

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102067369 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200980112794. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 04. 08

*H01M 8/04* (2006. 01)

(30) 优先权数据

08007168. 1 2008. 04. 11 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/002585 2009. 04. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/124737 DE 2009. 10. 15

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 托马斯·施密特

(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 张爽 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 1 页

(54) 发明名称

操作燃料电池的方法

(57) 摘要

本发明涉及操作燃料电池的方法,特别是切断燃料电池的方法。为切断所述燃料电池,将包含氧和氮的气体混合物的供应中断,其中在阴极处存在的氧通过转化与存在的质子反应,并且在所述燃料电池的阴极侧残留的氧的含量以此方式被降低。通过本发明的方法,所述燃料电池可以被更好地储存,其中确定的低化学势被施加在两个电极上。

1. 操作燃料电池的方法,所述燃料电池包含:

(i) 质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质,

(ii) 至少一个催化剂层,其布置在所述质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质两侧上,

(iii) 至少一个导电的气体扩散层,其布置在所述催化剂层的两个背离面上,

(iv) 至少一个双极板,其布置在所述气体扩散层的两个背离面上,

所述方法包括以下步骤:

a) 借助于在所述双极板中存在的气体导管将含氢气体通过所述气体扩散层供应到在阳极侧上的催化剂层,

b) 借助于在所述双极板中存在的气体导管将含氧和氮的气体混合物通过所述气体扩散层供应到在阴极侧上的催化剂层,

c) 在所述阳极侧上的催化剂层处产生质子,

d) 使所产生的质子扩散通过所述质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质,

e) 使所述质子与从所述阴极侧供应的含氧气体反应,

f) 通过在所述阳极侧上和在所述阴极侧上的双极板输出所形成的电压,

其特征在于,为切断所述燃料电池,将所述含氧和氮的气体混合物的供应中断,并且在所述阴极处存在的氧通过与存在的质子反应而反应至耗尽,并且在所述燃料电池阴极侧的残余氧含量被降低到5体积%及更少,优选3体积%及更少,特别是1体积%及更少的浓度。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,所述质子传导性聚合物电解质膜包含如下材料,在所述材料中所述聚合物包括至少一个共价结合的酸,或者在所述材料中所述聚合物用酸掺杂。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,所述质子传导性聚合物电解质基质包含至少一种碱性聚合物和至少一种酸。

4. 根据权利要求1至3中至少一项的方法,其特征在于,所述质子传导性聚合物电解质基质或聚合物电解质基质是至少两种不同的聚合物的共混物。

5. 根据权利要求1至4中至少一项的方法,其特征在于,所述燃料电池包括含有至少一种碱性聚合物和至少一种酸的质子传导性聚合物电解质膜或质子传导性聚合物电解质基质,以及所述燃料电池在大于100°C的温度下和在所述含氢气体没有另外润湿的情况下操作。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于,在大于120°C的温度下操作所述燃料电池。

7. 根据权利要求1至6中至少一项的方法,其特征在于,所述含氢气体是纯氢或包括至少20体积%氢的气体。

8. 根据权利要求1至7中至少一项的方法,其特征在于,所述含氢气体是在上游重整步骤过程中从烃制造的重整产品。

9. 根据权利要求1至8中至少一项的方法,其特征在于,供应所述含氢气体优选在无压力下进行,并且流速至多在两倍化学计量过量的范围内。

10. 根据权利要求5或6的方法,其特征在于,所述含氢气体包括最高至5体积%的CO。

11. 根据权利要求1至10中至少一项的方法,其特征在于,所述含氧和氮的气体混合物

是氧和氮的合成气体混合物或空气。

12. 根据权利要求 1 至 11 中至少一项的方法,其特征在于,在所述阴极侧上供应包括至少氧和氮的气体混合物优选在无压力下进行,并且流速在化学计量过量至多 5 倍的范围内。

13. 根据权利要求 1 至 12 中至少一项的方法,其特征在于,为切断所述燃料电池,相对于外界环境,将所述含氧和氮的气体混合物的供应中断,以及将在所述阴极侧上的气体供应关闭。

14. 根据权利要求 1 至 13 中至少一项的方法,其特征在于,为切断所述燃料电池,将所述含氧和氮的气体混合物的供应中断,而在所述阳极侧上仍供应含氢气体。

15. 根据权利要求 1 至 14 中至少一项的方法,其特征在于,在切断所述燃料电池的过程中引出电流直到所述燃料电池电压降低。

16. 根据权利要求 14 的方法,其特征在于,在所述阳极侧上供应含氢气体直到残余氧含量达到希望的浓度。

17. 根据权利要求 16 的方法,其特征在于,相对于外界环境,随后将在所述阳极侧上的气体供应关闭。

18. 根据权利要求 17 的方法,其特征在于,将在所述阴极侧上残余的氮用于吹洗所述阳极侧。

## 操作燃料电池的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及操作燃料电池的方法,特别是切断燃料电池的方法。通过本发明的方法,燃料电池可以更好的方式储存,确定的低化学势被施加到两个电极上。

### 背景技术

[0002] 现在,几乎惟一使用磺酸改性的聚合物作为聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池中的质子传导性膜。此处,主要使用全氟聚合物。来自 DuPont de Nemours, Willmington, USA 的 Nafion™ 是这种情况著名的实例。为了传导质子,在所述膜中需要相对高的水含量,其通常为每个磺酸基团总共 4-20 个水分子。需要的水含量,以及与酸性水和反应气体氢和氧相关的聚合物的稳定性,将所述 PEM 燃料电池堆的工作温度限制到 80-100°C。在不降低燃料电池性能的情况下,不可能实现更高的操作温度。对于给定的压力水平,在高于水露点的温度下,所述膜完全干燥,并且所述燃料电池不再提供电能,因为所述膜的电阻增加到如此高的值以致于不再存在可测量的电流。

[0003] 基于上述技术的膜电极组件例如描述于 US 5,464,700 中。

[0004] 然而,由于体系特异性的原因,希望在所述燃料电池中的操作温度大于 100°C。在高的操作温度下,包含于所述膜电极组件 (MEA) 中并基于贵金属的催化剂的活性显著提高。

[0005] 特别当使用来自烃的所谓的重整产物时,该重整器气体包含相当大量的一氧化碳,所述一氧化碳通常必须通过精细的气体处理或气体净化工艺除去。所述催化剂对 CO 杂质的耐受度在高的操作温度下增加。

[0006] 此外,在操作燃料电池的过程中产生热。然而,将这些体系冷却到小于 80°C 可能是非常复杂的。取决于功率输出,可以明显不太复杂地建造所述冷却装置。这意谓着在大于 100°C 的温度下操作的燃料电池系统中的废热可以被显著更好地利用,并且因此该燃料电池系统的效率可以增加。

[0007] 通常,为实现这些温度,使用具有新的导电机制的膜。为此目的的一种方法是使用在不用水的情况下显示出离子导电性的膜。在这个方向最初有希望的开发描述在文献 W096/13872 中。

[0008] 其它的高温燃料电池公开在 JP-A-2001-196082 和 DE 10235360 中,其中明确检验了电极膜组件的密封系统。

[0009] 如上提及的膜电极组件通常与平面型双极板连接,所述双极板包括被磨铣到所述板中的用于气体流的通道。因为所述膜电极组件的一部分具有比之前描述的衬垫更大的厚度,在所述膜电极组件衬垫和所述双极板之间插入通常由 PTFE 制成的衬垫。

[0010] 现在已经发现不连续运行的或被频繁开关的燃料电池分别显示出降低的使用寿命和性能。观察到的性能损失仅部分是可逆的,即,在随后操作中仅部分可逆地被补偿,因此使用寿命进一步降低。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的尤其是,防止这些性能损失和阻止使用寿命的降低。

[0012] 该目的以及其它的没有明确提及的目的通过权利要求 1 的方法得以实现。

[0013] 因此,本发明的目的是提供操作燃料电池的方法,所述燃料电池包括:

[0014] (i) 质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质,

[0015] (ii) 至少一个催化剂层,其布置在所述质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质两侧上,

[0016] (iii) 至少一个导电的气体扩散层,其布置在所述催化剂层的两个背离面上,

[0017] (iv) 至少一个双极板,其布置在所述气体扩散层的两个背离面上,

[0018] 所述方法包括以下步骤:

[0019] a) 借助于在所述双极板中存在的气体导管将含氢气体通过所述气体扩散层供应到在阳极侧上的催化剂层,

[0020] b) 借助于在所述双极板中存在的气体导管将含氧和氮的气体混合物通过所述气体扩散层供应到在阴极侧上的催化剂层,

[0021] c) 在所述阳极侧上的催化剂层处产生质子,

[0022] d) 使所产生的质子扩散通过所述质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质,

[0023] e) 使所述质子与从所述阴极侧供应的含氧气体反应,

[0024] f) 通过在所述阳极侧上和在所述阴极侧上的双极板输出所形成的电压,

[0025] 其特征在于,为切断所述燃料电池,将所述含氧和氮的气体混合物的供应中断,并且在所述阴极处存在的氧通过与存在的质子反应而反应至耗尽,并且在所述燃料电池阴极侧的残余氧含量被降低到 5 体积%及更少,优选 3 体积%及更少,特别是 1 体积%及更少的浓度。

[0026] 质子传导性聚合物电解质膜及基质

[0027] 适于本发明目的的聚合物电解质膜及聚合物电解质基质本身分别是已知的。

[0028] 通常,为该目的,使用包含酸的膜,其中所述酸可以与聚合物共价结合。此外,平的材料可以用酸掺杂以形成适当的膜。

[0029] 这些掺杂的膜尤其可以通过如下方式制造:用包括酸性化合物的液体使平的材料溶胀,所述平的材料例如高分子膜,或者为了形成膜,制造聚合物及酸性化合物的混合物,并随后通过形成平的结构以及随后固化而形成膜。

[0030] 适合于该目的聚合物尤其包括,聚烯烃,例如聚(氯丁二烯);聚乙炔;聚苯撑;聚(对苯二亚甲基);聚芳基亚甲基;聚苯乙烯;聚甲基苯乙烯;聚乙烯醇;聚醋酸乙烯酯;聚乙烯醚;聚乙烯胺;聚(N-乙烯基乙酰胺);聚乙烯咪唑;聚乙烯咪唑;聚乙烯吡咯烷酮;聚乙烯吡啶;聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;聚四氟乙烯;聚六氟丙烯;PTFE 与如下单体的共聚物:六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚、三氟亚硝基甲烷、烷氧羰基全氟烷氧基乙烯基醚;聚氯三氟乙烯;聚氟乙烯;聚偏二氟乙烯;聚丙烯醛;聚丙烯酰胺;聚丙烯腈;聚氰基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酰亚胺;环烯共聚物,特别是降冰片烯;

[0031] 在主链中具有 C-O 键的聚合物,例如聚缩醛,聚甲醛,聚醚,聚环氧丙烷,聚环氧氯丙烷,聚四氢呋喃,聚苯醚,聚醚酮,聚酯,特别是聚羟基乙酸,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对

苯二甲酸丁二醇酯,聚羟基苯甲酸酯,聚羟基丙酸,聚新戊内酯;聚己内酯;聚丙二酸,聚碳酸酯;

[0032] 在主链中有 C-S 键的聚合物,例如聚硫化物醚,聚苯硫醚,聚砜,聚醚砜;

[0033] 在主链中有 C-N 键的聚合物,例如聚亚胺,聚异氰化物,聚醚亚胺,聚醚酰亚胺,聚苯胺,聚芳酰胺,聚酰胺,聚酰肼,聚氨酯,聚酰亚胺,聚唑,聚唑酮醚,聚吡嗪;

[0034] 液晶聚合物,特别是 Vectra,和

[0035] 无机聚合物,例如聚硅烷,聚碳硅烷,聚硅氧烷,聚硅酸,聚硅酸盐,有机硅树脂,聚磷腈和聚噻唑基。

[0036] 在这里优选的是碱性聚合物,其中这特别适合于用酸掺杂的膜。作为用酸掺杂的碱性聚合物膜,可以考虑几乎所有已知的能够传输质子的聚合物膜。本发明中,例如通过所谓的 Grotthus 机制在不需要添加水的情况下能够传输质子的酸是优选的。

[0037] 在本发明的范围之内,作为碱性聚合物,优选使用在重复单元中具有至少一个氮原子的碱性聚合物。

[0038] 根据一个优选实施方式,在所述碱性聚合物中的重复单元含有具有至少一个氮原子的芳香环。所述芳香环优选是具有 1 至 3 个氮原子的五元或六元环,所述环可以被稠合到另外的环,特别是另外的芳香环。

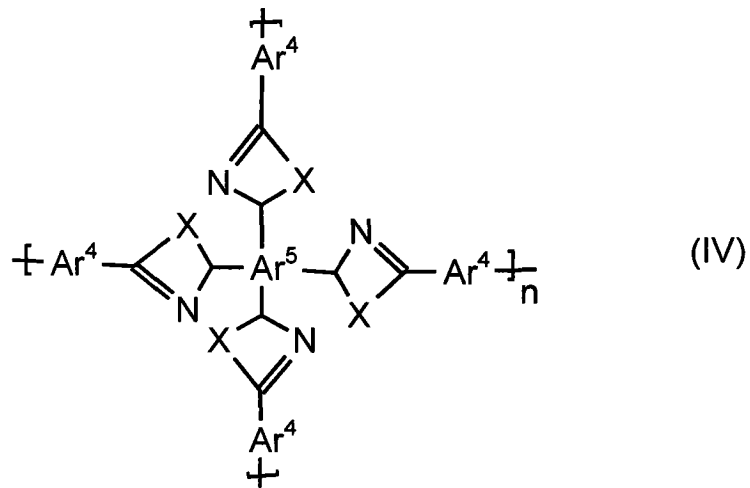
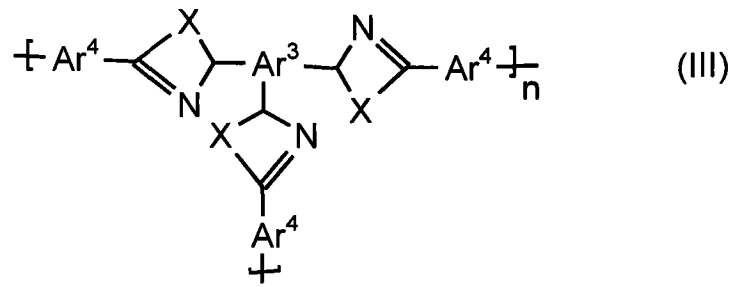
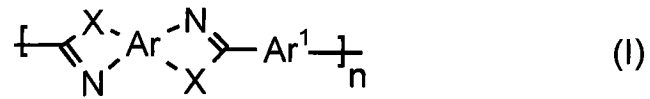
[0039] 根据本发明一个特别的方面,使用高温下稳定的聚合物,该聚合物在一个重复单元中或在不同的重复单元中含有至少一个氮,氧和 / 或硫原子。

[0040] 在本发明范围内,高温下稳定是指如下聚合物,该聚合物作为聚合物电解质可以在燃料电池中在大于 120°C 的温度下在长时间内运行。“在长时间内”意思是本发明的膜可以在至少 80°C,优选至少 120°C,特别优选至少 160°C 的温度下,运行至少 100 小时,优选至少 500 小时,而性能降低不大于 50%,所述性能降低基于初始的性能计,其可根据在 W0 01/18894A2 中描述的方法测量。此外,在高温下稳定的聚合物电解质膜或在高温下稳定的聚合物电解质基质被理解为是指在 120°C 的温度下,具有的质子传导率为至少 1mS/cm,优选至少 2mS/cm,特别是至少 5mS/cm 的那些膜或基质。在本发明中,这些值是在没有润湿的情况下获得的。

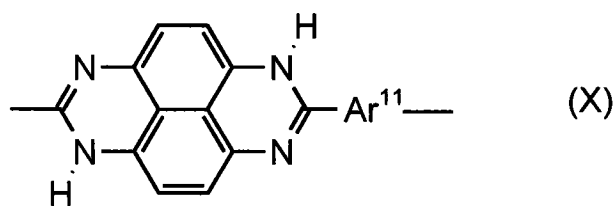
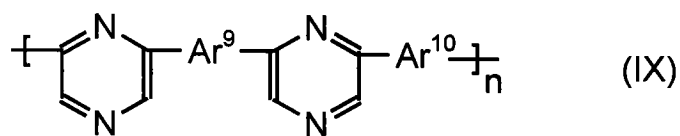
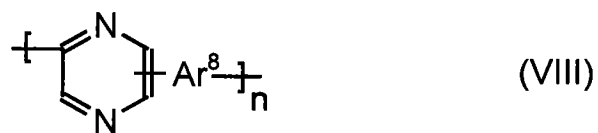
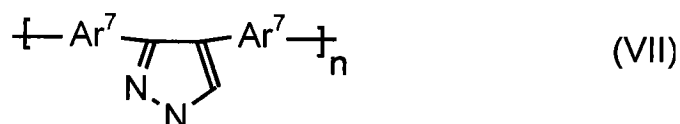
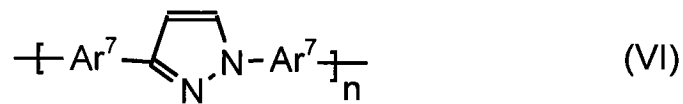
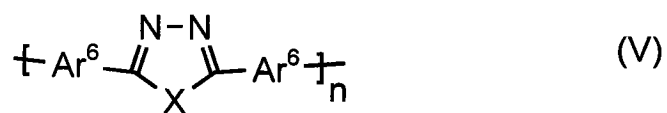
[0041] 上述的聚合物可以独立使用或作为混合物(共混物)使用。在本发明中,特别优选含有聚唑和 / 或聚砜的共混物。关于这一点,该优选的共混物组分是聚醚砜,聚醚酮,和用磺酸基团改性的聚合物,如 W002/36249 中所描述的。通过使用共混物,可以改进机械性能并且可以降低材料成本。

[0042] 聚唑构成了特别优选的碱性聚合物的组。基于聚唑的碱性聚合物包含通式 (I) 和 / 或 (II) 和 / 或 (III) 和 / 或 (IV) 和 / 或 (V) 和 / 或 (VI) 和 / 或 (VII) 和 / 或 (VIII) 和 / 或 (IX) 和 / 或 (X) 和 / 或 (XI) 和 / 或 (XII) 和 / 或 (XIII) 和 / 或 (XIV) 和 / 或 (XV) 和 / 或 (XVI) 和 / 或 (XVII) 和 / 或 (XVIII) 和 / 或 (XIX) 和 / 或 (XX) 和 / 或 (XXI) 和 / 或 (XXII) 的重复唑单元。

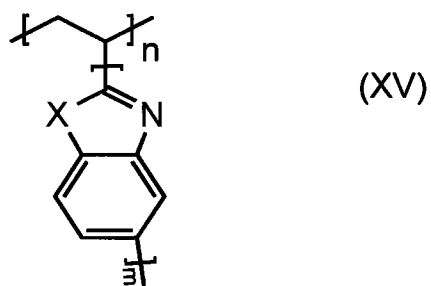
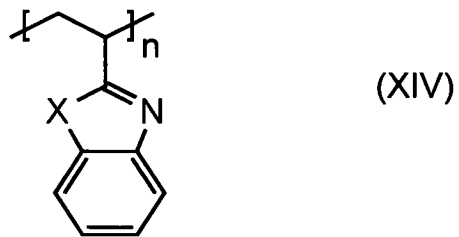
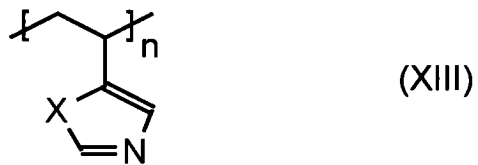
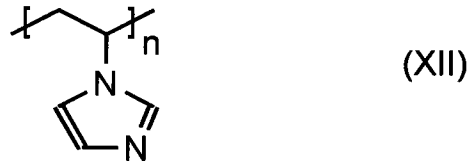
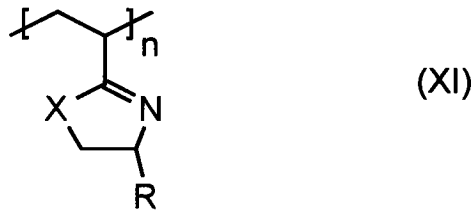
[0043]



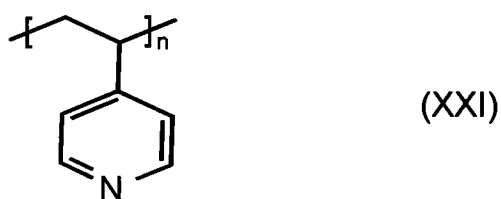
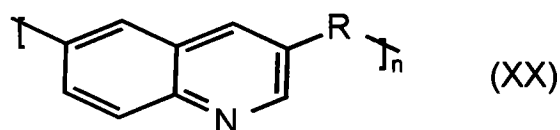
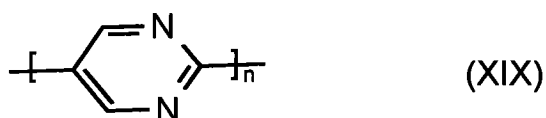
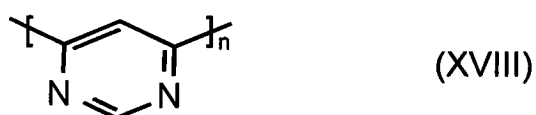
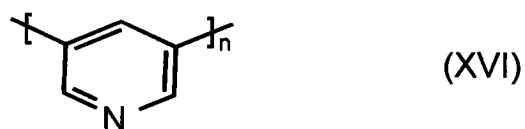
[0044]



[0045]



[0046]



[0047] 其中

[0048] Ar 是相同或不同的,并且代表四价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0049] Ar<sup>1</sup> 是相同或不同的,并且代表二价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0050] Ar<sup>2</sup> 是相同或不同的,并且代表二价或三价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0051] Ar<sup>3</sup> 是相同或不同的,并且代表三价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0052] Ar<sup>4</sup> 是相同或不同的,并且代表三价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0053] Ar<sup>5</sup> 是相同或不同的,并且代表四价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0054] Ar<sup>6</sup> 是相同或不同的,并且代表二价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0055] Ar<sup>7</sup> 是相同或不同的,并且代表二价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0056] Ar<sup>8</sup> 是相同或不同的,并且代表三价芳香或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0057] Ar<sup>9</sup> 是相同或不同的,并且代表二价或三价或四价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0058] Ar<sup>10</sup> 是相同或不同的,并且代表二价或三价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0059] Ar<sup>11</sup> 是相同或不同的,并且代表二价芳族或者杂芳族基团,其可以是单核的或者多核的,

[0060] X 是相同或不同的,并且代表氧、硫或者氨基基团,所述氨基基团带有如下基团作为另外的基团:氢原子、具有 1-20 个碳原子的基团或者芳基,所述具有 1-20 个碳原子的基团优选为支链或者无支链的烷基或者烷氧基基团,

[0061] R 是相同或不同的,并且代表氢、烷基基团和芳族基团,条件是通式 (XX) 中的 R 不是氢,和

[0062] n, m 每一个是大于或等于 10 的整数,优选是大于或等于 100 的整数。

[0063] 优选的芳族或杂芳族基团源自于苯、萘、联苯、二苯醚、二苯基甲烷、二苯基二甲基甲烷、Bisphenon、二苯基砷、喹啉、吡啶、联吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四嗪、吡咯、吡唑、噻吩、吡啶、苯并三唑、苯并氧杂噻二唑、苯并噁二唑、苯并吡啶、苯并吡嗪、Benzopyrazidin、苯并嘧啶、苯并吡嗪、苯并三嗪、吡啶、喹啉、吡啶并吡啶、咪唑并嘧啶、吡嗪并嘧啶、咪唑、氮丙啶、吩嗪、苯并喹啉、吩噁嗪、吩噻嗪、Acridizin、苯并蝶啶、菲咯啉和菲,它们也任选可以被取代。

[0064] 在这种情况下,Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>10</sup>、Ar<sup>11</sup> 可以具有任何取代型式,例如在亚苯基情况下,Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>10</sup>、Ar<sup>11</sup> 可以是邻亚苯基、间亚苯基和对亚苯基。特别优选的基团源自于苯和联苯撑,它们也可以被取代。

[0065] 优选的烷基基团是具有 1 至 4 个碳原子的短链烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基或者异丙基以及叔丁基。

[0066] 优选的芳族基团是苯基或者萘基基团。所述烷基基团和所述芳族基团可以被取代。

[0067] 优选的取代基是卤素原子,例如氟;氨基基团;羟基基团;或者短链烷基基团,例如甲基或乙基基团。

[0068] 优选具有通式 (I) 重复单元的聚唑,其中在重复单位内的基团 X 是相同的。

[0069] 原则上所述聚唑也可具有不同的重复单元,例如它们的基团 X 不同。然而,优选的是在重复单元中仅存在相同的基团 X。

[0070] 另外优选的聚唑聚合物是聚咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚喹啉、聚噻二唑、聚(吡啶),聚(嘧啶)和聚(四氮杂芘)。

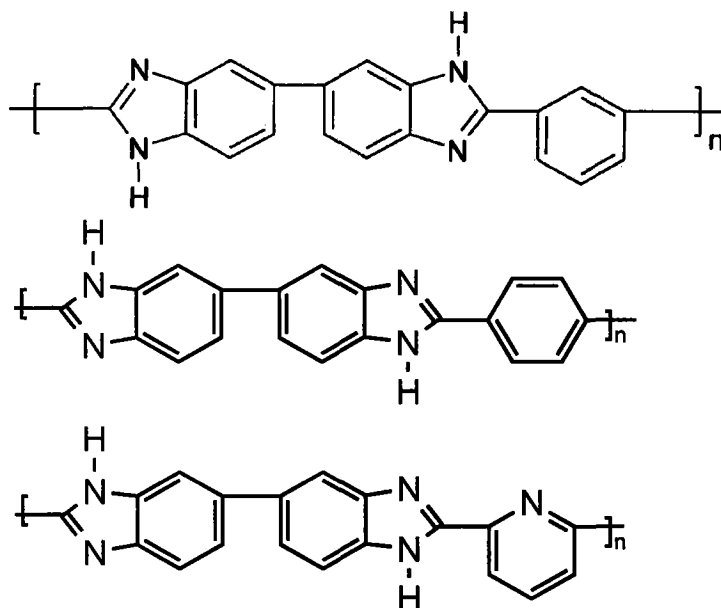
[0071] 在本发明另外的实施方式中,含有重复唑单元的聚合物是包含彼此不同的通式 (I) 至 (XXII) 的至少两个单元的共聚物或共混物。所述聚合物可以是嵌段共聚物(二嵌段、三嵌段)、无规共聚物、周期共聚物和/或交替聚合物的形式。

[0072] 在本发明一个特别优选的实施方式中,所述含有重复唑单元的聚合物是仅含有通式 (I) 和/或 (II) 单元的聚唑。

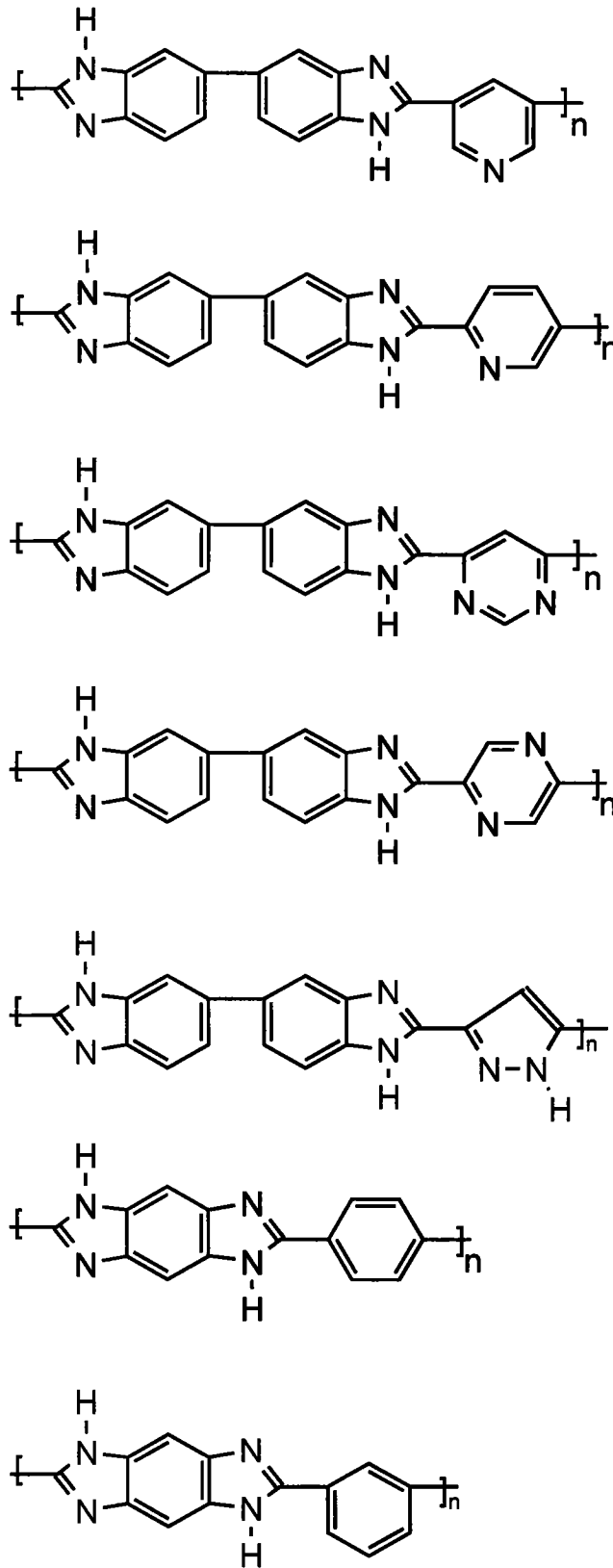
[0073] 在所述聚合物中重复唑单元的数量优选是大于或等于 10 的整数。特别优选的聚合物包含至少 100 个重复唑单元。

[0074] 在本发明的范围内,优选含有重复苯并咪唑单元的聚合物。含有重复苯并咪唑单元最有意义的聚合物的一些例子由以下通式表示:

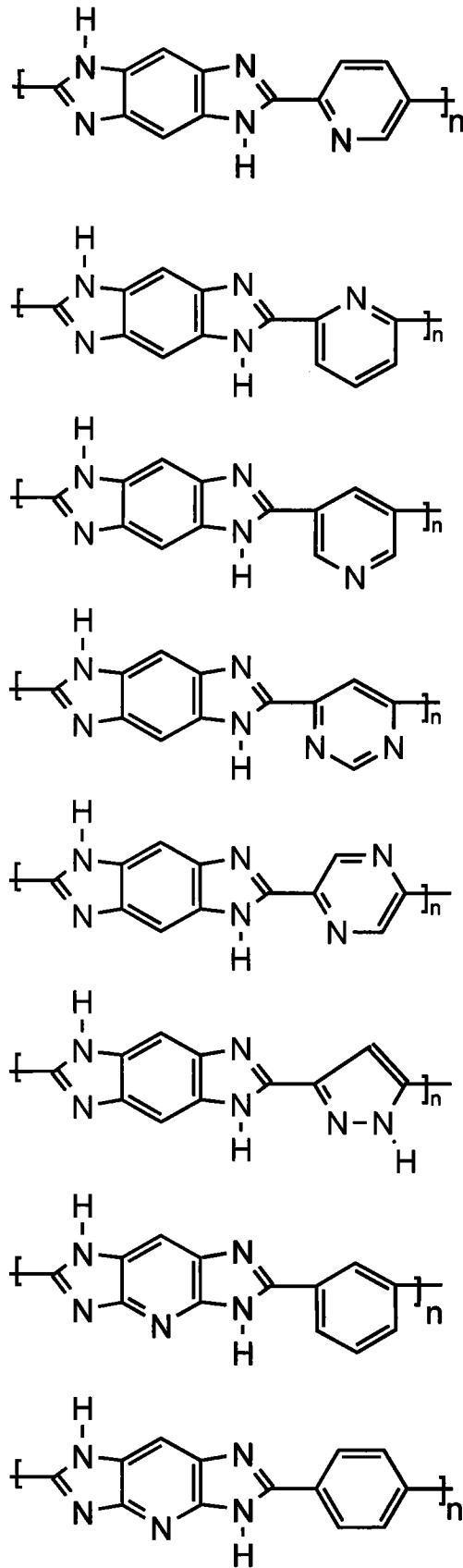
[0075]



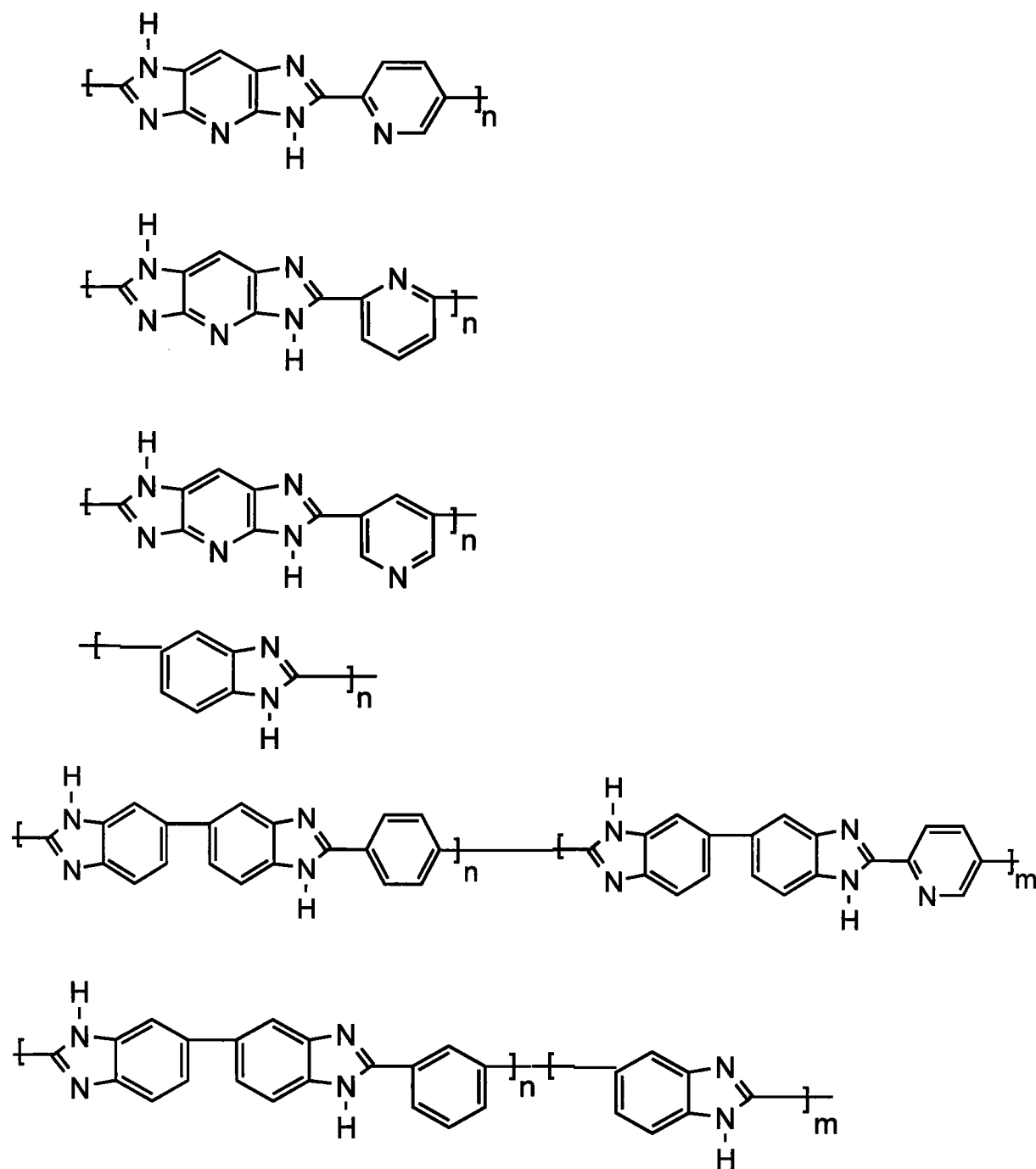
[0076]



[0077]



[0078]



[0079] 其中  $n$  和  $m$  每一个是大于或等于 10 的整数, 优选大于或等于 100 的整数。

[0080] 然而, 所使用的聚唑, 特别是所述聚苯并咪唑的特征在于高分子量。作为特性粘度进行测量, 所述分子量优选至少为 0.2dl/g, 优选 0.8 至 10dl/g, 特别为 1 至 10dl/g。

[0081] 这种聚唑的制备是已知的, 其中将一种或多种芳族四氨基化合物以熔体形式与一种或多种每个羧酸单体包含至少两个酸基的芳香族羧酸或其酯反应以形成预聚物。将得到的预聚物在反应器中固化, 并随后机械粉碎。将该粉状的预聚物通常最后在最高达 400°C 的温度下以固态聚合方式聚合。

[0082] 优选的芳香族羧酸尤其是二羧酸和三羧酸和四羧酸或它们的酯或它们的酸酐或它们的酰氯。术语“芳香族羧酸”同样也包括杂芳族羧酸。

[0083] 优选地, 所述芳族二羧酸是间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、5-羟基间苯二

甲酸、4-羟基间苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、5-氨基间苯二甲酸、5-N,N-二甲基氨基间苯二甲酸、5-N,N-二乙基氨基间苯二甲酸, 2,5-二羟基对苯二甲酸、2,6-二羟基间苯二甲酸、4,6-二羟基间苯二甲酸、2,3-二羟基邻苯二甲酸、2,4-二羟基邻苯二甲酸、3,4-二羟基邻苯二甲酸、3-氟邻苯二甲酸、5-氟间苯二甲酸、2-氟对苯二甲酸、四氟邻苯二甲酸、四氟间苯二甲酸、四氟对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、联苯甲酸、1,8-二羟基萘-3,6-二羧酸、二苯醚-4,4'-二羧酸、二苯甲酮-4,4'-二羧酸、二苯砜-4,4'-二羧酸、联苯-4,4'-二羧酸、4-三氟甲基邻苯二甲酸、2,2-双-(4-羧基苯基)六氟丙烷、4,4'-芪二羧酸、4-羧基肉桂酸或它们的C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯或它们的酸酐或它们的酰氯。

[0084] 所述芳族三羧酸、四羧酸或它们的C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯或它们的酸酐或它们的酰氯优选是1,3,5-苯三甲酸(苯均三酸)、1,2,4-苯三甲酸(偏苯三酸)、(2-羧基苯基)亚氨基二乙酸、3,5,3'-联苯三甲酸或3,5,4'-联苯三甲酸。

[0085] 所述芳族四羧酸或它们的C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯或它们的酸酐或它们的酰氯优选是3,5,3',5'-联苯四甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、1,2,5,6-萘四甲酸或1,4,5,8-萘四甲酸。

[0086] 使用的杂芳族羧酸优选是杂芳族二羧酸、三羧酸及四羧酸或它们的酯或它们的酸酐。杂芳族羧酸被理解是指是在芳族基团中含有至少一个氮、氧、硫或磷原子的芳族体系。优选地,其为吡啶-2,5-二羧酸、吡啶-3,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、吡啶-2,4-二羧酸、4-苯基-2,5-吡啶二羧酸、3,5-吡啶二羧酸、2,6-嘧啶二羧酸、2,5-吡嗪二羧酸、2,4,6-吡啶三羧酸或苯并咪唑-5,6-二羧酸及它们的C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯或它们的酸酐或它们的酰氯。

[0087] 三羧酸或四羧酸的含量(基于使用的二羧酸)为0至30mol%,优选0.1至20mol%,特别是0.5至10mol%。

[0088] 使用的芳族和杂芳族二氨基羧酸优选是二氨基苯甲酸和其一盐酸盐和二盐酸盐衍生物。

[0089] 优选地,使用至少2种不同的芳族羧酸的混合物。特别优选地,使用如下混合物,所述混合物除芳族羧酸外还包含杂芳族羧酸。芳族羧酸与杂芳族羧酸的混合比例为1:99至99:1、优选1:50至50:1。

[0090] 这些混合物特别是N-杂芳族二羧酸和芳族二羧酸的混合物。这些羧酸的非限制性的例子是间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、2,6-二羟基间苯二甲酸、4,6-二羟基间苯二甲酸、2,3-二羟基邻苯二甲酸、2,4-二羟基邻苯二甲酸、3,4-二羟基邻苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、联苯甲酸、1,8-二羟基萘-3,6-二羧酸、二苯醚-4,4'-二羧酸、二苯甲酮-4,4'-二羧酸、二苯砜-4,4'-二羧酸、联苯-4,4'-二羧酸、4-三氟甲基邻苯二甲酸、吡啶-2,5-二羧酸、吡啶-3,5-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、吡啶-2,4-二羧酸、4-苯基-2,5-吡啶二羧酸、3,5-吡啶二羧酸、2,6-嘧啶二羧酸、2,5-吡嗪二羧酸。

[0091] 优选的芳族四氨基化合物尤其包括3,3',4,4'-四氨基联苯、2,3,5,6-四氨基吡啶、1,2,4,5-四氨基苯、3,3',4,4'-四氨基二苯砜、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮、3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷和3,3',4,4'-四氨基二

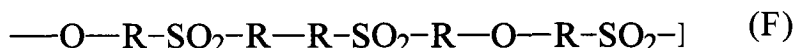
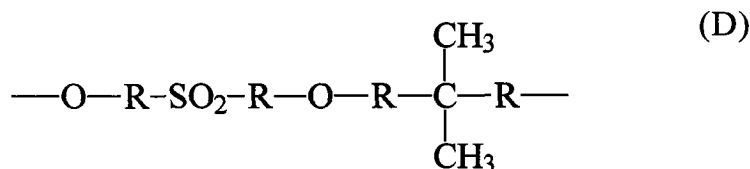
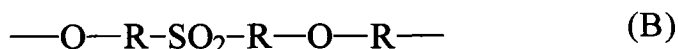
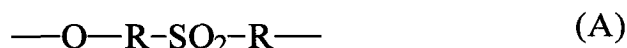
苯基二甲基甲烷以及它们的盐,特别是它们的一盐酸盐、二盐酸盐、三盐酸盐和四盐酸盐衍生物。

[0092] 优选的聚苯并咪唑是以商品名® Celazole 市售的。

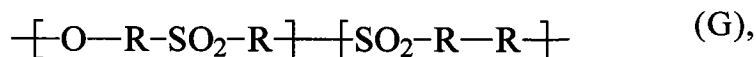
[0093] 优选的聚合物包括聚砜,特别为在主链中具有芳族和 / 或杂芳族基团的聚砜。根据本发明一个特别的方面,优选的聚砜和聚醚砜具有根据 ISO 1133 测定的熔体体积速率 MVR 300/21.6 为小于或等于  $40\text{cm}^3/10\text{min}$ ,特别小于或等于  $30\text{cm}^3/10\text{min}$ ,和特别优选小于或者等于  $20\text{cm}^3/10\text{min}$ 。本发明中,优选聚砜的 Vicat 软化温度 VST/A/50 为  $180^\circ\text{C}$  至  $230^\circ\text{C}$ 。在本发明另一优选实施方式中,所述聚砜的数均分子量大于  $30,000\text{g/mol}$ 。

[0094] 基于聚砜的聚合物特别包括具有如下重复单元的聚合物,所述重复单元具有根据通式 A、B、C、D、E、F 和 / 或 G 的砜连接基团:

[0095]



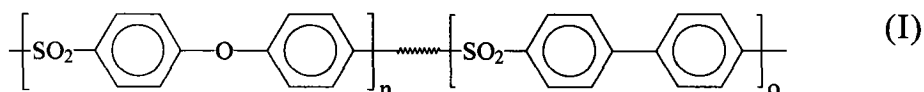
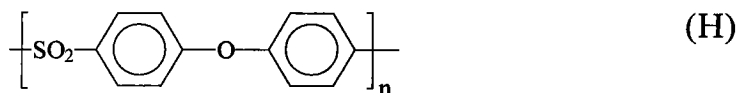
[0096]



[0097] 其中基团 R 独立于另外的基团,相同的或不同的,代表芳族或杂芳族基团,这些基团以上已经详细地阐明。这些特别包括 1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、4,4'-联苯、吡啶、喹啉、萘、菲。

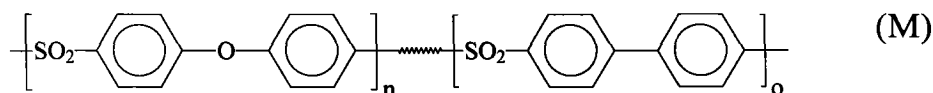
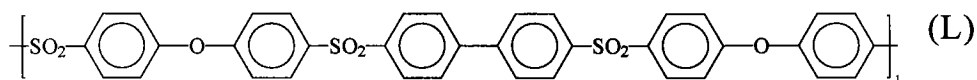
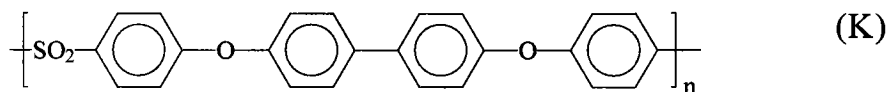
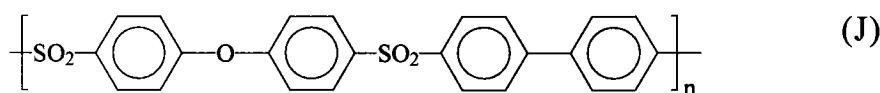
[0098] 在本发明范围内优选的聚砜包括均聚物和共聚物,例如无规共聚物。特别优选的聚砜包含通式 H 至 N 的重复单元:

[0099]



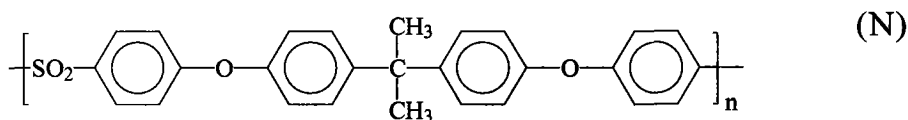
[0100] 其中  $n > 0$

[0101]



[0102] 其中  $n < o$

[0103]



[0104] 前面描述的聚砜可以以如下的商品名商业获得：<sup>®</sup>Victrex 200 P、<sup>®</sup>Victrex 720 P、<sup>®</sup>Ultrason E、<sup>®</sup>Ultrason S、<sup>®</sup>Mindel、<sup>®</sup>Radel A、<sup>®</sup>Radel R、<sup>®</sup>Victrex HTA、<sup>®</sup>Astrel 和 <sup>®</sup>Udel。

[0105] 此外，特别优选聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮和聚芳基酮。这些高性能聚合物本身是已知的，并且可以以商品名 Victrex<sup>®</sup>PEEK<sup>™</sup>、<sup>®</sup>Hostatec、<sup>®</sup>Kadel 商购。

[0106] 以上提及的聚砜，和提及的聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮及聚芳基酮，如已经描述的，可以作为共混物组分与碱性聚合物一起存在。此外，以上提及的聚砜和以上提及的聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮及聚芳基酮，可以以磺化的形式用作聚合物电解质，其中该磺化的材料同样可以作为共混材料而使碱性聚合物具有特征，所述碱性聚合物特别是聚唑。对于碱性聚合物或聚唑所显示的优选实施方式同样适用于这些实施方式。

[0107] 为生产聚合物膜，可以将聚合物，优选碱性聚合物，特别是聚唑，在另外的步骤中溶解在极性的非质子溶剂例如二甲基乙酰胺 (DMAc) 中，并通过传统方法制造膜。

[0108] 为除去溶剂残余物，如 WO 02/071518 中描述的，用洗涤液处理如此获得的膜。由于描述于该德国专利申请中的清洁聚唑膜以除去溶剂残余物，膜的机械性能得到了令人惊奇地提高。这些性能特别包括所述膜的 E- 模量、抗撕强度和断裂强度。

[0109] 另外，所述聚合物膜可以例如通过交联具有进一步的改性，如在 WO 02/070592 或 WO 00/44816 中描述的。在一个优选实施方式中，如在 WO 03/016384 中描述的，所使用的由碱性聚合物和至少一种共混物组份组成的聚合物膜另外含有交联剂。

[0110] 所述聚唑膜的厚度可以在宽的范围之内。优选地，所述聚唑膜在其用酸掺杂之前的厚度通常为  $5 \mu\text{m}$  至  $2000 \mu\text{m}$ 、特别优选  $10 \mu\text{m}$  至  $1000 \mu\text{m}$ ；然而，这不应该构成限制。

[0111] 为获得质子传导性，将这些膜用酸掺杂。关于这一点，酸包括所有已知的路易斯 (Lewis) 酸和布朗斯台德酸，优选无机的路易斯酸和布朗斯台德酸。

[0112] 此外，应用多元酸同样是可能的，特别是同多酸和杂多酸，以及不同酸的混合物。

本发明中,本着本发明的主旨,杂多酸定义为具有至少两个不同中心原子的无机多元酸,每一个由作为部分混合酸酐的金属(优选 Cr、MO、V、W)和非金属(优选 As、I、P、Se、Si、Te)的弱的多元含氧酸形成。这些尤其是包括 12- 磷钼酸和 12- 磷钨酸。

[0113] 掺杂度可以影响聚唑膜的导电性。所述导电性随着掺杂物质浓度增加而增加直到达到最大值。根据本发明,掺杂度给定为聚合物每摩尔重复单元的酸的摩尔量。在本发明范围内,掺杂度优选为 3 至 50、特别为 5 至 40。

[0114] 特别优选的掺杂物质是硫酸和磷酸,或例如在水解期间或取决于温度释放这些酸的化合物。非常特别优选的掺杂物质是磷酸( $H_3PO_4$ )。本发明中,通常使用高浓度的酸。根据本发明特别的方面,磷酸的浓度为基于所述掺杂物质的重量计的至少 50wt%,特别是至少 80wt%。

[0115] 此外,质子传导性膜可以通过包括如下步骤的方法获得:

[0116] I) 在磷酸中溶解聚合物,特别是聚唑,

[0117] II) 在惰性气体下加热根据步骤 I) 得到的溶液到最高达 400°C 的温度,

[0118] III) 使用步骤 II) 中的聚合物溶液在载体上形成膜,和

[0119] IV) 处理在步骤 III) 中形成的膜直到它自支撑。

[0120] 此外,通过包括如下步骤的方法可以获得掺杂的聚唑膜:

[0121] 使一种或多种芳族四氨基化合物与一种或多种每羧酸单体包含至少两个酸基团的芳香族羧酸或它们的酯在多磷酸中混合,或使一种或多种芳族和 / 或杂芳族二氨基羧酸在多磷酸中混合,形成溶液和 / 或分散体,

[0122] 使用根据步骤 A) 的混合物向载体上或电极上施加强层,

[0123] 在惰性气体下加热步骤 B) 得到的平的结构 / 层到最高达 350°C, 优选最高达 280°C 的温度,形成所述聚唑聚合物,

[0124] 处理在步骤 C) 中形成的膜(直到它自支撑)。

[0125] 待用于步骤 A) 中的芳族或杂芳族羧酸和四氨基化合物如上所述。

[0126] 用于步骤 A) 的多磷酸是通常例如可从 Riedel-de Haen 得到的多磷酸。多磷酸  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) 通常的浓度以  $P_2O_5$  计算为至少 83% (通过酸量滴定法测定)。除了所述单体的溶液,还可以得到分散体 / 悬浮液。

[0127] 在步骤 A) 中制备的混合物具有的多磷酸与所有单体总和的重量比为 1 : 10,000 至 10,000 : 1, 优选 1 : 1,000 至 1,000 : 1, 特别为 1 : 100 至 100 : 1。

[0128] 步骤 B) 中层的形成是通过本身已知的手段(浇注、喷雾、用刮刀施加)实施的,所述的手段在聚合物膜制造的现有技术中是已知的。在所述条件下被认为是惰性的每一种载体都适合作为载体。如果需要,为调节粘度,可以将磷酸(85%的浓磷酸)加入到该溶液中。因此,所述粘度可以被调节到希望的值,并促进所述膜的形成。

[0129] 根据步骤 B) 制造的层的厚度为 20 至 4000  $\mu m$ , 优选 30 至 3500  $\mu m$ , 特别为 50 至 3000  $\mu m$ 。

[0130] 如果根据步骤 A) 的混合物还包含三羧酸或四羧酸,那么用其可实现形成的聚合物的支化 / 交联。这有助于改进机械性能。在湿气存在下,在适宜的温度下处理根据步骤 C) 制造的聚合物层足够的时间,直到该层显示出用于燃料电池的足够的强度。可以进行该处理达到所述膜可自支撑的程度,从而可以将它从该载体上脱离而没有任何损坏。

[0131] 根据步骤 C), 将在步骤 B) 中获得的平的结构加热到最高达 350°C, 优选最高达 280°C, 特别优选范围为 200°C 至 250°C 的温度。待用于步骤 C) 中的惰性气体是本领域普通技术人员熟知的。这些特别包括氮以及稀有气体, 例如氩、氦、氖。

[0132] 在所述方法的一种变体中, 通过将从步骤 A) 得到的混合物加热到最高达 350°C, 优选最高达 280°C 的温度已经能够引起低聚物和聚合物的形成。取决于选定的温度和持续时间, 随后可以部分或全部省去在步骤 C) 中的加热。该变体同样是本发明的目的。

[0133] 在步骤 D) 中膜的处理, 是在大于 0°C 且低于 150°C 的温度下, 优选在温度为 10°C 至 120°C 下, 特别为室温 (20°C) 至 90°C 下, 在湿气或水和 / 或蒸汽和 / 或最高达 85% 的含水磷酸存在下实施的。优选在常压下实施所述处理, 但是也可以在压力作用情况下进行所述处理。重要的是: 在足够的湿气存在下进行所述处理, 由此, 存在的多磷酸通过部分水解形成低分子量多磷酸和 / 或磷酸而有助于固化所述膜。

[0134] 所述水解流体可以是溶液, 其中所述流体也可以含有悬浮的和 / 或分散的成分。所述水解流体的粘度可以在宽的范围之内, 其中可以加入溶剂或增加温度而调节粘度。动态粘度优选为 0.1 至 10,000MPa\*s, 特别为 0.2 至 2000MPa\*s, 其中这些值可以例如根据 DIN 53015 测定。

[0135] 可以用任何已知的方法进行步骤 D) 中的处理。可以将在步骤 C) 中获得的膜例如浸没在流体浴中。此外, 可以将所述水解流体喷涂在所述膜上。另外, 可以将所述水解流体浇注在所述膜上。后者的方法有下列优点, 即: 在水解期间在所述水解流体中酸的浓度保持不变。然而, 通常第一个方法在实践中是更廉价的。

[0136] 磷和 / 或硫的含氧酸包括特别是次磷酸、磷酸、磷酸、连二磷酸、连二磷酸、低聚磷酸、亚硫酸、焦亚硫酸和 / 或硫酸。这些酸可以单独使用或作为混合物使用。

[0137] 此外, 磷和 / 或硫的含氧酸包含可以通过自由基聚合被处理的单体并包含磷酸和 / 或磺酸基团。

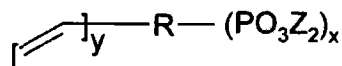
[0138] 包括磷酸基团的单体在本领域中是已知的。这些是具有至少一个碳-碳双键和至少一个磷酸基团的化合物。优选地, 形成所述碳-碳双键的两个碳原子具有至少两个, 优选三个键与导致所述双键空间位阻较小的基团结合。这些基团尤其是包括氢原子和卤素原子, 特别是氟原子。在本发明的范围内, 包含磷酸基团的聚合物得自如下聚合物产物, 所述聚合物产物是通过使包含磷酸基团的单体单独聚合或与其它单体和 / 或交联剂一起聚合而获得的聚合产物。

[0139] 包含磷酸基团的单体可以包含一个、两个、三个或更多个碳-碳双键。此外, 包含磷酸基团的单体可以含有一个、两个、三个或更多个磷酸基团。

[0140] 通常, 包含磷酸基团的单体含有 2 至 20 个, 优选 2 至 10 个碳原子。

[0141] 包含磷酸基团的单体优选是如下通式的化合物:

[0142]



[0143] 其中

[0144] R 代表键, 二价的 C1-C15 亚烷基基团, 二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团, 例如亚乙基氧基基团, 或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基基团, 其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

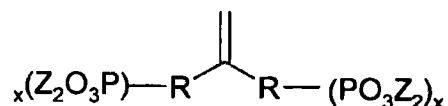
[0145] Z 彼此独立地代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0146] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0147] y 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0148] 和 / 或如下通式的化合物:

[0149]



[0150] 其中

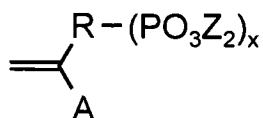
[0151] R 代表键,二价的 C1-C15 亚烷基基团,二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团,例如亚乙基氧基,或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基,其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

[0152] Z 彼此独立代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0153] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0154] 和 / 或如下通式的化合物:

[0155]



[0156] 其中

[0157] A 代表通式 COOR<sup>2</sup>、CN、CONR<sup>2</sup>、OR<sup>2</sup> 和 / 或 R<sup>2</sup> 的基团

[0158] 其中 R<sup>2</sup> 是氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

[0159] R 代表键、二价的 C1-C15 亚烷基基团、二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团,例如亚乙基氧基基团,或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

[0160] Z 彼此独立代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0161] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

[0162] 优选的包含磷酸基团的单体尤其包括,含有磷酸基团的烯烃,例如乙烯磷酸、丙烯磷酸、丁烯磷酸;含有磷酸基团的丙烯酸化合物和 / 或甲基丙烯酸化合物,例如 2- 磷酸基甲基丙烯酸、2- 磷酸基甲基甲基丙烯酸、2- 磷酸基甲基丙烯酰胺和 2- 磷酸基甲基甲基丙烯酰胺。

[0163] 例如特别优选使用市售的乙烯基磷酸(乙烯磷酸),例如从 Aldrich 或 Clariant GmbH 公司得到的。优选的乙烯基磷酸的纯度大于 70%,特别大于 90%,特别优选纯度大于 97%。

[0164] 此外,包含磷酸基团的单体也可以衍生物的形式使用,所述衍生物随后能够转变为所述酸,其中也可以在聚合状态下进行所述转变为酸。这些衍生物特别包括含磷酸基团

单体的盐、酯、酰胺和卤化物。

[0165] 此外,包含膦酸基团的单体还可以在所述水解之后引入到所述膜上和引入到所述膜中。这可以通过现有技术中本身已知的手段(例如喷雾、浸渍等)实施。

[0166] 根据本发明特别的方面,磷酸、多磷酸和所述多磷酸的水解产物的总重量与可以通过自由基聚合被处理的单体的重量的比例,优选大于或等于 1 : 2,特别是大于或等于 1 : 1,和特别优选大于或等于 2 : 1,所述可以通过自由基聚合被处理的单体例如为包含膦酸基团的单体。

[0167] 优选地,磷酸、多磷酸和所述多磷酸的水解产物的总重量与可以通过自由基聚合被处理的单体的重量的比例,在 1000 : 1 至 3 : 1 的范围内,特别是在 100 : 1 至 5 : 1 的范围内,和特别优选在 50 : 1 至 10 : 1 的范围内。

[0168] 该比例可以容易地通过常规方法确定,其中,在很多情况下,所述磷酸、多磷酸和其水解产物可以从膜中洗去。由此,在完全水解为磷酸之后能够获得所述多磷酸和其水解产物的重量。通常,这同样适用于可以通过自由基聚合被处理的单体。

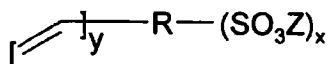
[0169] 包含磺酸基团的单体在本领域中是公知的。这些是具有至少一个碳-碳双键和至少一个磺酸基团的化合物。优选地,形成所述碳-碳双键的两个碳原子具有至少两个,优选三个键与导致所述双键空间位阻较小的基团结合。这些基团尤其包括氢原子和卤素原子,特别是氟原子。在本发明的范围内,包含磺酸基团的聚合物得自如下聚合物产物,所述聚合物产物是通过使包含磺酸基团的单体单独聚合或与其它的单体和/或交联剂一起聚合获得的聚合物。

[0170] 包括磺酸基团的单体可以包含一个、两个、三个或更多个碳-碳双键。此外,包含磺酸基团的单体可以含有一个、两个、三个或更多个磺酸基团。

[0171] 通常,包含磺酸基团的单体含有 2 至 20 个,优选 2 至 10 个碳原子。

[0172] 包含磺酸基团的单体优选是如下通式的化合物:

[0173]



[0174] 其中

[0175] R 代表键,二价的 C1-C15 亚烷基基团,二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团,例如亚乙基氧基基团,或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

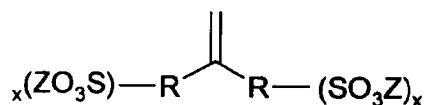
[0176] Z 彼此独立地代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0177] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0178] y 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0179] 和/或如下通式的化合物:

[0180]



[0181] 其中

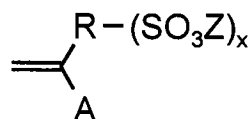
[0182] R 代表键,二价的 C1-C15 亚烷基基团,二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团,例如亚乙基氧基基团,或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代

[0183] Z 彼此独立地代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0184] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10,

[0185] 和 / 或如下通式的化合物:

[0186]



[0187] 其中

[0188] A 代表通式 COOR<sup>2</sup>、CN、CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>、OR<sup>2</sup> 和 / 或 R<sup>2</sup> 的基团

[0189] 其中 R<sup>2</sup> 是氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

[0190] R 代表键,二价的 C1-C15 亚烷基基团,二价的 C1-C15 亚烷基氧基基团,例如亚乙基氧基基团,或二价的 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提到的基团本身可以被卤素、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> 取代,

[0191] Z 彼此独立代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、乙烯氧基基团或 C5-C20 芳基或杂芳基基团,其中上述提及的基团本身可以被卤素、-OH、-CN 取代,和

[0192] x 代表整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

[0193] 优选的包含磺酸基团的单体尤其包括,含有磺酸基团的烯烃,例如乙烯磺酸、丙烯磺酸、丁烯磺酸;含有磺酸基团的丙烯酸化合物和 / 或甲基丙烯酸化合物,例如 2-磺酰基甲基丙烯酸,2-磺酰基甲基甲基丙烯酸,2-磺酰基甲基丙烯酰胺和 2-磺酰基甲基甲基丙烯酰胺。

[0194] 例如特别优选使用市售的乙烯基磺酸(乙烯磺酸),例如从 Aldrich 或 Clariant GmbH 公司得到的。优选的乙烯基磺酸的纯度大于 70%,特别大于 90%,特别优选纯度大于 97%。

[0195] 此外,包含磺酸基团的单体也可以衍生物的形式使用,所述衍生物随后可以转变为所述酸,其中也可以在聚合状态下进行所述转变为酸。这些衍生物特别包括含磺酸基团单体的盐、酯、酰胺和卤化物。

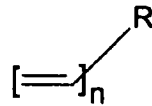
[0196] 此外,包含磺酸基团的单体还可以在所述水解之后引入到所述膜上和引入到所述膜中。这可以通过现有技术中本身已知的手段(例如喷雾、浸渍等)实施。

[0197] 在本发明另外的实施方式中,可以使用能够交联的单体。可以将这些单体添加到所述水解流体中。此外,所述能够交联的单体也可以在所述水解之后施加于所获得的膜上。

[0198] 所述能够交联的单体特别是具有至少 2 个碳-碳双键的化合物。优选二烯、三烯、四烯、二甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯。

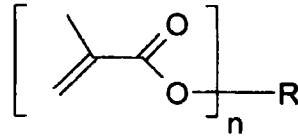
[0199] 特别优选如下通式的二烯、三烯、四烯:

[0200]



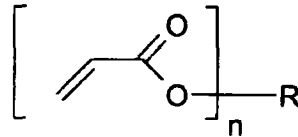
[0201] 如下通式的二甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸酯：

[0202]



[0203] 如下通式的二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯：

[0204]



[0205] 其中

[0206] R 代表 C1-C15 烷基基团、C5-C20 芳基或杂芳基基团、NR'、-SO<sub>2</sub>、PR'、Si(R')<sub>2</sub>，其中上述提到的基团本身可以被取代，

[0207] R' 彼此独立地，代表氢、C1-C15 烷基基团、C1-C15 烷氧基基团、C5-C20 芳基或杂芳基基团，和

[0208] n 至少为 2。

[0209] 上述提到的基团 R 的取代基优选是卤素、羟基、羧基 (Carboxy)、羧基 (Carboxyl)、羧基酯、腈、胺、甲硅烷基、硅氧烷基团。

[0210] 特别优选的交联剂是甲基丙烯酸烯丙基酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，二甘醇二甲基丙烯酸酯，三甘醇二甲基丙烯酸酯，四甘醇二甲基丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯，丙三醇二甲基丙烯酸酯，二脲烷二甲基丙烯酸酯，三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，环氧丙烯酸酯，例如 Ebacryl, N'，N- 亚甲基双丙烯酰胺，甲醇，丁二烯，异戊二烯，氯丁二烯，二乙烯基苯和 / 或双酚 A 二甲基丙烯酸酯。这些化合物可例如从 Sartomer Company Exton, Pennsylvania 以名称 CN-120、CN104 和 CN-980 商购。

[0211] 交联剂的使用是任选的，其中这些化合物通常的用量为基于所述膜的重量计的 0.05 至 30wt%、优选 0.1 至 20wt%、特别优选 1 至 10wt%。

[0212] 所述交联单体可以在所述水解之后引入到所述膜上和引入到所述膜中。这可以通过现有技术中本身已知的手段（例如喷雾、浸渍等）实施。

[0213] 根据本发明的特别的方面，可以将包含膦酸和 / 或磺酸基团的单体或所述交联单体聚合，其中所述的聚合优选是自由基聚合。可以热、光化学、化学和 / 或电化学方式形成自由基。

[0214] 例如，可以将含有至少一种能够形成自由基物质的起动机溶液加入到所述水解流体中。此外，还可以将所述起动机溶液在所述水解之后施加到所述膜上。这可以通过现有技术中本身已知的手段（例如喷雾、浸渍等）实施。

[0215] 适合的自由基形成剂尤其是偶氮化合物、过氧化合物、过硫酸盐化合物或偶氮脒。非限制性的例子是过氧化二苯甲酰、二异丙基苯过氧化物、异丙基苯过氧化氢、过氧化二碳酸二异丙酯、双(4-叔-丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过硫酸二钾、过二硫酸铵、2,2'-偶

氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)、2,2'-偶氮双-(异丁酸脒)盐酸盐、苯频哪醇、二苄基衍生物、甲基亚乙基过氧化酮、1,1-偶氮双环己烷腈、过氧化甲乙酮、乙酰丙酮过氧化物、二月桂基过氧化物、过氧化二癸酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧基)-2,5-二甲基己烷、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-3,3,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯、二异丙基苯过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯,和可以从 DuPont 以名称为®Vazo,例如®Vazo V50和®Vazo WS获得的自由基形成剂。

[0216] 此外,也可以利用当受到辐射时形成自由基的自由基形成剂。优选的化合物尤其包括二乙氧基苯乙酮(DEAP, Upjon Corp)、正丁基安息香醚(®Trigonal-14, AKZO)和2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(®Ilgacure 651)和1-苯甲酰基环己醇(®Ilgacure 184)、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(®Ilgacure 819)和1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-苯基丙-1-酮(®Ilgacure 2959),它们的每一种都能从 CibaGeigy Corp 公司商购。

[0217] 通常,加入 0.0001 至 5wt%,特别是 0.01 至 3wt%(基于可通过自由基聚合被处理的单体的重量;分别为包含膦酸基团和/或磺酸基团的单体或所述交联单体)的自由基形成剂。根据希望的聚合度可以改变自由基形成剂的量。

[0218] 所述聚合还可以通过 IR 或 NIR 的作用分别发生(IR=红外线,即,波长大于 700nm 的光;NIR=近红外线,即,波长在约 700 至 2000nm 范围内和能量在约 0.6 至 1.75eV 范围内的光)。

[0219] 所述聚合还可以通过波长小于 400nm 的 UV 光作用发生。这种聚合方法本身是熟知的,并且例如描述于 Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 第 5 版, 第 1 卷, 第 492-511 页;D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M. Jacobs, P. de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York 和 M. K. Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983)409 中。

[0220] 所述聚合还可以通过受  $\beta$  射线、 $\gamma$  射线和/或电子束辐射发生。根据本发明的具体的实施方式,将膜用在 1 至 300kGy,优选 3 至 200kGy,非常特别优选 20 至 100kGy 范围的辐射剂量辐射。

[0221] 优选在大于室温(20°C)但小于 200°C 的温度下,特别是在 40°C 和 150°C 之间的温度下,特别优选在 50°C 和 120°C 之间的温度下,分别聚合所述包含膦酸和/或磺酸基团的单体或所述交联单体。所述聚合优选在常压下实施,但是也可以在压力作用下进行。所述聚合导致所述平的结构固化,其中通过测量微硬度可以观察这种固化。优选地,基于在单体没有聚合的情况下相应的水解膜的硬度,由所述聚合所引起的硬度增加至少为 20%。

[0222] 根据本发明的具体的方面,磷酸、多磷酸和多磷酸的水解产物的摩尔总和与可通过聚合包含膦酸基团的单体和/或包含磺酸基团的单体得到的聚合物中膦酸基团和/或磺酸基团的摩尔数的摩尔比,优选大于或等于 1:2,特别是大于或等于 1:1,和特别优选大于或等于 2:1。

[0223] 优选地,磷酸、多磷酸和多磷酸的水解产物的摩尔总和与可通过聚合包含膦酸基团的单体和/或包含磺酸基团的单体得到的聚合物中膦酸基团和/或磺酸基团的摩尔数的摩尔比,在 1000 : 1 至 3 : 1,特别是 100 : 1 至 5 : 1,和特别优选 50 : 1 至 10 : 1 的范围内。

[0224] 所述摩尔比可以通过常规方法确定。为此目的,可以使用尤其是光谱法,例如 NMR 光谱法。在这一点上,必须考虑:所述膦酸基团以形式上氧化态 3 存在,而在磷酸、多磷酸或其水解产物中的磷则分别以氧化态 5 存在。

[0225] 取决于希望的聚合度,在聚合之后获得的平的结构是自支撑膜。优选地,所述聚合度至少为 2,特别是至少为 5,特别优选至少为 30 个重复单元,特别是至少为 50 个重复单元,非常特别优选至少为 100 个重复单元。这种聚合度通过数均分子量  $M_n$  确定,而  $M_n$  可以通过 GPC 法确定。由于在不降解的情况下分离所述膜中含有的包含膦酸基团的聚合物的问题,在没有添加聚合物的情况下,通过利用由聚合包含膦酸基团的单体获得的样品来确定该值。在这一点上,与生产所述膜的比例相比,包含膦酸基团的单体与自由基起动剂的重量比例保持恒定。在对比聚合中实现的转化率,基于所使用的包含膦酸基团的单体,优选大于或等于 20%,特别是大于或等于 40%,和特别优选大于或等于 75%。

[0226] 所述水解流体包含水,其中水的浓度通常不特别关键。根据本发明的具体的方面,所述水解流体包含 5 至 80wt%,优选 8 至 70wt%,和特别优选 10 至 50wt% 的水。在所述水解流体的水含量中不考虑形式上包括在含氧酸中的水量。

[0227] 在上述提到的酸中,特别优选磷酸和/或硫酸,其中这些酸特别包含 5 至 70wt%,优选 10 至 60wt%和特别优选 15 至 50wt%的水。

[0228] 在步骤 D) 中的多磷酸的部分水解,由于溶胶-凝胶转变而导致所述膜的固化。这同样与层厚度减少到 15 至 3000  $\mu\text{m}$ ,优选 20 至 2000  $\mu\text{m}$ ,特别是 20 至 1500  $\mu\text{m}$  有关系;该膜是自支撑的。

[0229] 根据步骤 B),存在于所述多磷酸层中的分子内和分子间结构(互穿网络 IPN) 导致在步骤 C) 中形成有序的膜,它是所形成的膜的特定性能的原因。

[0230] 根据步骤 D) 的处理的温度上限通常为 150°C。在极其短的例如来自过热蒸汽的湿气作用下,该蒸汽也可以比 150°C 更热。所述处理的持续时间对于温度的上限是重要的。

[0231] 在老化试验箱中也可以进行所述部分水解(步骤 D),其中可以利用确定的湿气作用特定地控制所述水解。在这一点上,所述湿气可以通过与其接触的周围区域的温度或饱和度进行特别地设定,所述周围区域例如气体比如空气、氮、二氧化碳或其它适当的气体,或蒸汽。所述处理的持续时间取决于如上所述选择的参数。

[0232] 此外,所述处理的持续时间取决于所述膜的厚度。

[0233] 通常,所述处理的持续时间,例如在过热蒸汽作用的情况下总共为几秒到数分钟,或者例如在露天在室温下和低相对湿度下为最高达数整天。优选地,所述处理的持续时间为 10 秒至 300 小时,特别为 1 分钟至 200 小时。

[0234] 如果所述部分水解在室温下(20°C)下、用具有相对湿度为 40-80%的环境空气实施,则所述处理的持续时间为 1 至 200 小时。

[0235] 根据步骤 D) 得到的膜以它是自支撑的方式形成,即,它能从所述载体脱离而没有任何损坏,并然后视情况而定直接进一步处理。

[0236] 磷酸的浓度和因此所述聚合物膜的导电率可以通过水解度,即持续时间、温度和环境湿度设置。所述磷酸的浓度以聚合物每摩尔重复单元的酸摩尔量给出。可以通过包括步骤 A) 到 D) 的方法获得具有特别高浓度磷酸的膜。优选浓度为 10 至 50(基于通式 (I) 的一个重复单元,例如聚苯并咪唑,磷酸的摩尔量),特别是 12 至 40。仅在非常困难或者完全不能实现的情况下,可以通过用商业获得的正磷酸掺杂聚唑获得这种高的掺杂程度(浓度)。

[0237] 在本发明方法的变体中,也可以通过包括如下步骤的方法实现掺杂聚唑膜的制备:

[0238] 1) 使一种或多种芳族四氨基化合物与一种或多种每羧酸单体包含至少两个酸基的芳族羧酸或它们的酯,或一种或多种芳族和/或杂芳族二氨基羧酸,以熔体方式在最高达 350°C,优选最高达 300°C 的温度下反应,

[0239] 2) 将根据步骤 1) 获得的固体预聚物溶解在多磷酸中,

[0240] 3) 在惰性气体下加热根据步骤 2) 可得到的溶液到最高达 300°C,优选最高达 280°C 的温度,形成溶解的聚唑聚合物,

[0241] 4) 使用步骤 3) 中的聚唑聚合物溶液在载体上形成膜,和

[0242] 5) 处理在步骤 4) 中形成的膜直到它自支撑。

[0243] 在项号 1) 至 5) 之下描述的方法步骤,已经在之前针对步骤 A) 至 D) 详细地阐明,其中参照步骤 A) 至 D),特别是对于优选实施方式。

[0244] 膜,特别是基于聚唑的膜,可以进一步在大气氧存在下通过热作用在表面进行交联。所述膜表面的这种硬化进一步改进了该膜的性能。为此目的,将所述膜加热到至少 150°C,优选至少 200°C 和特别优选至少 250°C 的温度。在所述方法的该步骤中,氧浓度通常在 5 至 50 体积%,优选为 10 至 40 体积%的范围;然而,这不应该构成限制。

[0245] 所述交联也可以分别通过 IR 或 NIR 作用进行(IR = 红外线,即波长大于 700 纳米的光;NIR = 近红外线,即,波长为约 700 至 2000 纳米范围和能量为约 0.6 至 1.75eV 范围的光)。另外的方法是  $\beta$ -射线辐射。在这一点上,照射剂量为 5 至 200kGy。

[0246] 取决于希望的交联度,所述交联反应的持续时间可以在宽的范围。通常,该反应时间在 1 秒钟到 10 小时的范围,优选 1 分钟到 1 小时的范围;然而,这不应该构成限制。

[0247] 特别优选的聚合物膜显示出高性能。其原因特别是改进的质子传导率。在 120°C 的温度下这至少是 1mS/cm,优选至少 2mS/cm,特别至少 5mS/cm。本发明中,在没有润湿的情况下实现这些值。

[0248] 借助于阻抗光谱学在 4-极装置中以恒电势模式和使用铂电极(电线,直径 0.25 毫米)测定电导率。集流电极之间的间隙是 2cm。使用由并行布置的欧姆电阻和电容器组成的简单模型评价得到的波谱。在安装样品之前即刻测定用磷酸掺杂的膜样品的横截面。为测定温度的相关性,在烘箱中使测量池达到希望的温度,并将其用紧邻所述样品布置的 Pt-100 热电偶调节。一旦达到所述温度,将样品在该温度下保持 10 分钟,之后开始测量。

[0249] 气体扩散层

[0250] 根据本发明的膜电极组件具有两个由所述聚合物电解质膜隔开的气体扩散层。为此通常使用平的,导电的和耐酸的结构。这些例如包括石墨纤维纸、碳纤维纸、石墨织物和/或通过添加炭黑能导电的纸。通过这些层,实现气体和/或液体流的精细分布。适合的材

料通常在本领域中是已知的。

[0251] 通常,所述层的厚度为  $80\ \mu\text{m}$  至  $2000\ \mu\text{m}$ , 特别为  $100\ \mu\text{m}$  至  $1000\ \mu\text{m}$ , 和特别优选  $150\ \mu\text{m}$  至  $500\ \mu\text{m}$ 。

[0252] 根据一个具体的实施方式,至少一个所述气体扩散层可以由压缩性材料组成。在本发明范围内,压缩性材料特征在于如下的特性:通过压力可以将所述气体扩散层压制到其原始厚度一半,特别是三分之一,而不损失其完整性。

[0253] 这种性质通常通过由石墨织物和 / 或通过添加炭黑能导电的纸制成的气体扩散层表现出来。通常还通过加入其它的材料最优化所述气体扩散层的疏水性和传质性能。在这一点上,所述气体扩散层配备有氟化或部分氟化的材料,例如 PTFE。

[0254] 催化剂层

[0255] 所述的一层或多层催化剂层含有催化的活性物质。这些尤其包括铂族的贵金属,即, Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru, 或者还包括贵金属 Au 和 Ag。此外,也可以使用上述提到金属的合金。另外,至少一个催化剂层可以含有铂族元素与非贵金属例如 Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Zr、Ti、Ga、V 等的合金。此外,也可以使用上述提到的贵金属和 / 或非贵金属的氧化物。

[0256] 包括上述提到物质的催化活性粒子可以作为金属粉末使用,所述金属粉末即所谓的黑贵金属,特别是铂和 / 或铂合金。这样的粒子通常的尺寸为  $5\text{nm}$  至  $200\text{nm}$ , 优选  $7\text{nm}$  至  $100\text{nm}$ 。也使用所谓的纳米粒子。

[0257] 此外,也可以在载体材料上使用金属。优选地,该载体包括特别是可以炭黑、石墨或石墨化的炭黑形式使用的碳。此外,导电的金属氧化物,例如  $\text{SnO}_x$ 、 $\text{TiO}_x$ , 或者磷酸盐,比如  $\text{FePO}_x$ 、 $\text{NbPO}_x$ 、 $\text{Zr}_y(\text{PO}_x)_z$  可以用作载体材料。在这一点上,标记  $x$ 、 $y$  和  $z$  指单个化合物的氧或者金属含量,它们可位于已知的范围,因为过渡金属可处于不同的氧化阶段。

[0258] 基于金属和载体的结合体的总重量,在载体上这些金属粒子的含量通常为 1 至 80wt%, 优选 5 至 60wt%, 和特别优选 10 至 50wt%;然而,这不应该构成限制。所述载体的粒子大小,特别是碳粒子的大小,优选为 20 至  $1000\text{nm}$ , 特别是 30 至  $100\text{nm}$ 。在其上存在的金属粒子的大小优选为 1 至  $20\text{nm}$ , 特别为 1 至  $10\text{nm}$ , 和特别优选为 2 至  $6\text{nm}$ 。

[0259] 不同粒子的尺寸代表平均值,并且可以通过透射电子显微术或者 X-光粉末衍射术确定。

[0260] 上述的催化活性粒子通常可以商业获得。

[0261] 除已经可商业获得的催化剂或催化剂粒子以外,也可以使用由含铂合金,特别是分别基于 Pt、Co 和 Cu 或 Pt、Ni 和 Cu 的含铂合金制成的催化剂纳米粒子,其中在外壳中的粒子如在核中一样具有较高的铂含量。P. Strasser 等人在 *Angewandte Chemie* 2007 中描述了这样的粒子。

[0262] 此外,所述催化活性层可以含有常规添加剂。这些尤其包括含氟聚合物,例如聚四氟乙烯 (PTFE)、质子传导性离聚物和表面活性物质。

[0263] 根据本发明具体的实施方式,含氟聚合物与包括至少一种贵金属和任选一种或多种载体材料的催化剂材料的重量比大于 0.1, 该比例优选为 0.2 至 0.6。

[0264] 根据本发明具体的实施方式,所述催化剂层的厚度为 1 至  $1000\ \mu\text{m}$ , 特别是 5 至 500, 优选 10 至  $300\ \mu\text{m}$ 。该值表示平均值,其可以通过将来自可以用扫描电子显微镜 (SEM) 得到的照片中的层厚度的测量数据进行平均而确定。

[0265] 根据本发明具体的实施方式,所述催化剂层的贵金属含量为 0.1 至 10.0mg/cm<sup>2</sup>,优选 0.3 至 6.0mg/cm<sup>2</sup>,和特别优选 0.3 至 3.0mg/cm<sup>2</sup>。这些值可以通过元素分析平的样品而确定。

[0266] 所述催化剂层一般说来不是自支撑的,而是通常施加到所述气体扩散层和 / 或膜上。在这一点上,所述催化剂层的一部分例如可以扩散到所述气体扩散层和 / 或所述膜中,导致形成过渡层。这也可以导致所述催化剂层被理解为气体扩散层的一部分。所述催化剂层的厚度由如下测量得到:测量向其上施加催化剂层的层的厚度,例如气体扩散层或膜的厚度,该测量提供了所述催化剂层和相应层的总和,例如所述气体扩散层和所述催化剂层的总和。所述催化剂层优选特征在于梯度,即,在所述膜方向上贵金属含量增加,同时疏水材料的含量相反地变化。

[0267] 对于膜电极组件的其它信息,参见技术文献,特别是专利申请 W001/18894A2、DE 19509748、DE 19509749、WO 00/26982、W092/15121 和 DE 19757492。包含于上述提到的参考文献中的关于待选择的膜电极组件以及电极、气体扩散层和催化剂的结构和生产的公开内容,也是本发明说明书的一部分。

[0268] 衬垫

[0269] 为提供更好的操作性能以及为避免所述气体扩散层 / 电极和所述质子传导性聚合物电解质膜或基质之间的泄漏,可以使用衬垫。

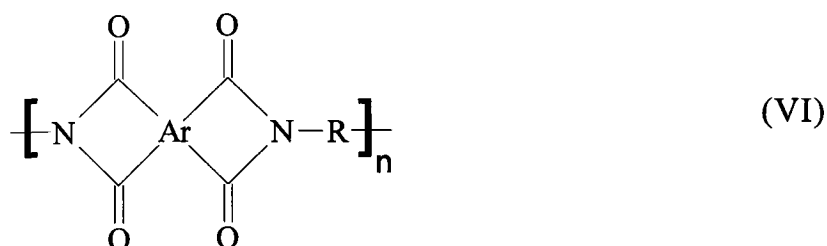
[0270] 这些衬垫优选由可溶性聚合物形成,它们属于如下类别:含氟聚合物,例如聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)FEP、聚偏二氟乙烯 PVDF、全氟烷氧基聚合物 PFA、聚(四氟乙烯-共-全氟代(甲基乙烯基醚))MFA。这些聚合物在许多情况下可商业获得,例如以商品名 Hostafon®、Hyflon®、Teflon®、Dyneon® 和 Nowoflon® 获得。

[0271] 此外,所述垫衬材料也可以由如下物质制成:聚苯撑、酚树脂、苯氧基树脂、聚硫化物醚、聚苯硫醚、聚醚砜、聚亚胺、聚酰亚胺、聚唑、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁二唑、聚苯并三唑、聚磷腈、聚醚酮、聚酮、聚醚酮醚、聚醚酮酮、聚苯撑酰胺、聚苯醚和这些聚合物中两个或更多的混合物。

[0272] 除了如上提及的材料外,也可以使用基于聚酰亚胺的垫衬材料。基于聚酰亚胺的聚合物类也包括如下聚合物,该聚合物除酰亚胺基团以外,还含有作为骨架中组分的酰胺(聚酰胺酰亚胺)、酯(聚酯酰亚胺)和醚基团(聚醚酰亚胺)。

[0273] 优选的聚酰亚胺具有通式 (VI) 的重复单元:

[0274]



[0275] 其中基团 Ar 具有以上描述的含义,和基团 R 代表具有 1-40 个碳原子的烷基基团或二价芳族或杂芳族基团。优选地,基团 R 代表衍生自如下物质的二价芳族或杂芳族基团:苯、萘、联苯、二苯醚、二苯甲酮、二苯基甲烷、二苯基二甲基甲烷、Bisphenon、二苯砜、喹啉、吡啶、联吡啶、噻二唑和菲,它们任选也可被取代。符号 n 表示重复单元代表聚合物的部

分。

[0276] 这种聚合物可以如下商品名商业获得：DuPont 的®Kapton、®Vespel、®Toray 和®Pyralin以及 GE Plastics 的®Ultem和 Ube Industries 的®Upilex。

[0277] 所述衬垫的厚度优选为 5 至 1000  $\mu\text{m}$ ，特别为 10  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$ ，和特别优选为 25  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ 。

[0278] 所述衬垫也可以被构造为具有若干层。在该实施方式中，使用适当的聚合物将不同的层彼此连接，特别是含氟聚合物非常适合于形成充分的连接。适当的含氟聚合物在本领域中是已知的。这些尤其包括聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) (FEP)。在如上所述的衬垫层上存在的由含氟聚合物制成的层一般的厚度至少为 0.5  $\mu\text{m}$ ，特别至少为 2.5  $\mu\text{m}$ 。该层可以被提供在所述聚合物电解质膜和所述聚酰亚胺层之间。此外，也可以将该层施加到与聚合物电解质膜背对的侧面上。另外，所述聚酰亚胺层的两个表面可以提供有由含氟聚合物制成的层。通过这种方式，可以改进 MEA 的长期稳定性。

[0279] 本发明可以使用的提供有含氟聚合物的聚酰亚胺薄膜可以以商品名 Kapton 从 Dupont 商业获得。

[0280] 也可以在所述气体扩散层和所述双极板之间引入上面描述的衬垫和垫衬材料，因此至少一个衬垫框与导电的隔板或双极板接触。

[0281] 双极板

[0282] 双极板或也叫隔板，通常在面对所述气体扩散层的侧面上提供有流场通道以实现反应物流体的分布。该隔板或双极板通常由石墨或导电、热稳定的塑料制品制造。此外，通常使用碳复合材料、导电的陶瓷或金属材料。这种列举仅表示例子而不是限制。

[0283] 所述双极板的厚度优选在 0.2 至 10mm 范围内，特别在 0.2 至 5mm 范围内，和特别优选在 0.2 至 3 毫米范围内。所述双极板的电阻系数通常低于 1000  $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$ 。

[0284] 制造本发明的膜电极组件对于本领域普通技术人员而言是显而易见的。通常，将所述膜电极组件的不同构件通过压力和温度作用叠加并互相连接。通常，在 10 至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，特别是 20 $^{\circ}\text{C}$  至 200 $^{\circ}\text{C}$  的温度下，和在 1 至 1000 巴、特别是 3 至 300 巴压力下进行层压。在这一点上，通常要小心防止损坏内部区域中的膜。为此，可以例如使用填隙片，即，间隔物。

[0285] 根据本发明的具体的方面，在这一点上，优选连续实施 MEA 的制造。

[0286] 冷却之后，成品膜电极组件 (MEA) 是可使用的，并且——如提供有双极板——可用于燃料电池中。

[0287] 为操作所述燃料电池，通过在所述双极板中存在的气体导管提供气态燃料。

[0288] 在所述阳极侧上供应含氢气体。所述含氢气体可以是纯氢或含有氢气的气体，特别是所谓的重整产品，即，上游重整步骤中从烃制造的气体。所述含氢气体通常含有至少 20 体积%的氢。

[0289] 理想地，在化学计量过剩至多两倍范围之内的流速情况下，在无压力下在阳极侧上供应所述含氢气体。然而，也可以操作供应最高达 4 巴正压力的所述含氢气体。

[0290] 在使用基于 Grotthus 机制传导质子的质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质的情况下，仍可以在大于 100 $^{\circ}\text{C}$  的温度下，及特别是在没有润湿燃烧炉气体的情况下，运行所述燃料电池。

[0291] 更高的操作温度，特别是大于 120 $^{\circ}\text{C}$  的操作温度，使得可以使用纯铂催化剂，即，在

没有任何其它合金组分的情况下,显示对一氧化碳的高度耐受性。以这种方式,可以利用重整产品操作。在 160°C 的温度下,在不导致所述燃料电池性能显著降低的情况下,在所述燃料中可以含有例如大于 1 体积%的 CO。

[0292] 然而,特别是在基于 Grotthuss 机制传导质子的质子传导性聚合物电解质膜或聚合物电解质基质的情况下,当使用碱性聚合物,特别优选基于含酸或酸性化合物的聚唑的碱性聚合物时,所述含氢气体可以包括最高达 5 体积%的 CO。

[0293] 在所述阴极侧上供应包括至少氧或氮的气体混合物。这种气体混合物起到氧化剂的作用。除了非天然存在的,即氧和氮的合成气体混合物以外,还优选空气作为所述气体混合物。

[0294] 理想地,在无压力下,以及流速在化学计量过量至多 5 倍的范围内,在所述阴极侧上供应包括至少氧和氮的气体混合物。

[0295] 然而,也可以操作供应最高达 4 巴正压力的包括至少氧和氮的气体混合物。

[0296] 根据本发明的方法,受控切断所述燃料电池通过将阴极侧上的气体供应中断而实施。优选依据环境关闭在所述阴极侧上的气体供应。当在所述阴极侧上的气体供应被中断时,在所述阳极侧上仍供应含氢气体,并且短时间内引出低电流以使在所述阴极侧上存在的氧被消耗,直到在所述燃料电池阴极侧上的氧浓度降低到 5 体积%和更小,优选 3 体积%和更小,特别是 1 体积%和更小。

[0297] 如果在所述燃料电池阴极侧上的氧浓度已经减少到低于 5 体积%和更小,优选 3 体积%和更小,特别是 1 体积%和更小,则可以切断所述燃料电池,并且可以中断在所述阳极侧上的含氢气体的供应。优选依据环境关闭在所述阳极侧上的气体供应。在所述阴极侧上的残余氮也可以用于吹洗所述阳极侧。

[0298] 然后将所述燃料电池冷却到室温和更低的温度,没有任何的问题。在再次启动燃料电池之后,令人惊讶地发现所述燃料电池没有不可逆的性能损失,或仅有非常小的不可逆的性能损失。从而,燃料电池的使用寿命显著地延长。

[0299] 借助于本发明的方法运行的燃料电池显示非常高的长期稳定性,特别是在非连续运行中。

## 具体实施方式

[0300] 实施例 1:

[0301] 该实施例作为对照。

[0302] 在  $T = 180^{\circ}\text{C}$  和  $p = 1$  巴绝对压力下操作  $50\text{cm}^2$  的燃料电池。将具有 70%的  $\text{H}_2$ 、2%的 CO 和 28%的  $\text{CO}_2$  组成的合成重整产品作为阳极气体。将空气作为阴极气体。该燃料电池由膜电极组件和流场板组成。所述膜电极组件由聚苯并咪唑和磷酸制成的膜的复合材料和两个层压到所述膜相对侧面上的含 Pt 催化剂的电极组成。两个电极还包括气体扩散层。在两个流场板之间的燃料电池中操作所述膜电极组件,通过磨铣的导管实现流场板内的气体分布。

[0303] 在以下循环下操作所述燃料电池:

[0304] 在  $180^{\circ}\text{C}$  下,在  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$  下 6h。

[0305] 停止电池操作,这意思是,电流设置为 0A。

- [0306] 停止气体供应,即,所述阳极和阴极流量设置为零。
- [0307] 将所述电池冷却到大约 60°C。
- [0308] 再加热所述电池:从 120°C 开始气体供应。
- [0309] 再加热所述电池:从 160°C 设置负荷到 0.2W/cm<sup>2</sup>。
- [0310] 在 180°C 下,在 0.2W/cm<sup>2</sup> 下电池操作 6h。
- [0311] 实施例 2:
- [0312] 该实施例描述了本发明燃料电池的操作。
- [0313] 在 T = 180°C 和 p = 1 巴绝对压力下操作 50cm<sup>2</sup> 的燃料电池。将具有 70% 的 H<sub>2</sub>、2% 的 CO 和 28% 的 CO<sub>2</sub> 组成的合成重整产品作为阳极气体。将空气作为阴极气体。该燃料电池由膜电极组件和流场板组成。将阀门 1 固定在阴极的气体入口的前面。将阀门 2 固定在阴极气体出口的后面。两个阀门都可以依据需要打开和关闭。
- [0314] 所述膜电极组件由聚苯并咪唑和磷酸制成的膜的复合材料和两个层压到所述膜相对侧面上的含 Pt 催化剂的电极组成。两个电极还包括气体扩散层。在两个流场板之间的燃料电池中操作所述膜电极组件,通过磨铣的导管实现在所述流场板内的气体分布。在关闭的阀门 1 和关闭的阀门 2 之间的气体体积是 12.1NmL。
- [0315] 在以下循环下操作所述燃料电池:
- [0316] 在 180°C 下,在 0.2W/cm<sup>2</sup> 下 6h。
- [0317] 将电池电流设定为 10mA/cm<sup>2</sup>,关闭阀门 1,随后关闭阀门 2。10mA/cm<sup>2</sup> 的电流保持 85s。考虑 Faraday 定律,消耗 99.4% 存在的阴极氧。
- [0318] 将电流设置为 0,停止阳极气体流。
- [0319] 将电池冷却到大约 60°C。
- [0320] 再加热电所述池:从 120°C 开始在所述阳极侧上的气体供应。
- [0321] 在开始供给空气时,打开阀门 2 和阀门 1。
- [0322] 再加热所述电池:从 160°C 设置负荷到 0.2W/cm<sup>2</sup>。
- [0323] 在 180°C 下,在 0.2W/cm<sup>2</sup> 下电池操作 6h。
- [0324] 附图显示在 0.2W/cm<sup>2</sup> 下作为起动/停止循环次数函数的电池 1 和 2 的电池电压的比较。从通过数据点的线性回归斜率的斜度确定所述电池的性能下降速率。因此,性能下降速率给出为每一起动/停止循环中的电压的损失。两个实施例的结果总结在表 1 中。清楚地可见:当切断时,通过将在阴极侧上的氧分压降低到 0.6 体积%的利用根据本发明操作的电池 2 显示出的性能下降速率比参照电池 1 低 3 倍。
- [0325] 表 1:

| 实施例  | 说明                | 性能下降速率 [V/循环] (线性回归斜率的斜度) |
|------|-------------------|---------------------------|
| 电池 1 | 参照                | -0.9                      |
| 电池 2 | 根据本发明的操作 (见实施例 2) | -0.3                      |

