

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101536115 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200780040854. 0

(22) 申请日 2007. 11. 07

(30) 优先权数据

301513/2006 2006. 11. 07 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/071644 2007. 11. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/056704 JA 2008. 05. 15

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 高见昌宜 吉田利彦 植田昌宏

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

H01B 1/06 (2006. 01)

C08F 8/12 (2006. 01)

C08F 220/44 (2006. 01)

C08F 228/02 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

H01M 8/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 796199 A, 1958. 06. 04, 全文.

JP 特开 2005-310389 A, 2005. 11. 04, 全文.

W0 03/062493 A1, 2003. 07. 31, 全文.

JP 特开 2001-283635 A, 2001. 12. 12, 全文.

US 5741611 A, 1998. 04. 21, 全文.

JP 特开平 11-302410 A, 1999. 11. 02, 全文.

US 2002/0127454 A1, 2002. 09. 12, 全文.

审查员 段满银

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 3 页

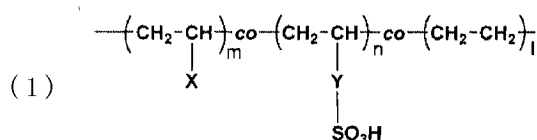
(54) 发明名称

高分子电解质和 / 或电极。

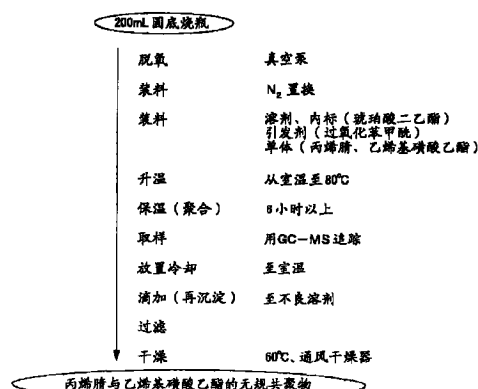
固体高分子电解质及其制造方法, 以及使用了该电解质的燃料电池用膜 • 电极接合体

(57) 摘要

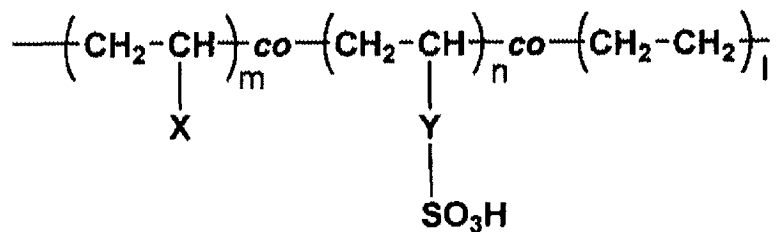
本发明提供玻璃化转变温度低、且发挥优异的质子传导性的廉价固体高分子电解质, 以及该固体高分子电解质的制造方法和使用该固体高分子电解质的膜 • 电极接合体。本发明的固体高分子电解质是下述式 (1) 所示的共聚物, 式



式 (1) 中, X 是不含芳香环的吸电子基团, Y 是单键或 $-(\text{CH}_2)_p-$ (p 为 1 ~ 10), 且 $m+n+1=1, m>0, n>0, 1 \geq 0$ 。并且, 本发明的固体高分子电解质的制造方法包括下述工序, 即将丙烯腈或丙烯酸与乙烯基磺酸酯进行共聚的工序, 以及将上述共聚工序所得的共聚物的磺酸酯基转化成磺酸基的工序; 而且本发明的燃料电池用膜 • 电极接合体的特征在于, 具有含有所述固体高分子电解质的



1. 一种固体高分子电解质,是下述式(1)所示的共聚物,
式(1)



式(1)中,X是-CN,Y是单键或 $-(\text{CH}_2)_p-$,其中p为1~10,且m、n和l表示各重复单元的共聚比, $m+n+l=10$, $m>0$, $n>0$, $l\geq 0$, $n:m=9\sim 2:1\sim 8$ 。

2. 根据权利要求1所述的固体高分子电解质,在式(1)中,l为0。
3. 根据权利要求1或2所述的固体高分子电解质,在式(1)中,Y为单键。
4. 一种固体高分子电解质的制造方法,包括:将丙烯腈与乙烯基磺酸酯进行共聚的工序,以及将上述共聚工序所得的共聚物的磺酸酯基转化成磺酸基的工序。
5. 一种燃料电池用膜·电极接合体,其特征在于,具有含有权利要求1~3的任一项所述的固体高分子电解质的高分子电解质膜和/或电极。

固体高分子电解质及其制造方法,以及使用了该电解质的 燃料电池用膜・电极接合体

技术领域

[0001] 本发明涉及固体高分子电解质及其制造方法,以及具有含有该固体高分子电解质的高分子电解质膜和 / 或电极的燃料电池用膜・电极接合体。

背景技术

[0002] 燃料电池通过对电连通的 2 个电极供给燃料和氧化剂,使燃料发生电化性氧化,从而将化学能直接转化成电能。因为与火力发电不同,燃料电池不受卡诺循环限制,所以显示较高的能量转化效率。燃料电池通常是将数个单电池进行叠层而构成的,所述单电池以一对电极夹持电解质膜而成的膜・电极接合体为基本结构。尤其是,使用固体高分子电解质膜作为电解质膜的固体高分子电解质型燃料电池,由于具有易于小型化、在较低温度下工作等优点,所以作为便携用、移动体用电源特别受到关注。

[0003] 在固体高分子电解质型燃料电池中,阳极(燃料极)进行(3)式的反应。

[0004]
$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \cdots (3)$$

[0005] (3)式所生成的电子经由外电路,在外部的负荷下工作,然后到达阴极(氧化剂极)。而且,(3)式所生成的质子在与水水合的状态下,通过电渗透在固体高分子电解质膜内自阳极侧向阴极侧移动。

[0006] 另一方面,阴极进行(4)式的反应。

[0007]
$$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \cdots (4)$$

[0008] 作为固体高分子电解质膜(以下,有时称为高分子电解质膜),从质子传导性、化学稳定性等电解质膜所要求的特性优异的方面出发,一直以来,人们乐于使用 Nafion(商品名,デュポン制造)、アシプレックス(商品名,旭化成制造)、フレミオン(商品名,旭硝子制造)所代表的全氟磺酸树脂膜等氟系高分子电解质膜。

[0009] 但是,氟系高分子电解质非常昂贵,是阻碍燃料电池成本削减的主要原因之一。另外,由于氟系高分子电解质含有氟,故而还存在环境负荷较大等问题。因此,人们研究开发了比氟系高分子电解质廉价、且氟含量少的高分子电解质。可列举例如,在聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)等主链含有芳香环、酰亚胺环的烃系高分子中导入了磺酸基、羧基、磷酸基等质子传导性基团的芳香族烃系高分子电解质。

[0010] 但是,芳香族烃系高分子电解质虽然比氟系高分子电解质廉价,但不能说对完成燃料电池低成本化是充分廉价的。另外,因为主链、侧链含有芳香环,所以存在玻璃化转变温度高等问题。因此,含有芳香族烃系高分子电解质的高分子电解质膜、电极(催化剂层)难以将高分子电解质膜与电极进行热压结,故而难以在分子电解质膜-电极之间得到充分的接合性。高分子电解质膜-电极之间的接合受到高分子电解质膜-电极之间的质子传导性、水移动性等影响较大,是较大地左右膜・电极接合体的发电性能的重要因素。

[0011] 作为芳香族烃系高分子电解质,具体可列举专利文献 1 所记载的磺化聚醚醚酮(S-PEEK)。S-PEEK 除了如上所述的玻璃化转变温度高等问题之外,由于形成主链骨架的氧

原子容易受到过氧化物自由基等氧化性较强的自由基攻击,故而存在抗氧化性差、不具有充分的耐久性的问题。另外,因为一个磺酸基所结合的主链体积较大,所以不能提高聚合物中磺酸基的密度(离子交换容量)。

[0012] 另外,专利文献2记载了下述高分子化合物,所述高分子化合物由膜形成性单体单元 I、膜形成性单体单元 II、定向性单体单元、离子导体单体单元和两亲性单体单元形成,具有由乙烯链形成的主链的基本骨架通过特定的4价交联单体单元而被分枝化。该专利文献2所记载的高分子化合物的交联部分必须含有芳香环,另外,优选膜形成性单体单元 I、定向性单体单元也含有芳香环。即,专利文献2所记载的高分子化合物由于侧链、交联部分含有芳香环,故而缺乏廉价性。

[0013] 另外,专利文献2记载了下述要旨,即在构成专利文献2的高分子化合物的重复单元中,膜形成性单体 I(具有叔丁基的聚合性单体)是最能赋予该高分子化合物特征的重复单元,作为捕捉自由基、发挥自由基稳定性的强度保持成分而发挥功能。而且,认为膜形成性单体单元 I 优选是由结合了叔丁基取代的苯乙烯的乙烯基所衍生的重复单元。但是,这样的膜形成性单体单元 I,由于悬挂状地结合的芳香环(苯乙烯)容易从主链被切下,故而存在难以长期发挥如上所述的效果等问题。

[0014] 专利文献1:特表2001-525471号公报

[0015] 专利文献2:特开2005-48088号公报

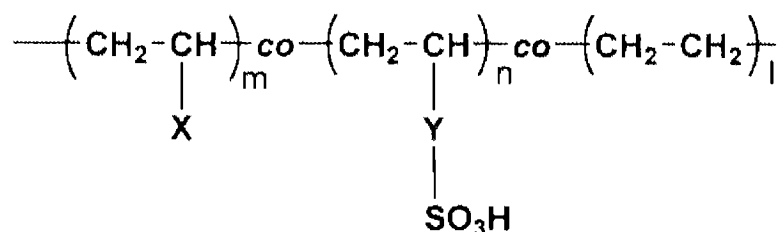
发明内容

[0016] 本发明是鉴于上述状况而作出的,其目的是提供玻璃化转变温度低、且发挥优异的质子传导性的廉价固体高分子电解质。进而,本发明的目的是提供该固体高分子电解质的制造方法和使用该固体高分子电解质的膜·电极接合体。

[0017] 本发明的固体高分子电解质是下述式(1)所示的共聚物。

[0018] 式(1)

[0019]



[0020] [式(1)中,X是不含芳香环的吸电子基团,Y是单键或 $-(\text{CH}_2)_p-$ (p为1~10),且 $m+n+l=1$, $m>0$, $n>0$, $l\geq 0$ 。]

[0021] 上述式(1)所示的本发明的固体高分子电解质由于主链和侧链不含有芳香环,故而是非常廉价的材料。另外,因为主链中不含有杂原子,所以抗氧化性优异,故而显示高耐久性。

[0022] 另外,由于不含有芳香环,所以玻璃化转变温度低,故而即使不加热到引起磺酸基脱离、主链分解等该固体高分子电解质本身劣化等那样的高温,也可充分软化。即,在为了得到具有含有该固体高分子电解质的高分子电解质膜、电极的膜·电极接合体,在使构成膜·电极接合体的层之间通过加热压结而进行接合时,可以在不发生构成各层的材料加热

劣化的情况下,得到高接合性。

[0023] 进而,因为主链和侧链不含有芳香环,且作为质子传导性基团的磺酸基介由比较短的亚烷基与主链结合或直接与主链结合,所以可以得到磺酸基的含有密度(离子交换容量)较高的固体高分子电解质,另外,可以通过调整具有磺酸基的乙烯基磺酸单体的共聚比而容易地得到发挥理想的质子传导性的固体高分子电解质。

[0024] 在式(1)中,作为具体的X,可以列举-CN、-COOH。另外,从质子传导性的观点出发,在式(1)中,优选1为0。另外,Y优选为使主链与磺酸基直接结合的单键,因为这样可以提高作为质子传导性基团的磺酸基的密度。

[0025] 本发明的固体高分子电解质的制造方法包括下述工序:将丙烯腈或丙烯酸与乙烯基磺酸酯进行共聚的工序,以及将上述共聚工序所得的共聚物的磺酸酯基转化成磺酸基的工序。

[0026] 本发明所提供的固体高分子电解质的制造方法工序数少,非常简单。

[0027] 具有含有如上所述的本发明的固体高分子电解质的高分子电解质和/或电极的燃料电池用膜·电极接合体,质子传导性优异,同时高分子电解质膜-电极之间的接合性高,故而耐久性优异。

[0028] 本发明的固体高分子电解质,由于质子传导性优异,同时玻璃化转变温度低,故而在作为构成膜·电极接合体的材料使用时,与相邻层的接合性优异。而且,由于非常廉价,故而对燃料电池低成本化做出较大贡献。另外,本发明的固体高分子电解质的制造方法非常简易,且生产性优异。

附图说明

[0029] 图1是显示本发明的固体高分子电解质的合成方法(自由基聚合工序)的图。

[0030] 图2是显示本发明的固体高分子电解质的合成方法(水解工序)的图。

[0031] 图3是显示本发明的燃料电池用膜·电极接合体的一个方式例的剖面图。

[0032] 图4是显示实施例1的发电性能试验的结果的曲线图。

[0033] 符号说明

[0034] 1... 电解质膜

[0035] 2... 燃料极(阳极)

[0036] 3... 氧化剂极(阴极)

[0037] 4a... 燃料极侧催化剂层

[0038] 4b... 氧化剂极侧催化剂层

[0039] 5a... 燃料极侧气体扩散层

[0040] 5b... 氧化剂极侧气体扩散层

[0041] 6... 膜·电极接合体

[0042] 7a... 燃料极侧隔膜

[0043] 7b... 氧化剂极侧隔膜

[0044] 8a... 燃料气体流路

[0045] 8b... 氧化剂侧气体流路

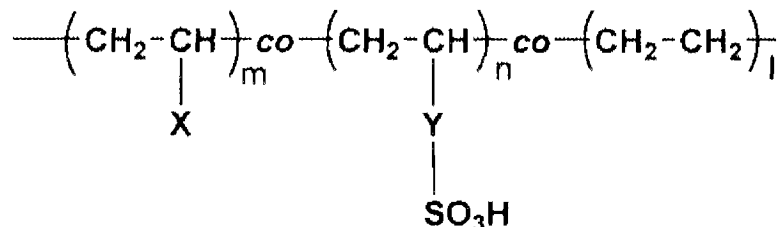
[0046] 100... 单电池

具体实施方式

[0047] 本发明的固体高分子电解质是下述式 (1) 所示的共聚物。

[0048] 式 (1)

[0049]



[0050] [式 (1) 中, X 是不含芳香环的吸电子基团, Y 是单键或 $-(\text{CH}_2)_p-$ (p 为 1 ~ 10), 且 $m+n+l = 1, m > 0, n > 0, l \geq 0$ 。]

[0051] 本发明的固体高分子电解质是一种阳离子交换性乙烯基系高分子, 其含有具有本质上仅由乙烯基系单体所衍生的重复单元形成的链结构的主链, 且既不含芳香环, 也不含有除吸电子基团和磺酸基的构成原子之外的异种原子, 并且该阳离子交换性乙烯基系高分子以具有磺酸基的重复单元和具有吸电子基团 (X) 的重复单元为必需构成单元。

[0052] 这里, 所谓乙烯基系单体 (vinyl monomer) 是具有烯属双键的单体, 除了普通的乙烯基单体之外, 可列举丙烯酸系单体、甲基丙烯酸系单体等, 但在本发明中, 不使用苯乙烯系单体那样的具有芳香族基团的乙烯基系单体。

[0053] 具有磺酸基的重复单元 (以下, 有时称为质子传导性单元), 是赋予高分子质子传导性的单元。质子传导性单元, 具有在烯属双键所衍生的主链结构部分、直接或介由碳原子数 1 ~ 10 的较短直链状烷基链结合了作为质子传导性基团的磺酸基的结构, 因此该单元中磺酸基的密度非常高, 共聚物分子内磺酸基的密度, 与专利文献 1 的 S-PEEK 等比较, 大幅度提高。即, 可以发挥高质子传导性。

[0054] 从质子传导性单元中的磺酸基的密度的观点出发, 优选磺酸基直接与主链结合。即, 优选在式 (1) 中 Y 为单键。

[0055] 另外, 在磺酸基介由连结基团 Y 而与主链结合的情况下, 从合成的观点出发, $Y[-(\text{CH}_2)_p-]$ 中的 p 优选为 2 ~ 10, 特别优选为 2 ~ 6, 更优选为 2 ~ 4。尤其是, 从磺酸基的密度和合成的观点出发, 优选为 $p = 4$ 。

[0056] 可以通过使用这样的磺酸基的密度较高的重复单元, 并调节该重复单元的共聚比例, 从而得到所期望的离子交换容量的固体高分子电解质。例如, 可以得到离子交换容量 (I. E. C.) (meq/g) 为 4 那样的高离子交换容量的固体高分子电解质, 具体地说, 可以在离子交换容量 0.1 ~ 5 的范围内进行调整, 在燃料电池用途中, 优选离子交换容量为 0.5 ~ 3, 特别优选离子交换容量为 1 ~ 2.5。这里, 所谓离子交换容量 (meq/g), 是每单位树脂量的参与离子交换的离子交换基团数, 是每克离子交换树脂的毫当量。

[0057] 作为另一个必需构成单元的具有吸电子基团的重复单元 (以下, 有时称为水不溶性单元), 是赋予高分子水不溶性的单元。

[0058] 通过仅以如上所述的质子传导性单元为重复单元, 可以实现非常高的质子传导性, 但产生固体高分子电解质在水中溶解的问题。因此, 通过将水不溶性单元与质子传导性

单元共同作为必需构成单元,从而实现了具有质子传导性同时具有对水不溶性的高分子电解质。而且,在本发明中,为了通过质子传导性单元而将高分子中磺酸基的密度保持得较高,使水不溶性单元为低分子量结构,即,如式(1)所示为吸电子基团(X)直接与烯属双键所衍生的主链构成部分结合的结构。

[0059] 另外,该水不溶性单元具有通过与主链直接结合的吸电子基团(X),使高分子链之间产生相互作用等功能。通过在高分子链之间产生相互作用,从而使得含有本发明的固体高分子电解质的成形品、具体地说是固体高分子电解质膜的机械强度提高。吸电子基团还具有使结合了该吸电子基团的乙烯基系单体与具有磺酸基的乙烯基系单体效率良好地进行共聚的功能。

[0060] 这里,作为吸电子基团可列举一般基团,可列举 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 等,尤其是,从易于进行共聚的观点出发,优选 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 。从得到的固体高分子电解质的化学稳定性、合成的容易程度、机械强度等观点出发,特别优选 $-\text{CN}$ 。

[0061] 从固体高分子电解质的质子传导性和水不溶性的观点出发,质子传导性单元与水不溶性单元的共聚比 $[n : m(\text{其中}, n+m=10)]$ 优选为 $n : m=9 \sim 2 : 1 \sim 8$,特别优选为 $8 \sim 3 : 2 \sim 7$,更优选为 $7 \sim 4 : 3 \sim 6$ 的范围。

[0062] 此外,本发明的固体高分子电解质如式(1)所示,根据需要,也可以含有由普通的乙烯衍生的重复单元。该由普通的乙烯衍生的重复单元不是必需构成单元,但从机械强度的观点出发,通过作为构成本发明的固体高分子电解质的重复单元导入,可以提高使用本发明的固体高分子电解质而得的固体高分子电解质膜的柔软性,并可以防止膜破裂。

[0063] 在固体高分子电解质含有由普通的乙烯衍生的重复单元的情况下,从高分子电解质的离子交换容量、机械强度的观点出发,水不溶性单元、质子传导性单元和由普通的乙烯衍生的单元的共聚比 $[n : m : 1(\text{其中 } n+m+1=10)]$ 优选为 $n : m : 1=8 \sim 1 : 1 \sim 6 : 1 \sim 8$,特别优选为 $6 \sim 2 : 2 \sim 6 : 2 \sim 6$,更优选为 $3 \sim 5 : 3 \sim 5 : 3 \sim 5$ 的范围。

[0064] 但是,从离子交换容量的观点出发,本发明的固体高分子电解质优选由质子传导性单元和水不溶性单元2个必需构成单元形成,即,式(1)中 $1=0$ 。

[0065] 本发明的固体高分子电解质,由于主链和侧链都不含有芳香环,特别是主链由乙烯基系单体共聚而得的碳-碳键构成,故而玻璃化转变温度低,典型的是具有 150°C 以下那样的玻璃化转变温度。因此,在使燃料电池用的高分子电解质膜、电极(催化剂层)内含有本发明的固体高分子电解质的情况下,将该高分子电解质膜、该电极,与同它们相邻而设置的电极、高分子电解质膜进行加热压结,从而制作膜·电极接合体时,即使不加热到使本发明的固体高分子电解质、构成膜·电极接合体的其它部件加热劣化那种程度的高温,只要加热到本发明的固体高分子电解质的玻璃化转变温度以上,就可以使含有本发明的固体高分子电解质的层与相邻层之间进行粘附、粘结。从燃料电池工作时的稳定性的观点出发,固体高分子电解质的玻璃化转变温度优选为 80°C 以上。

[0066] 因此,通过使用本发明的固体高分子电解质,可以得到高分子电解质膜-电极之间的接合性高、高分子电解质膜-电极之间的质子传导性和水移动性优异的膜·电极接合体。

[0067] 另外,本发明的固体高分子电解质,由于不仅不含有芳香环,而且杂原子含量较

少,特别是不含有卤素原子,故而是非常廉价的材料,同时是环境负荷小的材料。因此,通过使用本发明的固体高分子电解质,可以削减燃料电池的成本,并可以进一步降低环境负荷。

[0068] 进而,由于主链不具有杂原子、不饱和键,因此抗氧化性高,故而即使在燃料电池的工作环境等存在氧化性非常强的自由基那样的环境下,也可以长期使用,显示优异的耐久性。

[0069] 此外,对本发明的固体高分子电解质的聚合形式不特别限制,无规共聚、接枝共聚、嵌段共聚、交替共聚、嵌段状无规共聚等的任一种均可。

[0070] 以下,对于本发明的固体高分子电解质的合成方法进行说明(参考下述式)。

[0071] 作为本发明的固体高分子电解质的合成方法,至少可列举下述方法,即,使具有吸电子基团(X)的乙烯基系单体与具有磺酸酯的乙烯基系单体进行共聚,然后,将共聚物磺酸酯进行水解,利用离子交换等转化成磺酸的方法。

[0072] 具有吸电子基团的乙烯基系单体与具有磺酸基的乙烯基系单体,由于其亲水性差异较大,故而难以使它们在相同溶剂中溶解并进行聚合。因此,本发明通过使亲水性较大的磺酸基为具有疏水性的磺酸酯,从而可以在与具有吸电子基团(X)的单体相同的溶剂中溶解。

[0073] 这里,以在上述式(1)中, $X = -CN$ 、 $Y = \text{单键}$ 、 $l = 0$ 的情况为代表例,说明合成方法。首先,使乙烯基磺酸乙酯与丙烯腈在重氮化合物、过氧化物等聚合引发剂存在下,在四氢呋喃等溶剂中进行自由基聚合[参考下述式(A)]。这时,因为氧会抑制乙烯基磺酸乙酯与丙烯腈的聚合反应,所以优选将反应气氛进行脱氧。更优选使用氮气等惰性气体进行置换。

[0074] 这里,对聚合引发剂、溶剂等不特别限制,可以使用一般的试剂。另外,作为乙烯基磺酸酯,除乙烯基磺酸乙酯之外,还可以使用乙烯基磺酸丁酯、乙烯基磺酸丙酯等。

[0075] 聚合反应优选通过将 $-20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 左右的温度保持 $4 \sim 20$ 小时左右来进行。另外,优选设置下述熟化工序,所述熟化工序是在聚合反应之后在加热到低于聚合温度的温度或不加热的状态下保持适当时间,从而使聚合反应完成。

[0076] 对得到的共聚物,通过适当组合一般的方法,例如,再沉淀、过滤等,来进行纯化(参考图1)。

[0077] 接着,将上述所得的共聚物(丙烯腈与乙烯基磺酸乙酯的共聚物),添加到含有碘化钠的碱性溶液中进行水解,从而转化成丙烯腈与乙烯基磺酸钠的共聚物[参考下述式(B)]。这时,因为氧会抑制乙烯基磺酸乙酯的水解,所以优选将反应气氛进行脱氧。更优选利用氮气等惰性气体进行置换。

[0078] 水解反应优选将室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 左右的温度保持 $4 \sim 20$ 小时左右。对水解的共聚物(丙烯腈与乙烯基磺酸钠共聚),通过适当组合一般的方法,例如,再沉淀、过滤等,从而进行纯化(参考图2)。

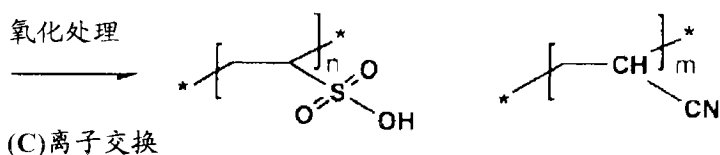
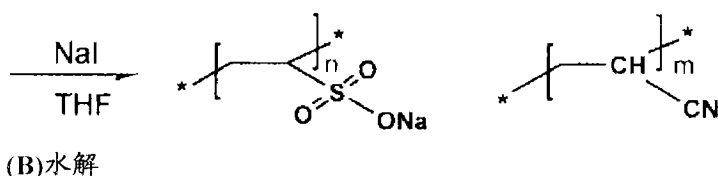
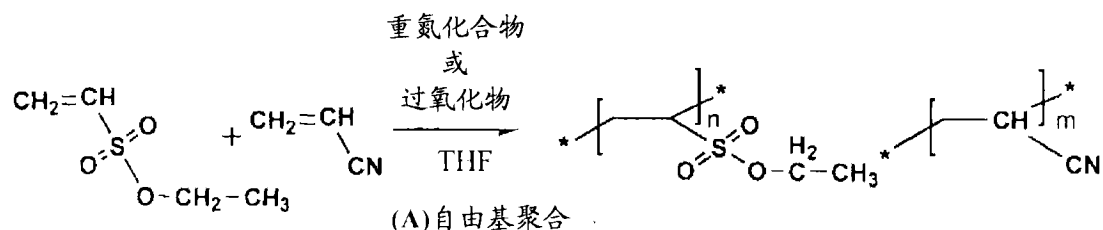
[0079] 接下来,通过将得到的共聚物(丙烯腈与乙烯基磺酸钠共聚)浸渍在酸溶液中,并进行氧化处理,进行离子交换而得到丙烯腈与乙烯基磺酸的共聚物[参考下述式(C)]。作为酸溶液,不特别限制,可列举例如,氯硫酸、硫酸、盐酸等。此外,离子交换也可以在将上述共聚物成形为膜等之后进行。

[0080] 在上述氧化处理之后,为了从共聚物中除去多余的酸,根据需要,可以设置洗涤工序。对洗涤工序的洗涤方法不特别限制,可列举在纯水等中浸渍等方法。

[0081] 此外,上述合成方法不限于给电子基(X)为-CN的情况,在例如为-COOH、-NO₂、-CHO等的情况下也可以使用。

[0082] 如以上那样,本发明的固体高分子电解质可以以少于一般的固体高分子电解质的工序进行合成,生产性非常优异。

[0083]



[0084] 本发明的固体高分子电解质可以在各种领域中使用,作为代表性的用途,可列举燃料电池用固体高分子电解质膜、燃料电池的电极内所含有的固体高分子电解质。这里,对具有含有本发明的固体高分子电解质的固体高分子电解质膜和/或电极的燃料电池用膜・电极接合体进行说明。

[0085] 以下,参考图3来对本发明所提供的燃料电池用膜・电极接合体(以下,有时仅称为膜・电极接合体)进行说明。图3是示意性地显示具有本发明的膜・电极接合体的单电池的一种实施方式(单电池100)的剖面图。

[0086] 单电池100具有在固体高分子电解质膜(以下,有时仅称为电解质膜)1的一面侧设置了燃料极(阳极)2、以及氧化剂极(阴极)3的膜・电极接合体6。燃料极2是自电解质膜1侧依次叠层了燃料极侧催化剂层4a、燃料极侧气体扩散层5a的构成。氧化剂极3也是自电解质膜1侧依次叠层了氧化剂极侧催化剂层4b、氧化剂极侧气体扩散层5b的构成。

[0087] 各催化剂层4(4a、4b)中,含有对各电极(2,3)的电极反应具有催化活性的催化剂、和对电极赋予质子传导性的固体高分子电解质(以下,有时称为电极用电解质)。电极用电解质除了赋予质子传导性之外,还具有确保电解质膜与电极的接合性、将催化剂进行固定化等功能。此外,在本实施方式中,各电极(燃料极、氧化剂极)均具有叠层了催化剂层和气体扩散层的结构,但既可以是仅由催化剂层形成的单层结构,也可以是除催化剂层

和气体扩散层之外还设有其它功能层的结构。

[0088] 膜·电极接合体 6 被两个隔膜 7a、7b 所夹持,从而构成单电池 100。在各隔膜 7a、7b 的一面上设置形成反应气体(燃料气体、氧化剂气体)流路的沟,在这些沟与燃料极 2、氧化剂极 3 的外面划分成燃料气体流路 8a、氧化剂气体流路 8b。燃料气体流路 8a 是用于对燃料极 2 供给燃料气体(含有氢气或产生氢气的气体)的流路,氧化剂气体流路 8b 是用于对氧化剂极 3 供给氧化剂气体(含有氧气或产生氧气的气体)的流路。

[0089] 本发明的固体高分子电解质,可以在膜·电极接合体中,作为构成固体高分子电解质膜的材料使用,此外,可以作为构成各电极的催化剂层的电极用电解质使用。

[0090] 在作为固体高分子电解质膜使用的情况下,根据需要适当地与其它固体高分子电解质等其它成分进行组合,并形成膜状。对膜厚不特别限制,可以为 10 ~ 200 μm 左右。另外,对成膜方法也不特别限制,除了将含有固体高分子电解质的溶液进行流延涂布、干燥的浇铸法之外,可列举挤出成形等。

[0091] 在作为电极用电解质使用的情况下,与对各电极的电极反应具有催化活性的催化剂共同形成催化剂层。催化剂层可以使用含有高分子电解质和催化剂的催化剂油墨来形成。

[0092] 作为催化剂,通常使用使催化剂成分担载在导电性粒子上而成的催化剂。作为催化剂成分,只要是对燃料极的燃料的氧化反应或氧化剂极的氧化剂的还原反应具有催化活性即可,不特别限制,可以使用在固体高分子型燃料电池中一般使用的成分。可以使用例如,铂,或钌、铁、镍、锰、钴、铜等的金属与铂的合金等。

[0093] 作为催化剂载体的导电性粒子,可以使用如炭黑等碳粒子、碳纤维那样的导电性碳材料,金属粒子、金属纤维等金属材料。

[0094] 催化剂油墨是使如上所述的催化剂与电极用电解质在溶剂中溶解或分散而得的。催化剂油墨的溶剂只要适当选择即可,可以使用例如,甲醇、乙醇、丙醇等醇类, N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)、二甲基亚砷 (DMSO) 等有机溶剂,或这些有机溶剂的混合物、这些有机溶剂与水的混合物。催化剂油墨中,除了催化剂和电解质之外,根据需要还可以含有粘结剂、疏水性树脂等其它成分。

[0095] 对催化剂层的形成方法不特别限制,例如,可以通过将催化剂油墨在气体扩散层的表面涂布、并进行干燥,从而在气体扩散层片表面形成催化剂层,或者也可以通过在电解质膜表面涂布催化剂油墨、并进行干燥,从而在电解质膜表面形成催化剂层。或者也可以通过在转印用基材表面涂布催化剂油墨,并进行干燥,来制作转印片,将该转印片与电解质膜或气体扩散片通过热压结等进行接合,从而在电解质膜表面上形成催化剂层,或在气体扩散层片表面形成催化剂层。

[0096] 对催化剂油墨的涂布方法、干燥方法等可以适当选择。例如,作为涂布方法,可列举喷射法、丝网印刷法、刮刀法、凹版印刷法、模涂法等。另外,作为干燥方法,可列举例如,减压干燥、加热干燥、减压加热干燥等。对减压干燥、加热干燥的具体条件不限制,只要适当设定即可。

[0097] 催化剂油墨的涂布量根据催化剂油墨的组成、电极催化剂所使用的催化金属的催化性能等不同而不同,只要使得每单位面积的催化成分量为 0.1 ~ 2.0 mg/cm^2 左右即可。另外,对催化剂层的膜厚不特别限制,只要为 1 ~ 50 μm 左右即可。

[0098] 作为形成气体扩散层的气体扩散层片,可列举具有能够效率良好地对催化剂层供给气体的气体扩散性、导电性、以及作为构成气体扩散层的材料所要求的强度的片,例如,包含碳纸、碳布、碳毡等碳质多孔体,钛、铝、铜、镍、镍-铬合金、铜及其合金、银、铝合金、锌合金、铅合金、钛、铌、钽、铁、不锈钢、金、铂等金属构成的金属筛或金属多孔体等导电性多孔体的片。导电性多孔体的厚优选为 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 左右。

[0099] 气体扩散层片既可以由如上所述的导电性多孔体的单层构成,也可以在面向催化剂层的一侧设置疏水层。疏水层通常具有包含碳粒子、碳纤维等的导电性粉粒体、聚四氟乙烯 (PTFE) 等的疏水性树脂等的多孔结构。疏水层不一定是必需的,但其具有不仅可以适度保持催化剂层和电解质膜内的水分量,并提高气体扩散层的排水性,而且可以改善催化剂层与气体扩散层之间的电接触等优点。

[0100] 对在导电性多孔体上形成疏水层的方法不特别限制。例如,在导电性多孔体的至少面向催化剂层的一侧涂布疏水层油墨,然后进行干燥和 / 或烘烤即可,所述疏水层油墨是将碳粒子等导电性粉粒体和疏水性树脂、以及根据需要的其它成分,与乙醇、丙醇、丙二醇等有机溶剂、水或它们的混合物等溶剂进行混合而得的。疏水层的厚度通常为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右。作为在导电性多孔体上涂布疏水层油墨的方法,可列举例如,丝网印刷法、喷射法、刮刀法、凹版印刷法、模涂法等。

[0101] 另外,导电性多孔体也可以如下那样地来进行加工,即通过利用涂布机等在面向催化剂层的一侧浸渍涂布聚四氟乙烯等疏水性树脂,从而使得催化剂层内的水分效率良好地排出到气体扩散层之外。

[0102] 通过将利用如上所述方法形成了催化剂层的电解质膜和气体扩散层片适当叠放并通过热压结等来进行彼此接合,从而得到膜·电极接合体。

[0103] 将制作的膜·电极接合体进一步用隔膜夹持,从而单电池。作为隔膜,可以使用例如,含有高浓度碳纤维、与树脂的复合材料形成的碳隔膜,使用金属材料的金属隔膜等。作为金属隔膜,可列举由耐腐蚀性优异的金属材料形成的隔膜;将表面用碳、耐腐蚀性优异的金属材料等被覆,实施了提高耐腐蚀性的涂布的隔膜等。

[0104] 此外,本发明的膜·电极接合体,只要固体高分子电解质膜和电极的至少一者含有本发明的固体高分子电解质即可,本发明所涉及的固体高分子电解质既可以仅在电解质膜含有或仅在电极中含有,也可以在电解质膜和电极两者中都含有。仅在固体高分子电解质膜或电极的一方中使用本发明的固体高分子电解质的情况下,作为另一方的固体高分子电解质,可以使用一般的固体高分子电解质,例如,全氟磺酸那样的氟系高分子电解质,聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚砜等烃系高分子电解质中导入了磺酸基、磷酸基、羧酸基等的质子传导性基团的烃系高分子电解质。

[0105] 实施例

[0106] 实施例 1

[0107] (固体高分子电解质的合成)

[0108] <固体高分子电解质前体 I 的合成>

[0109] 首先,利用真空泵将反应体系内进行脱氧,接着,进行氮气置换。接下来,在反应体系内加入琥珀酸二乙酯(溶剂,内标)、过氧化苯甲酰(聚合引发剂)、丙烯腈和乙烯基磺酸乙酯(单体)。然后,将反应体系的温度自室温升温到 80°C ,保持 6 小时以上,从而使丙烯

腈与乙烯基磺酸乙酯进行聚合（丙烯腈与乙烯基磺酸乙酯的无规共聚物：固体高分子电解质前体 I）。

[0110] 将反应液的一部分进行取样，其余放置冷却至室温。然后，将反应液滴加到不良溶剂（水）中，使得到的固体高分子电解质前体 I 再沉淀。将固体高分子电解质前体 I 再沉淀后的溶液用滤纸进行过滤，从而取出固体高分子电解质前体 I。使取出的固体高分子电解质前体 I 利用通风干燥器在 60℃ 进行干燥（参考图 1）。

[0111] 此外，将通过上述取样而采取的反应液注入 GC-MS，进行固体高分子电解质前体 I 的组成分析、结构解析。

[0112] < 固体高分子电解质前体 II 的合成 >

[0113] 首先，利用真空泵将反应体系内进行脱氧，接着，进行氮气置换。接下来，在反应体系内加入四氢呋喃（溶剂）、碘化钠、固体高分子电解质前体 I。然后，将反应体系的温度由室温升温至 80℃，保持 6 小时以上，使丙烯腈与乙烯基磺酸乙酯的无规共聚物进行水解，从而得到丙烯腈与乙烯基磺酸钠的无规共聚物（固体高分子电解质前体 II）。

[0114] 将反应液的一部分进行取样，其余放置冷却至室温。然后，将反应液滴加到不良溶剂（己烷）中，使得到的固体高分子电解质前体 II 再沉淀。将固体高分子电解质前体 II 再沉淀之后的溶液用滤纸进行过滤，从而取出固体高分子电解质前体 II。将取出的固体高分子电解质前体 II 用通风干燥器在 60℃ 进行干燥（参考图 2）。

[0115] 此外，将通过上述取样而采取的反应液注入 NMR，进行固体高分子电解质前体 II 的组成分析、结构解析。

[0116] < 固体高分子电解质的合成 >

[0117] 将上述所得的固体高分子电解质前体 II（丙烯腈与乙烯基磺酸钠的无规共聚物）在二甲基甲酰胺中溶解，通过流延涂布而成形成膜状。

[0118] 通过将得到的由固体高分子电解质前体 II 形成的膜浸渍在 0.1mol/l 的氯硫酸中（60℃、120 分钟），从而将磺酸钠进行离子交换而转化成磺酸。

[0119] （特性评价）

[0120] 对上述所得的实施例 1 的固体高分子电解质膜，评价下述项目。将结果示于表 1。

[0121] (1) 离子交换容量 (meq/g) (I. E. C)

[0122] (2) 质子传导性 (S/cm) : 90RH% 时和 60RH% 时

[0123] (3) 浸渍在 80℃ 水中时相对于一分子 $-SO_3H$ 的水分子数

[0124] (4) 玻璃化转变温度 (T_g : °C)

[0125] (5) 芬顿 (Fenton) 抗性

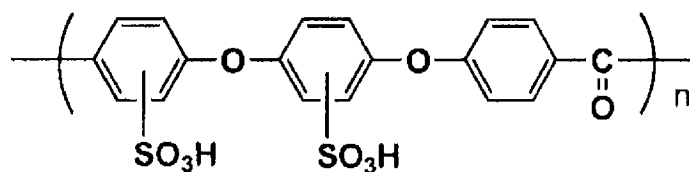
[0126] 此外，这里所谓 (5) 芬顿抗性，是指将膜在 4ppm Fe^{2+} 、3% H_2O_2 的 80℃ 水溶液中浸渍 2 小时的芬顿试验前后的重量维持率 (%) [(芬顿试验之后的重量)/芬顿试验之前的重量]。

[0127] 比较例 1

[0128] 对由下述式 (2) 所示的磺化聚醚醚酮形成的膜，与实施例 1 同样地进行 (1) ~ (5) 的特性评价。将结果示于表 1。

[0129] 式 (2)

[0130]



[0131] [表 1]

膜特性	实施例 1	比较例 1
	1	1.3
I.E.C. [meq/g]		
质子传导性 [S/cm]	90RH%	0.014
	60RH%	0.00034
H ₂ O/-SO ₃ H (80℃水中)	59	17
Tg [deg.C]	96	150
芬顿抗性	87	0

[0133] 根据表 1 可知,由本发明的固体高分子电解质形成的实施例 1 的电解质膜,与由芳香族烃系电解质形成的比较例 1 的电解质膜比较,尽管离子交换容量小,但在 90RH%时显示与比较例 1 相同的质子传导性,在 60RH%时显示高于比较例 1 的质子传导性。认为这是由于每分子 -SO₃H 的水合量为 3 倍以上,故而即使以较少的 -SO₃H 量也能发挥较高的质子传导性。

[0134] 另外可知,由芳香族烃系高分子电解质形成的比较例 1 的电解质膜的玻璃化转变温度为 150℃的高温,与此相对,实施例 1 的电解质膜的玻璃化转变温度低至 100℃左右,因此在制作膜・电极接合体时可以在低温进行热压结。即,通过使用本发明的固体高分子电解质,可以在制作膜・电极接合体时,不引起固体高分子电解质本身、其它构成材料发生加热劣化,从而得到层之间的接合性优异的膜・电极接合体。

[0135] 进而,比较例 1 的电解质膜通过芬顿试验完全分解而溶解,与此相对,实施例 1 的电解质膜重量维持率高达 87%,显示了优异的抗氧化性。这是因为,在比较例 1 的电解质膜中,主链的氧原子受到自由基攻击,主链发生开裂,故而电解质分解,与此相对,在实施例 1 的电解质膜中,主链没有氧等杂原子,故而抗氧化性优异。

[0136] (发电性能评价)

[0137] <燃料电池用单电池的制作>

[0138] 将市售的 Pt/C 催化剂 (Pt 担载率:50wt%)、全氟磺酸树脂 (商品名:Nafion)、溶剂 (乙醇) 按照 Pt:全氟磺酸树脂 (重量比)=1:1 那样进行搅拌混合,从而调制催化剂油墨。

[0139] 在上述所得的实施例 1 的固体高分子电解质膜的两面喷涂催化剂油墨。这时,按照催化剂层的每单位面积的 Pt 量为 0.5mg/cm² 那样涂布催化剂油墨。将该油墨在 80℃进行真空干燥,从而形成催化剂层。

[0140] 将得到的催化剂层/电解质膜/催化剂层接合体用 2 片气体扩散层用碳纸挟持,然后进行热压结 (压制压力:2MPa,压制温度:100℃),从而得到膜・电极接合体。

[0141] 将得到的膜电极接合体用 2 片碳隔膜 (气体流路:蛇纹石) 挟持,从而制作单电池。

[0142] < 发电试验 >

[0143] 对上述所制作的单电池,在以下条件下进行发电评价。将结果示于图 4。

[0144] < 发电评价条件 >

[0145] • 燃料 (氢气) : 理论空燃比 1.5 (100RH%)

[0146] • 氧化剂 (空气) : 理论空燃比 3.0 (100RH%)

[0147] • 电池温度 :80℃

[0148] 如图 4 所示可知,使用由本发明的固体高分子电解质形成的固体高分子电解质膜的膜 • 电极接合体,具有作为燃料电池用所要求的良好发电特性。

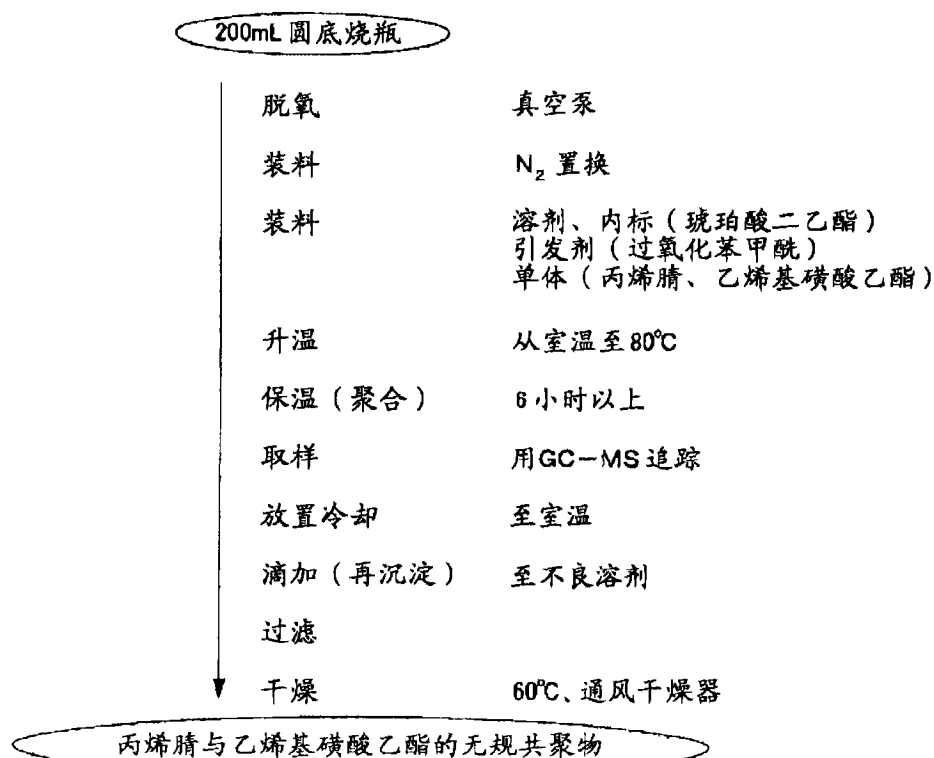


图 1

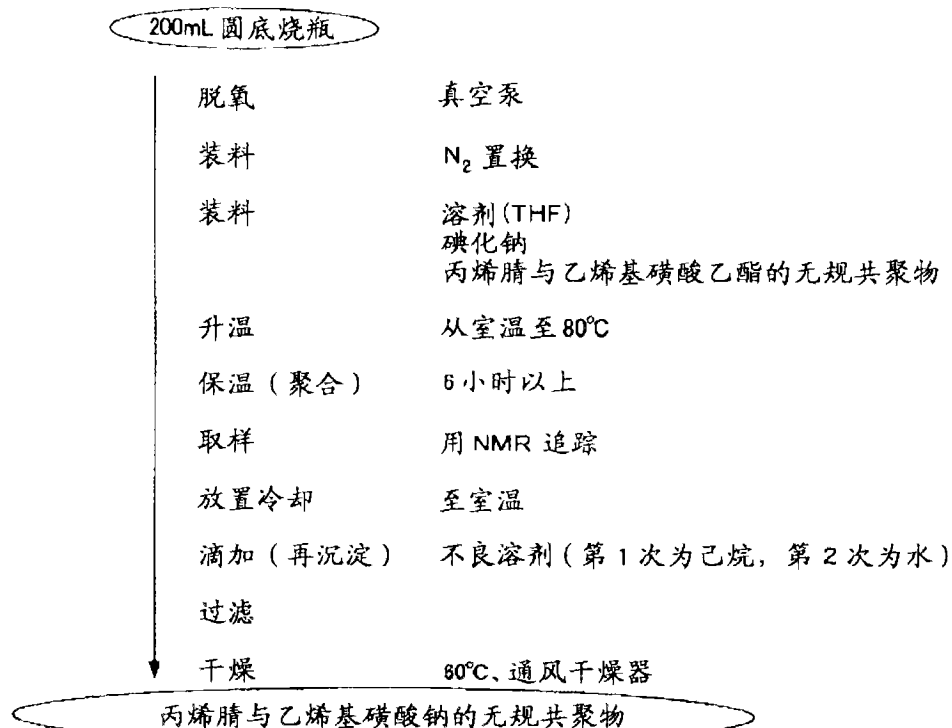


图 2

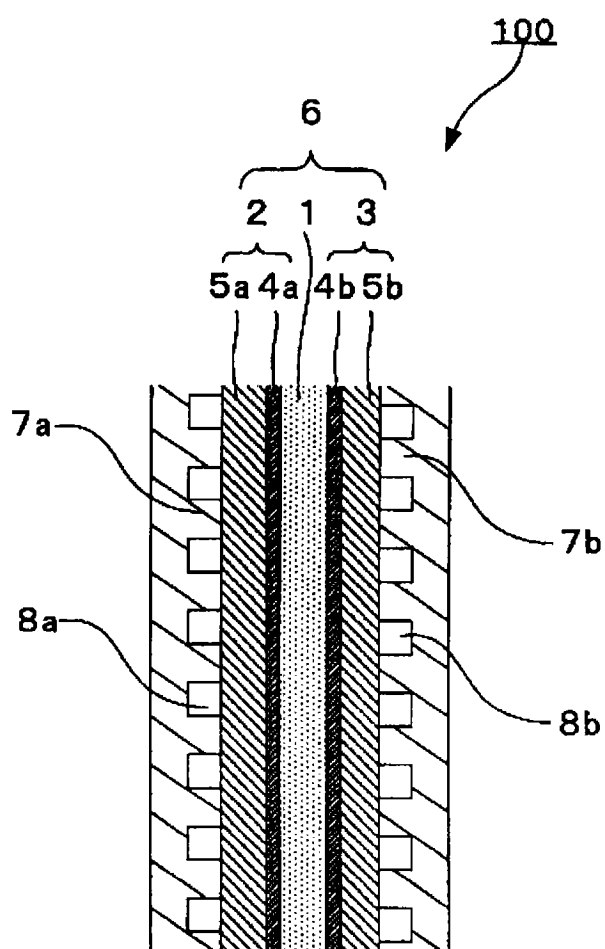


图 3

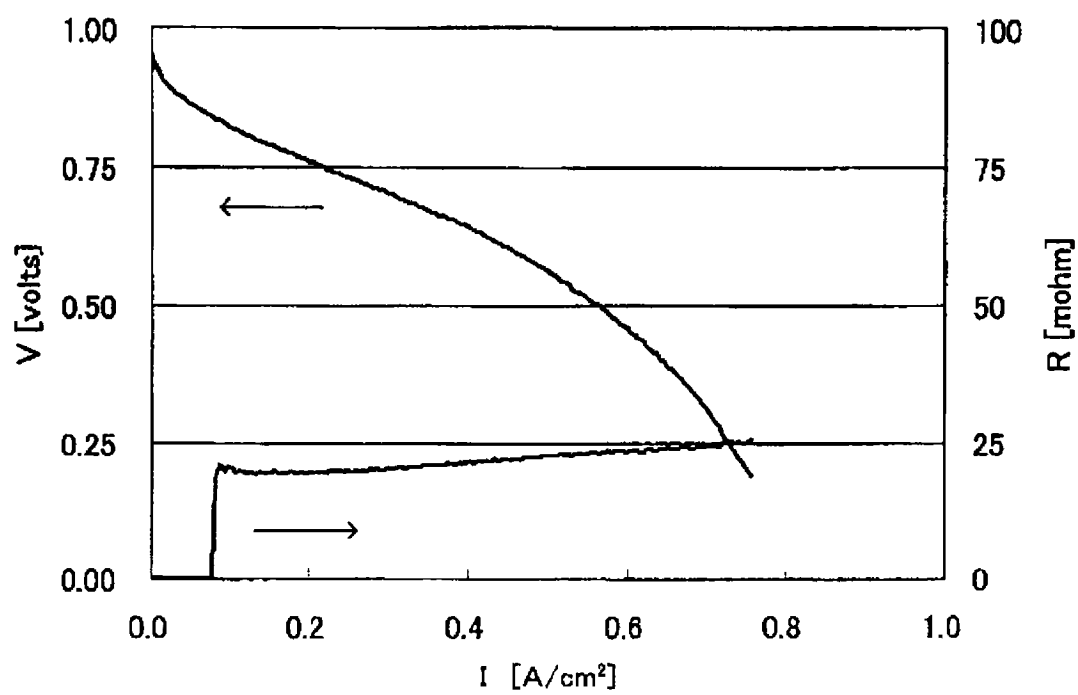


图 4