯系共聚物系芳香族乙烯系化合物的共聚合物时,其聚合样式没有特别限定,可为无规共聚合物,亦可为嵌段共聚合物。又,部分季铵化苯乙烯系共聚物系芳香族乙烯系化合物与共轭二烯化合物的共聚合物时,其聚合样式亦没有特别限定,可为无规共聚合物,亦可为嵌段共聚合物。又,部分季铵化苯乙烯系共聚物系芳香族乙烯系化合物与共轭二烯化合物的共聚合物,对于本发明的离子传导性赋予剂,在实施后述的后交联而使用的情形,以嵌段共聚合物为特佳。

[0078] 在嵌段共聚合物的情形,为嵌段的形态,可举出二嵌段共聚合物、三嵌段共聚合物、多嵌段共聚合物等,该等之中,较佳使用三嵌段共聚合物。

[0079] 在该等嵌段共聚合物和无规共聚合物的共轭二烯部,亦可进行氢化。此时的氢化率以80%以上为佳,以90%以上、100%以下为特佳。

[0080] 部分季铵化苯乙烯系共聚物的数量平均分子量,以5000~30万为佳,以1万~20万为较佳。

[0081] (离子传导性赋予剂所使用的部分季铵化苯乙烯系共聚物的合成方法)

[0082] 合成部分季铵化苯乙烯系共聚物的手段没有特别限定,可以将含有具有季铵碱型阴离子交换基的芳香族乙烯系化合物、及具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的聚合性组成物,进行聚合而合成,也可以选择合成含有源自具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的构成单元的苯乙烯系聚合物(以下,称为具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物),将卤化烷基的一部分转换为季铵碱型阴离子交换基的方法。其中,特别是从能够定量地进行季铵碱型阴离子交换基的导入等的理由,较佳使用首先合成后者的具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物,然后将所含有的卤化烷基的一部分转换为季铵碱型阴离子交换基的方法。

[0083] (具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物的合成方法)

[0084] 具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物的合成方法没有特别限定,可例示将含有具有卤

化烷基的芳香族乙烯系化合物的聚合性组成物进行聚合的方法;或是在将聚合后能够导入卤化烷基的芳香族乙烯系化合物进行聚合而得到的苯乙烯系聚合物,导入卤化烷基的方法等。

[0085] 在将含有具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的聚合性组成物进行聚合的情形,可使用习知的方法将含有具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的聚合性组成物进行聚合。具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物可单独聚合,亦可与其他聚合性单体共聚合。

[0086] 作为具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物,可例示氯甲基苯乙烯、氯乙基苯乙烯、氯丙基苯乙烯、氯丁基苯乙烯、氯戊基苯乙烯、氯己基苯乙烯、溴甲基苯乙烯、溴乙基苯乙烯、溴丙基苯乙烯、溴丁基苯乙烯、溴戊基苯乙烯、溴己基苯乙烯、碘甲基苯乙烯、碘乙基苯乙烯、碘丙基苯乙烯、碘丁基苯乙烯、碘戊基苯乙烯、碘己基苯乙烯等。

[0087] 又,具有上述未例示的碳数7以上的卤化烷基的芳香族乙烯系化合物,因为聚合速度也慢、在聚合中容易产生凝胶化等,难以得到在本发明设为较佳范围的分子量范围的共聚物,因此较佳是通过在聚合后能够导入卤化烷基的芳香族乙烯系化合物进行聚合而得到的苯乙烯系聚合物,导入卤化烷基的方法来合成。

[0088] 聚合性组成物中具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的含有率,相对于聚合性组成物的重量,以1~100质量%为佳,以10~100质量%为较佳。

[0089] 在聚合性组成物中,除了上述具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物以外,亦可视需要调配其他聚合性单体。

[0090] 其他成分的含有率没有特别限定,但聚合性组成物的质量的80质量%以下,以60质量%以下为特佳。

[0091] 其次,说明在将能够导入卤化烷基的芳香族乙烯系化合物聚合而得到的苯乙烯系聚合物,导入卤化烷基的方法。

[0092] 作为能够导入卤化烷基的芳香族乙烯系化合物,较佳使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

[0093] 在聚合后的苯乙烯系聚合物导入卤化烷基的方法,没有特别限制,可采用习知的方法。具体而言,有使苯乙烯的芳香环与甲醛反应后进行卤化的方法,使苯乙烯的芳香环与卤甲醚反应的方法,将苯乙烯的芳香环卤化后,通过格林纳反应(grignard reaction)供给烷基,再进行烷基链末端卤化的方法等。

[0094] 使含有具有卤化烷基的芳香族乙烯系化合物的聚合性组成物、或使能够导入卤化烷基的聚合性单体进行聚合的方法,可采用溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合等习知的聚合方法。聚合法受到单体组成物的组成等的支配,没有特别限定可适当地选择。

[0095] (具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物的部分季铵化)

[0096] 将如上述合成后的具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物的卤化烷基部分的转换为季铵碱型离子交换基的方法,使该苯乙烯系聚合物与单官能性的季铵化剂接触简便的。

[0097] 单官能性的季铵化剂,可适当地选择在导入后能够得到以式(1)表示的所需要的构造的3级胺。作为3级胺,可举出以 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 表示的三烷基胺(R^1 及 R^2 为甲基或乙基, R^3 为碳数1~8的直链状烷基),具体而言,可例示三甲胺、三乙胺、二甲基乙胺、二甲基丙胺、二甲基丁胺、二甲基戊胺、二甲基己胺、二甲基庚胺、二甲基辛胺、二乙基甲胺、二乙基丙胺、二乙基丁胺、二乙基戊胺、二乙基己胺、二乙基庚胺、二乙基辛胺、乙基甲基丙胺、乙基甲基丁胺、乙基甲基戊胺、乙基甲基己胺、乙基甲基庚胺、乙基甲基辛胺等的三烷基胺。

[0098] 作为3级胺,从反应性高、取得容易性等的理由,以使用三甲胺、三乙胺、二甲基丁胺、二甲基己胺、二甲基辛胺、二乙基丁胺、二乙基己胺、二乙基辛胺为佳。

[0099] 供给反应的单官能性的季铵化剂的量,可按照目标的部分季铵化苯乙烯系聚合物的组成、及供给反应的具有卤化烷基的苯乙烯系共聚物的量而适当地决定。在该反应,卤化烷基与3级胺各自1分子进行反应。因而,对于作为所欲组成的部分季铵化苯乙烯系共聚物的必要的卤化烷基的摩尔数,以使用等摩尔的单官能性季铵化剂为佳。亦即,为了将具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含有率控制于所需要的比例,以使用预定被季铵化的卤化烷基的摩尔数、及等摩尔的单官能季铵化剂为佳。例如,在以只有由具有卤化烷基的构成单元所构成的苯乙烯系聚合物作为原料而得到含有50摩尔%的具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元的部分季铵化苯乙烯系共聚物的情形,可使用相当于卤化烷基的50摩尔%的量(摩尔数)的单官能性季铵化剂。

[0100] 对于使该具有卤化烷基的苯乙烯系共聚物与3级胺接触的方法,从确保反应的均匀性的目的,以在季铵化剂在溶剂稀释的状态下接触为佳。而且,对于该具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物,为了确保更均匀的反应性的目的,在该苯乙烯系聚合物也是在溶液化的状态下接触更佳。因此在反应所使用的溶剂的选定非常重要。

[0101] 在使固体状态的具有卤化烷基的苯乙烯系共聚物与3级胺接触的情形,即便3级胺是在溶剂稀释的状态,通常反应系从该聚合物与3级胺接触的该聚合物固体表面开始。亦即,因为3级胺往该聚合物的内部渗透同时进行反应,所以反应的进行程度在反应系中的该聚合物的固体表面附近与内部不同。亦即,强烈地依赖该共聚物的粒径和形状致使反应不均,因此不佳。因此,具有卤化烷基的苯乙烯系共聚物与3级胺的反应以在溶液中进行为佳,而且,在该共聚物在反应中析出的情形,因为与前述同样反应不均,因此从季铵化的反应开始至结束为止,较佳使该共聚物保持溶液的状态。

[0102] 能够达成如前述的目的的溶剂没有特别限定,可选定使所使用的3级胺与该具有卤化烷基的苯乙烯系聚合物的双方溶解的溶剂。作为溶剂的例子,可例示氯仿、二氯甲烷等的氯系有机溶剂、四氢呋喃、二恶烷等的环状醚系有机溶剂、环己烷等、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等的醇类、水等。又,亦可使用这些的混合溶剂。

[0103] 反应条件没有特别限定,在溶液中进行具有卤化烷基的苯乙烯系共聚物与3级胺的反应的情形,为了得到所欲的本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物,较佳下列条件进行。亦即,为了防止3级胺散失至系统外,以在密闭的反应容器中实施反应为佳,为了更均匀地进行反应,以激烈地搅拌为佳。反应温度没有特别限定,以15℃至40℃的温度进行为佳。反应时间可视起因于卤化烷基与3级胺各自构造的反应性、亦即反应速度,而适当地决定,但以5小时至48小时为佳,从提高生产性的观点,以5小时至24小时为较佳。

[0104] 反应完成后,视需要进行析出操作等之后,以适当的溶剂等将反应后的该共聚物洗净,使树脂干燥。洗净用的溶剂没有特别限定,可选择使所得到的部分季铵化苯乙烯系共聚物不溶解的溶剂。干燥条件亦没有特别限定,在树脂中的季铵碱型阴离子交换基和卤化烷基不改性的温度、湿度下进行即可,在15℃至70℃、相对湿度0至80%的条件下进行干燥5小时至48小时为佳。

[0105] (部分季铵化苯乙烯系共聚物的抗衡离子交换)

[0106] 所得的部分季铵化苯乙烯系共聚物所含有的季铵碱型阴离子交换基,系具有源自

供给至反应的卤化烷基的卤化物离子作为抗衡离子。所得的部分季铵化苯乙烯系共聚物，在作为离子传导性赋予剂实际使用的情形，抗衡离子必须是氢氧化物离子、重碳酸离子、碳酸离子的任一者、或其组合，但是部分季铵化后的苯乙烯系共聚物的抗衡离子交换，可在此阶段进行，亦可在构成催化剂电极层之后进行，没有特别限定。在实施抗衡离子交换的情形，可使部分季铵化后的苯乙烯系共聚物与具有氢氧化钠、氢氧化钾、重碳酸钠、重碳酸钾、碳酸钠、碳酸钾等的所需要的阴离子的无机盐的水溶液接触数次而进行。

[0107] 本发明的部分季铵化苯乙烯系共聚物，可作为阴离子交换膜型燃料电池的催化剂电极层用离子传导性赋予剂而适当使用。

[0108] 在将部分季铵化苯乙烯系共聚物作为离子传导性赋予剂使用者，因为能够达成优异的阴离子传导性、气体透过性等的特性，部分季铵化苯乙烯系共聚物的离子传导性赋予剂的离子交换容量在 $1.0 \sim 4.6 \text{ mmol/g}$ 的范围调制为佳。此时离子传导性赋予剂的含水率，设作在 40°C 、 $90\% \text{ RH}$ 的条件下所测得的值，以 $10 \sim 150\%$ 为佳。

[0109] 可形成含有本发明的离子传导性赋予剂的催化剂电极前驱体层，使其交联而作为催化剂电极层使用。在此情形，在未导入交联结构的状态下的离子传导性赋予剂的离子交换容量，以在 $1.8 \sim 4.6 \text{ mmol/g}$ 的范围调制为较佳。又，含水率设作在 40°C 、 $90\% \text{ RH}$ 的条件下所测得的值，以 $10 \sim 150\%$ 为佳。

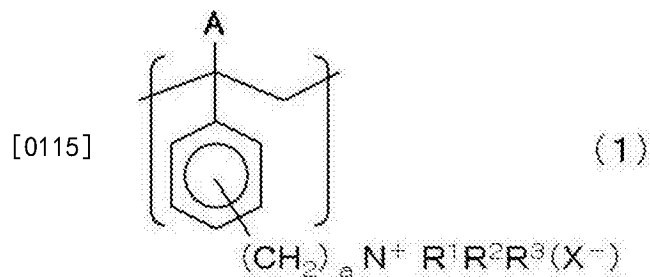
[0110] 通过具有此种范围的离子交换容量及含水率，本发明的离子传导性赋予剂，如后述作为催化剂电极层而用于燃料电池时，即使在燃料电池内部也不会溶出于水，在长期的运转期间具有良好的物理特性，因此可实现良好的燃料电池输出功率及耐久性。

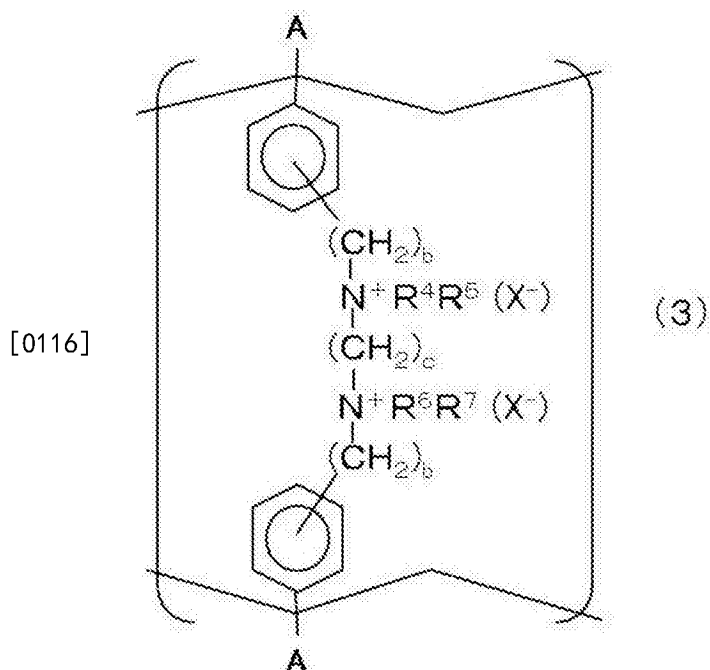
[0111] 又，亦可形成含有本发明的离子传导性赋予剂的催化剂电极前驱体层，不使其交联而作为催化剂电极层使用。在此情形，离子传导性赋予剂的离子交换容量，以在 $1.8 \sim 4.2 \text{ mmol/g}$ 的范围调制为较佳。又，含水率设作在 40°C 、 $90\% \text{ RH}$ 的条件下所测得的值，以 $10 \sim 100\%$ 为佳。通过具有此种范围的离子交换容量及含水率，本发明的离子传导性赋予剂，如后述，在作为催化剂电极层而用于燃料电池时，即使在燃料电池内部也不会溶出于水，在长期的运转期间具有良好的物理特性，所以因此可实现良好的燃料电池输出功率及耐久性。

[0112] (催化剂电极层)

[0113] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层包含：含有具有交联结构的构成单元的离子传导性赋予剂(以下，称为具有交联结构的离子传导性赋予剂)，及电极催化剂。

[0114] 具有交联结构的离子传导性赋予剂，含有至少具有以下述式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元，及具有以式(3)表示的交联结构的构成单元。





[0117] 式(1)与前述有关离子传导性赋予剂者相同。

[0118] 式(3)具有使以 $-(\text{CH}_2)_b\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^4\text{R}^5(\text{CH}_2)_c\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^6\text{R}^7(\text{CH}_2)_b$ 表示的2个芳香环交联而含有2个季铵碱的基。

[0119] b 为1~8, c 为2~8表示的整数。 b 为表示与芳香环接近的季铵盐的氮原子键结的亚甲基的链长, c 为表示键结2个季铵盐的氮的亚甲基的链长。

[0120] 以式(3)表示的构造,表示具有交联结构的离子传导性赋予剂的交联部位,含有2个季铵盐,因此其本身也作为离子交换基而发挥功能。因为离子透过离子传导性赋予剂中的离子交换基而传导,假设在以不具有阴离子交换基的基代替以 $-(\text{CH}_2)_b\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^4\text{R}^5(\text{CH}_2)_c\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^6\text{R}^7(\text{CH}_2)_b$ 表示的基来进行交联的情形,会成为非常疏水的交联部位,成为无法参与在离子传导性赋予剂中的离子传导的位置。其结果,离子传导性赋予剂的离子传导性降低。因此,使用 $-(\text{CH}_2)_b\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^4\text{R}^5(\text{CH}_2)_c\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^6\text{R}^7(\text{CH}_2)_b$ 来进行交联,通过导入交联结构而有助于提升离子传导性赋予剂的尺寸安定性和化学耐久性,同时显现优异的离子传导性重要的要素。因此, $-(\text{CH}_2)_b\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^4\text{R}^5(\text{CH}_2)_c\text{N}^+(\text{X}^-)\text{R}^6\text{R}^7(\text{CH}_2)_b$ 不是单纯的交联部位,必须设计赋予离子传导性。与芳香族部位接近的季铵盐的氮原子键结的亚甲基链长的指示 b 过长时,显现疏水性而妨碍离子传导性,因此 b 为1~8的范围,以1~6的范围为佳,以1~4的范围为更佳。又,对于键结2个季铵碱的亚甲基链长,基于同样的理由,过长的情形,疏水性提高而对离子传导性造成不良影响,另一方面,过短的情形,2个季铵盐的氮接近而成为化学上不稳定的构造,所以过短的情形亦有问题。因此键结2个季铵碱的亚甲基链长的指示 c 为2~8的范围,以2~6的范围为佳。

[0121] R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 为选自氢原子、甲基或乙基,较佳为甲基或乙基。以式(3)表示的构造中的亚甲基链, $(\text{CH}_2)_c$ 亦可进一步含有胺基,在此情形,胺基亦可进一步与苯乙烯系共聚物所含有的其他卤化烷基反应而形成交联的季铵碱。所谓在 $(\text{CH}_2)_c$ 进一步含有胺基的形态,可以是一部分的亚甲基 $(-\text{CH}_2-)$ 被取代成为 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NR}-$ 基(R 为碳数1~8的直链状烷基)的构造,亦可以是在亚甲基 $(-\text{CH}_2-)$ 所含有的氢的一部分被取代成为胺基、烷胺基的构造。这些进一步含有胺基或季铵碱的交联结构,在后述的交联及季铵化步骤中,能够使用三胺以上

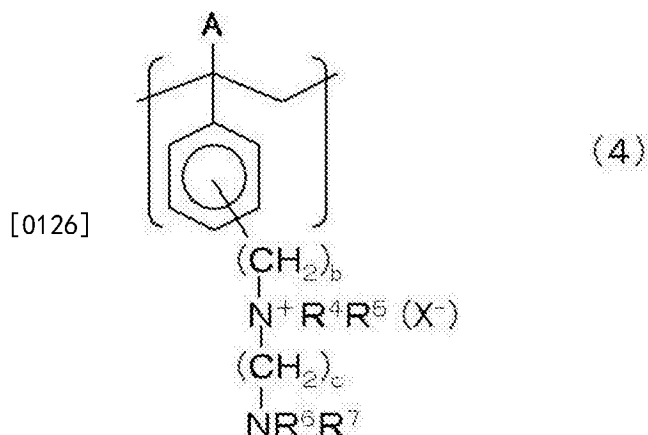
的多元胺来形成。

[0122] X^- 为季铵碱型阴离子交换基的抗衡离子, OH^- 、 HCO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者,在具有交联结构的离子传导性赋予剂中,可以是任一种类,亦可以是两种以上的抗衡离子混合。

[0123] 在本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,具有交联结构的离子传导性赋予剂中具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含有率,对该离子传导性赋予剂的离子传导性直接造成影响,导入量越多,离子传导性越高。因此具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含有率,相对于离子传导性赋予剂的重量,为10~95质量%,较佳为20~94质量%,更佳为30~93质量%,特佳为35~92质量%。又,对于具有以式(3)表示的交联结构的构成单元的含有率,由于是如前述形成交联结构的同时具有离子交换基的基,所以在提高离子传导性赋予剂的化学安定性和尺寸安定性的同时,亦参与离子传导性的提升,但相较于以式(1)表示的非交联的构成单元的情形,同样是导入交联的部分,在该部位的离子传导性变低。因此,可配合所欲的催化剂电极层的性状而决定导入量,具有以式(3)表示的交联结构的构成单元的含有率,相对于离子传导性赋予剂的重量,为0.1~70质量%,以1~55质量%为佳,以5~55质量%为特佳。

[0124] 因为具有本发明的交联结构的离子传导性赋予剂具有交联结构,难以明确地规定单体单元的规则构造等,但特别是,其构成未被限定,可具有无规构造,亦可部分地具有嵌段构造。在嵌段共聚物的情形,嵌段的形态可举出二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、多嵌段共聚物等,该等之中以三嵌段共聚物较佳使用。

[0125] 在本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层所含有的含交联结构的离子传导性赋予剂,系该离子传导性赋予剂的必要构成成分,除了具有以式(1)表示的季铵碱型阴离子交换基的构成单元、以式(3)表示的构成单元以外,亦含有以下述式(4)表示的第2非交联的季铵碱的情形。



[0127] 在本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂,系如后述使用二胺化合物等的多元胺化合物使本发明的离子传导性赋予剂交联者。在二胺化合物与非交联的离子传导性赋予剂接触时,与2个卤化烷基反应的情形,系形成以式(3)表示的交联部位,但在只与1个卤化烷基反应的情形,系形成以式(4)表示的第2非交联的季铵碱。式(4)具有以 $(CH_2)_bN^+(X^-)R^4R^5(CH_2)_cNR^6R^7$ 表示的季铵碱。 b 为1~8的整数, c 为2~8的整数, R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 为氢原子、甲基或乙基。 X^- 为抗衡离子,为 OH^- 、 HCO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的任一者,在具有交联结构的离子传导性赋予剂,可为任一种类,也可为

两种以上的抗衡离子混合。 b 、 c 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 的较佳方式与前述相同。

[0128] 因为具有以式(4)表示的第2非交联的季铵碱的构成单元系季铵盐构造,因此即便生成,对于作为离子传导性等的离子传导性赋予剂的性能所产生的影响非常小。该部位的生成比率,起因于非交联的离子传导性赋予剂与二胺化合物的接触方法不同,可视催化剂电极层的制造方法而改变。虽然详细的理由并不清楚,但是可知,对于前述的非交联的离子传导性赋予剂,只要进行经二胺化合物的交联反应,式(4)的生成量受到非常小的抑制,参与反应的二胺化合物中,得到式(4)的构造的比率,多半的情况约10%摩尔左右。此可通过通常已知的 C^{13} 固体NMR法和滴定法而得知。

[0129] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的必要成分的、具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量,以 $1.8\sim 4.6\text{mmol/g}$ 的范围为佳。又,含水率系设作在 40°C 、90%RH的条件下所测得的值,以 $10\sim 200\%$ 为佳。在本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层所使用的具有交联结构的离子传导性赋予剂,因导入交联结构而具有优异的化学的安定性,且因具有上述范围的离子交换容量及含水率而显示优异的离子传导性。

[0130] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,除了具有交联结构的离子传导性赋予剂以外,亦含有电极催化剂。

[0131] 该催化剂电极层用的催化剂,可使用习知的催化剂。例如促进氢的氧化反应及氧的还原反应的铂、金、银、钯、铱、铑、钌、锡、铁、钴、镍、钼、钨、钒、或该等的合金等的金属粒子,没有限制而能够使用,但从具有优异的催化剂活性,以使用铂族催化剂为佳。

[0132] 又,作为这些催化剂的金属粒子的粒径,通常为 $0.1\sim 100\text{nm}$,较佳为 $0.5\sim 10\text{nm}$ 。粒径越小,催化剂性能变为越高,但是小于 0.5nm 时,制造是困难的,大于 100nm 时,不容易得到充分的催化剂性能。又,这些催化剂也可预先担载于导电剂而使用。作为导电剂,只要是电子导电性物质,就没有特别限定,例如,通常将炉黑、乙炔黑等的碳黑、活性碳、石墨等单独或混合而使用。这些催化剂的含量,在使催化剂电极层成为薄片状的状态下的平均单位面积的金重量,通常为 $0.01\sim 10\text{mg/cm}^2$,较佳为 $0.1\sim 5.0\text{mg/cm}^2$ 。

[0133] 为了提高催化剂电极层的电子传导性且得到优异的催化剂电极层特性的目的,本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,亦可含有电子传导性赋予剂。作为电子传导性赋予剂,可例示碳黑、石墨、纳米碳管、碳纳米角、碳纤维等。

[0134] 本发明中,在催化剂电极形成用组成物,非交联的离子传导性赋予剂与电极催化剂的添加量,由于两者的量比所得到的催化剂电极前驱体层的构造有重大的影响,因此其选定直接影响催化剂电极层的电化学特性。该离子传导性赋予剂过少的情形,在催化剂电极层中的离子传导性变为不充分而不佳。相反地,过多的情形,各个电极催化剂粒子被较大厚度的离子传导性赋予剂层被覆的结果,粒子彼此之间的接触变差,成为电子传导性低者而不佳。因此将催化剂电极层中的离子传导性、电子传导性共同调节成适当的范围非常重要。从该观点,虽然根据所使用的电极催化剂的粒径和比表面积等的构造和离子传导性赋予剂而不同,但是以电极催化剂与离子传导性赋予剂的质量比表示时(电极催化剂质量/离子传导性赋予剂质量),以 $99/1\sim 40/60$ 的范围为佳,以 $95/5\sim 50/50$ 的范围为较佳。

[0135] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,亦可视需要含有结着剂。作为视需要添加的结着剂,通常使用各种热可塑性树脂,例示可适合使用的热可塑性树脂,可

举出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、聚醚醚酮、聚醚砜、苯乙烯·丁二烯共聚物、丙烯腈·丁二烯共聚物等。该结着剂的含有率,系上述催化剂电极层的5~25质量%为佳。又,结着剂可单独使用,亦可混合2种类以上而使用。

[0136] 催化剂电极层的厚度没有特别限制,可按照所使用的用途而适当地决定。通常以0.1~50 μm 为佳,而且以0.5~20 μm 为佳。

[0137] (催化剂电极层的制造方法)

[0138] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层,可通过将含有本发明的离子传导性赋予剂及电极催化剂的催化剂电极形成用组成物,涂布在气体扩散层、阴离子交换膜、或阴离子交换膜的前驱体,使干燥,形成催化剂电极前驱体层之后,在至少含有多元胺化合物的溶液中,使本发明的离子传导性赋予剂进行季铵化及交联来制造。

[0139] 根据本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法时,通过使用非交联、经部分季铵化的本发明的离子传导性赋予剂,在将含有该离子传导性赋予剂的催化剂电极层的前驱体,在至少含有多元胺化合物的溶液中进行季铵化及提供交联反应的时,因为能够显著地抑制在反应前后的催化剂电极层本身的尺寸变化率、及在催化剂电极层的前驱体所形成的该层的内部的微细构造的变化,因此能够制造非常优异特性的催化剂电极层。此系因为,亦即,根据本发明,在催化剂电极制造时该离子传导性赋予剂的交联反应前后的尺寸变化率非常小的缘故。其理由系由于,该离子传导性赋予剂已经具有一定量的单官能季铵盐基,在交联反应时被导入的季铵盐基的数量少,其多成为具有交联结构的部位,所以该离子传导性赋予剂的膨润被抑制为极小的缘故。

[0140] 通常影响催化剂电极层的特性的因素,已知有催化剂电极层中的电子传导性,由催化剂粒子及离子传导性赋予剂所形成的内部细孔的存在和离子传导性赋予剂中的气体扩散性,在离子传导性赋予剂中的离子传导性。催化剂电极层中的电子传导性和离子传导性赋予剂中的气体扩散性、在离子传导性赋予剂中的离子传导性越高,越能够达成良好的催化剂电极层的特性。

[0141] 对此,在阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法,离子传导性赋予剂在交联反应中大大地膨润的情形,表示在前驱体的状态下,被覆或接触催化剂粒子和后述的碳微粒子等的电子传导性赋予剂的离子传导性赋予剂产生膨润。离子传导性赋予剂产生膨润的结果,系使担任电子传导的催化剂粒子和电子传导赋予剂之间的接触变差,电子传导性降低,催化剂电极层的特性降低。而且,因为离子传导性赋予剂的膨润会使在催化剂电极前驱体层的内部所形成的内部细孔闭塞,所以气体扩散性亦降低。基于如此的理由,催化剂电极层中的离子传导性赋予剂大大地膨润时,催化剂电极层的特性变得不充分。

[0142] 又,在该离子传导性赋予剂的膨润大的情形,催化剂电极层本身的尺寸增大。亦即,在该前驱体的状态下所形成的尺寸,在季铵化及交联反应之后变大,因此在发电时容易与所使用的燃料电池的尺寸产生不一致。在电极面积大于所使用的燃料电池槽最适尺寸的情形,多数情况难以保持槽内部的气密,成为漏气等的原因,不仅是使燃料电池的效率降低,在使用氢气等燃料的情形时具有危险。如此催化剂电极层在交联及季铵化的反应中尺寸变化大者,不仅是生产性的问题,在发电效率和安全方面亦造成影响,是有问题的。

[0143] 根据本发明,不仅能够得到具有优异特性的催化剂电极层,在催化剂电极层的生

产性和使用其的燃料电池的发电效率、及安全方面,亦能够享受优异的效果。

[0144] 以下,说明催化剂电极层的制造方法。

[0145] (催化剂电极形成用组成物)

[0146] 在形成催化剂电极层时,通常能够调制由电极催化剂、离子传导性赋予剂等所构成的分散液,将其涂布在阴离子交换膜和气体扩散层上而形成。(以下,将含有电极催化剂、离子传导性赋予剂的分散液称为催化剂电极层形成用组成物,将涂布其而形成的层称为催化剂电极前驱体层)。

[0147] 催化剂电极形成用组成物,含有非交联、经部分季铵化的本发明的离子传导性赋予剂及电极催化剂而成,可视需要更含有溶剂、电子电导性赋予剂。

[0148] 本发明的离子传导性赋予剂在催化剂电极形成用组成物中可以是固体,亦可以是溶解的状态,没有特别限定。在此,在催化剂电极层,各个催化剂粒子通过该离子传导性赋予剂被更均匀地被覆,能够发挥催化剂所具有的电化学的功能,使催化剂电极层高活性化。在此,在该离子传导性赋予剂添加溶剂,进行离子传导性赋予剂的溶液化时,通过电极催化剂在分散液中均匀地分散,其表面充分地经离子传导性赋予剂被覆,能够得到优异特性的催化剂电极层。

[0149] 离子传导性赋予剂的溶液化所使用的溶剂没有特别限定,但从离子传导性赋予剂本身良好地溶解、用于催化剂电极层形成时与催化剂微粒子的亲和性良好、得到高分散状态的目的,以使用极性溶剂为所欲。作为此种溶剂,可例示四氢呋喃、二恶烷等的环状醚系有机溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等的醇类、水、乙酸乙酯等的酯类、环己烷等的环状烃等。又,亦可使用这些的混合溶剂。

[0150] 溶液化的方法没有特别限定,但单纯地在溶剂中添加离子传导性赋予剂而搅拌的方法是简便的。依照离子传导性赋予剂的构成和溶剂组成,进行加热来促进溶解。溶解步骤以15℃以上、使用的溶剂的沸点以下的温度实施为佳。在过度高的温度下进行溶液化的情形,因为离子传导性赋予剂所含的季铵盐和卤化烷基改性而不佳。

[0151] 离子传导性赋予剂溶液的浓度没有特别限定,但在溶液的浓度过高的情形,因为通常溶液的黏度显著地变高,在形成催化剂电极层时在操作上产生问题,溶液化需要时间等,所以溶液的黏度设作比较低的浓度为佳,离子传导性赋予剂的浓度占溶液全体以1~20质量%的浓度为佳。

[0152] (催化剂电极层用催化剂)

[0153] 在此,说明在本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法中所使用的电极催化剂。催化剂电极层用催化剂,如前述,能够使用习知的催化剂。例如,促进氢的氧化反应及氧的还原反应的铂、金、银、钯、铱、铑、钌、锡、铁、钴、镍、钼、钨、钒、或该等的合金等的金属粒子没有限制可以使用,由于催化剂活性优异,因此以使用铂族催化剂为佳。

[0154] 又,作为这些催化剂的金属粒子的粒径,通常为0.1~100nm,较佳为0.5~10nm。粒径越小,催化剂性能越高,但是小于0.5nm者,制造困难,大于100nm则难以得到充分的催化剂性能。又,这些催化剂亦能够预先担载于导电剂而使用。作为导电剂,只要是电子导电性物质,没有特别限定,例如通常系将炉黑、乙炔黑等的碳黑、活性碳、石墨等单独或混合而使用。这些催化剂的含量,在将催化剂电极层设作薄片状的状态的平均单位面积的金属重量,通常为0.01~10mg/cm²,较佳为0.1~5.0mg/cm²。

[0155] 该组成物中,以提高由本制造方法所制造的催化剂电极层的电子传导性、得到优异催化剂电极层的特性的目的,亦可添加电子传导性赋予剂。作为电子传导性赋予剂,可例示碳黑、石墨、纳米碳管、碳纳米角(carbon nanohorn)、碳纤维等。

[0156] 在本发明,在催化剂电极形成用组成物中非交联的离子传导性赋予剂与电极催化剂的添加量,由于两者的量比对所得到的催化剂电极前驱体层的构造造成重大的影响,所以其选定直接影响催化剂电极层的电化学特性。在该离子传导性赋予剂过少的情形,在催化剂电极层中的离子传导性变为不充分而不佳。相反地过多的情形,各个电极催化剂粒子经由大厚度的离子传导性赋予剂层被覆的结果,粒子彼此之间的接触变差,成为电子传导性低者而不佳。因此将催化剂电极层中的离子传导性、电子传导性共同调节成适当的范围非常重要。从该观点,虽然根据所使用的电极催化剂的粒径和比表面积等的构造和离子传导性赋予剂而不同,但是以电极催化剂与离子传导性赋予剂的质量比表示时(电极催化剂质量/离子传导性赋予剂质量),以99/1~40/60的范围为佳,以95/5~50/50的范围为较佳。

[0157] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层亦可视需要而含有结着剂。作为视需要添加的结着剂,通常使用各种热可塑性树脂,例示能够适合使用的热可塑性树脂时,可举出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、聚醚醚酮、聚醚砜、苯乙烯·丁二烯共聚物、丙烯腈·丁二烯共聚物等。该结着剂的含有率,以上述催化剂电极层的5~25质量%为佳。又,结着剂可单独使用,亦可混合2种类以上而使用。

[0158] 催化剂电极形成用组成物,系将非交联的离子传导性赋予剂、电极催化剂、视需要的电子传导性赋予剂、结着剂等溶剂中进行混合而得到。为了得到高性能的催化剂电极层,电极催化剂在该组成物中以高分散状态为佳,混合的方法较佳采用能够得到电极催化剂的高分散状态的手法。其方法可例示珠磨机、球磨机、高压冲撞式分散装置、超音波分散机等,可按照所使用的电极催化剂的凝聚状态、该分散所必要的能量而选定,时间、温度等的混合条件亦可同样地决定。

[0159] 又,催化剂电极形成用组成物的黏度可为适合后述的涂布方法者,没有特别限定。黏度系强烈地依赖于电极催化剂的分散状态及该组成物所添加的溶剂的量。溶剂的添加量通常系使非交联的离子传导性赋予剂与电极催化剂的合计质量成为0.1~10质量%的方式来决定添加量。

[0160] (催化剂电极前驱体层的形成方法)

[0161] 在本发明的催化剂电极层的制造方法,在将前述的催化剂电极形成用组成物涂布在气体扩散层或阴离子交换膜的情形,有涂布在具有卤化烷基的离子交换膜的前驱体上的情形。

[0162] 催化剂电极形成用组成物的涂布方法,没有特别限定,可依照涂布对象视所欲的催化剂电极层的厚度等的特性而决定。其方法可例示喷雾涂布、棒涂布、辊涂布、凹版印刷法、网版印刷法等。

[0163] 本发明的涂布后催化剂电极前驱体层系在适当的温度进行干燥。干燥条件没有特别限制,在干燥中催化剂电极层不产生龟裂、针孔等的范围,可视所使用的溶剂的量、沸点等而决定。通常以在15~70℃的温度条件下进行干燥5~48小时为佳。

[0164] 在涂布对象上所形成的催化剂电极层的厚度,没有特别限制,可按照使用用途而适当地决定。通常以0.1~50μm为佳,而且以0.5~20μm为佳。

[0165] 如前述,本发明的催化剂电极层的制造方法,在将前述的催化剂电极形成用组成物涂布在气体扩散层或阴离子交换膜的情形,亦有涂布在具有卤化烷基的离子交换膜的前驱体上的情形。

[0166] 首先说明在气体扩散层、或阴离子交换膜上形成催化剂电极层的制造方法。

[0167] (在气体扩散层或阴离子交换膜上形成催化剂电极前驱体的情形)

[0168] 可使形成于气体扩散层或阴离子交换膜上的催化剂电极前驱体,在至少含有多元胺化合物、特别是二胺化合物的溶液中进行季铵化及交联。

[0169] 对于形成催化剂电极层的前驱体时的方法,根据涂布催化剂电极形成用组成物的对象而不受限制,可使用前述的手法。

[0170] 作为本发明的气体扩散层,可例示碳纸、碳布、镍、钛等的扩展网格(expanded mesh)、发泡金属等、多孔石墨等,没有特别限制而可使用。一般使用在燃料电池的情形,较佳选择碳纸、碳布。又,气体扩散层,在使用在燃料电池的情形,为了使发电所生成的水容易排出系统外的目的,以及为了在使用干燥气体等时抑制膜-电极组件的干燥的目的,亦有具有由碳黑及结着剂的聚四氟乙烯等的结着剂所构成的微细多孔层,但本发明没有特别限制而可使用。该气体扩散层没有特别限制,但以碳制的多孔质膜为佳,例如,可使用碳纤维织布、碳纸等。气体扩散层的厚度以50~300 μm 为佳,其空隙率以50~90%为佳。本发明中,在通过后交联来形成催化剂电极层的情形,以使用该碳制多孔质膜为佳。其理由为,形成催化剂电极前驱体层之后,使该催化剂电极前驱体层与多元胺化合物接触,但是碳制多孔质膜不会产生膨润等的变形。

[0171] 又,在阴离子交换膜上形成催化剂电极层的情形,作为阴离子交换膜没有特别限制,可使用习知的阴离子交换膜。尤其是以使用烃系阴离子交换膜为佳。具体而言,可举出填充有离子交换树脂的膜,其中该离子交换树脂系将氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯基吡啶-二乙烯基苯等的共聚物通过胺基化、烷基化等的处理来导入所欲的阴离子交换基而成。该等阴离子交换树脂膜,通常系由热可塑性树脂制的织布、不织布、多孔膜等的基材支撑着。该等之中,因为气体透过性低且能够薄膜化,该基材以使用由聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等的聚烯烃树脂、聚四氟乙烯、聚(四氟乙烯-六氟丙烯)、聚偏二氟乙烯等的氟系树脂等的热可塑性树脂制多孔膜所构成的基材为佳。又,从降低、抑制电阻的观点及赋予作为支撑膜所必要的机械强度的观点,该等烃系阴离子交换膜的膜厚,通常以具有5~200 μm 的厚度为佳,较佳是具有8~150 μm 的厚度。

[0172] (交联及季铵化反应的方法)

[0173] 本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法,将在气体扩散层或阴离子交换膜上所形成的催化剂电极前驱体,在至少含有多元胺化合物的溶液中进行季铵化及交联。

[0174] 在本发明的非交联的离子传导性赋予剂以多元胺化合物进行交联的情形,有可抑制在进行交联反应的前后的离子传导性赋予剂的尺寸变化的优点。这是因为本发明的非交联的离子传导性赋予剂已经具有季铵盐作为离子交换基,在交联反应时被导入的离子交换基数少。此优点在后述的本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法中,表现抑制在制造催化剂电极层的制造过程尺寸变化的功能,能够有效地执行用以得到非常高性能的催化剂电极层的功能。

[0175] 在此所使用的多元胺化合物,可举出具有2个以上的胺基的化合物作为含氮化合物,较佳为二胺、三胺、四胺,特佳是使用二胺。

[0176] 二胺、三胺、四胺的多元胺化合物,例如能够使用在专利文献2(国际公开第W02007/072842小册子)所记载的化合物。尤其是可举出全部为3级胺的烷基二胺化合物、芳香族二胺化合物;以及全部为3级胺的烷基三胺化合物、芳香族三胺化合物;以及将具有4个以上的3级胺的烷基胺作为骨架的高分子等。

[0177] 该等多元胺化合物之中,因为交联结构形成后的化学安定性良好且有适当的柔软性,以使用烷基二胺化合物为佳。作为烷基二胺化合物,可例示乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、环状烷基二胺。

[0178] 具体而言,作为乙二胺,可例示N-甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N'-三乙基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基乙二胺、N-甲基-N'-乙基乙二胺;作为丙二胺,可例示N-甲基丙二胺、N,N-二甲基丙二胺、N,N,N'-三甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N-乙基丙二胺、N,N-二乙基丙二胺、N,N,N'-三乙基丙二胺、N,N,N',N'-四乙基丙二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基丙二胺、N-甲基-N'-乙基丙二胺;作为丁二胺,可例示N-甲基丁二胺、N,N-二甲基丁二胺、N,N,N'-三甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N-乙基丁二胺、N,N-二乙基丁二胺、N,N,N'-三乙基丁二胺、N,N,N',N'-四乙基丁二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基丁二胺、N-甲基-N'-乙基丁二胺;作为戊二胺,可例示N-甲基戊烷二胺、N,N-二甲基戊烷二胺、N,N,N'-三甲基戊烷二胺、N,N,N',N'-四甲基戊烷二胺、N-乙基戊二胺、N,N-二乙基戊二胺、N,N,N'-三乙基戊二胺、N,N,N',N'-四乙基戊二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基戊二胺、N-甲基-N'-乙基戊二胺,作为己二胺,可例示N-甲基己二胺、N,N-二甲基己二胺、N,N,N'-三甲基己二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、N-乙基己二胺、N,N-二乙基己二胺、N,N,N'-三乙基己二胺、N,N,N',N'-四乙基己二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基己二胺、N-甲基-N'-乙基己二胺,作为庚二胺,可例示N-甲基庚二胺、N,N-二甲基庚二胺、N,N,N'-三甲基庚二胺、N,N,N',N'-四甲基庚二胺、N-乙基庚二胺、N,N-二乙基庚二胺、N,N,N'-三乙基庚二胺、N,N,N',N'-四乙基庚二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基庚二胺、N-甲基-N'-乙基庚二胺,作为辛二胺,N-甲基辛二胺、N,N-二甲基辛二胺、N,N,N'-三甲基辛二胺、N,N,N',N'-四甲基辛二胺、N-乙基辛二胺、N,N-二乙基辛二胺、N,N,N'-三乙基辛二胺、N,N,N',N'-四乙基辛二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基辛二胺、N-甲基-N'-乙基辛二胺;作为环状烷基二胺,可例示哌嗪、N-甲基哌嗪、N,N'-二甲基哌嗪、N-乙基哌嗪、N,N'-二乙基哌嗪、N-甲基-N'-乙基哌嗪、1,4-二氮杂双环辛烷等。又,作为芳香族二胺化合物,可例示邻、对苯二胺、二胺基萘、联吡啶等。

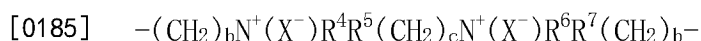
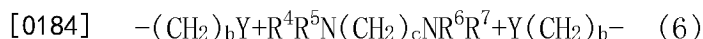
[0179] 为了有效率地形成交联结构,二胺化合物之中,以烷基二胺化合物为佳。一方的末端的胺与卤化烷基反应之后,虽然另一方的胺有必要进一步与另外的卤化烷基反应,但是因为芳香族胺具有刚直的分子构造,因此反应性显著地下降。又,烷基二胺化合物之中,特别是以下述式(5)所表示的在两末端具有3级胺的烷基二胺化合物为佳。因为通常相较于三级胺,一级或二级胺与卤化烷基的反应性非常低,所以无法有效率地形成交联结构。又,因为三级胺在反应后所形成的交联结构成为季铵盐,所以能够有助于提升离子传导性赋予剂所必要的离子传导性。



[0181] 以式(5)表示的二胺化合物构成具有前述交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换基的交联部位者。因此,基于前述的理由,式(5)中,为整数且以c表示的键结2个氮原子的亚甲基链长,以2~8个的范围为佳,以2~6个的范围为较佳。

[0182] 又,式(5)中, R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 为选自氢原子、甲基或乙基,较佳选自甲基或乙基。

[0183] 以式(5)表示的二胺化合物,与前述非交联的离子传导性赋予剂所具有的2个卤化烷基反应而形成具有2个季铵盐的交联结构。下述式示意地显示交联结构的形成反应,以 $(CH_2)_bY$ 表示的2分子的卤化烷基(Y为卤素原子,Cl、Br、I中的任一者)各自与二胺化合物末端的3级胺进行季铵盐形成反应,形成交联结构。



[0186] 在上述方法,对于多元胺化合物与非交联的离子传导性赋予剂的接触的方法,可使用适合含有具本发明的交联结构的离子传导性赋予剂而成的催化剂电极层的方法。

[0187] 交联结构形成所使用的多元胺化合物的使用量,可视多元胺化合物、离子传导性赋予剂所含有的卤化烷基的种类、所欲的交联程度、离子交换容量等而适当地决定。具体而言,将离子传导性赋予剂所含有的卤化烷基的总摩尔数设作n1时,在使用二胺化合物作为多元胺的情形,其使用量以n1的0.1倍摩尔以上为佳,而且以0.5摩尔倍以上为佳。而且相对于卤化烷基的总摩尔数(n1),多元胺化合物所含有的胺基的总摩尔数,较佳为0.05倍以上,更佳为0.2~2.0倍。

[0188] 在本发明,在使非交联的离子传导性赋予剂与多元胺化合物反应而合成具有交联结构的离子传导性赋予剂时,亦能够并用单官能的季铵化剂的3级胺。因为单官能性季铵化剂不形成交联结构,所以能够用来控制交联密度。

[0189] 作为3级胺,可例示三甲胺、三乙胺、二甲基乙胺、二甲基丙胺、二甲基丁胺、二甲基戊胺、二甲基己胺、二甲基庚胺、二甲基辛胺、二乙基甲胺、二乙基丙胺、二乙基丁胺、二乙基戊胺、二乙基己胺、二乙基庚胺、二乙基辛胺、乙基甲基丙胺、乙基甲基丁胺、乙基甲基戊胺、乙基甲基己胺、乙基甲基庚胺、乙基甲基辛胺等。

[0190] 基于高反应性和取得的容易性等的理由,作为3级胺,以使用三甲胺、三乙胺、二甲基丁胺、二甲基己胺、二甲基辛胺、二乙基丁胺、二乙基己胺、二乙基辛胺为佳。

[0191] 在并用3级胺的情形,可采用使非交联的离子传导性赋予剂和多元胺化合物与3级胺的混合物接触的方法、和3级胺接触后接触二胺化合物的方法、及和多元胺化合物接触后接触3级胺的方法的任一种方法。

[0192] 3级胺的使用量,可依照所需要的交联度的程度,同时考虑与所使用的多元胺化合物的比率而决定。但是,单官能性的季铵化剂对卤化烷基大量反应时,如前述,在后交联反应中的离子传导性赋予剂的膨润变大,则有本发明的离子传导性赋予剂所具有的抑制交联反应中的膨润的效果无法发挥的情形。因此,在同时或阶段地并用3级胺及多元胺化合物时,相对于离子传导性赋予剂所具有的卤化烷基1摩尔,参与反应的3级胺以0.9摩尔以下为佳,以0.5摩尔以下为较佳。

[0193] 但是,多元胺化合物及视须要使用的3级胺的使用量,其合计量,相对于非交联的离子传导性赋予剂所具有的卤化烷基,以设为当量摩尔以上为佳。

[0194] 又,在含有多元胺化合物的溶液亦可含有溶剂。但是在不使用3级胺、亦即在该反应单独使用多元胺化合物的情形,因为反应中的多元胺浓度没有变化,不会对反应速度造成影响,以不使用溶剂为佳。

[0195] 所使用的溶剂在催化剂电极前驱体的构成成分不溶解的范围,则没有特别限制而能够选择,较佳使用水、甲醇、乙醇、丙醇等的醇类、丙酮等的酮类等。

[0196] 反应温度以在从15℃至40℃的温度进行为佳,反应时间以5小时至48小时为佳,从提高生产性的观点,以5小时至24小时为较佳。

[0197] 使催化剂电极前驱体层与多元胺化合物接触之后,通过洗净操作,可将过剩的多元胺化合物除去。

[0198] 而且,在抗衡离子为卤素原子的情形,亦能够转换为氢氧离子、重碳酸离子、碳酸离子等。转换方法没有特别限制,能够采用习知的方法。抗衡离子的转换后,通过洗净可将过剩的离子除去。

[0199] 以下说明在离子交换膜的前驱体上形成催化剂电极层的前驱体的情形。

[0200] (在离子交换膜的前驱体上形成催化剂电极层的前驱体的情形)

[0201] 在本发明,也可在具有卤化烷基的离子交换膜的前驱体上形成催化剂电极层的前驱体,通过在至少含有多元胺化合物的溶液中进行季铵化及交联反应,来形成催化剂电极层。

[0202] 在本发明,不仅是催化剂电极层中的离子传导性赋予剂,在催化剂电极层的前驱体所含有的非交联的离子传导性赋予剂所具有的卤化烷基与离子交换膜前驱体所具有的卤化烷基通过多元胺而产生交联反应。因此,本发明的阴离子交换膜型燃料电池用催化剂电极层的制造方法,也是该催化剂电极层与阴离子交换膜交联而成的膜-电极组件的制造方法。

[0203] 所谓具有卤化烷基的阴离子交换膜的前驱体,意指在习知的阴离子交换膜的制造方法所制造的具有能够导入离子交换基的官能基的离子交换膜的前驱体。例如,可例示烃系阴离子交换膜的前驱体,具体而言,可举出填充氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、溴丁基苯乙烯-二乙烯基苯等的共聚物而成的膜。这些阴离子交换膜的前驱体所含的共聚物,通常由热可塑性树脂制的织布、不织布、多孔膜等的基材支撑着。这些之中,因为气体透过性低、能够薄膜化,因此该基材以使用由聚辛烷、聚丙烯、聚甲基戊烯等的聚烯烃树脂、聚四氟辛烷、聚(四氟辛烷六氟丙烯)、聚偏二氟乙烯等的氟系树脂等的热可塑性树脂制多孔膜所构成的基材为佳。又,从降低抑制电阻的观点及赋予作为支撑膜所必要的机械强度的观点,该等烃系阴离子交换膜的膜厚,以通常具有5~200μm的厚度为佳,较佳是具有8~150μm的厚度者。

[0204] 在本发明,在阴离子交换膜的前驱体上所形成的催化剂电极前驱体层的季铵化及交联反应,以在与前述的气体扩散层或阴离子交换膜上所形成的催化剂电极前驱体层的季铵化及交联反应相同的条件下进行为佳。

[0205] (阴离子交换膜型燃料电池)

[0206] 本发明催化剂电极层(图1的5或7)与阴离子交换膜(图1的8)层积而成的膜-电极组件(图1的5与8、7与8、或5与8与7组合的状态),可适合使用在阴离子交换膜型燃料电池。如上述,本发明的膜-电极组件,可通过将含有离子传导性赋予剂及催化剂的催化剂电极形

成用组成物涂布在阴离子交换膜、或阴离子交换膜的前驱体上、干燥,形成催化剂电极层前驱体层,使其至少接触多元胺化合物而进行季铵化及交联反应来得到。

[0207] 又,本发明催化剂电极层(图1的5或7)与气体扩散层(图1的4或6)层积而成的气体扩散电极(将图1的4与5或6与7组合的状态),可适合使用在阴离子交换膜型燃料电池。如上述,本发明的气体扩散电极,可通过将含有离子传导性赋予剂与催化剂的催化剂电极形成用组成物涂布在气体扩散层,干燥,形成催化剂电极层前驱体层,使其至少与多元胺化合物接触而进行季铵化及交联反应来得到。

[0208] 再者,本发明的膜-电极组件及气体扩散电极,可适合使用作为阴离子交换膜型燃料电池。

[0209] 可使用上述的气体扩散电极或膜-电极组件,例如采用在图1所显示的构成来装配阴离子交换膜型燃料电池。

[0210] 亦即,在气体扩散层上形成催化剂电极层的情形,使用其2个,在形成催化剂电极层侧,夹持离子交换膜。藉此,能够实现图1的4、5、6、7、8组合的状态。或者,在离子交换膜或其前驱体的两面直接形成催化剂电极层的情形,可在交联、季铵化后直接将其作为燃料电池使用。或是通过将作为气体扩散层而作用以使气体扩散性良好的支持体(碳制多孔质膜)重迭于催化剂电极层上,可构成燃料电池。

[0211] 在以下的实施例,以图1的构成为例,来叙述以氢为燃料时的例子。该构成的燃料电池,通过将加湿后的氢气供给至燃料室侧,将加湿后的氧或空气供给至空气极侧,而能够发电。因为各自的流量存在最佳值,所以能够测定在施加一定的负荷时的电压值或电流值,以该等成为最大的方式设定。加湿用以防止离子交换膜及催化剂电极层干燥致使离子传导度降低而进行,但加湿亦能够同样地进行优化。将燃料电池内的反应温度越提高,能够得到越高的输出功率,但是因为温度变高,亦促进离子交换膜、催化剂电极层的劣化,所以通常在室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 以下的温度使用。

[0212] 实施例

[0213] 以下使用实施例详细地说明本发明,但是本发明不被该等实施例所限制。又,在实施例及比较例所显示的部分季铵化苯乙烯系共聚物、离子传导性赋予剂及燃料电池的特性,显示使用以下的方法所测得的值。

[0214] (部分季铵化苯乙烯系共聚物的离子交换容量)

[0215] 部分季铵化苯乙烯系共聚物溶解后的溶液(浓度5.0质量%、溶液量2.5g、碳酸氢离子型)铸塑在聚四氟乙烯制的器皿(schale)上,制成铸塑薄膜。将所制成的铸塑薄膜与离子交换水同时装入预先使用离子交换水充分地洗净之后在 50°C 减压干燥3小时测定质量($D_v(\text{g})$)的透析管(visking tube)(纤维素制、截留分子量(Cut Off Molecular Weight)8,000)内,将两端捆绑。将该管浸渍在 0.5mol/L-HCl 水溶液(50mL)每次30分钟的操作重复进行3次,使其中的铸塑薄膜成为氯化物离子型。再使其在离子交换水(50mL)浸渍10分钟洗净(10次)。使其在 0.2mol/L-NaNO_3 水溶液(50mL)浸渍30分钟以上,置换为硝酸离子型,萃取出游离的氯化物离子(4次)。再于离子交换水(50mL)浸渍30分钟以上,将所萃取的氯化物离子回收(2次)。将这些萃取出氯化物离子的溶液全部集中,使用硝酸银水溶液且以电位差滴定装置(COMTITE-900、平沼产业股份公司制)进行定量(Amol)。之后,将滴定后的膜浸渍在 0.5mol/L-NaCl 水溶液(50g)30分钟以上(3次),使用离子交换水进行充分地透析至在洗净

液无法检测出氯化物离子为止,之后将管子取出,在50℃的干燥机保持15小时,去除管子内的水分后,在50℃使其减压干燥3小时,测定其质量($D_t(g)$)。根据上述测定值,依照下式求取离子交换容量。

[0216] 离子交换容量= $A \times 1000 / (D_t - D_v)$ [mmol/g-干燥质量]

[0217] (部分季铵化苯乙烯系共聚物的含水率的测定方法)

[0218] 将与上述同样的方法制成的膜厚为50~70μm左右的铸塑薄膜,安装在具有具磁悬浮式天秤的恒温恒湿槽的测定装置(日本BEL公司制、「MSB-AD-V-FC」)内。首先,测定在50℃减压干燥3小时后的膜质量($D_{dry}(g)$)。之后,将恒温槽的温度设为40℃,将槽内的相对湿度保持在90%,在膜的质量变化成为0.02%/60秒以下的时点,测定膜质量($D(g)$)。根据上述的测定值,依照下式来求取含水率。

[0219] 相对湿度90%的含水率= $((D - D_{dry}) / D_{dry}) \times 100$ [%]

[0220] (在部分季铵化苯乙烯系共聚物中所含有的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元或具有卤化烷基的构成单元的含有率的决定方法)

[0221] 首先,将部分季铵化苯乙烯系共聚物以1-3质量%的浓度溶解在市售的氘化氯仿之后,进行 ^1H -NMR测定,鉴定在聚合物中所导入的季铵碱型阴离子交换基、及卤化烷基的构造。

[0222] 因为部分季铵化苯乙烯系共聚物中的季铵碱型阴离子交换基的量,可通过测定离子交换容量来得知,所以在苯乙烯系共聚物所含有的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含量,将离子交换容量乘以对应的单体部位的分子量来算出。又,对于卤化烷基,通过荧光X射线测定来鉴定对应的卤素种类后,通过烧瓶燃烧法来进行定量。因为通过烧瓶燃烧法所得到的平均单位质量的聚合物中的卤素含量(mmol/g)与具有卤化烷基的构成单元的含量(mmol/g)相等,所以将具有卤化烷基的构成单元乘以对应的单体部位的分子量来算出。

[0223] (在催化剂电极层中所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量测定方法)

[0224] 为了测定在气体扩散层上、或离子交换膜、或离子交换膜的前驱体上,所形成的催化剂电极层所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量,使用刮刀(spatula)只削取23mm四方(约5cm²)大小的催化剂层,作为测定试样。

[0225] 预先使用离子交换水充分地洗净之后,使其在50℃减压干燥3小时,将所取得的测定试样与离子交换水同时装入经测定质量($D_v(g)$)的透析管(纤维素制、截留分子量8,000)内,将两端捆绑。使该管在1(mol/l)的HCl水溶液浸渍10小时以上成为氯离子型之后,以1(mol/l)的NaNO₃水溶液置换为硝酸离子型,通过离子层析仪(ICS-2000、日本Dionex公司制)定量游离的氯离子的分析条件如下。

[0226] 分析管柱: IonPac AS-17(日本Dionex公司制)

[0227] 溶离液: 35(mmol/L)KOH水溶液1ml/min

[0228] 管柱温度: 35℃

[0229] 将此时的定量值设作 $A_1(mol)$ 。之后,将相同试样浸渍在1(mol/l)HCl水溶液4小时以上,在60℃减压干燥5小时,测定透析管与测定试样的合计重量亦即质量 $W_0(g)$ 。将测定试样的质量设为 $W_1(g)$ 时, $W_1(g)$ 能够以 $(W_0 - D_v)(g)$ 的方式算出。在测定试样中所含有的离子

传导性赋予剂的质量,可通过从在试样取得前的催化剂层面积每23mm四方(约5cm²)所含有的催化剂的质量Wc(g)减去W1(g)来算出。

[0230] 基于上述测定值,离子传导性赋予剂的离子交换容量,依下式求得。

[0231] 离子交换容量=(A1×1000/(W1-Wc))[mmol/g]

[0232] (在具有交联结构的离子传导性赋予剂中所含有的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含有率及具有交联结构的构成单元的含有率的决定方法)

[0233] 将在前述的催化剂电极层中所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量设作IEC1。IEC1定义为在单位质量的离子传导性赋予剂所含有的全部铵盐的摩尔数。在此,IEC2只测定在单位质量的该赋予剂所含有的季铵盐的摩尔数。使用测定IEC1后的试样,在1(mol/l)的NaOH水溶液浸渍5小时以上,使3级以下的低级铵盐转换成为胺,接着在1(mol/l)的NaCl水溶液浸渍而成为氯离子型之后,使用1(mol/l)的NaNO₃水溶液置换为硝酸离子型,通过离子层析仪定量游离的氯离子。将此时的定量值设作A2(mol)。之后,使试样在1(mol/l)NaCl水溶液浸渍4小时以上,于60℃使其减压干燥5小时,测定其质量。将此时的质量设作W2(g)。在试样中所含有的离子传导性赋予剂的量,可通过将在试样取得前的催化剂层面积每23mm四方(约5cm²)所含有的催化剂量Wc(g)减去W2(g)来算出。

[0234] 根据上述测定值依照下式只求取在单位质量的该离子传导性赋予剂所含有的季铵盐的摩尔数(IEC2)。

[0235] IEC2=(A2×1000/(W2-Wc))[mmol/g]

[0236] 在催化剂电极前驱体层的形成所使用的部分季铵化苯乙烯系共聚物,将具有前述季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含量设作ωQ(质量%),将该构成单元的分子量设作MQ,同样地将具有卤化烷基的构成单元的含量设作ωH(质量%),将该构成单元的分子量设作MH,而且将在离子传导性赋予剂的交联形成所使用的二胺的分子量设作MDA时,在具有交联结构的离子传导性赋予剂中的非交联的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元的含有率CQ及、具有交联结构的构成单元的含有率CCL,可依下式算出。

[0237] $CQ = (\omega Q / (1 + (\omega H / 200) \times (MDA / MH))) \times 100$ [质量%]

[0238] $CCL = (((\omega H / 200) \times (MDA + 2MH) / MH) / (1 + (\omega H / 200) \times (MDA / MH))) \times 100$ [质量%]

[0239] (在催化剂电极层中所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的含水率的测定方法)

[0240] 使用与前述催化剂电极层中所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量测定相同的试样。将试样放入真空烘箱,在50℃、10mmHg的减压下干燥12小时,测定其质量(设作W1)。与离子交换容量的测定同样地,将在试样取得前的催化剂层面积每23mm四方(约5cm²)所含有的催化剂量设作Wc(g)时,只有离子传导性赋予剂的质量可以(W1-Wc)(g)算出。而且将该气体扩散电极静置在40℃且经调湿成为90%RH的套手工作箱(glovebox)12小时使其吸收水分之后,测定其质量(设作W3)。在此,假设所吸收的水分全部是具有交联结构的离子传导性赋予剂所吸收时,在相对湿度90%的含水率可依照下式来算出。

[0241] 相对湿度90%的含水率=(W3-W1)-(W1-Wc)×100[%]

[0242] (燃料电池槽的装配方法)

[0243] 在气体扩散层上形成催化剂电极层而形成气体扩散电极的情形,将切断成为23mm

四方(约 5cm^2)的气体扩散电极,将离子交换膜(阴离子交换容量为 1.8mmol/g -干燥质量,在 25°C 的含水率为25质量%,干燥膜厚为 $28\mu\text{m}$,外尺寸 40mm 四方)的两面,以接触气体扩散电极催化剂电极层的方式各设置一个,将其装入在图1所显示的燃料电池槽。又,在离子交换膜或其前驱体上形成催化剂电极层时,亦即在形成膜-电极组件的情形,使用2片经切断成为 23mm 四方(约 5cm^2)的气体扩散层(TORAY股份公司制HGP-H-060,厚度为 $200\mu\text{m}$),在上述膜-电极组件的两面各自层积一个催化剂电极层,且装入图1所显示的燃料电池槽。

[0244] (发电输出功率试验方法)

[0245] 将 60°C 、经加湿至 $100\%\text{RH}$ 的氢 100ml/min 作为燃料气体,将 60°C 、经加湿至 $100\%\text{RH}$ 的空气 200ml/min 作为氧化剂气体,供给至燃料电池槽。燃料电池槽的温度设为 80°C 。测定从该槽取出 500mAcm^{-2} 的电流时的槽电压值(V)。又,在测定电压的同时,亦通过交流阻抗(impedance)法测定在 500mAcm^{-2} 的槽电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

[0246] (部分季铵化苯乙烯系共聚物1的合成方法)

[0247] 将聚苯乙烯(数量平均分子量 $70,000$) 20g 溶解在 1000ml 的氯仿,将氯甲基乙醚 100g 、无水氯化锡 SnCl_4 100g 以冰冷化添加之后,在 100°C 反应3小时。之后,使用大量的甲醇使聚合物沉淀后分离,通过真空干燥来得到经氯甲基化的树脂。根据 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,可确认在树脂中的苯乙烯部位全部氯甲基化。又,从元素分析的结果,每单位质量的树脂所含有的氯甲基为 6.5mmol/g ,确认与苯乙烯部位全部被氯甲基化时的理论值相等。使所得到的氯甲基化树脂 5g 在氯仿中与 4.8g 的20质量%三甲胺/甲醇溶液于 25°C 反应24小时之后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物1。对于部分季铵化苯乙烯系共聚物,根据 $^1\text{H-NMR}$ 决定具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率的结果显示在表1。又,表1亦记载该共聚物进行离子交换容量、含水率测定的结果。

[0248] (部分季铵化苯乙烯系共聚物2的合成方法)

[0249] 与在苯乙烯系共聚物1的制造过程所得到者相同的氯甲基化树脂 5g ,在氯仿中与 7.8g 的20质量%三甲胺/甲醇溶液于 25°C 反应24小时后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物2。对该共聚物进行季铵碱型阴离子交换基及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率、离子交换容量、含水率测定的结果,记载在表1。

[0250] (部分季铵化苯乙烯系共聚物3的合成方法)

[0251] 与在苯乙烯系共聚物1的制造过程所得到者相同的氯甲基化树脂 5g ,在氯仿中与 3.0g 的二甲基(正丁基)胺于 25°C 反应24小时后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物3。该共聚物进行季铵碱型阴离子交换基及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率、离子交换容量、含水率测定的结果,记载在表1。

[0252] (部分季铵化苯乙烯系共聚物4的合成方法)

[0253] 将溴丁基苯乙烯 30g 在甲苯溶剂中通过过氧苯甲酰进行自由基聚合,得到线状聚溴丁基苯乙烯(数量平均分子量 $80,000$)。使所得到的线状聚溴丁基苯乙烯 5g 在氯仿中与 5.7g 的20质量%三甲胺/甲醇溶液于 25°C 反应24小时之后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物4。该共聚物进行季铵碱型阴离子交换基及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率、离子交换容量、含水率测定的结果,记载在表1。

[0254] (部分季铵化苯乙烯系共聚物5的合成方法)

[0255] 将聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(数量平均分子量50,000、芳香族(苯乙烯)含量40质量%、氢化率99%)的苯乙烯系弹性体20g溶解在1000ml的氯仿,将氯甲基乙醚100g、无水氯化锡 SnCl_4 100g以冰冷化添加之后,使其在100℃反应3小时。之后,使用大量的甲醇而使聚合物沉淀后分离,经真空干燥来得到氯甲基化的树脂。根据 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,能够确认树脂中的苯乙烯部位全部氯甲基化。又,从元素分析的结果,在每单位质量的树脂所含有的氯甲基为 3.2mmol/g ,确认与苯乙烯部位全部被氯甲基化时的理论值相等。

[0256] 使所得到的氯甲基化树脂5g在氯仿中与3.3g的20质量%三甲胺/甲醇溶液于25℃反应24小时之后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物5。该苯乙烯系共聚物根据 $^1\text{H-NMR}$ 所决定的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率的结果显示在表1。又,表1亦记载该共聚物进行离子交换容量、含水率测定的结果。

[0257] (部分季铵化苯乙烯系共聚物6的合成方法)

[0258] 与在苯乙烯系共聚物5的制造过程所得到者相同的氯甲基化树脂5g在氯仿中与4.3g的20质量%三甲胺/甲醇溶液于25℃反应24小时之后,使用大量的甲醇使树脂沉淀,经过滤得到部分季铵化苯乙烯系共聚物6。该共聚物进行季铵碱型阴离子交换基及残留的具有卤化烷基的构成单元的含有率、离子交换容量、含水率测定的结果,记载在表1。

[0259] 实施例1

[0260] 取得1g的部分季铵化苯乙烯系共聚物1溶解在氯仿100ml,添加2g催化剂(在一次粒径30~50nm的碳粒子上负载粒径2~10nm的铂粒子者)使其分散,调制催化剂电极形成用组成物。将其以23mm四方(约 5cm^2)的尺寸且铂成为 0.5mgcm^{-2} 的方式涂布在气体扩散层(TORAY股份公司制碳纸TGPH-060、厚度200 μm)上后使其干燥,在气体扩散层上得到催化剂电极前驱体层。将该催化剂电极前驱体层浸渍在50g的二胺化合物(N,N,N',N' -四甲基-1,4-丁二胺)。24小时后取出洗净,得到气体扩散电极。所得到的气体扩散电极,浸渍在1mol/L的重碳酸钾水溶液中5次,每次15分钟,使抗衡离子交换成重碳酸离子,使用离子交换水洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的气体扩散电极,催化剂电极层的厚度是5 μm 。对所得到的气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率。在此,进行IEC1(具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量)与IEC2(具有交联结构的离子传导性赋予剂所含有的季铵碱型阴离子交换基的摩尔数)的比较时,两者是相等值。而且,在以下所记载的任一实施例及比较例,两者也是相等值。这意味着在催化剂电极前驱体层所含有的部分季铵化苯乙烯系共聚物所具有的卤化烷基,全部与二胺化合物反应形成交联结构。又,使用所得到的气体扩散电极来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0261] 实施例2~6

[0262] 除了使用在表2所显示的部分季铵化苯乙烯系共聚物以外,进行与实施例1同样的操作,来调制气体扩散电极。所调制的气体扩散电极催化剂电极层的厚度,均为5 μm 。将所得到的气体扩散电极使用离子交换水洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的气体扩散电极,催化剂电极层的厚度是5 μm 。对所得到的气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子

传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0263] 实施例7~9

[0264] 除了使用在表2所显示的部分季铵化苯乙烯系共聚物、及使用N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺作为二胺化合物以外,进行与实施例1同样的操作来调制气体扩散电极。将所得到的气体扩散电极使用离子交换水洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的气体扩散电极,催化剂电极层的厚度是5 μ m。对所得到的气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0265] 实施例10~12

[0266] 除了使用在表2所记载的部分季铵化苯乙烯系共聚物以外,使用与实施例1同样的方法来调制催化剂电极形成用组成物。将其以23mm四方(约5cm²)的尺寸且铂成为0.5mgcm⁻²的方式涂布在离子交换膜(阴离子交换容量为1.8mmol/g,在25℃的含水率为25质量%,干燥膜厚为28 μ m、外尺寸为40mm四方)上之后使其干燥,得到催化剂电极前驱体层。将该催化剂电极前驱体层浸渍在二胺化合物N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺50g中。24小时后取出,洗净得到膜-电极组件。所得到的膜-电极组件浸渍在1mol/L的重碳酸钾水溶液中5次,每次15分钟,使抗衡离子交换成为重碳酸离子之后,在室温干燥24小时。在干燥后的膜-电极组件,催化剂电极层的厚度是5 μ m。使用离子交换水将所得到的膜-电极组件洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的膜-电极组件,催化剂电极层的厚度是5 μ m。对所得到的膜-电极组件,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,结果显示在表3。又,使用所得到的膜-电极组件来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0267] 实施例13~15

[0268] 除了使用在表2所记载的部分季铵化苯乙烯系共聚物以外,使用与实施例1同样的方法来调制催化剂电极形成用组成物。将其以23mm四方(约5cm²)的尺寸且铂成为0.5mgcm⁻²的方式涂布在离子交换膜前驱体(氯甲基含量为2.2mmol/g,膜厚为25 μ m,外尺寸为40mm四方)上之后使其干燥,得到催化剂电极前驱体层。

[0269] 将该催化剂电极前驱体层浸渍在二胺化合物(N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺)50g中。24小时后取出,洗净得到膜-电极组件。

[0270] 所得到的膜-电极组件浸渍在1mol/L的重碳酸钾水溶液中5次,每次15分钟,使抗衡离子交换成为重碳酸离子之后,在室温干燥24小时。在干燥后的膜-电极组件,催化剂电极层的厚度是5 μ m。使用离子交换水将所得到的膜-电极组件洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的膜-电极组件,催化剂电极层的厚度是5 μ m。对所得到的膜-电极组件,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的膜-电极组件来实施发电输出功率试验。结果显示

在表3。

[0271] 比较例1

[0272] 除了使用聚(氯甲基苯乙烯)(数量平均分子量80,000)来代替部分季铵化苯乙烯系共聚物以外,使用与实施例1同样的手法来调制气体扩散电极。使用离子交换水将所得到的气体扩散电极洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的气体扩散电极,催化剂电极层的厚度是5 μm 。对所得到的气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极,来实施发电输出功率试验。其结果显示在表3。

[0273] 比较例2

[0274] 除了使用聚(溴丁基苯乙烯)(数量平均分子量90,000)来代替部分季铵化苯乙烯系共聚物以外,使用与实施例1同样的手法来调制气体扩散电极。将所得到的气体扩散电极使用离子交换水洗净之后,在室温干燥24小时。在干燥后的气体扩散电极,催化剂电极层的厚度是5 μm 。对所得到的气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含量,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极,来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0275] 实施例16

[0276] 取得1g的聚(氯甲基苯乙烯)(数量平均分子量80,000)溶解在氯仿100ml,添加2g催化剂(在一次粒径30~50nm的碳粒子上负载粒径2~10nm的铂粒子而成者)且使其分散,调制催化剂电极形成用组成物。将其以23mm四方(约5 cm^2)的尺寸且铂成为0.5 mgcm^{-2} 的方式涂布在气体扩散层(TORAY股份公司制碳纸TGPH-060、厚度200 μm)上之后使其干燥,在气体扩散层上得到催化剂电极前驱体层。将该催化剂电极前驱体层浸渍在50g的20质量%三甲胺水溶液,30分钟后取出洗净。随后,进一步浸渍在50g的二胺化合物(N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺)。24小时后取出,洗净得到气体扩散电极。对该气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极,来实施发电输出功率试验。其结果显示在表3。

[0277] 实施例17

[0278] 除了在离子交换膜的前驱体(氯甲基含量为2.2 mmol/g 、膜厚为25 μm 、外尺寸40mm四方)上形成催化剂电极前驱体层而形成催化剂电极层以外,使用与实施例16相同方法而得到膜-电极组件。对该膜-电极组件,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的膜-电极组件来实施发电输出功率试验。其结果显示在表3。

[0279] 比较例3

[0280] 取得0.8g的聚(氯甲基苯乙烯)(数量平均分子量80,000)溶解在四氢呋喃0.15g,添加1.6g催化剂(在一次粒径30~50nm的碳粒子上负载粒径2~10nm的铂粒子而成者)使其

分散之后,再添加0.2g的N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺,调制催化剂电极前驱体层用组成物。将其以23mm四方(约5cm²)的尺寸且铂成为0.5mgcm⁻²的方式涂布在离子交换膜(阴离子交换容量为1.8mmol/g,在25℃的含水率为25质量%,干燥膜厚为28μm、外尺寸40mm四方)上之后使其在25℃干燥6小时,而且,通过使用热压机在100℃、压力5MPa的加压下进行热压黏100秒之后,在室温放置2分钟得到膜-电极组件。对所得到的膜-电极组件,进行评价离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的膜-电极组件来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0281] 比较例4

[0282] 取得0.8g的聚(氯甲基苯乙烯)(数量平均分子量80,000)溶解在四氢呋喃0.15g,添加1.6g催化剂(在一次粒径30~50nm的碳粒子上负载粒径2~10nm的铂粒子而成者)使其分散之后,再添加0.05g的N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺,调制催化剂电极前驱体层用组成物。将其以23mm四方(约5cm²)的尺寸且铂成为0.5mgcm⁻²的方式涂布在离子交换膜前驱体(氯甲基含量为2.2mmol/g、膜厚为25μm、外尺寸40mm四方)上之后,使其在25℃干燥6小时,而且,通过使用热压机在100℃、压力5MPa的加压下进行热压黏100秒之后,在室温放置2分钟。而且在含有5质量%的三甲胺的水-丙酮混合溶液浸渍16小时,用以将在离子交换膜中及具有交联结构的离子传导性赋予剂中所残留的卤化烷基进行4级碱化处理,制作膜-电极膜组件。对所得到的膜-电极组件,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的膜-电极组件来实施发电输出功率试验。结果显示在表3。

[0283] 比较例5

[0284] 取与在部分季铵化苯乙烯系共聚物5的制造过程所得到者相同的氯甲基化聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物1g,溶解在氯仿100ml,添加2g催化剂(在一次粒径30~50nm的碳粒子上负载粒径2~10nm的铂粒子而成者)使其分散,调制催化剂电极形成用组成物。将其以23mm四方(约5cm²)的尺寸且铂成为0.5mgcm⁻²的方式涂布在气体扩散层(TORAY股份公司制碳纸TGPH-060、厚度200μm)上之后使其干燥,在气体扩散电极层上得到催化剂电极前驱体层。将该催化剂电极前驱体层浸渍在10g的20质量%三甲胺水溶液及2.5g的N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺的混合溶液。24小时后取出,洗净得到气体扩散电极。对该气体扩散电极,进行评价具有交联结构的离子传导性赋予剂的离子交换容量、含水率、及具有交联结构的离子传导性赋予剂中的具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元、具有交联结构的构成单元的含有率,其结果显示在表3。又,使用所得到的气体扩散电极,来实施发电输出功率试验。其结果显示在表3。

[0285] [表1]

[0286]

苯乙烯系 共聚物	式(1)中的季铵盐型阴 离子交换基的构造 ¹⁾	聚合物中的 式(1)的含 有率(质量%)	式(2)中的 卤化烷基 的构造	聚合物中的 式(2)的含 有率(质量%)	离子交 换容量 mmol g ⁻¹	含水率 (%)
1	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	58	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	42	2.8	73
2	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	85	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	15	4	95
3	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$	93	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	7	3.7	63
4	$\text{Ph}-(\text{CH}_2)_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	92	$\text{Ph}-(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	8	3.2	62
5	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	42	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	13	2	58
6	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	52	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	4	2.5	67

[0287] 1) Ph表示本乙烯共聚物中的芳香族基

[0288] [表2]

[0289]

	苯乙烯系共聚物	形成交联 所使用的二 胺化合物 ¹⁾	催化剂层的被形成体	形成的构造体
实施例1	共聚物1	TMBDA	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例2	共聚物2	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例3	共聚物3	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例4	共聚物4	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例5	共聚物5	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例6	共聚物6	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例7	共聚物2	TMHDA	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例8	共聚物4	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例9	共聚物6	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例10	共聚物2	同上	离子交换膜	膜-电极组件
实施例11	共聚物4	同上	离子交换膜	膜-电极组件
实施例12	共聚物6	同上	离子交换膜	膜-电极组件
实施例13	共聚物2	同上	离子交换膜前驱体	膜-电极组件
实施例14	共聚物4	同上	离子交换膜前驱体	膜-电极组件
实施例15	共聚物6	同上	离子交换膜前驱体	膜-电极组件
比较例1	聚(氯甲基苯乙烯)	TMBDA	气体扩散层	气体扩散层电极
比较例2	聚(溴丁基苯乙烯)	同上	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例16	聚(氯甲基苯乙烯)	TMHDA	气体扩散层	气体扩散层电极
实施例17	聚(氯甲基苯乙烯)	同上	离子交换膜前驱体	膜-电极组件
比较例3	聚(氯甲基苯乙烯)	同上	离子交换膜	膜-电极组件
比较例4	聚(氯甲基苯乙烯)	同上	离子交换膜前驱体	膜-电极组件
比较例5	氯甲基化SEBS ²⁾	同上	气体扩散层	气体扩散层电极

[0290] 1) TMHDA=N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺

[0291] TMBDA=N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺

[0292] 2) 聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物

[0293] [表3]

[0294]

	式(1)中的季铵盐型 阴离子交换基的结构 ¹⁾	式(1)的 含有率 (质量%)	式(3)中 的交联 结构 ²⁾	式(3)的 含有率 (质量%)	离子交换 容量 (mmol g ⁻¹)	含水率 (%)	电池 电压 (V)	电池 电阻 (Ω cm ²)
实施例1	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	48	交联结构1	52	4.6	87	0.46	103
实施例2	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	79	交联结构1	21	4.7	102	0.50	99
实施例3	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)	91	交联结构1	9	3.7	78	0.41	111
实施例4	Ph-(CH ₂) ₄ N ⁺ (CH ₃) ₃	80	交联结构2	10	3.4	73	0.43	113
实施例5	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	38	交联结构1	18	2.7	68	0.46	104
实施例6	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	51	交联结构1	6	2.7	70	0.47	102
实施例7	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	78	交联结构3	22	4.4	99	0.49	100
实施例8	Ph-(CH ₂) ₄ N ⁺ (CH ₃) ₃	89	交联结构4	11	3.4	71	0.42	115
实施例9	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	51	交联结构3	6	2.7	68	0.46	103
实施例10	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	78	交联结构3	22	4.4	98	0.49	99
实施例11	Ph-(CH ₂) ₄ N ⁺ (CH ₃) ₃	89	交联结构4	11	3.4	72	0.42	114
实施例12	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	51	交联结构3	6	2.7	69	0.46	102
实施例13	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	78	交联结构3	22	4.4	99	0.45	120
实施例14	Ph-(CH ₂) ₄ N ⁺ (CH ₃) ₃	89	交联结构4	11	3.4	69	0.40	122
实施例15	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	51	交联结构3	6	2.7	70	0.42	128
比较例1	-	0	交联结构1	32	3.8	54	0.19	142
比较例2	-	0	交联结构2	33	4.0	46	0.22	170
实施例16	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	82	交联结构3	18	4.5	99	0.31	102
实施例17	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	80	交联结构3	20	4.5	96	0.28	113
比较例3	-	-	交联结构3	23	2.3	23	0.25	130
比较例4	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	40	交联结构3	23	3.2	55	0.27	115
比较例5	Ph-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	31	交联结构3	16	2.6	68	0.22	98

[0295] 1) Ph表示离子传导性赋予剂中的芳香族基

[0296] 2) 交联结构1 Ph-CH₂N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₄-N⁺(CH₃)₂CH₂-Ph[0297] 交联结构2 Ph-(CH₂)₄N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₄-N⁺(CH₃)₂(CH₂)₄-Ph[0298] 交联结构3 Ph-CH₂N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₆-N⁺(CH₃)₂CH₂-Ph[0299] 交联结构4 Ph-(CH₂)₄N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₆-N⁺(CH₃)₂(CH₂)₄-Ph

[0300] 从该等实施例1~15的结果,能够确认以下的事项。

[0301] 首先,能够确认使用同时具备具有季铵碱型阴离子交换基的构成单元及具有卤化烷基的构成单元的部分4级化苯乙烯系共聚物而形成催化剂电极前驱体层,通过二胺化合物等的多元胺化合物进行交联,来形成含有以多元胺化合物交联的具有交联结构的离子传导性赋予剂的催化剂电极层时,能够得到优异的燃料电池输出功率特性。

[0302] 再者,催化剂电极层的形成,即便在气体扩散层上进行而形成气体扩散电极,即便在离子交换膜或前驱体上形成而形成膜-电极组件的情形,均显示本发明能够有效地得到其效果。

[0303] 如比较例1及2,在催化剂电极前驱体层的形成使用不具有季铵碱型阴离子交换基的聚合物的情形,通过多元胺化合物交联后所得到的具有交联结构的离子传导性赋予剂本身成为非常高的交联度,变得显示低离子传导性及低气体透过性,电极催化剂的活性变得非常低。其结果,燃料电池输出功率特性成为非常地受限者。亦即,在使用本发明的具有季铵碱型阴离子交换基的部分季铵化苯乙烯系共聚物、以多元胺化合物进行交联而形成催化剂电极层的情形,因为在催化剂电极层所含有的具有交联结构的离子传导性赋予剂的交联度成为一定量以下,所以显示高的离子传导性及气体透过性,电极催化剂显示高活性。其结果,能够得到高的燃料电池输出功率特性。

[0304] 又,如实施例16、17,为了使具有交联结构的离子传导性赋予剂的交联度降低的目

的,在使用不具有季铵碱型阴离子交换基的聚合物而制造催化剂电极前驱体层之后,阶段性地进行季铵碱型阴离子交换基的导入、通过多元胺化合物的交联的情形,离子传导性赋予剂本身的特性与实施例1~15类似,离子交换容量、含水率与实施例1~15相同程度。但是,在实施例16、17,被认为由于在形成催化剂电极前驱体层之后进行季铵化,随后因为在催化剂电极层导入季铵化剂而引起体积增大,以及因为导入离子交换基引起水合而使离子传导性赋予剂显示大的膨润,在催化剂电极层中以该前驱体的状态所形成的电子传导路径及细孔构造等被破坏,因离子传导性赋予剂的膨润产生细孔被闭塞等。此结果,催化剂电极层的性能稍微降低,燃料电池输出功率特性与电池电压有关,相较于实施例1~15稍微较差,但是相较于其他的比较例为良好者。

[0305] 如实施例1~15所显示,使用部分季铵化苯乙烯系共聚物而形成催化剂电极前驱体层后,进行通过多元胺化合物的交联时,为了能够使交联中被导入的季铵碱型阴离子交换基的量成为一定量以下,而可将离子传导性赋予剂的膨润抑制成非常小,而能够得到优异的催化剂电极层性能,及其结果能够得到优异的燃料电池输出功率特性。另一方面,如实施例16、17所示,得知使用氯甲基化聚苯乙烯形成催化剂电极前驱体层后,进行季铵化时,有因导入季铵化剂引起电子传导路径和细孔构造被破坏的情形,电池性能变得稍微差者。此结果,能够确认使用部分季铵化苯乙烯系共聚物而形成催化剂电极前驱体层后,进行通过多元胺化合物的交联(后交联),在电池特性的提升方面是极为有效。

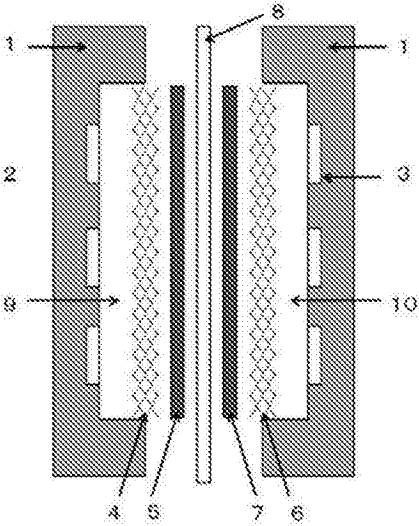


图1