

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101375441 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200680035592.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.09.15

H01M 8/02(2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 8/10(2006.01)

11/230,090 2005.09.19 US

审查员 王维佳

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/036058 2006.09.15

(87) PCT申请的公布数据

W02008/030246 EN 2008.03.13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 史蒂文·J·汉罗克

鲁姆斯·M·拉森 帕·T·范

马修·H·弗雷 格雷戈里·M·豪根

威廉·M·拉曼纳

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

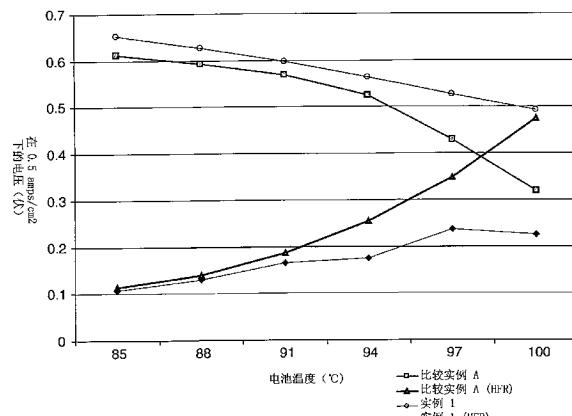
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含有酸性聚合物的燃料电池电解质膜

(57) 摘要

一种由酸性聚合物和经氟化的低挥发性酸形成的电解质膜，所述低挥发性酸基本上不含碱性基团，并且是低聚或非聚合的。



1. 一种电解质膜, 其包含 :

多磺酸化含氟聚合物 ; 以及

氟化酸, 所述氟化酸选自由下列酸组成的组 : 磺酸、酰亚胺酸、以及它们的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的电解质膜, 其中所述多磺酸化含氟聚合物包含高度氟化的主链以及高度氟化的侧基, 其中所述侧基选自由下列基团组成的组 : $-OCF_2CF(CF_3)$ 、 $OCF_2CF_2SO_3Y$ 、 $-O(CF_2)_4SO_3Y$ 、以及它们的组合, 其中 Y 选自由下列离子组成的组 : 阳离子。

3. 根据权利要求 1 所述的电解质膜, 其中所述氟化酸包含双 - 酸。

4. 根据权利要求 1 所述的电解质膜, 其中所述电解质膜不含磷酸。

5. 根据权利要求 1 所述的电解质膜, 还包含无机添加剂。

6. 根据权利要求 1 所述的电解质膜, 还包含补强基质。

7. 一种电解质膜, 其包含 :

酸性聚合物 ; 和

低聚或非聚合的不含碱性基团的氟化酸, 其中所述氟化酸每个分子包括 20 个或以下的酸 - 官能团, 其分子量小于 10,000, 并且其中, 在以 10°C / 分的升温速率将氟化酸从 1°C 加热到 200°C, 然后在 5 分钟内冷却到 120°C 之后, 在 120°C 保持 24 小时的同时, 在所述 24 小时期间内测量累积质量损耗, 以所述氟化酸的初始重量为基础, 所述氟化酸表现出 6% 或以下的累积质量损耗, 并且其中所述电解质膜包含按重量计少于 60% 的磷酸。

8. 根据权利要求 7 所述的电解质膜, 其中所述酸性聚合物包含高度氟化的主链以及高度氟化的侧基, 其中所述侧基选自由下列基团组成的组 : $-OCF_2CF(CF_3)$ 、 $OCF_2CF_2SO_3Y$ 、 $-O(CF_2)_4SO_3Y$ 以及它们的组合, 其中 Y 选自由下列离子组成的组 : 阳离子。

9. 根据权利要求 7 所述的电解质膜, 其中所述氟化酸选自由下列化合物组成的组 : $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ 、 $C_mF_{2m+1}SO_2NHSO_2$ 、 $(CF_2)_nSO_2NHSO_2C_mF_{2m+1}$ 以及它们的组合, 其中 n 的范围为 1-10, m 的范围为 1-8。

10. 根据权利要求 7 所述的电解质膜, 其中所述电解质膜不含磷酸。

含有酸性聚合物的燃料电池电解质膜

[0001] 根据能源部门授权的合作协议 DE-FC36-02AL67621 的规定,本发明得到美国政府支持。美国政府享有本发明的某些权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及诸如燃料电池之类电化学装置中的电解质膜。具体地讲,本发明涉及在高温运行时保持质子传导性和稳定的电解质膜。

背景技术

[0003] 燃料电池是一种电化学装置,通过诸如氢的燃料和诸如氧气的氧化剂的催化组合生成可用的电流。与诸如内燃发电机之类的传统动力装置相比,燃料电池不利用燃烧。因此,燃料电池很少产生危害性流出物。燃料电池将氢燃料和氧气直接转换为电力,与内燃发电机相比效率更高。

[0004] 诸如质子交换膜 (PEM) 燃料电池之类的燃料电池通常包含一个由位于一对气体扩散层之间的催化剂涂敷膜形成的膜电极组件 (MEA)。催化剂涂敷膜本身通常包括一张位于一对催化剂层之间的电解质膜。电解质膜的两面分别称为阳极部分和阴极部分。在典型的 PEM 燃料电池中,将氢燃料引入阳极部分,氢在那里发生反应并分离为质子和电子。电解质膜将质子传送到阴极部分,同时让电子流通过外部电路流动到阴极部分,产生电能。氧气被引入阴极部分,与质子和电子发生反应,形成水和热能。MEA 还能有利地保留水,以在层与层之间,尤其是在电解质膜上,保持质子传导性。层与层之间质子传导性的降低将相应地减少燃料电池的电气输出。

[0005] 燃料电池的常见问题涉及催化剂层的一氧化碳中毒,这将降低催化剂层的效率。为了阻遏效率降低,需要较高的催化剂浓度实现有效的电气输出水平。这会相应地增加制造燃料电池的材料成本。用于降低一氧化碳中毒的一种技术包括让燃料电池在较高的温度下(例如,100°C以上)工作。然而,高温会导致 MEA 中保留的水蒸发,从而降低层内及层间的质子传导性。因此,需要在高温运行期间保持质子传导性的电化学装置。

发明内容

[0006] 本发明涉及含有酸性聚合物和酸的电解质膜,其中酸为氟化的低挥发性酸,基本不含碱性基团,并且要么是低聚的,要么是非聚合的。因此,所述电解质膜可在高工作温度下使用,同时保持质子传导性。本发明还涉及形成所述电解质膜的方法以及包括所述电解质膜的电化学装置。

附图说明

[0007] 图 1 为本发明的与外部电路连用的膜电极组件示意图。

[0008] 图 2 示出了本发明的示例性电解质膜和比较电解质膜的偏振曲线图。

[0009] 尽管上图提出了本发明的数个实施例,正如讨论中所指出的那样,仍然还可以想

到其它的实施例。在所有情况下，本公开内容均仅仅是示例性而非限制性地描述本发明。应该理解，本领域的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施例，这些修改形式和实施例均属于本发明的范围之内并符合本发明原理的精神。可能未按比例绘制这些图。所有图中均采用类似代号指示类似部件。

具体实施方式

[0010] 图 1 为与外部电路 12 连用的 MEA 10 的示意图，其中 MEA10 包括本发明的电解质膜 14。MEA 10 适用于诸如 PEM 燃料电池之类的电化学电池，另外包括阳极部分 16、阴极部分 18、催化剂层 20 和 22 以及气体扩散层 24 和 26。阳极部分 16 和阴极部分 18 通常是指 MEA 10 的阳极侧和阴极侧。

[0011] 电解质膜 14 位于催化剂层 20 和 22 之间，其中电解质膜 14 和催化剂层 20 与 22 可为催化剂涂敷膜。电解质膜 14 具有热稳定性，可在高温（例如，高达 150℃）下工作，减少催化剂层 20 和 22 的一氧化碳中毒，同时还展现出良好的质子传导性。

[0012] 催化剂层 20 位于电解质膜 14 和气体扩散层 24 之间，其中气体扩散层 24 位于 MEA 10 的阳极部分 16。与之相似，催化剂层 22 位于电解质膜 14 和气体扩散层 26 之间，其中气体扩散层 26 位于 MEA 10 的阴极部分 18。气体扩散层 24 及 26 可以是任何适用的诸如碳纤维构造的导电多孔基底（例如，织造和非织造的碳纤维构造）。也可以对气体扩散层 24 和 26 进行处理，使其提高或获得不易沾水的特性。

[0013] 在 MEA 10 工作期间，氢燃料 (H_2) 被引入位于阳极部分 16 的气体扩散层 24。作为选择，MEA 10 可使用其它燃料源，例如甲醇、乙醇、甲酸和重整气。燃料穿过气体扩散层 24 并分布在催化剂层 20 上。在催化剂层 20，燃料被分离为氢离子 (H^+) 和电子 (e^-)。电解质膜 14 仅允许氢离子穿过并到达催化剂层 22 和气体扩散层 26。电子不能穿过电解质膜 14。因此，电子以电流的形式流经外部电路 12。该电流可为诸如电动机的电气负载提供动力，或者可将之引导至一个能量存储装置，例如可充电电池。氧气 (O_2) 被引入位于阴极部分 18 的气体扩散层 26。氧气穿过气体扩散层 26 并越过催化剂层 22。氧气、氢离子和电子在催化剂层 22 组合，形成水和热能。

[0014] 本发明的电解质膜 14 成分中包括酸性聚合物和酸。本文利用术语“酸性聚合物”和“酸”限定不同的组分，不可相互替换使用（即，术语“酸”不是指酸性聚合物，而术语“酸性聚合物”也不是指酸）。酸性聚合物具有热稳定性并包括键合阴离子官能团，从而当键合阴离子官能团的抗衡离子为质子时，所得酸性聚合物的 pK_a 将小于大约 5。适用于电解质膜 14 的酸性聚合物实例包括末端为酸性基团的侧基的氟聚合物。合适的含氟聚合物的侧基包括磺酸基团，其化学式为 $-R^1-SO_3Y$ ，其中 R^1 可能为支链或非支链的全氟烷基、过氟烷氨基或全氟醚基团，它包含 1-15 个碳原子和 0-4 个氧原子，而其中的 Y 为氢离子、阳离子或它们的组合。合适的侧基实例包括 $-OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3Y$ 、 $-O(CF_2)_4SO_3Y$ 以及它们的组合。

[0015] 含氟聚合物还可能包括一个或多个酸性端基，诸如化学式为 $-SO_3Y$ 的磺酰端基。酸性聚合物的主链可以是部分或全部氟化的。根据主链的总重量，主链中按重量计合适的氟含量包括约 40% 或以上。在本发明的一个实施例中，含氟聚合物的主链是全氟化的。

[0016] 实例中，电解质膜 14 中按重量计酸性聚合物合适的含量范围为约 50% 至 95%，其中尤其合适的含量按重量计为约 60% 至 80%。酸性聚合物的 % 重量是以电解质膜 14 总重

量为基础,不包括任何用于电解质膜 14 的补强基质(将在下文讨论)。

[0017] 酸是低挥发性的氟化酸,要么是低聚的,要么非聚合的,并提供额外的质子传导性。酸的低挥发性可防止酸在 MEA 10 处于高温时蒸发。否则,酸会蒸发并随氢气及氧气气流离开 MEA 10。本文将“低挥发性酸”定义为:在将酸以 10°C / 分钟的升温速率从 1°C 加热到 200°C,然后在 5 分钟内将其冷却到 120°C 以后,在 120°C 保持 24 小时的同时,测量该 24 小时期间的累积质量损耗,以酸的初始重量为基础,其累积质量损耗为约 6% 或以下。可采用热重分析仪(TGA) 测量累积质量损失。在本发明的一个实施例中,酸表现出的挥发性低于浓硫酸(例如,按重量计浓度为 95% -98%) 的挥发性。

[0018] 本文中将有关酸的“低聚”定义为:一种包含不超过二十个酸-官能团,且分子量小于 10,000 的酸分子。所述酸的每个酸分子有利地包含十个或以下的酸-官能团,更为有利地包含五个或以下的酸-官能团,最为有利地包含两个或以下的酸-官能团。

[0019] 除了具有多元酸官能团(即,多官能)以外,还可使酸全氟化,提高热稳定性,例如全氟化的双-酸。酸的组合物是非聚合的及多官能的,从而提高了每个分子的酸-官能团密度。这将提高电解质膜 14 的质子传导性,使之超出聚合物酸自身能达到的水平。

[0020] 在本发明的一个实施例中,酸也基本不含诸如芳族杂环基团之类的碱性基团,否则所述碱性基团可能不可取地危及质子传导性。例如,氮杂原子是碱性基团,它会消耗在其他情况下可用于质子传送的质子。带芳族杂环基团的酸亦为昂贵材料,将增加制造电解质膜 14 的材料成本。

[0021] 适用于电解质膜 14 的酸的实例包括磺酸、亚氨酸、甲酸以及它们的组合。尤其适用于电解质膜 14 的酸的实例包括全氟化的磺酸、全氟化的亚氨酸以及它们的组合。合适的全氟化磺酸的实例包括化学式为 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 的酸,其中“n”的范围为 1-10(例如,化学式为 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$ 的二磺酸,本文中被称为二磺酸盐或二磺酸)。合适的全氟化亚氨酸的实例包括化学式为 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 的酸,其中“m”的范围为 1-8(例如, C_1 -双酰亚胺的化学式为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$, C_4 -双酰亚胺的化学式为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$)。

[0022] 合适的全氟化磺酸以及全氟化亚氨酸的其它实例包括上述的酸,其中 $(\text{CF}_2)_n$ 基团和 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 基团包括杂原子,例如氮、氧以及它们的组合。另外,合适的全氟化磺酸以及全氟化亚氨酸的更多实例包括上述的酸,其中 $(\text{CF}_2)_n$ 基团和 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 基团是支链、直链、环形以及它们的组合。

[0023] 实例中,电解质膜 14 中按重量计酸的合适的浓度范围为约 5% 至 55%,其中按重量计尤其合适的浓度范围为约 20% 至 35%。酸的%重量是以电解质膜 14 总重量为基础的,不包括任何用于电解质膜 14 的补强基质(将在下文讨论)。

[0024] 电解质膜 14 还有利地表现出低磷酸浓度。磷酸会使燃料电池的铂催化剂层中毒,导致效率降低。使用磷酸时克服中毒的典型解决办法是增大铂催化剂层的浓度,使铂的浓度至少为约 2 毫克 / 厘米²。然而,这一铂浓度通常为所需铂浓度的大约 10-20 倍,极大地增加了制造燃料电池的原材料成本。因此,电解质膜 14 有利地包含按重量计低于约 60% 的磷酸。更为有利地,电解质膜 14 包含按重量计低于约 25% 的磷酸。最为有利地,电解质膜 14 基本上不含磷酸。

[0025] 电解质膜 14 还可能包括无机添加剂,例如质子传导的无机添加剂。此类添加剂使

电解质膜 14 可以在较低的酸浓度下表现出良好的质子传导性。由于冲洗的酸与电解质膜 14 中的酸浓度是成比例的，并且由于无机添加剂有助于进一步保持酸，因而这是较有利的。酸还为酸性聚合物增塑，保持柔韧性，而且在使用粒状无机添加剂的情况下，酸在无机添加剂之间提供导电桥。这可以与以前通过混合聚合物和无机添加剂制得的膜相比，以前的膜在达到足够质子传导性所需的浓度下是易碎的。

[0026] 无机添加剂可能是颗粒状的或者可以以分子形式分散或溶解于电介质膜 14 中。合适的无机添加剂的实例包括金属氧化物颗粒，诸如硅石（如非晶态热解法二氧化硅以及硅胶）、氧化锆、具有硅烷耦合磺酸基团的硅石、具有硅烷耦合磺酸基团的氧化锆、硫酸化氧化锆、磷酸锆、膦酸锆、磷酸锆-碘基亚苯基膦酸酯、混合金属氧化物胶体（例如硅石-氧化钙-含磷氧化物胶体）、混合金属氧化物玻璃、快质子导体（例如铯的硫酸氢盐及磷酸氢盐）、杂多酸以及它们的组合。颗粒的形状可能是球形、针状、支链状、板状或纤维状。

[0027] 适用的可商购获得的实例包括可购自 Cabot Corp., Tuscola, IL, 商品名为“CAB-O-SIL”的非晶态热解法二氧化硅；可购自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 的非晶态热解法二氧化硅和硅胶（如商品目录号 42737、41502 和 42729）；以及可购自 Nalco, Naperville, IL, 商品名为“NALCO 1042”、具有酸稳定性、且声称不含阴离子的硅溶胶。

[0028] 适用的粒状无机添加剂实例的平均粒度的范围为约 1 纳米至约 10 微米，其中尤其适合的平均粒度范围为约 5 纳米至约 1 微米，甚至更具体地讲适合的平均粒度范围为约 10 纳米至 500 纳米。粒状无机添加剂也可以是介孔的，例如通过表面活性剂模板合成法 (STS) 制备的添加剂。如同下文论述将指出的那样，还可使用不含稳定化抗衡离子并转移进入酸性聚合物的金属氧化物溶胶。

[0029] 实例中，电解质膜 14 中按重量计无机添加剂合适的浓度范围为约 1% 至约 60%，其中尤其合适的浓度按重量计为约 10% 至约 40%。无机添加剂的 % 重量是以电解质膜 14 总重量为基础的，不包括任何用于电解质膜 14 的补强基质（将在下文讨论）。

[0030] 电解质膜 14 也可包括氧化稳定剂。适用于电解质膜 14 的氧化稳定剂的实例包括在以下专利中公开的氧化稳定剂：Asukabe 等人的美国专利 No. 6,335,112；Wessel 等人的美国专利申请公开 No. 2003/0008196；Cipollini 等人的美国专利申请公开 No. 2004/0043283。

[0031] 也可通过使用诸如机织布或非织造物的补强基质以机械方式增强电解质膜 14，这些基质由在高温下耐酸、抗氧化的材料制得。合适的耐酸、抗氧化基质材料实例包括聚合物，例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚苯硫醚、聚砜、聚醚醚酮 (PEEK)、氟化乙丙烯 (FEP)、聚双氟乙烯、PTFE 的三元共聚物、六氟丙烯以及偏二氟乙烯 (THV)、液晶聚酯，和玻璃以及在酸性环境中稳定的其它陶瓷。在较低操作温度时，也可使用诸如超高分子量聚乙烯之类的补强基质。

[0032] 补强基质有利地显示具有大于约 0.01 微米的平均孔径。在电解质膜 14 包括无机添加剂时，补强基质有利地显示具有较大平均孔径，使无机添加剂可以没有阻碍地通过。补强基质合适的平均孔径实例包括大于无机添加剂平均粒度至少十倍的孔径。补强基质尤其合适的平均孔径实例包括大于无机添加剂最大粒度至少二十倍的孔径。这样可以均匀地填充补强基质。

[0033] 合适的具有较小孔径的补强基质实例包括由在高达 150°C 温度下在高酸性，强氧

化环境中具有足够热和化学稳定性的聚合物制成的补强基质，例如膨体聚四氟乙烯、聚醚砜以及具有芳烃主链或氟化主链的其它聚合物。也可使用超高分子量的聚乙烯。

[0034] 可以利用在初始阶段共混酸性聚合物、酸以及可选的无机添加剂的方法形成电解质膜 14。共混以前，酸性聚合物可以溶解或分散于液体中，形成酸性聚合物溶液 / 分散体，其中所用的液体可能因酸性聚合物而异。合适的液体实例包括 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、甲醇、甲磺酸、正丙醇、水，及它们的组合。也可使用将少量其它液体用于酸性聚合物的方法帮助溶解或分散其它组分或保持无机添加剂的稳定悬浮。可将酸溶解于与用于酸性聚合物的相同的液体中，形成酸溶液。然后可将酸性聚合物溶液 / 分散体和酸溶液共混在一起，形成共混的溶液或分散体，可对之进行进一步的脱气，消除夹带的所有气泡。

[0035] 无机添加剂可能分散于酸性聚合物溶液 / 分散体或酸溶液中，或同时分散于酸性聚合物溶液 / 分散体和酸溶液中。可使用标准分散技术将无机添加物分散于酸性聚合物溶液 / 分散体中，所述技术可提供足以将无机添加剂分散于酸性聚合物溶液 / 分散体中的剪力。另外，所述分散技术还可减小无机添加剂的粒度，有助于分散工艺。在 Temple C. Patton 所著的 Paint Flow and Pigment Dispersion (涂料流和颜料分散) (第二版, John Wiley & Sons, 1979) 中公开了适用的分散技术实例。此外还有利地使分散过程中对大气水分的吸附最小化，这是因为对于酸性聚合物而言水通常为非溶剂。

[0036] 共混，或者分散于混合的溶液 / 分散体中以前，有机溶剂中无机材料的溶胶可要么分散于酸性聚合物溶液 / 分散体中，要么分散于酸溶液中。例如，可用为溶胶添加 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮和 n- 丙醇的方法将硅石及氧化锆溶胶从其自然的水性溶剂转变为 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮。然后可使溶胶与酸性聚合物溶液 / 分散体或酸溶液共混。

[0037] 共混以后，可将共混物涂布在表面上（例如，玻璃板）并干燥，从而形成电解质膜 14。通过在表面上涂敷共混物和分布共混物的方法可完成该操作。然后可在烘箱中干燥涂层，去除溶剂。从烘箱中取出后，可将所得到的电解质膜 14 静置在非密封空气中，使之冷却。

[0038] 在本发明的一个实施例中，也可以采用诸如光化学技术、热技术以及电子束技术之类的各种交联技术交联电解质膜 14。适用的交联技术实例包括电子束、红外及紫外光交联。可以在存在一种或多种交联剂时进行交联。适用于与本发明的氟聚合物连用的交联剂包括多官能化合物，诸如多官能烯烃以及其它不饱和交联剂。交联剂可以是非氟化的，低度氟化的，高度氟化，或者更优选地，全氟化的。可采用任何常规方式将交联剂引入电解质膜 14 的组合物。引入交联剂的适用技术包括在组合物成膜之前使交联剂与电解质膜 14 的组合物共混。作为另外一种选择，也可将交联剂施用在电解质膜 14 上，例如将电解质膜 14 浸没在交联剂溶液中。

[0039] 也可通过在基质的一侧或两侧上按压、涂敷、填充或层合电解质膜 14 的方法（或这些方法的组合）将使电解质膜 14 嵌入补强基质。当按压或填充补强基质时，补强基质将有利地展现出大于约 25 微米的孔径。适用的孔径通常取决于聚合物熔体的粘度以及按压条件。适用的按压条件实例包括以从 6.9 兆帕斯卡（约 1000 磅 / 英寸²）至约 34.5 兆帕斯卡（约 5000 磅 / 英寸²）的压力按压大约 5 分钟。在填充没有被电解质膜 14（如膨体 PTFE）的组分溶液渗透的增强基底时，可利用适用于电解质膜 14 碱性聚合物的溶剂预填充补强基质，所述溶剂将完全渗透补强基质。补强基质可提高用于 MEA 10 的电解质膜 14 的

结构完整性。

[0040] 如上所述,电解质膜 14 在低度湿润时显示具有良好的质子传导性。不受理论的束缚,据信穿过电解质膜的质子传导性将随湿润程度的增大而提高。如果利用诸如在大于 100°C 的工作温度下蒸发的方法降低湿润程度,质子传导性就将降低。这相应地会降低电化学装置的总电气输出。在电化学装置内保持所需湿润程度的一个常用技术是湿润入口气流。但是,润湿入口气流会降低活性气体的浓度,这亦会降低电化学装置的总电气输出。另一种替代技术涉及提高入口气流的压力,从而提高电化学装置内的相对湿度。但是,加压会造成一定程度的寄生能源损耗,此亦会降低总电气输出。

[0041] 然而,电解质膜 14 在低湿润程度时表现出良好的质子传导性。这使得 MEA 10 可在温度大于 100°C 的条件下使用低湿润气流进行工作。在本发明的一个实施例中,MEA 10 可利用大气压下露点为 80°C 或以下的气流工作,所述气流在 120°C 温度下提供相对湿度 0.3%。这允许在 MEA 10 中使用高浓度的活性气体,同时在高工作温度下保持通过电解质膜 14 的质子电导系数。

[0042] 电解质膜 14 的组合物也适用于催化剂墨水中,所述催化剂墨水可涂敷于电解质膜 14 上,形成催化剂层 20 和 22。可使用上述相同的方式形成膜组合物,然后使之分散于水性和 / 或一元醇的载液中。催化剂颗粒(例如碳粒和催化剂金属)也可与分散的膜组合物组合,形成催化剂墨水。然后可将催化剂墨水涂敷于电解质膜 14 上并去除载液,从而在电解质膜 14(即,涂敷有催化剂的膜)上形成催化剂层 20 和 22。因此,催化剂层 20 和 22 可以各自包括上述电解质膜 14 的组合物,在用于电化学装置时具有相应的热稳定性和表现出良好的质子传导性。

[0043] 实例

[0044] 将利用下面的实例更具体地描述本发明,因为对本领域内技术人员来说本发明范围内的大量修改形式和变型是显而易见的,所以所述实例仅作示例之用。除非另外注明,否则以下实例提及的所有份数、百分比和比率均是按重量计的,并且实例中使用的所有试剂均是从或可从下述化学品供应商,从普通化学品供应商,例如 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, MO 处购得的,或者可用常规技术合成。

[0045] 在以下实例中使用下列组合物缩写:

[0046] 3M PFSA :一种具有 1000 当量的气态四氟乙烯共聚单体(TFE)的全氟磺酸共聚物,其化学式为 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、分子量为 100.02;一种化学式为 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 、分子量为 378.11 的氟化磺酰共聚单体(MV4S),其中 MV4S 是根据美国专利 No. 6,624,328 所述方法制备的(采用水解磺酸的形式),和其中全氟酸共聚物是根据美国专利申请 No. 2004/0121210 所述方法制备的,是由 3M Corporation St. Paul, MN, 制造的。

[0047] NAFION :一种分散于 60/40 正丙醇 / 水中的 20% 酸性聚合物分散体,可商购自 DuPont Chemcials, Wilmington, DE, 商品名“NAFIION 1000”(SE20092)。

[0048] 二磺酸盐 :化学式为 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的二磺酸盐,可按下文论述的方法合成。

[0049] C₁-双酰亚胺 :一种双酰亚胺酸,化学式为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 可按下文论述的方法合成。

[0050] C₄-双酰亚胺 :一种双酰亚胺酸,化学式为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 可按下文论述的方法合成。

[0051] 利用以下方法合成二磺酸盐、C₁- 双酰亚胺酸以及 C₄- 双酰亚胺酸：

[0052] 二磺酸盐

[0053] 按照以下工序合成下面实例中所用的二磺酸盐。将 126.1 克 LiOH · H₂O、130.0 克去离子水和 130.0 克甲醇装入 3.0 升的三颈烧瓶，所述烧瓶装备有机械搅拌器、滴液漏斗、克氏接液管、回流冷凝器和热电偶探针。在冰浴槽中将混合物冷却至约 0°C。然后边搅拌边通过滴液漏斗缓慢加入液体 FSO₂(CF₂)₄SO₂F。调整添加速度，将反应放热产生的温度控制在 56°C 至 75°C 之间。反应放热平息后，可安装一个加热套膜和将反应温度整夜保持在 60°C，促动完成水解。

[0054] 冷却至室温后，使用干冰颗粒处理反应溶液大约一小时，同时将反应温度控制在 30°C，和同时进行搅拌，使过多的 LiOH 转换为碳酸锂。然后整夜的冷却反应溶液。

[0055] 整夜冷却之后，在搅拌的同时在室温下使用 5.6 克硅藻土处理反应溶液。然后使用硅藻土片过滤反应溶液，回收滤液。在 20mmHg 和 100°C 的旋转蒸发器中蒸干澄清的滤液，得到白色固体。将所述白色固体溶解于 500 毫升无水纯甲醇中，得到浑浊溶液，然后通过抽吸再次过滤所述浑浊溶液，得到澄清的滤液。在 20mmHg 和 100°C 的旋转蒸发器中蒸干澄清的滤液，得到 279 克白色固态双锂盐。然后将白色固体溶解于 840 克去离子水中，同时把所得的澄清溶液分成八份（每份 140 克），利用新制备的 34 厘米 × 4 厘米的 Mitsubishi SKT10 质子交换树脂柱对每份溶液进行质子交换。将去离子水用作洗脱液。在 20mmHG 和 100°C 的旋转蒸发器中将从质子交换柱收集的二磺酸水溶液蒸干，得到 92% 收率（272 克）的 HOSO₂(CF₂)₄SO₂OH · 4H₂O，这是一种浅灰白色固体。根据利用 CD₃OD 的定量的 ¹H 和 ¹⁹F 核磁共振分析，所得纯度大于 99%。

[0056] C₁- 双酰亚胺酸

[0057] 按照以下工序合成下面实例中使用的 C₁- 双酰亚胺酸。将 305 克无水 C₄F₉SO₂NH₂、221 克无水三乙胺和 188 克液体 FSO₂(CF₂)₄SO₂F 装入 2.0 升的三颈烧瓶中，烧瓶装备有机械搅拌器、滴液漏斗、克氏接液管、水冷回流冷凝器、加热套膜和热电偶探针。适度的反应放热将反应溶液自行加热至 80°C。反应放热平息后，在搅拌的同时使反应温度逐渐升至 92°C 至 99°C（适度回流），并保持该温度 21 小时。在搅拌的同时，将所得的橙棕色反应溶液冷却至室温。然后使反应溶液与 716 克二氯甲烷结合。

[0058] 将二氯甲烷溶液粗产物移入分液漏斗，并用 4 份各 800 毫升的去离子水洗涤。最后水洗之后，将二氯甲烷的下相排入 2.0 升的三颈烧瓶，与 1.0 升去离子水结合。烧瓶配有短径蒸馏头，在大气压下执行机械搅拌的同时通过蒸馏去除所有的二氯甲烷。一旦去除了所有的二氯甲烷后，就边搅拌边将 44.85 克 LiOH · H₂O 加入蒸馏釜内剩余的内容物内。然后继续蒸馏，去除释放的三乙胺和水，去除的水量足以使双酰亚胺的双锂盐在水中的浓度浓缩至按重量计约 50%。将所得的双酰亚胺的双锂盐水溶液冷却至室温。

[0059] 然后边搅拌边加入 16 克 DARCO G-60 (American Norit Company, Inc., Atlanta, GA 的产品) 脱色碳处理所得水溶液，接着利用将所述水溶液抽吸通过硅藻土片的方法过滤它，去除碳及其它不溶颗粒。回收的滤液为深红棕色液体，重 892 克和包含 48.2% 非挥发性固体。将该溶液分为九等份，和利用新制备的 34 厘米 × 4 厘米的 Mitsubishi SKT10 质子交换树脂柱对每份溶液进行质子交换。将去离子水用作洗脱液。抽吸过滤从质子交换柱收集的双酰亚胺酸水溶液，和在 20mmHG 和 100°C 的旋转蒸发器蒸干水溶液，生成约 90% 收率

(409 克) 的 $C_4F_9SO_2NHSO_2(CF_2)_4SO_2NHSO_2C_4F_9 \cdot 4H_2O$ 粗产品, 这是一种浅棕色固体。

[0060] 用将粗产物溶解在水中的方法提纯它, 并用足量的含水氢氧化钾中和它, 生成双酰亚胺二钾结晶。用使 0℃ 抽吸通过多孔玻璃的方法过滤晶体的悬浮液, 并用水洗涤它。利用含约 26% 固体的热水使回收的固体再结晶两次, 得到总收率为 90% 的二钾盐, 这是一种灰白色晶体。然后用将提纯的二钾盐溶解于含 14.5% 固体的 50 : 50 的甲醇 / 水中的方法将所述二甲盐转换为双酰亚胺酸, 然后将上述质子交换色谱法用于该溶液 (每份 255 克), 但这时将 50 : 50 甲醇 / 水用作洗脱液。在 20mmHg 和 100℃ 的旋转蒸发器中蒸干产物的洗提甲醇 / 水溶液, 生成收率为约 80% 的提纯的 $C_4F_9SO_2N(H)SO_2(CF_2)_4SO_2N(H)SO_2C_4F_9 \cdot 4H_2O$, 这是一种灰白色固体。根据利用 CD_3OD 的定量的 1H 和 ^{19}F 核磁共振分析, 所得纯度大于 99%。

[0061] C_4 - 双酰亚胺酸

[0062] 根据上述有关 C_1 - 双酰亚胺酸的工序制备以下实例所用的 C_4 - 双酰亚胺酸, 不同的是将无水 $CF_3SO_2NH_2$ 用作试剂, 以代替 $C_4F_9SO_2NH_2$ 。根据利用 CD_3OD 的定量 1H 和 ^{19}F 核磁共振分析, 最终产物双酰亚胺酸的纯度为 94.3%。

[0063] 实例 1-10 以及比较实例 A 和 B

[0064] 按照以下工序制备实例 1 的电解质膜。将 0.27 克二磺酸盐加入 10.00 克 3M PFSA, 其中 3M PFSA 是 70/30 正丙醇 / 水溶剂中按重量计为 20% 的固体。摇晃混合物, 使其溶解, 然后脱气, 去除气泡。接着使用 25 密耳间隙的不锈钢涂敷器 (BYK Gardner) 将透光澄清的粘性溶液手工涂敷在玻璃板上。接着使湿涂层在温度 80℃ 下干燥 10-20 分钟, 然后利用 160℃ 至 200℃ 的温度退火 5-10 分钟。按重量计, 所得的电解质膜含有浓度为 10% 的二磺酸盐, 表现为透明 / 浅棕色的, 厚度为约 25-76 微米 (约 1-3 密耳)。

[0065] 按照上述用于实例 1 的工序制备实例 2 和 3 的电解质膜, 不同的是加入更多的二磺酸盐。相似地, 按照上述用于实例 1 的工序制备实例 4-9 的电解质膜, 不同的是使用 C_1 - 双酰亚胺或 C_4 - 双酰亚胺替代二磺酸盐。比较实例 A 包括未加入酸的 3M PFSA。

[0066] 还根据上述用于实例 1 的工序制备实例 10 的电解质膜, 不同的是使用 NAFION 替代 3M PFSA。比较实例 B 包括未加入酸的 NAFION。表 1 给出了用于实例 1-10 和比较实例 A 和 B 的电解质膜中酸的组分和浓度 (以给定电解质膜的总重量为基础)。

[0067] 表 1

[0068]

实例	酸性聚合物	酸	酸的重量百分比
比较实例 A	3M PFSA	无	0
实例 1	3M PFSA	二磺酸盐	10
实例 2	3M PFSA	二磺酸盐	20
实例 3	3M PFSA	二磺酸盐	35
实例 4	3M PFSA	C_1 - 双酰亚胺	20
实例 5	3M PFSA	C_4 - 双酰亚胺	30

实例 6	3M PFSA	C ₁ - 双酰亚胺	40
实例 7	3M PFSA	C ₄ - 双酰亚胺	27
实例 8	3M PFSA	C ₄ - 双酰亚胺	40
实例 9	3M PFSA	C ₄ - 双酰亚胺	48
比较实例 B	NAFION	无	0
实例 10	NAFION	二磺酸盐	26

[0069] 实例 1-10 以及比较实例 A 和 B 的传导性测试

[0070] 采用以下工序定量测量实例 1-10 和比较实例 A and B 的电解质膜的传导性。利用 BekkTech, Loveland, CO 出品的四点探针电导率测定用电池测量 1 厘米 × 3 厘米的电解质膜样本的交流阻抗。使电导率测定用电池与稳压器（型号 273, Princeton Applied Research）和阻抗 / 增益相位分析器 (SI 1260, Schlumberger) 电气相连。首先将样本置于温度为 120°C、露点为 80°C (相对湿度低于 0.3%) 的电导率测定用电池中调制 5 小时。然后使用 Zplot 和 Zview 软件 (ScribnerAssociates) 测量交流阻抗。

[0071] 然后将样本置于不同温度中 (全部采用恒定露点 80°C) 调制一小时后测量交流阻抗。在 80°C (100% 相对湿度) 以及 120°C (相对湿度小于 0.3%) 的条件下测量实例 1-9 和比较实例 A 的电解质膜。在 110°C (相对湿度小于 1%) 以及 120°C (相对湿度小于 0.3%) 的条件下测量实例 10 和比较实例 B 的电解质膜。对于每个样本，采用以下公式通过高频率的交流阻抗均值计算离子 (在这种情况下是质子) 传导性，其中 “R” 为交流阻抗量度，“L” 为样本长度，“A” 为样本的横截面积：

[0072]

$$\text{传导性} = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{L}{A} \right)$$

[0073] 表 2 给出了实例 1-9 及比较实例 A 的电解质膜的传导性结果，表 3 给出了实例 10 以及比较实例 B 的电解质膜的传导性结果，其中传导性的单位为毫西门子 / cm (mS/cm)。

[0074] 表 2

[0075]

实例	酸的重量百分比	传导性 (80°C)	传导性 (120°C)
比较实例 A	0	135	9
实例 1	10	239	8
实例 2	20	262	10
实例 3	35	219	9

实例 4	20	226	9
实例 5	30	226	10
实例 6	40	190	12
实例 7	27	68	17
实例 8	40	67	18
实例 9	48	110	21

[0076] 表 3

[0077]

实例	酸的重量百分比	传导性 (110°C)	传导性 (120°C)
比较实例 B	0	9	4
实例 10	26	20	11

[0078] 表 2 和表 3 给出的数据展示了在电解质膜中加入酸的有益效果。例如，在 80°C 下，实例 1 的电解质膜（按重量计，二磺酸盐为 10%）表现出的传导性远大于比较实例 A 的电解质膜（无酸）的传导性。此外，与 C₁- 双酰亚胺或 C₄- 双酰亚胺相比，二磺酸盐通常可使 MPFSA 具有更高的传导性。

[0079] 表 2 和表 3 提供的数据还表明：低湿润程度及高温会显著降低传导性。例如，实例 1-9 及比较实例 A 的电解质膜在 80°C（相对湿度 100%）时的传导性明显大于在 120°C（相对湿度小于 0.3%）时的传导性。尽管如此，在 120°C 下，含酸电解质膜的传导性通常高于比较实例 A 和 B 的电解质膜的传导性，尤其高于实例 7-9 的电解质膜的传导性。

[0080] 实例 10 和比较实例 B 的交流阻抗测试

[0081] 根据以下工序定量测量实例 10 和比较实例 B 的电解质膜随时间变化的交流阻抗。利用 BekkTech (Loveland, CO) 出品的四点探针电导率测定用电池测量 1 厘米 × 3 厘米的电解质膜样本的交流阻抗。使电导率测定用电池与稳压器（型号 273, Princeton Applied Research）和阻抗 / 增益相位分析器 (SI 1260, Schlumberger) 电气相连。首先使样本在温度为 120°C、露点为 80°C（相对湿度低于 0.3%）的电导率测定用电池调制中 5 小时。然后使用 Zplot 和 Zview 软件 (ScribnerAssociates) 测量交流阻抗。

[0082] 然后在不同的温度下（露点均恒定为 80°C）调制 1 小时、10 小时、15 小时和 20 小时后测量交流阻抗。在 80°C（相对湿度 100%）、90°C（相对湿度 39%）以及 100°C（相对湿度低于 1%）时测量实例 10 的电解质膜。在 110°C（相对湿度小于 1%）时测量比较实例 B 的电解质膜。表 4 给出了实例 10 和比较实例 B 的电解质膜的交流阻抗结果，其中交流阻抗结果的单位为欧姆。

[0083] 表 4

[0084]

实例	温度 (℃)	交流阻抗 (1 小时)	交流阻抗 (10 小时)	交流阻抗 (15 小时)	交流阻抗 (20 小时)
比较实例 B	110	2345	1644	1611	1610
实例 10	100	790	780	738	720
实例 10	90	327	434	435	434
实例 10	80	150	204	243	226

[0085] 表 4 的数据示出实例 10 的电解质膜一段时间内的连续传导性。如该表所示，实例 10 的电解质膜通常显示在所有温度下在 20 小时期间电阻变化均极小。对于在相对湿度为 100% (80℃ 温度) 时测量的实例 10 的电解质膜，一段时间内的电阻增大表明二磺酸盐正在开始从电解质膜中滤出。尽管如此，实例 10 电解质膜继续显示具有一段时间内的低电阻，这表明本发明的电解质膜在一段时间内继续表现出良好的质子传导性。

[0086] 燃料电池评估

[0087] 根据以下工序，分别执行了燃料电池条件下实例 1 和比较实例 A 电解质膜的评估。使用电解质膜制成 5 层 MEA，以与上文图 1 的论述相同的方式位将所述电解质膜置于一对催化剂层及一对气体扩散层之间。MEA 的活性表面积 50 厘米²，并对称地将它设置于电解质膜周围。将电解质膜的面积切割为 100 厘米²，从而可将电解质膜布置在垫圈上，形成气封。电解质膜还有 30.5 微米的层厚度。

[0088] 如 Velamakanni 等人的美国专利申请公开 No. 2004/0107869 的专利申请所述提供催化剂层和气体扩散层，形式为位于气体扩散层卷筒上整体的机器涂敷催化剂层。催化剂是可商购获得的可购自 NipponEngelhard Catalyst Corporation, Japan 的位于高表面积碳的 50% 铂催化剂。催化剂的粘结剂包括 (DuPont (Wilmington, Deleware 生产的) 1100 当量重量的 NAFION，其中离聚物与碳的比率为 0.8。涂层的质量负荷是 0.4 毫克 / 厘米² 的铂。将 MEA 装配在 50 厘米² 的电池中，所述电池可购自 Fuel Cells Technologies, NM。垫圈由玻璃纤维增强的 PTFE 制成，垫圈可从 Nott Corporation, MN 商购获得，其厚度为催化剂涂敷层厚度的 70%，可导致 30% 的压缩。将台板加热至 132℃，在台板之间以总压力 907 千克（即 1 吨）按压样本 10 分钟，从而粘结 7 个层（即，5 个层和 2 个垫圈），形成 MEA。

[0089] 所用的流场是标准的 Fuel Cell Technologies, NM 出品的 50 厘米² 的方形盘管。使用设置为 110 尺磅的扭矩扳手通过螺栓将电池连接在一起。测试工位包括 (MKS, MA 生产的) 用于控制流量的质量流量控制器；(Lab Alliance, Pennsylvania 生产的) 用于计量给水的 HPLC 泵，所述水在喷射器中蒸发，从而得到气体湿度设置点；(LoveControls, IN 生产的) 温度控制器和 (Agilent, CA 生产的) 用于测量及控制电池电流电压特性的电子器件。一台 (National Instruments, Austin, TX 生产的) 运行 LabVIEW 软件的计算机控制测试工位及数据采集。电化学阻抗测量待测样本的 MEA 阻抗。采用快速傅立叶变换方法，这时向燃料电池测试电路两侧发送方波信号，所述电路包括用作基准点的分流电阻器。

[0090] 用于测试样本的书面说明包括三个不同的阶段：孵育、湿度测试以及老化。在干燥气流下将燃料电池加热至 80℃，持续二十分钟。此时润湿气流，使其露点为 70℃ 和开始孵

育。流动条件为 H₂/ 空气 (800/1800 标准立方厘米) 和大气压出口。孵育将持续六小时, 然后以 0.05 伏步长进行从 0.9 伏到 0.3 伏的偏振扫描, 保压时间二十秒。偏振扫描之间, 将电池保持在 0.5 伏, 持续 5 分钟。利用湿度测试区分电解质膜之间的性能。在气体流量不变、气体湿度不变, 仅电池温度变化的情况下, 湿度测试包括一系列恒定电流 0.5 安培 / 厘米² 的扫描。气流条件为 H₂/ 空气、恒定化学计量为 1.5/2.5、露点 80°C, 和出口大气压。电池温度以 3°C 步长从 85°C 升至 100°C。在每个温度下进行三次为时十五分钟的扫描, 其中在最后一次扫描期间在那一扫描的每一分钟取测量值。用于比较的值是在最后一次扫描时记录的电压。

[0091] 图 2 示出了实例 1 和比较实例 A 的电解质膜的偏振曲线图。图中显示在燃料电池评估期间在不同温度时记录的电压, 记录的每个电解质膜的高频电阻 (HFR), 所述高频电阻与电压使用同一 Y 轴刻度, 但是记录单位是欧姆 - 厘米²。

[0092] 图 2 的数据表明, 随着电池温度升高, 实例 1 和比较实例 A 的电解质膜质子传导性降低。然而, 在温度超过 94°C 时, 与实例 1 的电解质膜相比, 比较实例 A 的电解质膜传导性下降更快。相似地, 温度超过 91°C 时, 与实例 1 的电解质膜相比, 比较实例 A 的电解质膜 HFR 增加更多。相信实例 1 表现出的较高质子传导性和较低 HFR 是由于加入了二磺酸盐。酸性聚合物和酸的组合使实例 1 的电解质膜在高温下表现出良好的传导性。

[0093] 尽管参考优选的实施例描述了本发明, 本领域技术人员将认识到可在不脱离本发明的精神和范畴的情况下作出形式和细节变化。

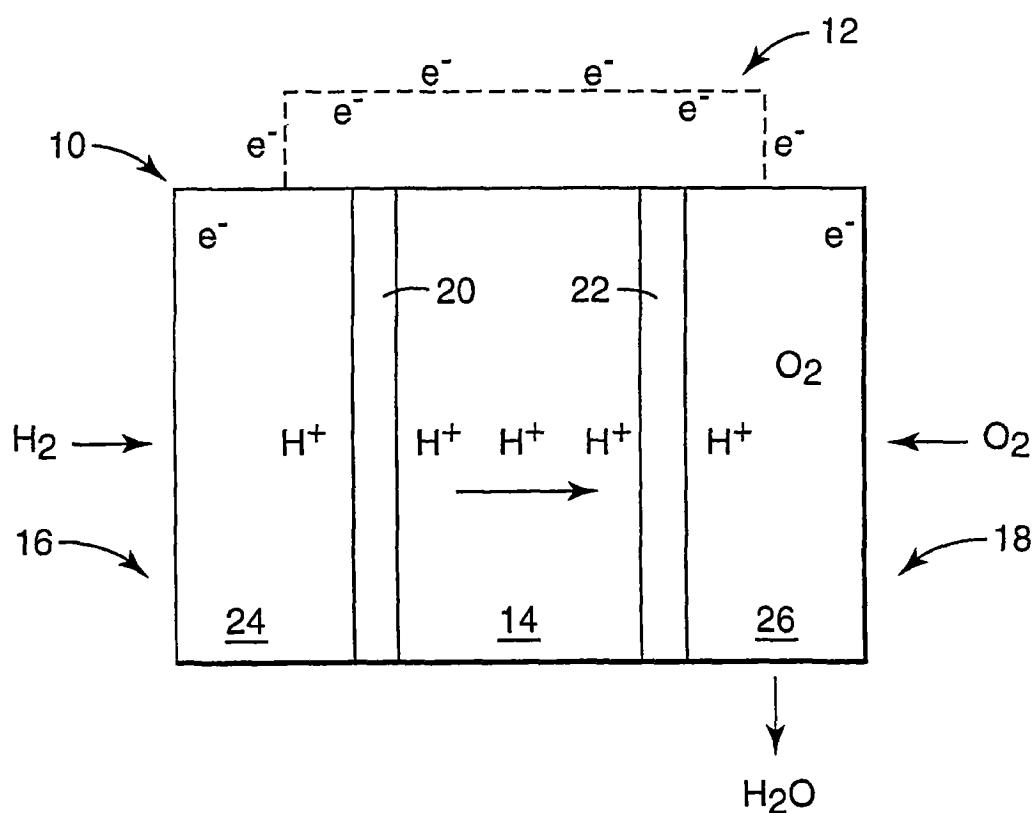


图 1

