



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1974639 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200610160642.3

WO 96/06671 A, 1996.03.07, 全文.

(22) 申请日 2006.11.29

CN 1581546 A, 2005.02.16, 全文.

CN 1748265 A, 2006.03.15, 全文.

(30) 优先权数据

10-2005-0114830 2005.11.29 KR

审查员 李宗剑

(73) 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道水原市靈通区新洞 575 番地

(72) 发明人 宋珉圭

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 王琦 王珍仙

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 71/00(2006.01)

C08L 101/12(2006.01)

H01M 8/02(2006.01)

(56) 对比文件

WO 03/081691 A, 2003.10.02, 全文.

WO 02/103834 A, 2002.12.27, 全文.

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

燃料电池用聚合物电解质膜及燃料电池系统

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物电解质膜,其包括含有交联固化性低聚物的聚合物基体以及所述聚合物基体中的纳米级质子传导性聚合物微粒。该固化性低聚物可以在链的各端包含不饱和官能团,可以进一步包括 3~14 个氧乙烯基。该质子传导性聚合物纳米微粒可以包括氟类质子传导性聚合物纳米微粒、非氟类质子传导性聚合物纳米微粒、烃类质子传导性聚合物纳米微粒及其混合物。

1. 一种燃料电池用聚合物电解质膜,其包括含有在链的各端具有不饱和官能团的交联固化性低聚物的聚合物基体,在所述聚合物基体中具有纳米级质子传导性聚合物微粒,其中,所述固化性低聚物在下述化学式 1 中具有 3 ~ 14 个氧乙烯基,

化学式 1



其中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  均独立地选自氢和具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基链,  $p$  为 3 ~ 14 的整数,

相对于聚合物电解质膜的总重量,所述固化性低聚物的量为 10 ~ 90wt%,且所述质子传导性聚合物的量为 10 ~ 90wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物电解质膜,其中,相对于聚合物电解质膜的总重量,所述固化性低聚物的量为 20 ~ 80wt%。

3. 根据权利要求 2 所述的聚合物电解质膜,其中,相对于聚合物电解质膜的总重量,所述固化性低聚物的量为 30 ~ 70wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合物电解质膜,其中,所述质子传导性聚合物微粒包含选自自由氟类质子传导性聚合物纳米微粒、非氟类质子传导性聚合物纳米微粒、烃类质子传导性聚合物纳米微粒及它们的混合物构成的组中的聚合物。

5. 根据权利要求 4 所述的聚合物电解质膜,其中,所述质子传导性聚合物微粒包含在侧链具有阳离子交换基团的氟类质子传导性聚合物,所述基团选自自由磺酸基、羧酸基、磷酸基和膦酸基构成的组中。

6. 根据权利要求 4 所述的聚合物电解质膜,其中,所述质子传导性聚合物微粒包含具有 3 ~ 33 的离子交换率和 500 ~ 2000 的当量的氟类质子传导性聚合物。

7. 根据权利要求 1 所述的聚合物电解质膜,其中,相对于聚合物电解质膜的总重量,所述质子传导性聚合物的量为 20 ~ 80wt%。

8. 根据权利要求 7 所述的聚合物电解质膜,其中,相对于聚合物电解质膜的总重量,所述质子传导性聚合物的量为 30 ~ 70wt%。

9. 根据权利要求 1 所述的聚合物电解质膜,其中,所述质子传导性聚合物包括磺化的二或三嵌段共聚物,该共聚物由亲水性单体和疏水性单体构成。

10. 根据权利要求 1 所述的聚合物电解质膜,其中,所述聚合物电解质膜进一步包括添加剂。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合物电解质膜,其中,所述添加剂包括亲水性无机离子传导剂。

12. 根据权利要求 11 所述的聚合物电解质膜,其中,所述亲水性无机离子传导剂包括选自由如下物质构成的组中的材料:磷钨酸;硅钨酸;磷酸氢锆; $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PCH}_{a_2}\text{OH})_a(\text{O}_{b_1}\text{PC}_{b_2}\text{H}_{b_3}\text{SO}_{b_4}\text{H})_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 、 $b_4$ 、 $b_5$  和  $b$  均独立地表示 0 ~ 14 的整数,  $n$  表示 0 ~ 50 的整数; $v\text{-Zr}(\text{PO}_{a_1}, \text{H}_{a_2}\text{PO}_{a_3})_a(\text{HO}_{b_1}\text{PC}_{b_2}\text{H}_{b_3}\text{SO}_{b_4}\text{H})_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 、 $b_4$  和  $b$  均独立地表示 0 ~ 14 的整数,  $n$  表示 0 ~ 50 的整数; $\text{Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PC}_{a_2}\text{H}_{a_3})_a\text{Y}_b$ ,其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a$  和  $b$  均独立地表示 0 ~ 14 的整数; $\text{Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PCH}_{a_2}\text{OH})_a\text{Y}_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a$  和  $b$  均独立地表示 0 ~ 14 的整数,  $n$  表示 0 ~ 50 的整数; $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PC}_{a_2}\text{H}_{a_3}\text{SO}_{a_4}\text{H})_a \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$  和  $a$  均独立地表示 0 ~ 14 的整数,  $n$  表示 0 ~ 50 的整数; $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{POH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

其中 a1 表示 0 ~ 14 的整数 ;  $(P_2O_5)_a(ZrO_2)_b$  玻璃, 其中 a 和 b 均独立地表示 0 ~ 14 的整数 ;  $P_2O_5-ZrO_2-SiO_2$  玻璃以及它们的混合物。

13. 一种燃料电池系统, 其包括发电元件、向所述发电元件供应燃料的燃料供给器以及向所述发电元件供应氧化剂的氧化剂供给器, 其中, 所述发电元件包括膜电极组件以及设置在所述膜电极组件的相对侧面上的一对隔板, 所述膜电极组件包括聚合物电解质膜以及设置在所述聚合物电解质膜的相对侧面上的阳极和阴极, 并且所述聚合物电解质膜包括:

含有在链的两端具有不饱和官能团的交联固化性低聚物的聚合物基体 ; 以及

在所述聚合物基体中的多数纳米级质子传导性聚合物微粒,

其中, 所述固化性低聚物在下述化学式 1 中具有 3 ~ 14 个氧乙烯基,

化学式 1



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  均独立地选自氢和具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基链, p 为 3 ~ 14 的整数,

相对于聚合物电解质膜的总重量, 所述固化性低聚物的量为 10 ~ 90wt%, 且所述质子传导性聚合物的量为 10 ~ 90wt%。

14. 根据权利要求 13 所述的燃料电池系统, 其中, 相对于聚合物电解质膜的总重量, 所述固化性低聚物的量为 20 ~ 80wt%。

15. 根据权利要求 14 所述的燃料电池系统, 其中, 相对于聚合物电解质膜的总重量, 所述固化性低聚物的量为 30 ~ 70wt%。

16. 根据权利要求 13 所述的燃料电池系统, 其中, 所述质子传导性聚合物包括选自由氟类质子传导性聚合物、非氟类质子传导性聚合物、烃类质子传导性聚合物及它们的混合物构成的组中的聚合物。

17. 根据权利要求 16 所述的燃料电池系统, 其中, 所述质子传导性聚合物包括在侧链具有阳离子交换基团的氟类质子传导性聚合物, 所述基团选自由磺酸基、羧酸基、磷酸基和膦酸基构成的组中。

18. 根据权利要求 17 所述的燃料电池系统, 其中, 所述氟类质子传导性聚合物具有 3 ~ 33 的离子交换率和 500 ~ 2000 的当量。

19. 根据权利要求 13 所述的燃料电池系统, 其中, 相对于聚合物电解质膜的总重量, 所述质子传导性聚合物的量为 20 ~ 80wt%。

20. 根据权利要求 19 所述的燃料电池系统, 其中, 相对于聚合物电解质膜的总重量, 所述质子传导性聚合物的量为 30 ~ 70wt%。

21. 根据权利要求 13 所述的燃料电池系统, 其中, 所述质子传导性聚合物包括磺化的二或三嵌段共聚物, 该共聚物由亲水性单体和疏水性单体构成。

22. 根据权利要求 13 所述的燃料电池系统, 其中, 所述聚合物电解质膜进一步包括添加剂。

23. 根据权利要求 22 所述的燃料电池系统, 其中, 所述添加剂包括亲水性无机离子传导剂。

24. 根据权利要求 23 所述的燃料电池系统, 其中, 所述亲水性无机离子传导剂包括选自由如下物质构成的组中的材料: 磷钨酸; 硅钨酸; 磷酸氢锆;  $\alpha-Zr(O_{a1}PCH_{a2}OH)$

$(O_{b1}PC_{b2}H_{b4}SO_{b5}H)_b \cdot nH_2O$ , 其中  $a1$ 、 $a2$ 、 $a$ 、 $b1$ 、 $b2$ 、 $b4$ 、 $b5$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数,  $n$  表示  $0 \sim 50$  的整数;  $v-Zr(PO_{a1}, H_{a2}PO_{a3})_a(HO_{b1}PC_{b2}H_{b3}SO_{b4}H)_b \cdot nH_2O$ , 其中  $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、 $a$ 、 $b1$ 、 $b2$ 、 $b3$ 、 $b4$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数,  $n$  表示  $0 \sim 50$  的整数;  $Zr(O_{a1}PC_{a2}H_{a3})_a Y_b$ , 其中  $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、 $a$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数;  $Zr(O_{a1}PCH_{a2}OH)_a Y_b \cdot nH_2O$ , 其中  $a1$ 、 $a2$ 、 $a$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数,  $n$  表示  $0 \sim 50$  的整数;  $\alpha-Zr(O_{a1}PC_{a2}H_{a3}SO_{a4}H)_a \cdot nH_2O$ , 其中  $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、 $a4$  和  $a$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数,  $n$  表示  $0 \sim 50$  的整数;  $\alpha-Zr(O_{a1}POH) \cdot H_2O$ , 其中  $a1$  表示  $0 \sim 14$  的整数;  $(P_2O_5)_a(ZrO_2)_b$  玻璃, 其中  $a$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  的整数;  $P_2O_5-ZrO_2-SiO_2$  玻璃以及它们的混合物。

## 燃料电池用聚合物电解质膜及燃料电池系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用聚合物电解质膜及包括该电解质膜的燃料电池系统。

### 背景技术

[0002] 燃料电池是通过氧化剂与烃类物质如甲醇、乙醇或天然气中的氢之间的电化学反应来产生电能的发电系统。这种燃料电池为清洁电源。其包括由单元电池构成的电池堆，能够输出不同范围的电量。由于相对于小型锂电池具有高出四到十倍的能量密度，因此其作为小型便携式电源倍受关注。

[0003] 燃料电池的典型实例为聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 和直接氧化燃料电池 (DOFC)。使用甲醇作为燃料的直接氧化燃料电池被称作直接甲醇燃料电池 (DMFC)。

[0004] 聚合物电解质膜燃料电池的优点包括高能量密度，但是其具有的缺陷是需要谨慎地处理氢气，并且需要附属设备如用于重整甲烷、甲醇、天然气等的燃料重整处理器，以产生氢作为燃料气体。

[0005] 相反，直接氧化燃料电池比聚合物电解质膜燃料电池具有低能量密度，但是其优点包括更简便的燃料处理、由于低的操作温度能够在室温进行操作以及不需要额外的燃料重整处理器。

[0006] 在上述的燃料电池系统中，实际上发电的电池堆包括多个彼此相邻堆积的单元电池。每个单元电池由膜电极组件 (MEA) 和隔板 (也称为双极板)。该膜电极组件包括被聚合物电解质膜分隔的阳极 (也称为燃料极或氧化极) 和阴极 (也称为气体极或还原极)。

[0007] 燃料被供应阳极并被阳极催化剂吸附，在阳极处燃料被氧化而产生质子和电子。电子通过外电路迁移到阴极中，而质子经过聚合物电解质膜迁移到阴极中。另外，向阴极供应氧化剂，在阴极处氧化剂与阴极催化剂上的质子和电子反应而伴随着水产生电流。

[0008] 聚合物电解质膜将阳极和阴极隔离，在电池运作中从阳极向阴极迁移质子，并且将气体和液体反应物分开。因此，聚合物电解质膜应当具有优异的电化学稳定性、在高电流密度下的低电阻损耗、在电池运作中对气体和液体反应物良好的分离性能以及制作电池堆时良好的机械性能和尺寸稳定性。

[0009] 关于聚合物电解质膜，E. I. du Pont de Nemours 公司开发的全氟磺酸类阳离子交换树脂 (商品名: NAFION™) 被广泛应用。NAFION™ 具有疏水性聚四氟乙烯作为主链，并且在侧链具有包括亲水性磺基的官能团。

[0010] 市售的 NAFION™ 聚合物电解质膜比烃类聚合物电解质膜具有更多的优点，例如氧溶解性、电化学稳定性、耐久性等。由于当其中的聚合物重量的约 20% 被水合时 NAFION™ 聚合物电解质膜才会传导质子 (即包含在侧基中的磺基水解成磺酸)，因此应用在燃料电池中的反应气体应当被水饱和，以水合该电解质膜。然而，当在高于水沸点 100℃ 运作时，水会逐渐变干，从而聚合物电解质膜的阻抗增加，电池性能恶化。

[0011] 另外，NAFION™ 聚合物电解质膜通过挤出或溶剂铸造熔融聚合物来制备，通常厚度为 50 ~ 175 微米。该 NAFION™ 聚合物电解质膜可以在厚度上增加或者减小来改善燃料电

池的尺寸稳定性和机械性能。然而,如果厚度增加,则聚合物电解质膜的传导率会降低;如果厚度减小,则机械性能会恶化。

[0012] 在甲醇燃料电池中,当电池运作时聚合物电解质膜可以允许液体甲醇燃料不反应而通过(称为甲醇穿越),由于甲醇在阴极被氧化,会使电池性能变差,并且造成燃料损失。

[0013] 基于温度和水合程度,NAFION™ 聚合物电解质膜还包括疏水区域和微相亲水簇(hydrophilic cluster)。该疏水区域和微相亲水簇在电池运作时会重复地膨胀和收缩,从而导致膜厚度和体积变动约 15 ~ 20%。因此,对于薄的电解质膜,尺寸稳定性和电极与电解质间的界面性能可能会变差。

## 发明内容

[0014] 本发明的一个实施方案提供一种聚合物电解质膜,其具有提高的强度性能、良好的传导率及改善的经济性。

[0015] 本发明的另一个实施方案提供一种能够产生优异的燃料性能的聚合物电解质膜。

[0016] 本发明的再一个实施方案提供一种包括改进的聚合物电解质膜的燃料电池系统。

[0017] 根据本发明的一个实施方案提供一种聚合物电解质膜,其包括含有交联固化性低聚物的聚合物基体以及所述聚合物基体中的纳米级质子传导性聚合物微粒。

[0018] 根据本发明的另一个实施方案提供一种燃料电池系统,其包括发电元件、向发电元件供应燃料的燃料供给器以及向发电元件供应氧化剂的氧化剂供给器。所述发电元件包括膜电极组件及隔板,所述膜电极组件包括被聚合物电解质膜分隔的阳极和阴极,所述隔板位于膜电极组件的各侧面。发电元件通过燃料和氧化剂的电化学反应而发电。

## 附图说明

[0019] 图 1 是表示制作根据本发明的一个实施方案的聚合物电解质膜的过程的示意性流程图。

[0020] 图 2 是表示根据本发明的一个实施方案的燃料电池系统的结构的示意图。

[0021] 图 3A 和 3B 分别是表示实施例 1 和比较例 3 的聚合物电解质膜的截面的 SEM 照片。

## 具体实施方式

[0022] 本发明涉及一种用于燃料电池的聚合物电解质膜。下面将参照附图详细地描述本发明的作为实例的实施方案。

[0023] 参照图 1, 聚合物电解质可以通过均匀地混合具有低分子量、在室温为液体的固化性低聚物以及纳米级质子传导性聚合物形成分散体而制备(S1)。向分散体添加反应引发剂, 目标混合物中的低聚物通过例如对分散体照射电子束或紫外线被交联(S2)。

[0024] 现在将例示本发明的聚合物电解质膜的制备过程的一个实施方案。然而, 当例示聚合物电解质膜时, 在各步骤中使用的组分将在后面说明。由于引发剂被应用在制备过程中但并没有残留在最终的聚合物电解质膜中, 在此将在制备过程中对其说明。

[0025] 根据本发明的一个实施方案, 首先混合在室温为液体的低分子量固化性低聚物和纳米级质子传导性聚合物, 制备均匀的分散体(S1)。

[0026] 根据一个实施方案, 固化性低聚物和纳米级质子传导性聚合物以 10 : 90 ~

90 : 10 的重量比混合。根据另一个实施方案,重量混合比可以为 30 : 70 ~ 70 : 30。

[0027] 质子传导性聚合物可以为固态或者被制作成包含溶剂的液体。适宜的溶剂包括甲醇、异丙醇、乙醇、正丙醇和丁醇等醇类、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、甲乙酮(MEK)、四甲基脒、三甲基磷酸酯、丁内酯、异佛乐酮、卡必醇醋酸酯、甲基异丁基酮、N-丁基醋酸酯、环己酮、双丙酮醇、二异丁基酮、乙基乙酰基醋酸酯、乙二醇醚、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、去离子水以及它们的混合物。根据一个实施方案,可以使用水和 2-丙醇的混合物。

[0028] 根据一个实施方案,向分散体添加反应引发剂,随后用电子束或紫外线照射该分散体引起低聚物的交联反应(S2)并制备聚合物电解质。

[0029] 引发剂的实例包括过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、二月桂基过氧化物、过硫酸钾、如二叔丁基过氧化物等烷基过氧化物、氯苯甲酰、枯烯化过氧化氢、如叔丁基过苯甲酸酯等过酸酯以及偶氮化合物。所述偶氮化合物可以由  $RN = NR'$  表示,其中 R 和 R' 为  $CH_3$ 、 $(CH_3)_3C$ 、 $C_6H_5(CH_2CH)$ 、 $(C_6H_5)CH_2$  或者  $(CH_3)_2(CN)C$ 。

[0030] 根据一个实施方案,反应引发剂以相对于 100 重量份固化性低聚物为 0.1 ~ 5 重量份的量被添加到分散体中。当以相对于 100 重量份固化性低聚物少于 0.1 重量份的量使用引发剂时,发生较少的交联;而当用量超过 5 重量份时,引发剂会抑制交联,并且作为杂质残留。根据一个实施方案,在聚合物电解质膜被制备出并与催化剂层组合在一起之后,引发剂引发低聚物固化,随后通过用硫酸洗涤除去。

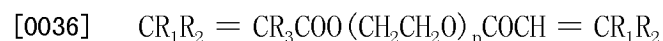
[0031] 在一个实施方案中,电子束或紫外线的照射可以在室温下在干燥室或无尘室进行。照射分散体可以通过适用约 1kV 电子束或紫外线约 10 秒钟来进行。

[0032] 在一个实施方案中,通过以约 50wt% 的量添加的质子传导性纳米微粒的物理接触和渗透,如上所述制备的聚合物电解质膜提供接近质子传导性纳米微粒的离子传导性的电解质基体的离子传导性。由于聚合物电解质膜可以在短时间内通过电子束或紫外线照射来制备,因此构成聚合物电解质膜的聚合物基体可以迅速地形成在电极支持体的表面上。这一点可以提高用于燃料电池的膜电极组件的大规模生产率。根据一个实施方案,聚合物电解质膜的厚度为 30 ~ 80 微米。

[0033] 根据一个实施方案的聚合物电解质膜包括含有交联固化性低聚物的聚合物基体以及在该聚合物基体中的纳米级质子传导性聚合物。

[0034] 根据一个实施方案,构成聚合物基体的固化性低聚物在低聚物的各链端包含不饱和和官能团。低聚物的实例包括由下述化学式 1 表示的具有 3 ~ 14 个氧乙烯基  $(-CH_2CH_2O-)$  的聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0035] 化学式 1



[0037] 其中  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  均独立地表示氢或者  $C_1 \sim C_{12}$  的烷基链, p 表示 3 ~ 14 的整数。

[0038] 根据一个实施方案,聚合物电解质膜的性能可以通过选择固化性低聚物来调节。例如,当聚合物电解质膜需要柔韧性时,可以使用具有多于 9 个氧乙烯基的低聚物(即分子量大于 500)。相反,当聚合物电解质膜需要优异的强度时,可以使用具有低分子量的低聚物。

[0039] 根据一个实施方案,当固化性低聚物与质子传导性聚合物纳米微粒均匀混合时,其能够通过交联反应形成网状的聚合物基体,有效地改善聚合物电解质膜的尺寸稳定性,并且抑制反应物通过电解质膜。

[0040] 根据一个实施方案,基于期望的性能,固化性低聚物可以相对于聚合物电解质膜的总重量为 10 ~ 90wt% 的量被适用。根据本发明的另一个实施方案,可以 20 ~ 80wt% 的量适用,根据又一实施方案,可以 30 ~ 70wt% 的量适用。当包含少于 10wt% 的量的固化性低聚物时,由于稀释效应会具有较差的交联比率,从而不能形成网状结构。因此,当被制作成薄膜时,其不能保持尺寸稳定性。当包含多于 90wt% 的量时,聚合物电解质膜会具有较差的离子传导率。

[0041] 根据一个实施方案,聚合物基体包含纳米级质子传导性聚合物。质子传导性聚合物可以是氟类、非氟类或烃类聚合物。

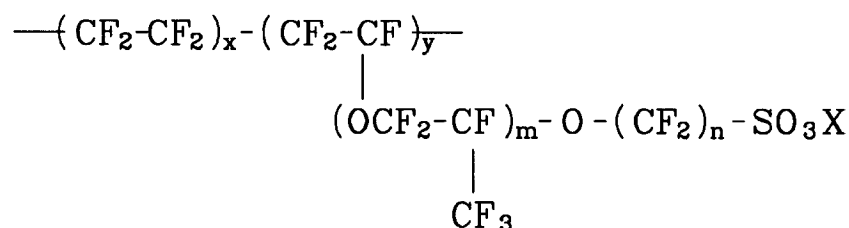
[0042] 根据一个实施方案,氟类质子传导性聚合物可以在其侧链上具有阳离子交换基团的离子交换树脂,所述阳离子交换基团选自磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及它们的衍生物。在一个实施方案中,离子交换树脂具有 3 ~ 33 范围的离子交换率。在本说明书中,“离子交换树脂的离子交换率”取决于聚合物主链中的碳原子数和阳离子交换基团数。这个值相当于约 500 ~ 2000 当量 (EW)。所述当量值被定义为中和 1 当量的碱 (NaOH) 所需要的酸性聚合物的重量。如果当量过大,则阻抗会增加;而如果其过小,则机械性能会恶化。因此,需要控制当量值以保持期望的性能。

[0043] 在一个实施方案中,氟类质子传导性聚合物的质子传导性基团中的氢 (H) 能够被 Na、K、Li、Cs 或四丁基铵所取代。当质子传导性聚合物侧链的末端的质子传导性基团中的 H 被 Na 或者四丁基铵取代时,可以分别使用 NaOH 或者氢氧化四丁基铵。当 H 被 K、Li 或者 Cs 取代时,可以使用用于取代的适宜化合物。由于这种取代在本领域中已公知,省略详细的说明。

[0044] 在一个实施方案中,氟类质子传导性聚合物包括全氟类聚合物或者氟醚类聚合物。实例包括下述化学式 2 的聚(全氟磺酸) (NAFION™, E. I. du Pont de Nemours Company), 下述化学式 3 的 Aciplex (Asahi Kasei Chemical)、Flemion (Asahi Glass) 和 Fumion (商业化为 Fumatech) 氟碳乙烯基醚,以及下述化学式 4 的乙烯基醚氟化物。在美国专利 Nos. 4, 330, 654、4, 358, 545、4, 417, 969、4, 610, 762、4, 433, 082、5, 094, 995、5, 596, 676 和 4, 940, 525 中公开的聚合物也可以利用,这些专利的公开内容通过引用在此并入。

[0045] 化学式 2

[0046]



[0047] 其中, X 为 H、Li、Na、K、Cs、四丁基铵或者  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  均独立地表示 H、 $\text{CH}_3$  或者  $\text{C}_2\text{H}_5$ , m 为大于等于 1, n 为大于等于 2, x 约为 5 ~ 13.5, y 为大于等于 1000。

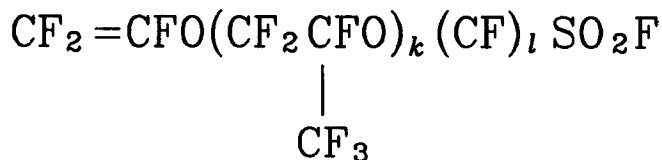
[0048] 化学式 3

[0049]  $\text{MSO}_2\text{CFRfCF}_2\text{O}[\text{CFYCF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$

[0050] 其中, Rf 为氟或者  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的全氟烷基, Y 为氟或者三氟甲基, n 为 1 ~ 3 的整数, M 选自氟、羟基、氨基和 -OMe (Me 为碱金属基或者季铵基)。

[0051] 化学式 4

[0052]



[0053] 其中, k 为 0 或 1, l 为 3 ~ 5 的整数。

[0054] 在一个实施方案中, 上述化学式 2 的全氟磺酸 (NAFION™) 的磺酸端基被水合而形成胶束结构, 该结构可以提供质子迁移通道并且类似于典型的水酸溶液而发挥作用。

[0055] 非氟类质子传导性聚合物的实例包括苯并咪唑类聚合物、聚酰亚胺类聚合物、聚醚酰亚胺类聚合物、聚苯硫醚类聚合物、聚砜类聚合物、聚醚砜类聚合物、聚醚酮类聚合物、聚醚醚酮类聚合物、聚苯基喹啉类聚合物、聚醚类聚合物、聚苯醚类聚合物以及聚磷嗪类聚合物。该非氟类质子传导性聚合物的更具体的实例包括聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚砜、聚砜衍生物、磺化聚(醚醚酮 (s-PEEK))、聚苯醚、聚苯硫醚、聚磷嗪以及它们的混合物。

[0056] 烃类质子传导性聚合物的实例包括被接枝到聚乙烯、聚丙烯、氟乙烯聚合物和乙烯/四氟乙烯聚合物上的聚苯乙烯磺酸聚合物。

[0057] 质子传导性聚合物的实例包括全氟类聚合物、聚聚苯并咪唑类聚合物及聚砜类聚合物。根据一个实施方案, 优选聚(全氟磺酸酯)。

[0058] 根据本发明的一个实施方案, 质子传导性聚合物可以单独或者混合使用。所述聚合物可以相对于聚合物电解质膜的总重量为 10 ~ 90wt% 的量而使用, 该用量取决于聚合物电解质膜所期望的性能。根据本发明的另一个实施方案, 质子传导性聚合物可以 20 ~ 80wt% 的量而使用, 根据又一实施方案, 可以 30 ~ 70wt% 的量而使用。

[0059] 在根据本发明的实施方案的聚合物电解质膜中, 质子传导性聚合物纳米微粒可以包括固态或者分散在去离子水和醇类溶剂中的非氟类、烃类或者氟类阳离子交换树脂微粒。其可以具有 10 ~ 200nm 的尺寸。根据另一个实施方案, 其可以具有 10 ~ 100nm 的尺寸。

[0060] 当氟类阳离子交换树脂以极少量被提供时, 聚合物电解质膜可能会具有较差的离子传导性。相反, 当以极多量被提供时, 可能会具有较差的机械强度和较差的燃料气体(和/或液体)分离性能。

[0061] 另外, 根据一个实施方案, 上述微粒可以由选自磺化聚酰亚胺类、磺化聚砜类、聚(醚醚酮)类 (s-PEEK)、聚苯并咪唑类 (PBI) 聚合物等构成的组中的至少一种聚合物所形成。

[0062] 另外, 根据一个实施方案, 质子传导性聚合物纳米微粒可以包括嵌段共聚物。嵌段共聚物可以如下制作: 使用亲水性单体作为 S- 嵌段, 并使用疏水性单体作为 F- 嵌段, 将其共聚成双嵌段 (S-F) 或者三嵌段 (S-F-S 或 F-S-F) 型嵌段共聚物纳米微粒, 随后对共聚物进行磺化。在嵌段共聚物的制备过程的实施方案中, 由于外侧嵌段具有同样的性能, 当制造纳米微粒时共聚物可能会卷曲成类似项链的环状。亲水性单体可以包括具有  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  单

元的聚环氧乙烷和具有  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{ph})\text{H}-$  (其中 ph 为苯基) 单元的聚苯乙烯磺酸 (PSSA)。疏水性单体可以包括具有  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{H}-$  单元的聚乙烯基吡咯烷酮和具有  $-\text{COCRHNH}-$  单元的聚乙酰胺。

[0063] 根据本发明的一个实施方案, 聚合物电解质膜可以进一步包括一种或多种添加剂, 例如有机添加剂、无机添加剂或者其组合。在一个实施方案中, 提供的添加剂为一种微粉状的亲水性无机离子传导剂。从而, 当聚合物电解质膜在高于  $100^\circ\text{C}$  的温度处理时, 其中的湿气会被蒸发, 其能够防止质子传导性恶化。

[0064] 在一个实施方案中, 添加剂作为具有约  $10 \sim 500\text{nm}$  直径的粉末被分散在聚合物电解质膜中, 从而可以增加质子的运动点和 / 或增湿点。在一个实施方案中, 相对于 100 重量份整个聚合物电解质膜, 包含  $0.5 \sim 3$  重量份的量的添加剂。当添加剂的含量少于 0.5 重量份时, 其对聚合物电解质仅产生不明显的效果; 而当含量超过 3 重量份时, 其可能会具有较差的机械强度。

[0065] 在一个实施方案中, 上述添加剂包括作为质子传导剂的无机离子传导剂。其实例包括磷钨酸、硅钨酸、磷酸氢锆、 $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PCH}_{a_2}\text{OH})_a(\text{O}_{b_1}\text{PC}_{b_2}\text{H}_{b_3}\text{SO}_{b_4}\text{H})_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $v\text{-Zr}(\text{PO}_{a_1}, \text{H}_{a_2}\text{PO}_{a_3})_a(\text{HO}_{b_1}\text{PC}_{b_2}\text{H}_{b_3}\text{SO}_{b_4}\text{H})_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PC}_{a_2}\text{H}_{a_3})_a\text{Y}_b$ 、 $\text{Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PCH}_{a_2}\text{OH})_a\text{Y}_b \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{PC}_{a_2}\text{H}_{a_3}\text{SO}_{a_4}\text{H})_a \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_{a_1}\text{POH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{P}_2\text{O}_5)_a(\text{ZrO}_2)_b$  玻璃、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃以及它们的混合物。在上述式中,  $a_1, a_2, a_3, a_4, a, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  和  $b$  均独立地表示  $0 \sim 14$  范围的整数,  $n$  表示  $0 \sim 50$  范围的整数。

[0066] 在另一个实施方案中, 质子传导剂可以根据相关领域中的公知方法担载在载体上。在一个实施方案中, 载体可以额外地改善质子传导剂的机械性能, 其包括阳离子交换树脂和无机添加剂。

[0067] 载体可以包括二氧化硅 (气相二氧化硅, 商品名: Aerosil、Cabosil 等)、粘土、氧化铝、云母或者沸石 (商品名: SAPO-5、XSM-5、AIPO-5、VPI-5、MCM-41 等)。粘土实例包括蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、合成锂皂石 (laponite) 或者四硅云母。

[0068] 根据本发明的另一个实施方案, 提供一种包括上述聚合物电解质膜的燃料电池系统。本发明的燃料电池系统包括至少一个发电元件、燃料供给器和氧化剂供给器。

[0069] 根据一个实施方案, 每个发电元件均包括具有设置在各侧面的隔板的膜电极组件。其通过燃料的氧化和氧化剂的还原来发电。

[0070] 根据一个实施方案, 每个阴极和阳极均包括电极基材和催化剂层。

[0071] 催化剂层可以包含选自由铂、钌、钨、铂-钌合金、铂-钨合金、铂-钨合金、铂-M 合金 (其中 M 为选自 Ga、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Mo、W、Rh 及其组合中的过渡元素) 以及它们的混合物构成的组中的铂类催化剂。根据一个实施方案, 阳极和阴极可以由同样的材料构成。然而, 在关于直接氧化燃料电池的另一个实施方案中, 阳极可以包含铂-钌合金催化剂, 以防止由于在反应中产生的 CO 而引起的催化剂中毒。更具体来说, 铂类催化剂的非限制性实例选自由 Pt、Pt/Ru、Pt/W、Pt/Ni、Pt/Sn、Pt/Mo、Pt/Pd、Pt/Fe、Pt/Cr、Pt/Co、Pt/Ru/W、Pt/Ru/Mo、Pt/Ru/V、Pt/Fe/Co、Pt/Ru/Rh/Ni、Pt/Ru/Sn/W 及它们的组合构成的组中。

[0072] 这种金属催化剂可以采用金属本身 (黑催化剂), 或者可以担载在载体上。载体实例包括碳材料如乙炔黑、登卡黑 (denka black)、活性炭、凯琴黑 (ketjen black) 和石墨以

及无机微粒如氧化铝、二氧化硅、氧化锆或氧化钛。在一个实施方案中,通常使用碳。

[0073] 在一个实施方案中,催化剂层可以通过以适当的比率混合催化剂、粘合剂和溶剂,并且将混合物涂敷在电极基材上而形成。

[0074] 粘合剂的实例包括能够发挥离聚物作用的质子传导性聚合物。质子传导性聚合物的实例包括如全氟磺酸酯等氟类聚合物、聚酰胺类聚合物、聚醚类聚合物、苯并咪唑类聚合物、聚酰亚胺类聚合物、聚醚酰亚胺类聚合物、聚苯硫醚类聚合物、聚砜类聚合物、聚醚砜类聚合物、聚醚酮类聚合物、聚醚醚酮类聚合物以及聚苯基喹啉类聚合物等。质子传导性聚合物的离子交换基团中的氢(H)能够被Na、K、Li、Cs或四丁基铵所取代。当质子传导性聚合物侧链的末端的离子交换基团中的H被Na或者四丁基铵取代时,在制备催化剂组合物的过程中可以分别使用NaOH或者氢氧化四丁基铵。当H被K、Li或者Cs取代时,可以使用用于取代的适宜化合物。由于这种取代在本领域中已公知,省略详细的说明。

[0075] 在一个实施方案中粘合剂树脂可以单独或者混合使用。可以将粘合剂树脂与非传导性聚合物一起使用,以提高聚合物电解质膜和催化剂层之间的粘合性。粘合剂树脂的用量可以基于聚合物电解质膜所期望的性能来进行调整。

[0076] 上述非传导性聚合物的非限制性实例包括聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯/四氟乙烯(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、十二烷基苯磺酸、山梨糖醇及它们的混合物。

[0077] 溶剂的实例包括水、如甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃、丙酮以及它们的混合物。

[0078] 电极基材支持阳极和阴极,并且提供用于向催化剂层输送燃料和氧化剂的通道。在一个实施方案中,电极基材由例如碳纸、碳布、碳毡或者金属布(由金属纤维组成的多孔膜或者设置在由聚合物纤维组成的布的表面的金属膜)等材料构成。然而,所述电极基材并限于此。

[0079] 在一个实施方案中,电极基材可以用氟类树脂处理成防水的,防止由于在燃料电池运作中产生的水所引起的扩散效应变差。氟类树脂的实例包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化乙烯丙烯、聚氯三氟乙烯、氟乙烯聚合物以及它们的混合物。

[0080] 在一个实施方案中,在电极基材和催化剂层之间可以增加微孔层以提高反应物扩散效应。微孔层通过包括具有特定粒径的传导性粉末。传导性材料的实例包括碳粉、炭黑、乙炔黑、活性炭、碳纤维、富勒烯、纳米碳以及它们的混合物,但并不限于此。纳米碳的实例包括碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米丝、碳纳米角、碳纳米环及它们的混合物。在一个实施方案中,微孔层通过在电极基材上涂布含有传导性粉末、粘合剂树脂和溶剂而形成。粘合剂树脂的实例包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇及纤维素醋酸酯,但并不限于此。溶剂的实例包括如乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇等醇类、水、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜及N-甲基吡咯烷酮,但并不限于此。

[0081] 涂布方法可以包括丝网印刷法、喷涂法、刮板涂布法、凹版涂布法、浸涂法、丝网遮蔽法及涂漆法,但并不限于此。采用的方法取决于组合物的粘性。

[0082] 参照图2描述根据本发明的实施方案的燃料电池系统1。根据图2,燃料供给器5和氧化剂供给器7向电池堆15供应燃料和氧化剂。该电池堆包括多个发电元件3,其通过

燃料和氧化剂的电化学反应产生电能。

[0083] 燃料供给器 5 包括贮存燃料的罐 9 及燃料泵 11, 其向电池堆 15 供应燃料。氧化剂供给器 7 包括泵 13, 用于向电池堆供应氧化剂。燃料可以包括液态或气态氢、如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等烃类燃料或者天然气。氧化剂可以包括氧或空气。尽管例示了泵 11 和 13, 本发明并不限于这种结构, 本发明的燃料电池系统包括其他结构, 例如燃料和氧化剂通过扩散被供应到电池堆的结构。

[0084] 每个发电元件 3 均包括: 膜电极组件 17, 氧化氢或者燃料并且还原氧化剂; 隔板 19 和 19', 分别设置在膜电极组件 17 的相对侧面上, 供应燃料和氧化剂。

[0085] 下面的实施例更详细地例示了本发明。然而, 应当理解的是本发明并不限于这些实施例。

[0086] 实施例 1

[0087] 60g 市售的 20wt% NAFION™/H<sub>2</sub>O (E. I. duPont de Nemour Inc., EW = 1100: 在化学式 2 中, X 为 H, m = 1, n = 2, x 约为 5 ~ 13.5, y 大于 1000) 质子传导性聚合物纳米微粒 (100nm) 分散溶液与 0.82g NaOH 和 9g 聚乙二醇二丙烯酸酯 (Aldrich, MW = 742, 在化学式 1 中 p = 14) 在室温下机械搅拌 6 小时。随后, 向搅拌后的混合物中加入 0.9g 氯苯甲酮, 再搅拌混合物 5 分钟。最终产物被涂布到玻璃板上, 随后照射 1kV 紫外线来制备聚合物电解质膜。

[0088] 催化剂浆液如下制备: 分别将 5wt% NAFION™/H<sub>2</sub>O/2-丙醇溶液、1M 氢氧化四丁基铵 / 甲醇二丙二醇和去离子水与 Pt-Ru 黑 (黑, 催化剂没有担载在载体上, Johnson Matthey, HiSpec 6000) 和 Pt 黑 (Johnson Matthey, HiSpec1000) 微粒混合。该浆液被涂布在聚合物电解质膜的任意一侧, 随后在 200°C 用 500psi 压力热压 3 分钟直至 4mg/cm<sup>2</sup> 载荷, 放置阳极和阴极。相对于催化剂层中的催化剂重量包含 15wt% 的量的 NAFION™。三层膜电极组件与 SGL Carbon Company 制造的 31BC 电极基材 (扩散层) 结合来制备五层膜电极组件 (MEA)。

[0089] 将制备的 MEA 插入两个涂布有聚四氟乙烯的玻璃纤维衬垫之间, 随后插入两个具有预成型的气体和冷却通道的隔板之间, 接着在铜端板间压缩来制造单元电池。在该单元电池被注入甲醇和氮后, 测定甲醇穿越电流 (cross-over current)。另外, 在其被注入甲醇和环境空气后, 基于电池温度和甲醇浓度测定电量变化。

[0090] 比较例 1

[0091] 用 100°C 的 3% 过氧化氢溶液和 0.5M 硫酸水溶液处理 125 微米的市售 NAFION™115 膜 1 小时, 随后用 100°C 的去离子水洗涤来制备聚合物电解质膜。

[0092] 比较例 2

[0093] 采用与比较例 1 同样的方法, 通过预处理 25 微米的市售 Gore-Select 膜来制备聚合物电解质膜。

[0094] 比较例 3

[0095] 在室温下搅拌 100g 市售的 5wt% NAFION™/H<sub>2</sub>O/2-丙醇 (SolutionTechnology Inc., EW = 1100) 溶液 48 小时, 蒸发溶剂而制备约 5g NAFION™ 凝胶。添加 95g 二甲基乙酰胺来制备 5wt% NAFION™/二甲基乙酰胺溶液。该溶液在 60°C 双重蒸发器中预热 24 小时, 蒸发掉残留的水分。

[0096] 将 5g 聚偏氟乙烯 (Elf Atochem America, Inc., Kynar Flex 761) 溶解在 95g 二甲基乙酰胺中来制备 5wt% 聚偏氟乙烯 / 二甲基乙酰胺溶液。随后, 将 20g 聚偏氟乙烯 / 二甲基乙酰胺溶液与 50g 制备的 5wt% NAFION™ / 二甲基乙酰胺溶液混合。

[0097] 随后, 向混合溶液中加入 1g 聚乙二醇二丙烯酸酯 (Aldrich, MW = 742), 并在 50°C 迅速搅拌 10 分钟。接着, 向再次迅速搅拌 10 分钟的混合物中加入 0.03g 过氧化苯甲酰。采用刮板涂布法将最终混合物涂布在聚四氟乙烯的表面。

[0098] 制备的薄膜在维持于约 100°C 的烘箱中加热 12 小时来制作厚度 30 微米的复合聚合物电解质膜。

[0099] 根据实施例 1 和比较例 1 ~ 3 制备的电解质膜通过基于温度的阻抗测定法测量离子传导率, 并且通过使用 BekkTech Company 制造的用于测定传导率的电池来测量相对湿度变化。结果示于表 1 中。

[0100] 另外, 根据实施例 1 和比较例 1 ~ 3 制备的电解质膜被如下评价甲醇渗透性: 将电解质膜样品设置在双室扩散电池的中心, 随后分别在两端流通 15wt% 甲醇 / 除去离子的混合溶液和去离子水, 测量折射率变化而求出渗透的甲醇浓度。进而, 通过 5×5cm<sup>2</sup> 电解质膜在室温下由于湿气膨胀产生的面积增加率, 测量电解质膜的面积变化。结果示于下述表 1 中。

[0101] 表 1

[0102]

	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	传导率 (S/cm)	基于膜厚度的 传导率 (S/cm <sup>2</sup> )	甲醇渗透率 (cm <sup>2</sup> /sec)	体积膨胀率 (5M 甲醇) (%)	电量密度 70°C、0.4V (mW/cm <sup>2</sup> )
实施例 1	50	0.063	12.6	$5.11 \times 10^{-7}$	15	115
比较例 1	125	0.082	6.56	$2.03 \times 10^{-6}$	45	120
比较例 2	50	0.057	11.4	$3.12 \times 10^{-5}$	14	85
比较例 3	50	0.041	8.2	$7.21 \times 10^{-7}$	25	90

[0103] 如表 1 所示, 与比较例 1 的纯 NAFION™ 膜相比, 实施例 1 的聚合物电解质膜虽具有较差的离子传导率, 但具有改善的传导率 (S/cm<sup>2</sup>), 这是由于机械强度被增强, 从而能够制作成薄膜。另外, 实施例 1 的聚合物电解质膜与比较例 1 的纯 NAFION™ 膜相比具有更好的尺寸稳定性和对甲醇的阻隔性。当在同样的条件下于 70°C 运作时, 其还具有与比较例 1 相当的单元电池电量密度。进而, 实施例 1 的聚合物电解质膜能够通过照射紫外线交联低聚物在几秒钟内形成电解质基体, 从而提供改进的生产率。

[0104] 另外, 实施例 1 的聚合物电解质膜具有与比较例 2 的增强性复合膜相当的尺寸稳定性, 但甲醇渗透性低于比较例 2, 所述比较例 2 具有过高的甲醇渗透率。当在 70°C 运作时, 其也具有优异的单元电池电量密度。

[0105] 进而,实施例 1 的聚合物电解质膜与比较例 3 相比具有更好的尺寸稳定性和更低的甲醇渗透性,当在 70°C 运作时,其还具有优异的单元电池电量密度。

[0106] 图 3A 和 3B 是分别表示实施例 1 和比较例 3 的聚合物电解质膜的截面的 SEM 照片。如图 3A 和 3B 所示,在同样的 NAFION™ 含量下,由于更小的质子传导性微粒尺寸和更窄的尺寸分布,根据实施例 1 的聚合物电解质膜与比较例 3 相比表现出更均一的截面形态。

[0107] 如上所述,由于本发明的用于燃料电池的聚合物电解质膜可以快速且容易地被制造,本发明能够以优异的生产率提供聚合物电解质膜。另外,本发明的用于燃料电池的聚合物电解质膜可以被制造成薄膜。从而,本发明可以提供具有优异的尺寸稳定性和烃类阻隔性的聚合物电解质膜。

[0108] 尽管对本发明的几个实施例进行了显示和说明,但本领域的技术人员可以理解,在不背离权利要求及其等价范围所限定的原理和精神下,可对这些实施例进行各种变化。

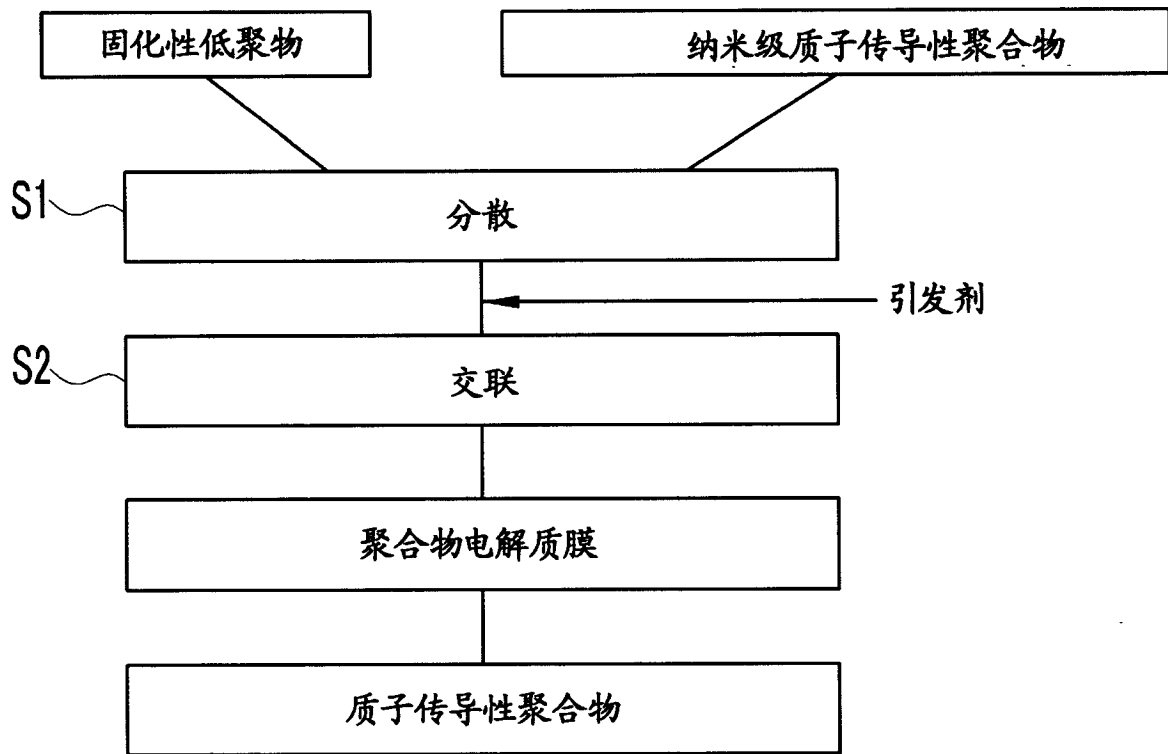


图 1

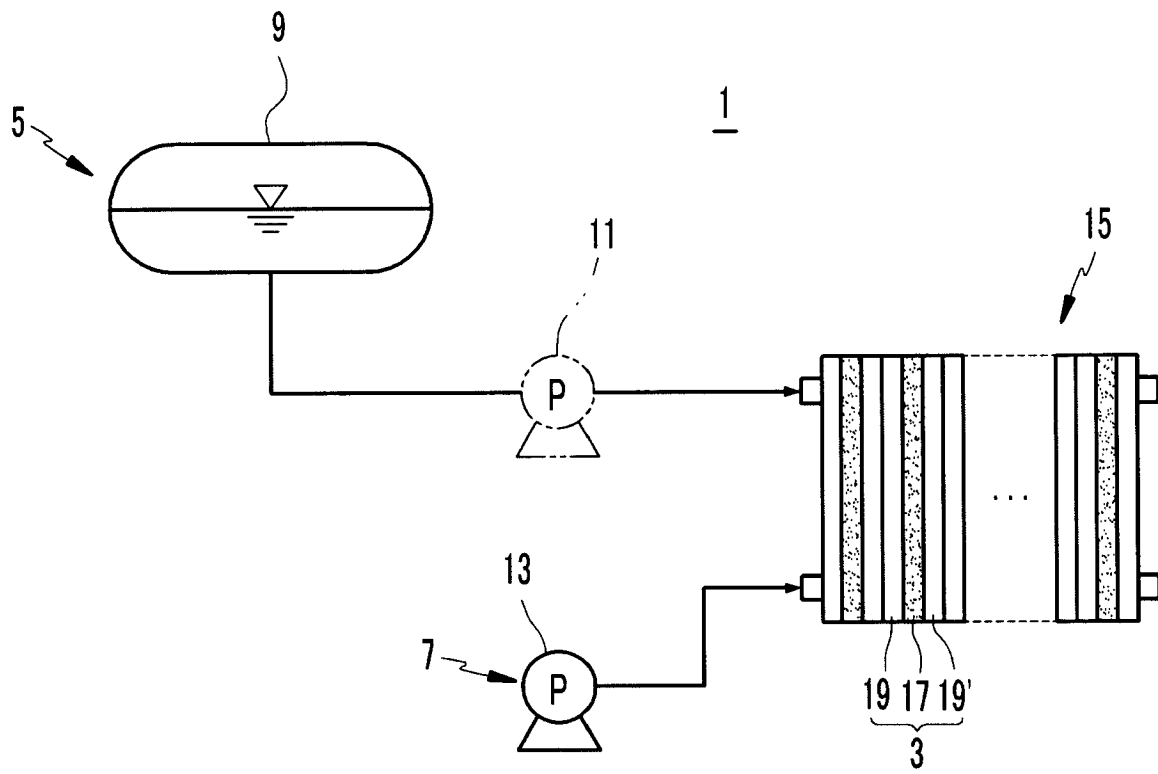


图 2

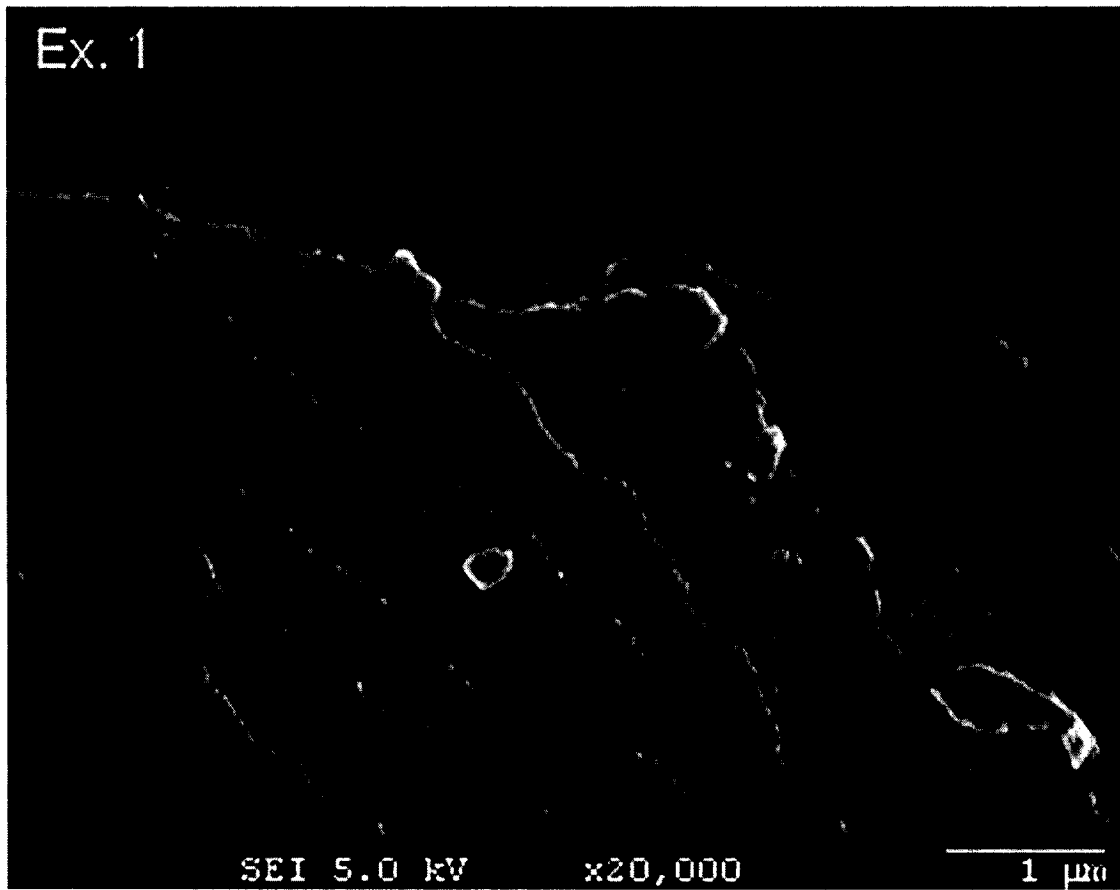


图 3A

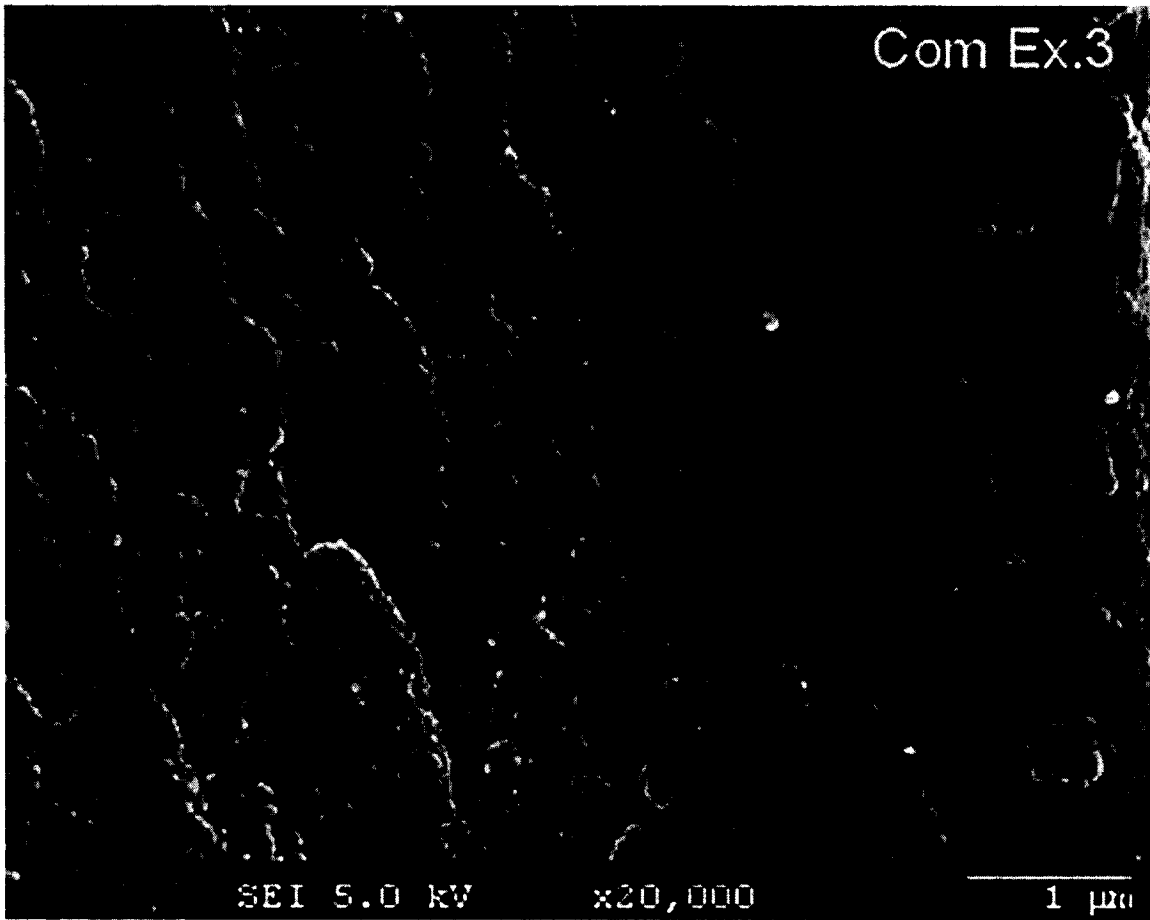


图 3B