



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102918693 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201180026883. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 04. 20

H01M 8/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 69/00 (2006. 01)

10160694. 5 2010. 04. 22 EP

C08J 5/22 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/051709 2011. 04. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/132152 EN 2011. 10. 27

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 O·云萨尔 S·布罗伊宁格

J·贝拉克 O·格龙瓦尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

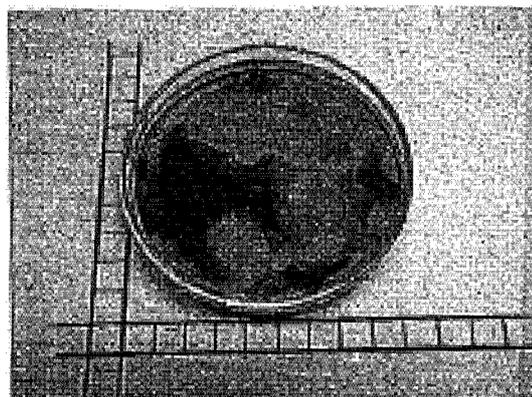
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

(54) 发明名称

经改善的基于聚唑类的聚合物电解质膜

(57) 摘要

基于用作为电解质的酸掺杂的无机或有机酸聚唑类盐的质子传导聚合物电解质膜, 其中所述有机或无机酸聚唑类盐在用作电解质的酸中具有比用作电解质的酸的聚唑类盐更低的溶解度; 一种制备本发明质子传导聚合物电解质膜的方法; 一种包括至少两个由聚合物电解质膜隔开的电化学活性电极的膜-电极组件, 其中所述聚合物电解质膜为本发明的质子传导聚合物电解质膜; 和一种包括至少一个本发明膜-电极组件的燃料电池。



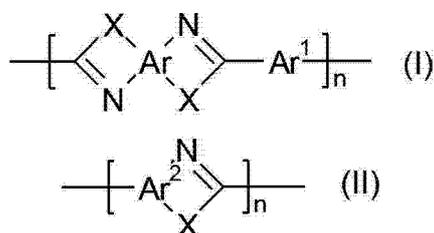
1. 一种基于掺杂有作为电解质的酸的有机或无机酸聚唑类盐的质子传导聚合物电解质膜,其中所述有机或无机酸聚唑类盐在用作电解质的酸中具有比用作电解质的酸的聚唑类盐更低的溶解度。

2. 根据权利要求 1 的质子传导聚合物电解质膜,其中所述用作电解质的酸为磷酸。

3. 根据权利要求 1 或 2 的质子传导聚合物电解质膜,其中所述无机或有机酸或者有机和无机酸选自全氟苯酚、全氟苯醇、 K_2SO_4 、 HNO_3 、 FSO_3H 、 HPO_2F_2 、 H_2SO_3 、 $HOOCCOOH$ 、磺酸、全氟磺酸、全氟磺酰胺、全氟膦酸和全氟烷基羧酸。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的质子传导聚合物电解质膜,其中所述无机或有机酸选自五氟苯酚、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 、 $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 、 $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ 和 $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的质子传导聚合物电解质膜,其中所述聚唑类盐基于包含通式 (I) 和 / 或 (II) 的唑类重复单元的聚唑类:



其中

基团 Ar 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的四价芳族或杂芳族基团;

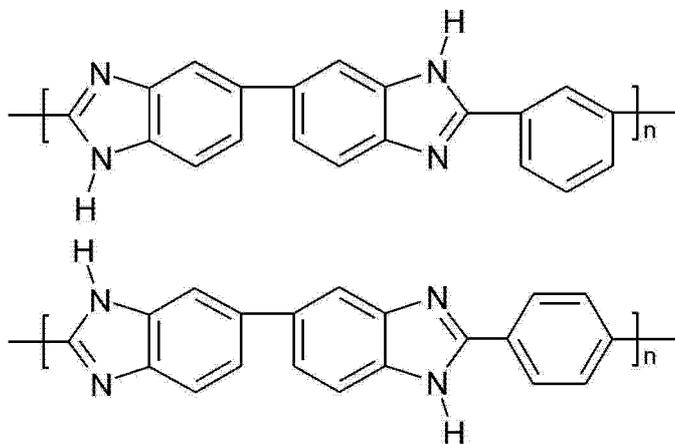
基团 Ar^1 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价芳族或杂芳族基团;

基团 Ar^2 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价或三价芳族或杂芳族基团;

基团 X 相同或不同且各自为氧;硫;或带有氢原子,具有 1-20 个碳原子的基团,优选支化或未支化的烷基或烷氧基,或芳基作为其他基团的氨基;n 为 ≥ 10 , 优选 ≥ 100 的整数。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的包含作为电解质的磷酸的质子传导聚合物电解质膜,其中所述聚唑类盐基于选自如下组的聚唑类:聚苯并咪唑、聚吡啶、聚噻啶、聚咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚喹啉、聚噻二唑和聚四氮杂茈。

7. 根据权利要求 6 的质子传导聚合物电解质膜,其中所述聚唑类具有下式之一的苯并咪唑类重复单元:



其中 n 为 ≥ 10 , 优选 ≥ 100 的整数。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的质子传导聚合物电解质膜,其中所述聚合物电解质膜具有增强组分。

9. 根据权利要求 8 的质子传导聚合物电解质膜,其中所述聚合物电解质膜为纤维增强的。

10. 根据权利要求 8 或 9 的质子传导聚合物电解质膜,其中所述增强组分的体积比例基于所述聚合物电解质膜的总体积为 5-95 体积 %。

11. 一种制备根据权利要求 1-10 中任一项的质子传导聚合物电解质膜的方法,其包括:

ia) 将至少一种聚唑类溶于磷酸中,

ii) 将可按照步骤 i) 获得的溶液在惰性气体下加热至至多 400° C 的温度,

iii) 提供载体并任选将增强组分置于所述载体上,

iva) 使用按照步骤 ii) 的聚合物溶液在获自步骤 iii) 的载体上成膜,

va) 对在步骤 iva) 中形成的膜进行处理直至其为自支撑的,

via) 任选用水清洗在步骤 va) 中获得的膜直至所述膜呈中性,

vii) 使用在水中具有比所述用作电解质的酸,特别优选磷酸更低的 pK_a 的有机或无机酸处理在步骤 va) 或步骤 via) 中获得的膜,

viii) 将在步骤 vii) 中获得的膜与磷酸混合。

12. 一种包括至少两个由聚合物电解质膜隔开的电化学活性电极的膜-电极组件,其中所述聚合物电解质膜为根据权利要求 1-10 中任一项的质子传导聚合物电解质膜或者根据权利要求 11 所制备的质子传导聚合物电解质膜。

13. 一种包括至少一个根据权利要求 12 的膜-电极组件的燃料电池。

14. 根据权利要求 1-10 中任一项的质子传导聚合物电解质膜或根据权利要求 11 所制备的质子传导聚合物电解质膜在膜-电极组件中的用途。

15. 根据权利要求 1-10 中任一项的质子传导聚合物电解质膜或根据权利要求 11 所制备的质子传导聚合物电解质膜在燃料电池中的用途。

经改善的基于聚唑类的聚合物电解质膜

[0001] 本发明涉及一种基于用作为电解质的酸掺杂的无机或有机酸的聚唑类盐的质子传导聚合物电解质膜,一种制备所述质子传导聚合物电解质膜的方法,一种包括所述质子传导聚合物电解质膜的膜-电极组件和一种包括本发明膜-电极组件的燃料电池。

[0002] 用于 PEM 燃料电池中的质子传导性(即酸掺杂的)聚唑类膜是现有技术所已知的。碱性聚唑类膜通常用浓磷酸或硫酸掺杂,然后在聚合物电解质膜燃料电池(PEM 燃料电池)中起质子导体和隔膜的作用。由于聚唑类聚合物具有优异的性能,当对其进行加工以制备膜-电极组件(MEA)时,这类聚合物电解质膜可用于在高于 100°C,尤其是高于 120°C 的温度下长期运行的燃料电池中。该高长期运行温度使得所述膜-电极组件中所含的贵金属基催化剂的活性增加。尤其是当使用衍生自烃类的重整产品时,重整气体中包含显著量的一氧化碳,通常必须借助复杂的气体处理或气体纯化装置除去这些一氧化碳。提高运行温度的机会能使其长期耐受显著更高的一氧化碳杂质。

[0003] 使用基于聚唑类聚合物的聚合物电解质膜首先能部分省去复杂的气体处理或气体纯化,其次能降低膜-电极组件中的催化剂负载量。二者均为大规模量使用 PEM 燃料电池的不可或缺的前提条件,这是因为否则的话,PEM 燃料电池系统的成本过高。

[0004] J. S. Wainright 等, J. Electrochem. Soc., 第 142 卷, 第 7 期, 1995 年 7 月, L121-L123 涉及用磷酸掺杂且为用于氢气/空气和直接甲醇燃料电池中的潜在聚合物电解质的聚苯并咪唑膜。所述电解质对甲醇蒸气具有低渗透性,因此可降低通常在直接甲醇燃料电池中所观察到的甲醇渗透的不利影响。

[0005] DE 10117687A1 涉及质子传导聚合物膜,其基于聚唑类且尤其是在高于 100°C 的运行温度下具有高比电导率,而无需对燃料气体额外增湿。DE10117687A1 的质子传导聚合物电解质膜可通过包括如下步骤的方法获得:

[0006] A) 使一种或多种芳族四氨基化合物与一种或多种芳族二羧酸或其酯在 350°C 的温度下在熔体中反应,

[0007] B) 将根据步骤 A) 获得的固体预聚物溶解于多磷酸中,

[0008] C) 在惰性气体下将可根据步骤 B) 获得的溶液加热至 300°C 的温度以形成溶解的聚唑类聚合物,

[0009] D) 使用根据步骤 C) 的聚唑类聚合物溶液在载体上形成膜,和

[0010] E) 对在步骤 D) 中形成的膜进行处理直至其为自支撑的。

[0011] DE 102006036019A1 涉及一种包括至少两个由至少一个聚合物电解质膜分隔的电化学活性电极的膜-电极组件,其中所述聚合物电解质膜具有至少部分穿过所述聚合物电解质膜的增强组分。所述膜-电极组件优选通过如下方法获得,其中:

[0012] (i) 在增强组分存在下成型聚合物电解质膜,

[0013] (ii) 将所述膜和电极以所需顺序组装。

[0014] 所述膜-电极组件尤其适用于燃料电池中。

[0015] 基于聚唑类的上述聚合物膜通常在作为电解质的磷酸存在下运行。

[0016] 然而,在高磷酸含量下,所述膜是软质的,因此仅具有有限的机械强度。此外,机械

稳定性随温度的升高而降低,且聚合物主链的溶解度随温度的升高而增大。在燃料电池的典型运行窗口的上区(约 160-180°C),这可导致耐久性问题。此外,聚合物电解质膜可在较高的温度和不利运行条件下溶解或流失。其结果是使包括上述聚合物电解质膜的膜-电极组件失效。

[0017] 因此,本发明的目的是降低基于聚唑类的聚合物电解质膜在用作电解质的酸,优选磷酸中的溶解度并改善所述膜的机械稳定性。

[0018] J. -P. Belieres 等, Chem. Commun., 2006, 4799-4801 描述了其中使用离子液体代替磷酸作为电解质的聚合物电解质膜。J. -P Belieres 等未公开包含作为电解质的磷酸,但在磷酸中具有与包含作为通常所用电解质的磷酸的聚合物电解质膜相比更低溶解度的聚合物电解质膜。

[0019] 上述目的通过基于用作为电解质的酸掺杂的有机或无机酸的聚唑类盐的质子传导聚合物电解质膜实现,其中所述有机或无机酸的聚唑类盐在用作电解质的酸中具有比用作电解质的酸的聚唑类盐更低的溶解度。

[0020] 为了获得聚合物电解质膜的质子传导性,用作为电解质的酸对所述基于有机或无机酸的聚唑类盐的聚合物电解质膜进行掺杂。此时,原则上可使用所有已知的路易斯酸和布朗斯台德酸,优选无机路易斯酸和布朗斯台德酸作为电解质。

[0021] 此外,还可使用多酸,尤其同多酸和杂多酸以及各种酸的混合物。就本专利申请而言,杂多酸为无机多酸,其具有至少两个不同的中心原子且在每种情况下由金属如 Cr、Mo、V 或 W 和非金属如 As、I、P、Se、Si 或 Te 的弱多元含氧酸以部分混合的酸酐形式形成。其包括例如 12-磷钼酸和 12-钨磷酸。优选使用的多酸为多磷酸。

[0022] 就本专利申请而言,术语“多磷酸”是指市售多磷酸。多磷酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n>1$) 的含量通常以 P_2O_5 计为至少 83%(酸量滴定)。

[0023] 特别优选使用硫酸和/或磷酸或者(例如)在水解时释放出这些酸的化合物作为电解质。非常特别优选使用磷酸作为电解质。此时,通常使用高浓度的酸。尤其优选使用的磷酸浓度通常基于所述电解质的总重量为至少 50 重量%,优选至少 80 重量%。至多 50 重量%,优选至多 20 重量%的剩余部分通常为水。

[0024] 可通过掺杂度影响所述聚合物膜的电导率。此时,电导率通常随着电解质的量增加而增大直至达到最大值。就本专利申请而言,电解质的量(掺杂度)以基于每摩尔聚合物的重复单元的酸摩尔数给出。根据本发明,优选掺杂度为 3-80,特别优选为 5-60,非常特别优选为 12-60。

[0025] 在用作电解质的酸,特别优选磷酸中的耐久性和膜机械稳定性可通过使用本发明质子传导聚合物电解质膜显著改善而不对燃料电池中的聚合物电解质膜性能造成不利影响。

[0026] 适于形成所述聚唑类盐的有机或无机酸为所有酸,只要其形成比所述电解质的聚唑类盐更难溶于电解质,优选磷酸中的聚唑类盐。

[0027] 合适的无机酸例如为 HNO_3 、硫酸、硫酸盐如 K_2SO_4 。

[0028] 合适的有机酸为优选全氟化的脂族酸或芳族酸。

[0029] 因此,优选的有机和无机酸选自全氟苯酚如五氟苯酚,全氟苯醇, K_2SO_4 , HNO_3 , FSO_3H , HPO_2F_2 , H_2SO_3 , $HOOC-COOH$, 磺酸如 CH_3SO_3H , 全氟磺酸如 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 等,全氟磺

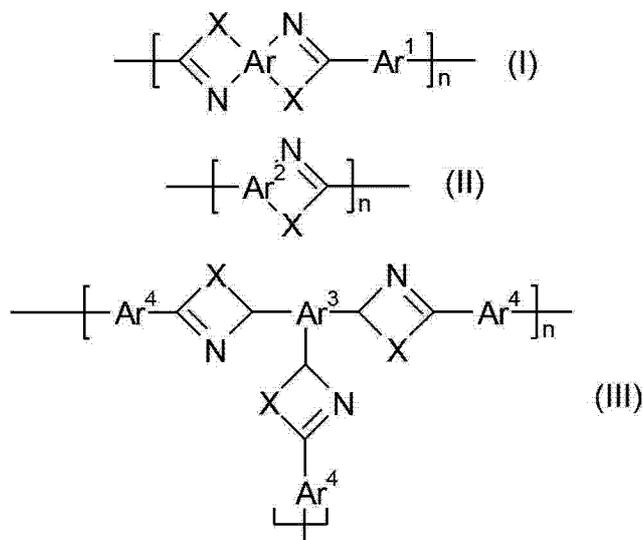
酰胺如 $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 等,全氟膦酸如 $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ 等和全氟烷基羧酸。

[0030] 尤其优选的有机和无机酸为五氟苯酚、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 、 $(CF_3)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2)_2SO_2NH$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2SO_2NH$ 、 $CF_3PO_3H_2$ 、 $CF_3CF_2PO_3H_2$ 和 $CF_3CF_2CF_2PO_3H_2$ 。

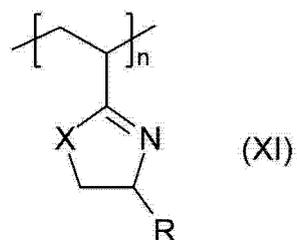
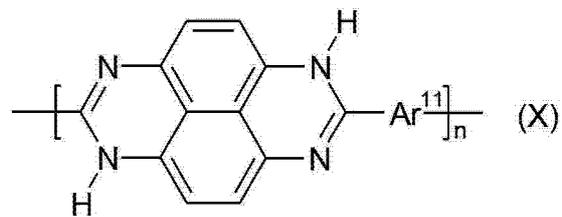
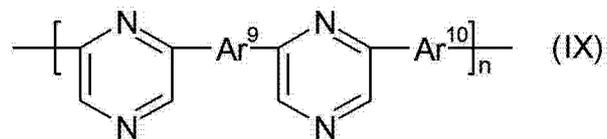
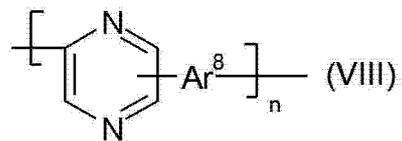
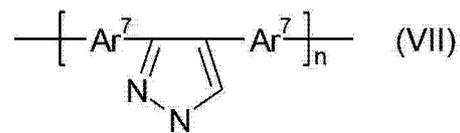
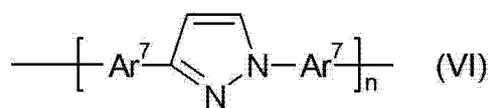
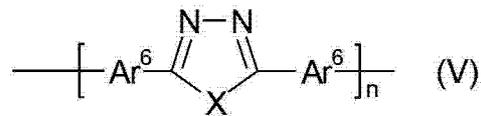
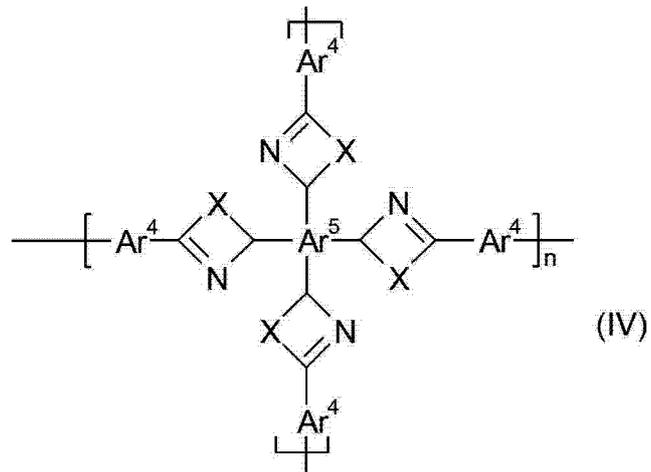
[0031] 非常特别优选使用五氟苯酚的盐作为聚唑类盐。

[0032] 根据本发明用于质子传导聚合物电解质膜中的聚唑类盐优选基于一种或多种聚唑类。优选使用的聚唑类为包含通式 (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) 的唑类重复单元的聚唑类：

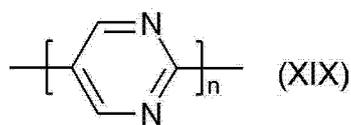
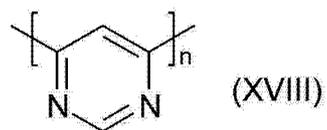
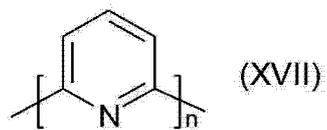
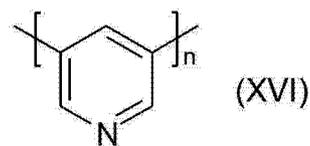
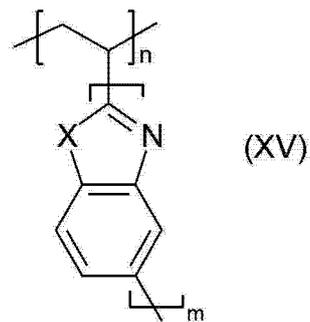
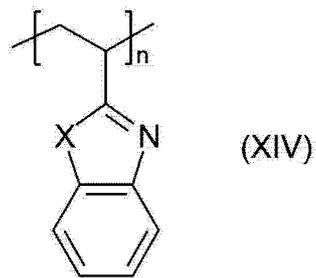
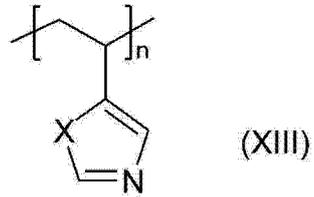
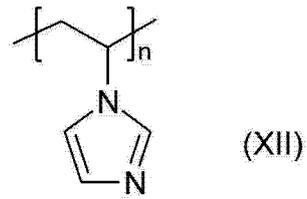
[0033]



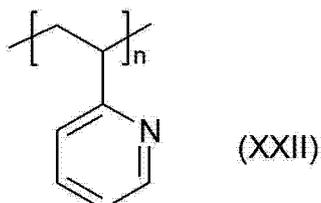
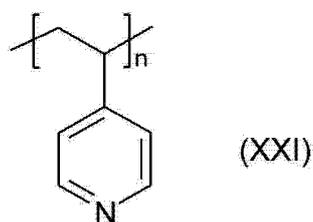
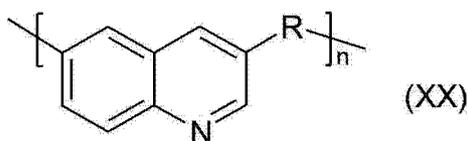
[0034]



[0035]



[0036]



[0037] 其中

[0038] 基团 Ar 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的四价芳族或杂芳族基团；

[0039] 基团 Ar¹ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价芳族或杂芳族基团；

[0040] 基团 Ar² 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价或三价芳族或杂芳族基团；

[0041] 基团 Ar³ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的三价芳族或杂芳族基团；

[0042] 基团 Ar⁴ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的三价芳族或杂芳族基团；

[0043] 基团 Ar⁵ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的四价芳族或杂芳族基团；

[0044] 基团 Ar⁶ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价芳族或杂芳族基团；

[0045] 基团 Ar⁷ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的二价芳族或杂芳族基团；

[0046] 基团 Ar⁸ 相同或不同且各自为可具有一个或多个环的三价芳族或杂芳族基团；

[0047] 基团 Ar⁹ 相同或不同且各自为可为具有一个或多个环的二价或三价或四价芳族或杂芳族基团；

[0048] 基团 Ar¹⁰ 相同或不同且各自为可为具有一个或多个环的二价或三价芳族或杂芳族基团；

[0049] 基团 Ar¹¹ 相同或不同且各自为可为具有一个或多个环的二价芳族或杂芳族基团；

[0050] 基团 X 相同或不同且各自为氧、硫或带有氢原子,具有 1-20 个碳原子的基团,优选支化或未支化的烷基或烷氧基或芳基作为其他基团的氨基；

[0051] 基团 R 相同或不同且各自为氢、烷基或芳基,且在式 (XX) 中为亚烷基或芳基,条件是在式 (XX) 中 R 不为氢,且

[0052] n、m 各自为 ≥ 10, 优选 ≥ 100 的整数。

[0053] 优选的芳族或杂芳族基团衍生自苯、萘、联苯、二苯醚、二苯甲烷、二苯基二甲基甲烷、二苯酮、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、苯并三唑、苯并噁二唑、苯并噻二唑、苯并吡啶、苯并吡嗪、benzopyrazidine、苯并嘧啶、苯并三嗪、中氮茛、喹啉、吡啶并吡啶、咪唑并嘧啶、吡嗪并嘧啶、呋唑、azeridine、吩嗪、

苯并喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、氮丙啶、苯并蝶啶、菲咯啉和菲,其可任选被取代。

[0054] 此处, Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 和 Ar^{11} 可具有任何取代模式;例如在亚苯基的情况下, Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 和 Ar^{11} 可各自彼此独立地为邻-、间-和对-亚苯基。尤其优选的基团衍生自可任选被取代的苯和联苯基。

[0055] 优选的烷基为具有 1-4 个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基和叔丁基。

[0056] 优选的芳基为苯基或萘基。烷基和芳基可为单取代或多取代的。

[0057] 优选的取代基为卤原子如氟,氨基,羟基或 C_1 - C_4 烷基如甲基或乙基。

[0058] 所述聚唑类原则上可具有不同的重复单元,例如其基团 X 不同。然而,优选各聚唑类在重复单元中仅具有相同基团 X。

[0059] 在本发明尤其优选的实施方案中,所述聚唑类盐基于包含式 (I) 和 / 或 (II) 的唑类重复单元的聚唑类。

[0060] 在一个实施方案中,用于形成所述聚唑类盐的聚唑类为以共聚物或共混物形式包含唑类重复单元的聚唑类,其包含至少两种彼此不同的式 (I)-(XXII) 单元。所述聚合物可作为嵌段共聚物(二嵌段、三嵌段)、无规共聚物、周期共聚物和 / 或交替共聚物存在。

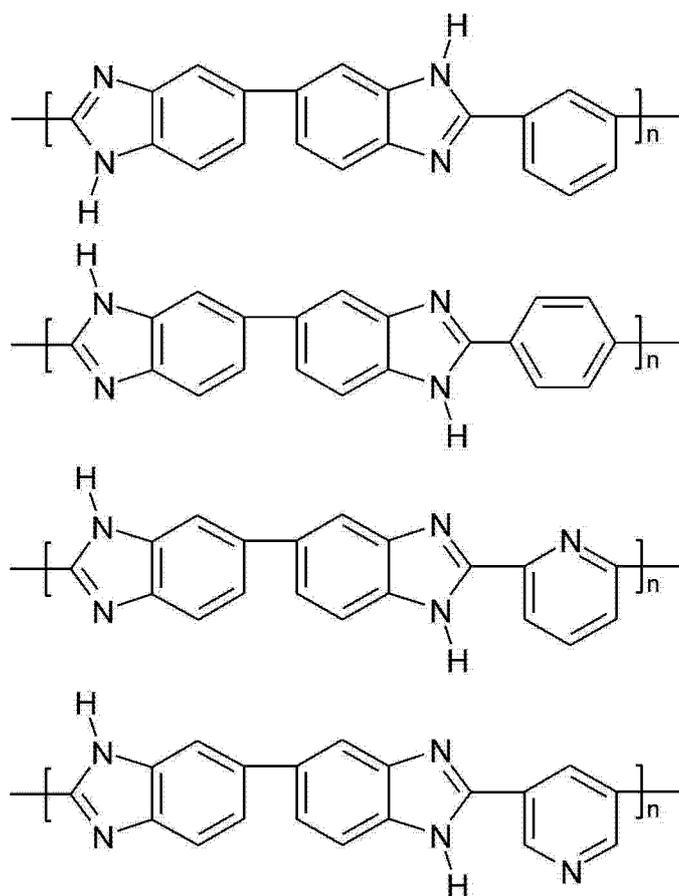
[0061] 所述聚合物中的唑类重复单元数优选为 ≥ 10 , 尤其优选 ≥ 100 的整数。

[0062] 在另一优选实施方案中,用于形成所述聚唑类盐的聚唑类为包含式 (I) 重复单元且其中所述重复单元中的基团 X 相同的聚唑类。

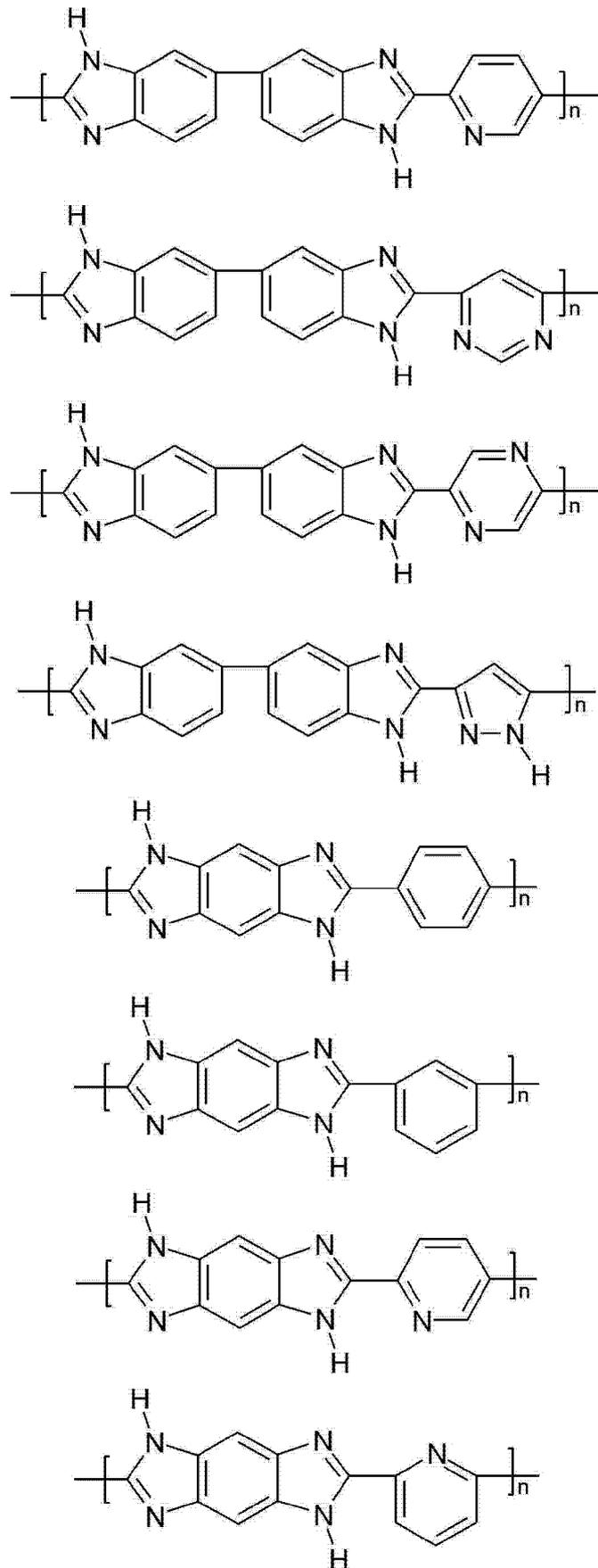
[0063] 本发明聚唑类盐所基于的其他优选聚唑类选自聚苯并咪唑、聚吡啶、聚嘧啶、聚咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚喹啉、聚噻二唑和聚四氮杂茚。

[0064] 在尤其优选的实施方案中,所述聚唑类盐基于包含苯并咪唑重复单元的聚唑类。具有苯并咪唑重复单元的合适聚唑类如下所示:

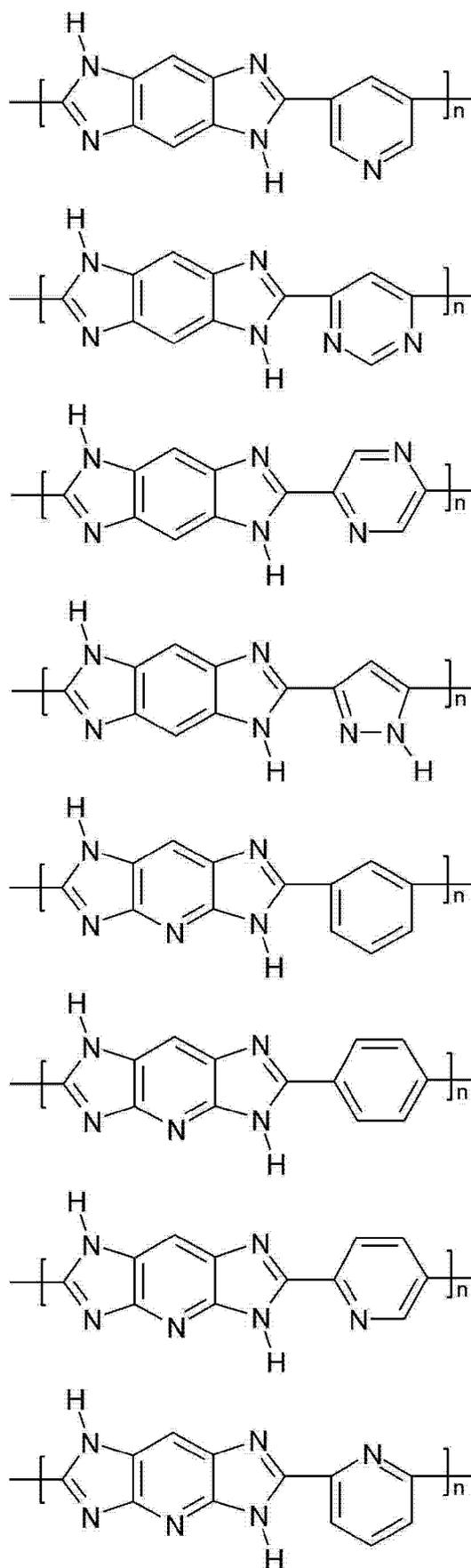
[0065]



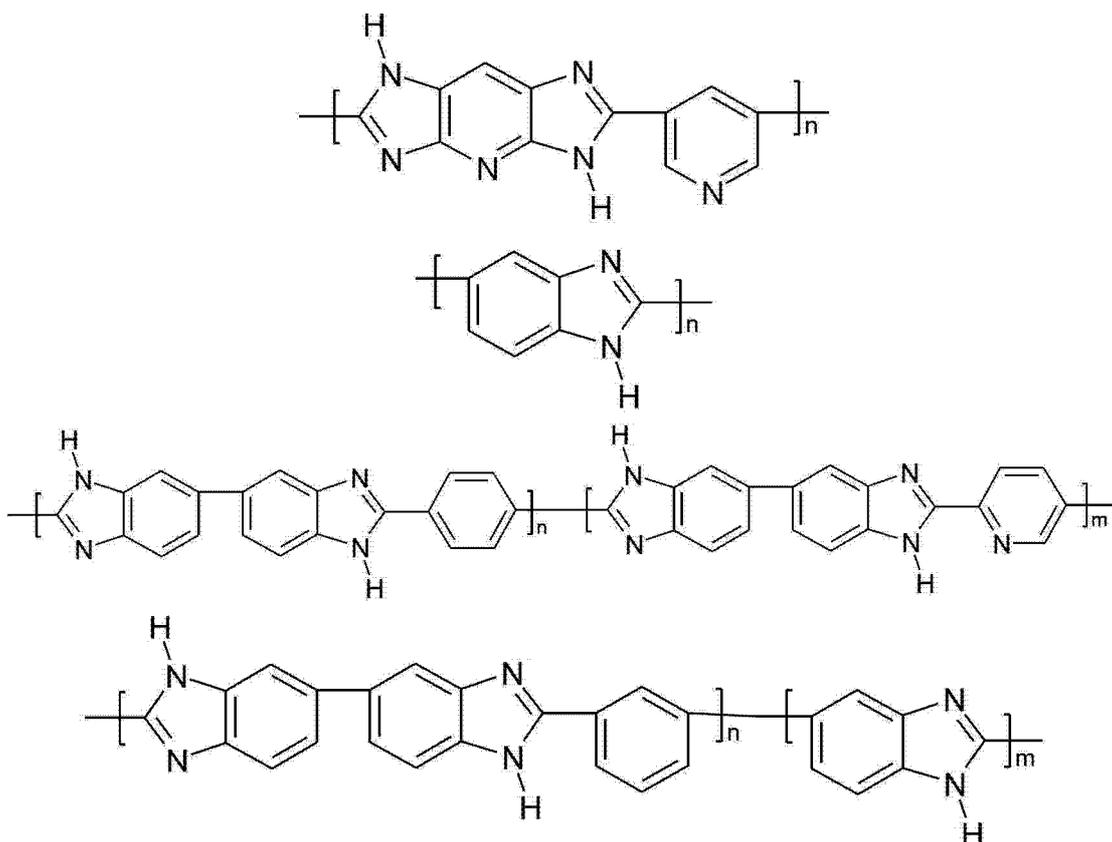
[0066]



[0067]



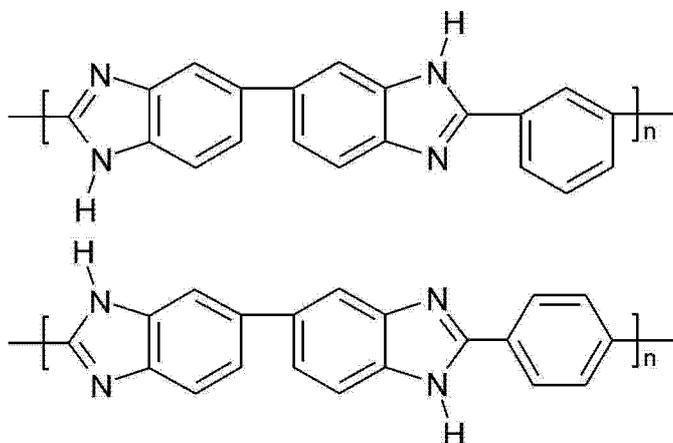
[0068]



[0069] 其中 n 和 m 为 ≥ 10 , 优选 ≥ 100 的整数;

[0070] 本发明所用聚唑类盐所基于的聚唑类尤其优选具有下式的重复单元:

[0071]



[0072] 其中 n 为 ≥ 10 , 优选 ≥ 100 的整数。

[0073] 本发明所用聚唑类盐所基于的聚唑类, 优选聚苯并咪唑具有高分子量。以特性粘度测量时, 分子量为至少 0.2dl/g, 优选 0.8-10dl/g, 特别优选 1-10dl/g。粘度 η_i (也称为特性粘数) 根据如下方程由相对粘度 η_{rel} 计算:

[0074] $\eta_i = (2.303 \times \log \eta_{rel}) / \text{浓度}$

[0075] 浓度以 g/100ml 给出。所述聚唑类的相对粘度借助毛细管粘度计由 25° C 溶液的粘度测定, 其中相对粘度根据如下方程由溶剂 t_0 与溶液 t_1 的校正流出时间计算:

[0076] $\eta_{rel} = t_1 / t_0$

[0077] 换算成 η_i 根据上述关系式基于“Methods in Carbohydrate Chemistry”, 第 IV

卷, Starch, Academic Press, 纽约和伦敦, 1964, 第 127 页中的信息进行。

[0078] 优选的聚苯并咪唑例如以商品名 **Celazol[®]** PBI (PBI Performance Products Inc.) 商购获得。

[0079] 在本发明的优选实施方案中, 本发明的质子传导聚合物电解质膜具有增强组分。这些增强组分通常至少部分穿透所述聚合物电解质膜, 即所述增强组分通常至少部分穿入所述聚合物电解质膜中。所述增强组分尤其优选主要包埋于所述膜和对象中, 如果埋入, 仅包埋于某些位置中。

[0080] 根据本发明, 使所述增强组分与所述膜至少部分结合。部分复合材料被视为增强组分与膜的复合材料, 其中所述增强组分有利地在 20° C 下在力-伸长率曲线中吸收力, 与不具有增强组分的聚合物电解质膜相比, 具有增强组分的聚合物电解质膜的基准力在 0-1% 伸长率范围内在至少一个点处相差至少 10%, 优选至少 20%, 非常特别优选至少 30%。

[0081] 具有增强组分的聚合物电解质膜优选为纤维增强的。此处, 使用通常由优选包含单丝、复丝、长和 / 或短纤维、混纤纱和 / 或双组分纤维的增强组分制备的聚合物电解质膜。除包含特定纤维的增强组分之外, 所述增强组分还可形成纺织品片。合适的纺织品片为无纺布、织物、拉圈 (drawn-loop) 针织物、成圈针织物、毛毡、叠布和 / 或筛网, 尤其优选叠布、织物和 / 或无纺布。上述织物的非限制性实例为由如下物质构成的织物: 聚苯砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚丙烯酸系、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚(乙烯-共聚-四氟乙烯) (ETFE)、乙烯与氯三氟乙烯的 1:1 交替共聚物 (ECTFE)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈和聚苯硫醚 (PPS)。

[0082] 术语“织物”是指由主要以直角交叉的单丝线和 / 或复丝线构成的产品。所述纺织品片的线与线之间的距离通常可为 20-2000 μm ; 就本发明而言, 已发现尤其有用的是线与线之间的距离为 30-300 μm 的纺织品片, 尤其为织物、叠布和筛网。此处, 线与线之间的距离可例如通过光学照片或透射电子显微照片的电子图像分析测定。

[0083] 合适的织物、叠布和筛网的其他细节公开于 DE 102006036019A1 中。

[0084] 尤其优选的合适织物例如为以商品名 SEFAR **NITEX[®]**、SEFAR **PETEX[®]**、SEFAR **PROPYLTEX[®]**、SEFAR **FLUORTEX[®]** 和 SEFAR **PEAKTEX[®]** 购自 SEFAR 的织物, 以商品名 Saati 90.30 购自 SAATI 的织物和以商品名 Dexmet 2PTFE10-105、Dexmet 2PTFE5-105H 和 Dexmet 2PTFE2-50H 购自 DEXMET 的织物。

[0085] 术语“无纺布”是指不通过经典的经纬线编织方法和通过针步形成, 而是通过纤维缠绕和 / 或粘结和 / 或胶接而制备的柔性多孔片状结构 (如纺粘或熔喷无纺布)。无纺布为由纺丝纤维或细丝构成的疏松材料, 其粘结力通常由纤维的内部粘结或借助机械后固结产生。

[0086] 根据本发明, 各纤维可具有优先方向 (取向或交叉无纺布) 或未对齐的 (无规无纺布)。所述无纺布可通过针刺、串套或借助强力喷水交织 (称为水刺无纺布) 而机械增强。

[0087] 合适无纺布的其他性能可参见 DE 102006036019A1。

[0088] 优选的无纺布的合适实例为 SEFAR **PETEX[®]**、SEFAR **FLUOROTEX[®]** 和 SEFAR **PEEKTEX[®]**。

[0089] 此外,所述增强组分的组成可自由选择且与具体应用场合匹配。然而,所述增强组分优选包括玻璃纤维、矿物纤维、天然纤维、碳纤维、硼纤维、合成纤维、聚合物纤维和/或陶瓷纤维,尤其为购自SEFAR的SEFAR **CARBOTEX**[®]、SEFAR **PETEX**[®]、SEFAR **FLUORTEX**[®]、SEFAR **PEEKTEX**[®]、SEFAR TETEX **MONO**[®]、SEFAR TETEX **DLW**[®]、SEFARTETEX MULTI和**DUOFIL**[®]、EMMITEX **GARN**[®]。同样合适有购自GDK的方形组织编织物、编织物、斜纹编织物或多路编织物。

[0090] 原则上可使用各种材料,只要其基本上呈惰性且在燃料电池运行过程中的主导条件下满足增强的机械要求。

[0091] 任选由织物、拉圈针织物、成圈针织物或无纺布构成的增强组分可具有基本为圆形的横截面或者为其他形状如哑铃型、肾形、三角形或多叶形截面。也可为双组分纤维。

[0092] 所述强增组分优选具有10-500 μm,尤其优选20-300 μm,非常特别优选20-200 μm,尤其为25-100 μm的最大直径。此处,最大直径是指横截面中的最长尺寸。

[0093] 此外,所述增强组分优选具有至少5GPa,优选至少10GPa,尤其优选至少20GPa的杨氏模量。所述增强组分的断裂伸长率优选为0.5-300%,尤其优选为1-60%。

[0094] 所述增强组分的体积比例基于所述聚合物电解质膜的总体积优选为5-95体积%,特别优选为10-80体积%,非常特别优选为10-50体积%,尤其为10-30体积%。体积比例通常在20°C下测量。

[0095] 就本发明而言,所述增强组分通常在20°C下在力-伸长率曲线中吸收力,与不具有增强组分的聚合物电解质膜相比,具有增强组分的聚合物电解质膜的基准力在0-10%伸长率范围内在至少一个点处相差至少10%,优选至少20%,尤其优选至少30%。

[0096] 此外,所述增强有利地使所述聚合物电解质膜在室温(20°C)下的基准力除以载体插入物在180°C下的基准力(在至少一个点处在0-1%伸长率范围内测量)获得不大于3,优选不大于2.5,尤其优选<2的商。

[0097] 基准力的测量根据EN29073,第3部分于5cm宽试样上在100mm测量长度下进行。预应力的数值(以百分之一牛顿[cN]计)对应于所述试样单位面积的质量的数值(以g/m²计)。

[0098] 所述聚合物电解质膜可通过本领域技术人员已知的方法制备,且在本发明的一个实施方案中,可在所述膜的制备过程中直接提供增强组分。

[0099] 本发明的聚合物电解质膜通常可通过如下步骤制备:首先将至少一种聚唑类溶于至少一种极性非质子溶剂如二甲基乙酰胺(DMAc)中,并通过经典方法制备聚合物膜。在这种情况下,可例如在所述膜的制备过程中,将可任选存在的增强组分引入所述膜中。为了除去溶剂残留物,可用洗液处理以该方式获得的膜,如DE 10109829所述。与不以该方式除去溶剂残留物的膜相比,如DE 10109829所述除去溶剂残留物的聚唑类膜改善了所述膜的机械性能。

[0100] 此外,可例如通过如DE 10110752和WO 00/44816所述的交联对所述聚合物膜进一步的改性。

[0101] 所述聚唑类膜的厚度可处于宽范围内。在如下文所述用酸掺杂之前,所述聚唑类膜优选具有通常为5-2000 μm,优选为10-1000 μm,尤其优选为20-1000 μm的厚度。

[0102] 为了获得质子传导性,用酸对上述膜进行掺杂。合适的酸(电解质)已在上文提

及。尤其优选使用磷酸 (H_3PO_4) 作为酸。

[0103] 为了获得本发明质子传导聚合物电解质膜在用作电解质的酸,尤其优选磷酸中的改善的膜稳定性,根据本发明,将有机或无机酸的聚唑类盐用于所述聚合物电解质膜中,所述有机或无机酸使得所述有机或无机酸的聚唑类盐在用作电解质的所述酸中具有比用作电解质的酸的聚唑类盐更低的溶解度。根据本发明,这些聚唑类盐通过用至少一种上述无机或有机酸处理已掺杂有用作电解质的酸(尤其优选磷酸)的上述聚合物膜而获得。这可通过如下步骤进行:首先用水清洗上述掺杂有用作电解质的酸(尤其优选磷酸)的聚合物膜直至中性,随后用至少一种有机或无机酸对其进行掺杂,所述有机或无机酸的聚唑类盐在所述用作电解质的酸中具有比用作电解质的酸的聚唑类盐在水或磷酸中更低的溶解度。然而,还可用无机或有机酸直接处理掺杂有用作电解质的酸,尤其优选磷酸的上述聚合物膜。

[0104] 与相应的不基于所述聚唑类盐的聚唑类膜相比,基于以该方式获得的聚唑类盐的聚合物膜以显著更低的程度溶解于用作电解质的酸(尤其优选磷酸)中。

[0105] 如上所述,用至少一种无机或有机酸对上述掺杂有用作电解质的酸(尤其优选磷酸)的聚合物膜的处理通常在水或磷酸中进行。所述处理通常在室温下进行。无机或有机酸的量通常至少对应于由相应聚唑类形成所述聚唑类盐所需的化学计算量。也可过量使用所述有机或无机酸。

[0106] 在优选的实施方案中,本发明的质子传导聚合物电解质膜通过包括如下步骤的方法获得:

[0107] ia) 将至少一种聚唑类溶于磷酸中,

[0108] iia) 将可按照步骤 i) 获得的溶液在惰性气体下加热至至多 $400^{\circ}C$, 优选 $100-250^{\circ}C$ 的温度,

[0109] iiia) 提供载体并任选将增强组分置于所述载体上,

[0110] iva) 使用按照步骤 ii) 获得的聚合物溶液在获自步骤 iii) 的载体上成膜,

[0111] va) 对在步骤 iva) 中形成的膜进行处理直至其为自支撑的,

[0112] via) 任选用水清洗在步骤 va) 中获得的膜直至所述膜呈中性,

[0113] viia) 使用在水中具有比磷酸更低的 pK_a 的有机或无机酸处理在步骤 va) 或

[0114] 步骤 via) 中获得的膜,

[0115] viia) 将在步骤 viia) 中获得的膜与磷酸混合。

[0116] 步骤 ia)、iia)、iva) 和 va) 已详尽描述于 DE 10246461 中。此处,本申请将其引作参考。

[0117] 制备基于聚唑类的质子传导聚合物电解质膜的其他方法描述于 DE102006036019A1 中。为了获得基于聚唑类盐的本发明聚合物电解质膜,可根据步骤 via)、viia) 和 viia) 处理通过 DE 102006036019A1 所述方法获得的聚合物电解质膜。

[0118] 任选如 DE 102006036019A1 所述添加增强组分。

[0119] 上述步骤 via)、viia) 和 viia) 通常在室温下进行。通常将常规去离子水用作步骤 via) 中的水。可用于步骤 viia) 中的合适有机或无机酸为本专利申请上文所提及的酸。

[0120] 在步骤 viia) 中,将在步骤 viia) 中获得的膜与磷酸混合以提供作为电解质的磷酸,其中磷酸通常以基于步骤 viia) 中所得聚合物电解质膜的量为 30-90 重量%, 优选

40-90 重量%，尤其优选 40-85 重量% 的量使用。

[0121] 本发明进一步提供一种包括至少两个由聚合物电解质膜隔开的电化学活性电极的膜-电极组件，其中所述聚合物电解质膜为本发明的质子传导聚合物电解质膜或根据本发明所制备的质子传导聚合物电解质膜。

[0122] 所述至少两个电化学活性电极通常为阳极和阴极。术语“电化学活性”是指所述电极可催化氢和/或至少一种重整产品的氧化以及氧的还原。该性能可通过用贵金属涂覆所述电极而获得。合适的贵金属如下文所述。术语“电极”意指导电性材料。所述电极可任选具有贵金属层。这类电极是已知的并描述于例如 US 4,191,618、US 4,212,714 和 US 4,333,805 中。

[0123] 所述电极优选包括与催化剂层接触的气体扩散层。

[0124] 通常将层状、导电且耐酸的结构体用作气体扩散层。这些包括例如石墨纤维纸、碳纤维纸、石墨织物和/或通过添加炭黑而具有导电性的纸。借助这些层实现气体或液体料流的细碎分散。

[0125] 此外，还可使用包含机械稳定的载体材料的气体扩散层，所述载体材料用至少一种导电材料如碳（例如炭黑）浸渍。尤其适于这些目的的载体材料包括例如呈无纺布、纸或织物形式的纤维，尤其是碳纤维、玻璃纤维或包含有机聚合物例如聚丙烯、聚酯（聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚或聚醚酮）的纤维。这类扩散层的其他细节可参见例如 WO 97/20358。

[0126] 所述气体扩散层优选具有 80-2000 μm ，特别优选 100-1000 μm ，非常特别优选 150-500 μm 的厚度。

[0127] 此外，所述气体扩散层优选具有高孔隙率。这通常为 20-80%。

[0128] 所述气体扩散层可包含常规添加剂。这些尤其包括含氟聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE) 和表面活性物质。

[0129] 在优选实施方案中，至少一个气体扩散层可包含可压缩材料。根据本发明，可压缩材料具有可将气体扩散层压缩至其初始厚度的一半，尤其是 1/3 而不丧失其完整性的性能。

[0130] 该性能通常通过由石墨织物和/或已通过添加炭黑而具有导电性的纸构成的气体扩散层显示。

[0131] 催化活性层包含至少一种催化活性物质。这类物质尤其包括贵金属，优选铂、钯、铑、铱和/或钌。这些物质也可以以彼此的合金形式使用。此外，这些物质还可以与贱金属如 Cr、Zr、Ni、Co 和/或 Ti 的合金形式使用。此外，也可使用上述贵金属和/或贱金属的氧化物。上述金属通常在通过已知方法施加至载体材料（通常为具有高比表面积且呈纳米颗粒形式的碳）之后使用。

[0132] 催化活性化合物（即催化剂）优选以颗粒形式使用，所述颗粒的粒度优选为 1-1000nm，优选为 5-200nm，尤其优选为 10-100nm，其中粒度为粒径。存在于本发明质子传导聚合物电解质膜中的聚唑类盐与包含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通常大于 0.05，优选为 0.1-0.6。

[0133] 所述催化剂层的厚度通常为 1-1000 μm ，优选为 5-500 μm ，尤其优选为 10-300 μm 。该值为可通过测量由扫描电子显微镜 (SEM) 记录的照片横截面中的层厚度而确定的平均

值。

[0134] 所述催化层的贵金属含量通常为 0.1-10mg/cm², 优选为 0.2-6.0mg/cm², 尤其优选为 0.2-3.0mg/cm²。这些值可通过片状试样的元素分析测定。

[0135] 所述催化剂层通常为非自支撑的, 而是通常将其施加至所述气体扩散层和 / 或所述膜上。此时, 部分催化剂层例如可扩散进所述气体扩散层和 / 或所述膜中, 其结果是形成过渡层。这也可能导致将所述催化剂层视为气体扩散层的一部分。

[0136] 所述聚合物电解质膜的表面通常与电极以如下方式接触: 第一电极覆盖所述聚合物电解质膜的正面, 且第二电极在每种情况下部分或完全, 优选仅部分覆盖所述聚合物电解质膜的背面。此处, 所述聚合物电解质膜的正面和背面分别为面向或背对观察者的聚合物电解质膜的面, 其中观察方向为由第一电极 (正面), 优选阴极至第二电极 (背面), 优选阳极。

[0137] 聚合物电解质膜和电极性能的其他信息汇总于例如 WO 01/188494A2、DE 19509748、DE 19509749、WO 00/26982、WO 92/15121 和 DE 19757492 中。

[0138] 本发明膜 - 电极组件的制备是本领域技术人员所已知的。通常将所述膜 - 电极组件的各组件置于彼此之上并借助压力和热使其彼此结合, 其中层压通常在 10-300° C, 优选在 20-200° C 的温度下以及通常为 1-1000 巴, 优选 3-300 巴的压力下进行。

[0139] 本发明膜 - 电极组件具有显著改善的机械稳定性和强度, 因此可将其用于制备具有特别高性能的燃料电池和燃料电池堆。此时, 所得燃料电池或燃料电池堆仅发生小的功率波动且获得高质量、可靠性和可再现性。这也由于使用基于上文所用聚唑类盐的本发明质子传导膜而获得。

[0140] 由于其在波动的环境温度和大气湿度的情况下的尺寸稳定性, 本发明膜 - 电极组件可毫无问题地储存和运输。即使在延期储存或在运输至气候条件显著不同的地方之后, 所述膜 - 电极组件的尺寸也保持安装精度而不在燃料电池或燃料电池堆中产生问题。然后, 所述膜 - 电极组件在用于室外安装时, 不再必须现场调节, 这简化了燃料电池的制备并节约了时间和金钱。

[0141] 本发明的优选膜 - 电极组件的优点在于其可使燃料电池在高于 120° C 的温度下运行。这适用于气态和液态燃料如含氢气体 (其例如在先前的重整步骤中由烃类制备) 的情况。作为氧化剂, 可使用例如氧气或空气。

[0142] 本发明的优选膜 - 电极组件的另一优点在于其在高于 120° C 下运行时, 即使当使用纯铂催化剂, 即不含其他合金化成分时, 也对一氧化碳具有高耐受性。在 160° C 的温度下, 燃料气体中可存在例如超过 1% 的 CO, 且这不会导致所述燃料电池性能显著下降。

[0143] 优选的膜 - 电极组件可在燃料电池中运行而无需增湿燃料气体和氧化剂, 尽管可能具有高运行温度。然而, 所述燃料电池运行稳定且所述膜不丧失其导电性。由于简化了水循环操作, 这简化了整个燃料电池系统并额外节约了成本。此外, 由此也简化了燃料电池系统在低于 0° C 的温度下的性能。

[0144] 优选的膜 - 电极组件也允许燃料电池冷却至室温以及更低的温度而不产生问题, 然后不降低性能地再次运行。

[0145] 此外, 本发明的膜 - 电极组件显示出非常高的长期稳定性。这使得可提供同样具有高长期稳定性的燃料电池。此外, 本发明膜 - 电极组件具有优异的耐热性和耐腐蚀性和

相当低的透气性,尤其是在高温下。本发明膜-电极组件减少或避免了机械稳定性和结构完整性的降低(尤其是在高温下)。

[0146] 此外,本发明膜-电极组件可廉价且简单地制备。

[0147] 本发明进一步提供了一种包含至少一个本发明膜-电极组件的燃料电池。合适的燃料电池及其组件是本领域技术人员所已知的。

[0148] 由于对许多应用场合而言单燃料电池的功率通常过低,因此就本发明而言,优选借助隔板将多个单一燃料电池组合以形成燃料电池堆。所述隔板应任选与其他密封材料组合,从外部且彼此密封阴极和阳极的气体空间。为此,优选将隔板以密封方式与膜-电极组件并置。密封效果可通过压制隔板与膜-电极组件的复合体而进一步提高。

[0149] 所述隔板优选各自具有至少一个用于反应气体的气体通道,所述气体通道有利地设置在朝向电极的一侧上。所述气体通道应可分散反应物流体。

[0150] 由于本发明膜-电极组件的高长期稳定性,本发明燃料电池也具有高长期稳定性。本发明燃料电池通常可长时间(例如超过 5000 小时)在超过 120° C 的温度下使用干燥反应气体连续运行,且未观察到性能显著变劣。即使在如此长时间之后,仍可获得高功率密度。

[0151] 即使在长时间(例如超过 5000 小时)之后,本发明燃料电池也显示出高开路电压;在该时间之后,开路电压优选为至少 900mV。为了测量开路电压,使燃料电池在无电流状态下,并且在向阳极提供水且向阴极提供空气下运行。所述测量通过将燃料电池由 0.2A/cm² 电流切换至无电流状态,然后记录开路电压 5 分钟而进行。5 分钟后的值为相应的开路电位。开路电压的测量值基于 160° C 的温度。此外,所述燃料电池在该时间后优选显示出低的气体渗透。为了测量该渗透,使用氢气 (5L/h) 运行燃料电池的阳极侧,并使用氮气 (5L/h) 运行阴极侧。阳极起参比电极和对电极的作用,且阴极起工作电极的作用。将阴极设定为 0.5V 的电位,且在阴极处以受传质限制的方式氧化扩散通过该膜的氢气。所得的电流为氢气渗透速率的度量指标。在 50cm² 电池中,电流 <3mA/cm², 优选 <2mA/cm², 尤其优选 <1mA/cm²。H₂ 渗透的测量值基于 160° C 的温度。

[0152] 本发明进一步提供包含作为电解质的磷酸的本发明质子传导聚合物电解质膜在膜-电极组件中的用途以及本发明质子传导聚合物电解质膜在燃料电池中的用途。

[0153] 合适的聚合物电解质膜、膜-电极组件和燃料电池已在上文加以描述。

[0154] 下文实施例阐述本发明。

实施例

[0155] 为了检验基于聚唑类盐的本发明质子传导聚合物电解质膜在磷酸中的溶解度,在各膜上且在磷酸中(本发明实施例)进行溶解度测试,并将所述溶解度与现有技术所已知的聚唑基聚合物电解质膜的溶解度(对比实验)加以比较。

[0156] 实施例 1:制备基于五氟苯酚聚唑类盐的聚合物电解质膜,其中掺杂在水中

[0157] 用去离子水充分清洗如 DE 102006036019A1 所述制备的膜。然后将所述膜在不进行干燥下置于处于水中的 0.1M 五氟苯酚溶液中 3 次。然后,用 85% 浓度的 H₃PO₄ 对所述膜进行掺杂。图 1 显示了实施例 1 的膜的溶解度。此处,图中的暗斑为未溶于 99% 磷酸中的残留膜。

[0158] 实施例 2 :制备基于在磷酸中制备的五氟苯酚聚唑类盐的聚合物电解质膜

[0159] 用去离子水充分清洗如 DE 102006036019A1 所述制备的膜。然后将所述膜在不进行干燥下置于处于 H_3PO_4 (85%) 中的 0.2M 五氟苯酚溶液中 3 次。然后,用 85% 浓度的 H_3PO_4 对所述膜进行掺杂。图 2 显示了实施例 2 的膜的溶解度。此处,图中的暗斑为未溶于 99% 磷酸中的残留膜。

[0160] 实施例 3 (对照实施例) :

[0161] 将市售 Celtec-P 膜 (如 DE 102006036019A1 所述制备) 用作对照膜并将其在 230°C 下在 120g 99% 浓度的磷酸中加热 3 小时 $[5\times 5\text{cm}]$ 。图 3 显示了实施例 3 的膜的溶解度。此处,图中的暗斑为未溶于 99% 磷酸中的残留膜。

[0162] 图 1、2 和 3 显示了获自实施例 1、2 和 3 的膜的溶解度。此处,图中的暗斑为未溶于 99% 磷酸中的残留膜。

[0163] 从图中可清楚看出,基于五氟苯酚聚唑类盐的本发明聚合物电解质膜在磷酸中具有比现有技术所已知的膜更低的溶解度。

[0164] 图 4 显示了通过三种获自实施例 1、2 和 3 的上述膜在电流 - 电压曲线中所得的功率。

[0165] 电压 (以 mV 计) 示于 y 轴上,电流密度 (以 A/cm^2) 示于 x 轴上。

[0166] 功率在燃料电池 (H_2 /空气) 中在 160°C 的温度下测量,其中阳极涂覆有 1mg 铂/ cm^2 ,阴极涂覆有 1mg 铂和镍/ cm^2 。

[0167] 在图 4 中,菱形表示对照实施例 3 的膜的功率,三角形表示本发明实施例 2 的膜的功率,实线表示由本发明实施例 1 的膜所获得的功率。

[0168] 从图 4 可清楚看出,通过使用与用作电解质的酸的聚唑类盐相比在用作电解质的酸中具有更低溶解度的聚唑类盐,对功率没有不利影响。

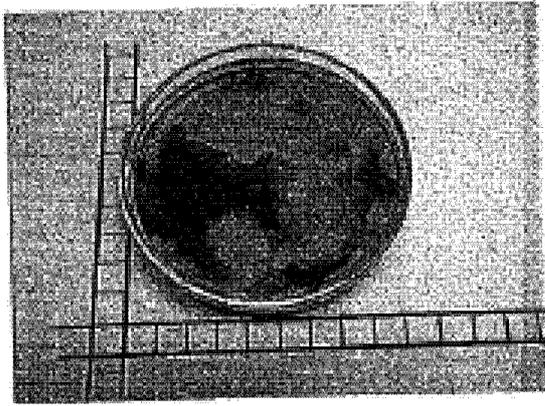


图 1

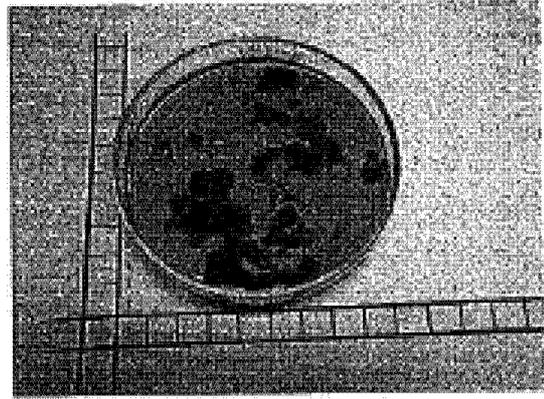


图 2

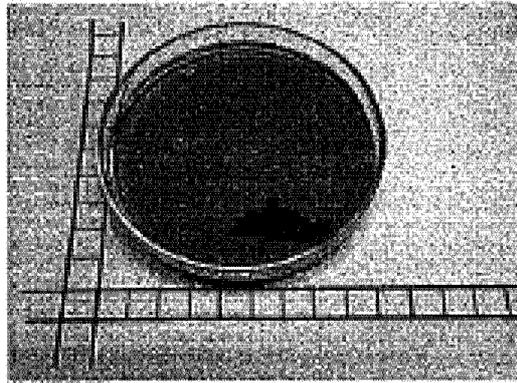


图 3

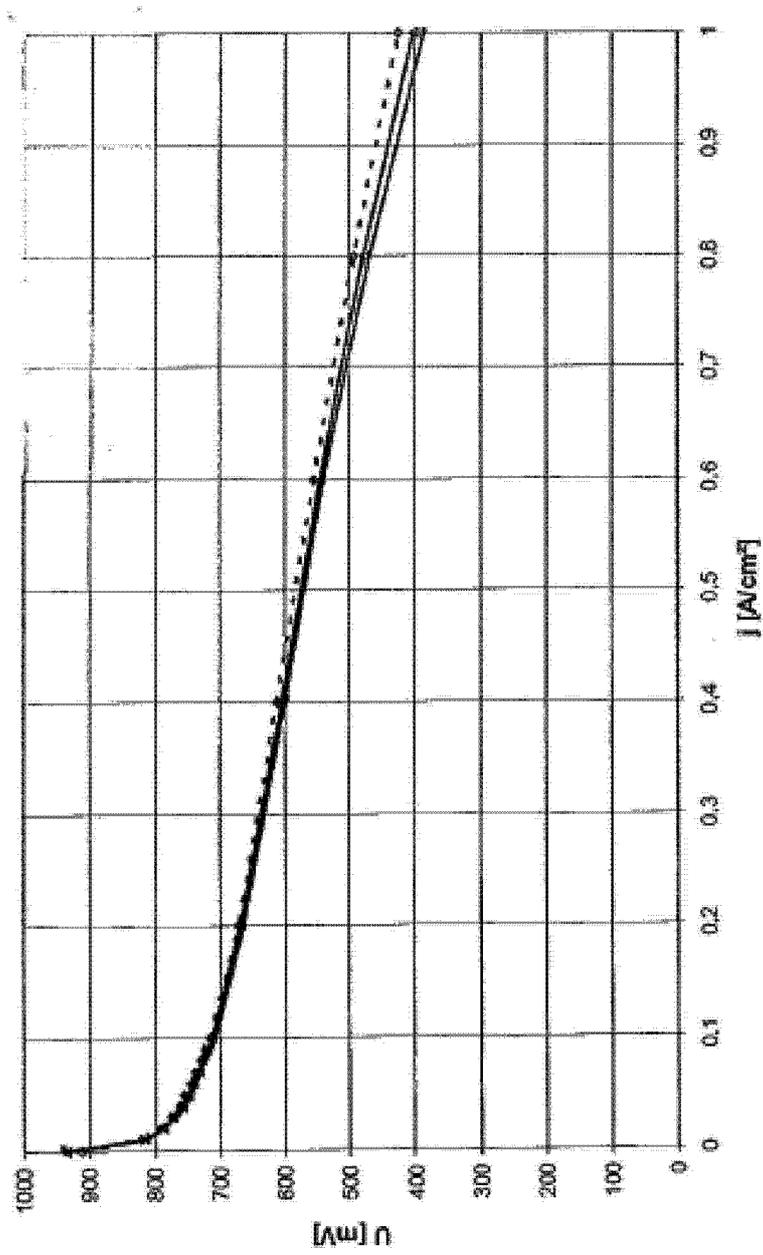


图 4