

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 8/10
C08J 5/22 H01B 1/12
B01D 71/06 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02808744.5

[43] 公开日 2005 年 2 月 9 日

[11] 公开号 CN 1579032A

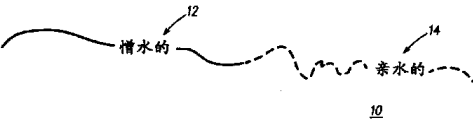
[22] 申请日 2002.3.20 [21] 申请号 02808744.5
[30] 优先权
[32] 2001. 4. 23 [33] US [31] 09/797,557
[86] 国际申请 PCT/US2002/008879 2002.3.20
[87] 国际公布 WO2002/087001 英 2002.10.31
[85] 进入国家阶段日期 2003.10.23
[71] 申请人 摩托罗拉公司
地址 美国伊利诺斯
[72] 发明人 阿利森·M·费希尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 聚合物电解质薄膜
[57] 摘要

一种聚合物电解质薄膜包括憎水的烃区域，包含共价结合的酸官能团和质子官能团的亲水区域。憎水的烃区域和亲水区域共价结合以形成单个聚合物分子。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚合物电解质薄膜, 包括:
憎水的烃区域;
亲水区域, 包含共价结合的酸官能团和质子官能团;
其中憎水的烃区域和亲水区域共价结合, 以形成单个聚合物分子。
2. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 其中憎水的烃区域是交联的。
3. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 其中亲水区域是交联的。
4. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 其中单个聚合物分子是嵌段共聚物。
5. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 其中单个聚合物分子是互穿聚合物网络。
6. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 其中憎水的烃区域包括苯乙烯, 4-烷基苯乙烯, 异戊间二烯, 丙烯酸酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸酯, 乙烯基芳香单体, 或乙烯基醚单体中至少一种。
7. 权利要求 1 的聚合物电解质薄膜, 亲水区域包含共价结合的酸官能团和质子官能团, 包括羟基化的丙烯酰胺, 丙烯酸酯, 丙烯腈, 乙烯胺例如 4-乙烯基吡啶, 具有至少一个磺酸基的单体例如 4-乙烯苯磺酸, 或磺酰氟化物取代单体中的至少一种。
8. 一种聚合物电解质薄膜, 包括:
交联的憎水烃区域;
交联的亲水区域, 包含共价结合的酸官能团和质子官能团;
其中憎水的烃区域和亲水区域共价结合以形成嵌段共聚物。
9. 权利要求 8 的聚合物电解质薄膜, 其中憎水的烃区域包括苯乙烯, 4-烷基苯乙烯, 异戊间二烯, 丙烯酸酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸酯, 乙烯基芳香单体, 或乙烯基醚单体中的至少一种。
10. 权利要求 8 的聚合物电解质薄膜, 亲水区域包含共价结合

的酸官能团和质子官能团，包括羟基化的丙稀酰胺，丙烯酸酯，丙稀腈，乙烯胺例如 4-乙烯基吡啶，具有至少一个磺酸基团的单体例如 4-乙烯苯磺酸，或者磺酰氟化物取代单体中的至少一种。

11. 一种形成聚合物电解质薄膜的方法，包括如下步骤：

提供起始物分子；

提供未官能化的憎水单体；

提供反应物，从而使起始物分子和未官能化的憎水单体经历化学反应，形成特征为嵌段共聚物的磺酰氟化物官能团；

将嵌段共聚物浇铸成薄膜；

光化学地交联该薄膜；

将磺酰氟化物官能团转变成磺酸官能团，从而形成聚合物电解质薄膜。

12. 根据权利要求 11 的形成聚合物电解质薄膜的方法，其中提供起始物分子的步骤包括提供苄基氯起始物或者卤化酯，诸如乙基 2-溴基异丁酸酯中的至少一种。

13. 根据权利要求 11 的形成聚合物电解质薄膜的方法，其中提供未官能化的憎水单体的步骤包括提供苯乙烯，4-烷基苯乙烯，异戊间二烯，丙烯酸酯，丙稀酰胺，甲基丙烯酸酯，乙烯基芳香单体，和乙烯基醚单体中的至少一种。

14. 根据权利要求 11 的形成聚合物电解质薄膜的方法，其中提供反应物的步骤包括提供一种过渡金属化合物或一种溶剂中的至少一种。

15. 根据权利要求 11 的形成聚合物电解质薄膜的方法，其中将嵌段共聚物浇铸成薄膜的步骤包括溶液涂布，浸涂或旋涂中的一种。

16. 根据权利要求 11 的形成聚合物电解质薄膜的方法，还包括通过在接近该薄膜 Tg 的温度下退火来优化薄膜微观结构的步骤。

聚合物电解质薄膜

发明领域

本发明涉及一种聚合物电解质薄膜，尤其涉及一种在聚合物电解质燃料电池及相关应用中使用的薄膜。

发明背景

燃料电池技术提供氢质子和来自空气或作为纯气体的氧的结合。该过程使用夹在两个电极，也就是阳极和阴极之间的质子交换膜（PEM）来实现。典型用于聚合物电解质薄膜燃料电池（PEMFC）的薄膜材料是 Nafion®全氟化的磺酸聚合物。全氟化的磺酸聚合物被认为经历微相分离，这意味着亲水的磺酸将缔合聚集成与全氟化碳聚合物骨架分开的分隔区域。骨架区域是憎水的，并且不是物理交联的，这意味着链流动性没有被严格地限制。当薄膜与水结合时，水分子进入亲水区域，增加亲水区域的大小和形状，以及薄膜离子导电率。这些动态结果的效应是最大燃料电池性能的相当狭窄的操作窗口。在低级的水合作用，也就是低湿度和温度超过 80°C，Nafion®的质子导电率显著地下降。Nafion®薄膜的其他问题是高成本，高的水渗透阻力，和高的甲醇渗透率。

Nafion®作为燃料电池薄膜的有实力的一面在于当薄膜形成时它形成微相分离的结构。具体地，薄膜包括分散于憎水基体中的亲水（喜水）离子“束”或“通道”。但是，因为缺少共价的交联，最佳性能的最优结构不可能是固定的，也就是，质子导电率，通道大小，和水合程度是动态的并且随着操作条件而改变。Nafion®薄膜的另一个问题在于质子需要水或其他类似的官能团以迁移穿过薄膜。Nafion®中没有可以实现该功能的另外的羟基。通道中醚氧原子的侧面被强的吸电子 CF_2 基团包围，这使得醚氧上的孤电子对更不能共用

移动的质子。

一般而言，获得新薄膜材料的最新方法是增加磺酸基到预先形成的芳族聚合物。该方法存在有一些问题。首先，这些磺酸基的酸度通常比 Nafion® 中的氟磺酸基小得多，使获得可观的质子导电率而不凭借非常高的磺化度更加困难，非常高的磺化度可能导致薄膜的机械性和溶解性问题。第二，不能保证磺化将在薄膜中产生通道结构。高芬芳的，刚性聚合物例如聚酰亚胺，和聚苯并咪唑等，因为空间原因，可能不能采用穿过薄膜的良好质子迁移率所需的结构。第三，水仍然是在这些薄膜中的质子转移必需的，因为可能没有可以与质子形成氢键从而有利于质子转移的官能团存在。

因此，补救现有技术中所固有的前述和其他不足将是非常有利的。这里提出的新颖的嵌段共聚物将提供在燃料电池设备中，尤其是在聚合物电解质薄膜燃料电池中使用的改进的薄膜材料。因此，本发明一个目的是提供一种新颖的改进的聚合物电解质薄膜，其特征在于一种三维结构，其中孔隙被对准并且用于有效的质子转移而不用显著增加水合作用。

本发明另一个目的是提供一种新颖的改进的聚合物电解质薄膜，其中甲醇渗透率降低。

本发明再一个目的在于提供一种新颖的改进的聚合物电解质薄膜，其具有改进的热和机械稳定性。

本发明又一个目的在于提供一种新颖的改进的聚合物电解质薄膜，其在要求较高甲醇浓度的燃料电池应用中使用，从而提供改进的燃料利用率，增强的阴极催化活度，和减小的水回收系统复杂度。

发明概述

简要地，为了根据本发明优选实施方案来达到本发明的期望目的，提供一种聚合物电解质薄膜和一种制造方法，包括憎水的烃区域和包含共价结合的酸官能团与质子官能团的亲水区域。憎水烃区域和亲水区域共价结合以形成单个聚合物分子。

附图简述

本发明的前述和进一步以及更多的具体目标和优点将从结合附图的下面其优选实施方案的详细描述而对本领域的技术人员变得容易明白，其中：

图 1 说明根据本发明的不对称二嵌段共聚物的总体结构；

图 2 说明用于制备根据本发明的嵌段聚合物的可能单体；

图 3 说明根据本发明的一种制造新颖聚合物电解质薄膜的方法。

优选实施方案详述

活性聚合化方法，特别是准活性或可控自由基聚合（CRP）的最新发展已经使得在燃料电池形成方面改进燃料电池薄膜成为可能。尤其是，由嵌段共聚物形成的薄膜在薄膜形成时提供微相分离。合成出来的形态的控制将通过优化每个嵌段的分子结构，每个嵌段的相对长度，如果必要的话，通过附加的处理例如在形成图案的自组装单层贴合表面上形成薄膜来实现。通过使用“可控”自由基聚合方法合成嵌段共聚物，每个嵌段的大小可以改变，并且每个将具有窄的聚合度分布性。另外，这些自由基聚合方法容许广泛的各种各样的功能团。因此，分子结构，亲水功能团的密度，聚合物 Tg，和机械性能，可以具体地定义。所提出的聚合物电解质薄膜的化学性质的更详细描述如下，从准活性自由基聚合方法的描述开始。

嵌段共聚物因为它们独特分子结构所产生的性质而成为日益重要的材料。这些材料兼备原始均聚物的固有性质连同涉及相形态而出现的新性质的额外好处。具有窄聚合度分布性的嵌段共聚物被认为经历微相分离，这是两个嵌段不混溶性的结果。大量物理分离被防止，因为嵌段共价连接。合成出来的形态由两个嵌段的相对长度，每个嵌段的分子结构，分子量，和化学性质上不相似的嵌段之间互斥作用的大小来确定。其中，最多观察到的形态是可以定向为平行或垂直

于支撑表面的薄片和圆柱状，以及球形。最近已经报告几种技术，包括自组装，用于制造薄膜或不对称嵌段共聚物，并且在薄膜形态和方向上具有大量控制。

现在参考图 1，说明包括憎水的 A 嵌段（实线）12 和亲水的 B 嵌段（虚线）14 的不对称二嵌段共聚物 10 的总体结构。计划制备一连串不对称嵌段共聚物 A-B，其中 A 嵌段是烃并且可能包含某级别的在随后步骤中将经历光化学交联的官能团，并且亲水的 B 嵌段包含氟磺酸基团和质子官能团例如羟基或胺。这些新颖嵌段共聚物在薄膜形成时经历微相分离。更特别地，憎水嵌段 12 形成烃区域。亲水嵌段 14 包括共价结合的酸官能团和质子官能团。憎水烃区域 12 和亲水区域 14 共价结合以形成单个聚合物分子，特别地形成嵌段共聚物。

如前面所陈述的，合成出来的形态的控制将通过优化每个嵌段的分子结构，每个嵌段的相对长度，如果必要的话，通过附加的处理例如在形成图案的自组装单层贴合表面上形成薄膜来实现。通过使用“可控”自由基聚合方法来合成嵌段共聚物，每个嵌段的大小可以改变，并且每个将是窄的聚合度分布性。另外，这些自由基聚合方法容忍广泛的多种多样的官能团。在处理薄膜以实现最佳的微相分离之后，3D 结构可以通过 A 嵌段内的光化学交联来固定。

最通用的准活性自由基聚合系统是原子转移自由基聚合方法（ATRP）。使用 ATRP，可以聚合广泛的多种多样的单体，即使存在痕量杂质的情况下，并且产生一组性质不同的大分子结构。通过转移金属催化剂以形成可以通过增加单体来增殖的自由基，ATRP 使用典型地选自苄基氯和卤化酯，例如乙基 2 溴基异丁酸酯的起始物的可逆活化和减活化。合成出来的聚合物的分子量，或聚合度由起反应的单体的浓度与引入的起始物的浓度的比值来定义： $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ ，并且 200-200,000 之间的值是典型的。聚合度分布性非常低，通常在 1.04-1.5 之间，并且平均起来接近该范围较低的一端。这里描述一种方法，其使用例如图 2 中说明的那些单体 20 来制备用于聚合物电解

质薄膜燃料电池 (PEMFC) / 直接甲醇燃料电池 (DMFC) 应用的一连串二嵌段共聚物。更具体地说, 说明的是憎水的 'A' 嵌段 22, 和亲水的 'B' 嵌段块 24。如所示出的, 憎水嵌段 22 将使用已知经历自由基聚合的单体来构造, 例如下面单体的任意组合: 苯乙烯, 四烷基苯乙烯, 异戊间二烯, 丙烯酸酯, 丙稀酰胺, 甲基丙烯酸酯, 乙烯基芳香单体, 和乙烯基醚单体。交联是任选的并且可以通过电化学照射在后面的步骤中实现。最优级的交联将通过实验来确定。亲水嵌段 24 将使用例如选自下面的那些功能单体的组合来制备: 羟基化的丙稀酰胺和丙烯酸酯, 丙稀腈, 乙烯胺例如 4-乙烯基吡啶, 具有一个或多个磺酸基的单体例如 4-乙烯苯磺酸, 和能够经受 CRP 的磺酰氟化物取代单体。由本公开内容可以预期, 其他质子官能团可以包含在亲水嵌段 24 中。

现在参考图 3, 说明根据本发明被提出用来制备用于聚合物电解质薄膜的新颖嵌段共聚物的化学性质。除了需要确定最优级的交联 (n/m 的比) 之外, 将必须探测最佳的磺酸基载量 (x/y 的比), 以及最终地, 最佳的 B 嵌段相对于 A 嵌段的大小 ($[(n/m)/(x/y)]$; 也就是纳米通道的密度和形态)。

使用这里所提出的化学性质, 将不仅可以在亲水嵌段中包含现假设的实现良好质子迁移率的最佳官能团, 羟基, 而且还可以在亲水嵌段中包含其他官能团, 使得直接比较所得到的质子导电率。与羟基相比将是良好候选物的其他官能团包括: 羧酰胺, 羧酸, β 二酮, 酚, 磷酸, 和胺。这些可选的官能团将通过使用适当地官能化的乙烯基, 苯乙烯基, 丙烯酸酯, acrylamidyl 单体代替多羟基单体而在自由基聚合过程中被包含到亲水嵌段中。

图 3 中说明的是根据本公开内容用于处理聚合物以形成根据本发明用于燃料电池应用的薄膜的方法 30。如所说明的, 方法 30 中的第一步包括提供起始物分子 32 和未官能化的憎水单体 34。反应物 36 被提供, 其一般地包括过渡金属化合物, 溶剂, 或使反应继续下去的其他类似的材料。在反应 36 之后, 官能化的单体形成 38, 然后是嵌

段共聚物 40。如所示出的，新颖的嵌段共聚物 40 将使用标准过程例如溶液涂布 (solution casting)，浸涂 (dip-coating) 或旋涂来浇铸成薄膜 42。这样沉积的薄膜的机械，热和结构的性质将被确定，如果需要的话，薄膜的微观结构将通过在接近薄膜 Tg 的温度下退火，改变聚合物的微观结构，改变 n/m 的比，或通过某种其他的处理技术来优化。一旦获得期望的薄膜形态，薄膜可以被光化学地交联 44。交联将锁住 3D 结构并且提供增强的机械，化学，和热稳定性。在最后的步骤中，使用为制备 Nafion® 薄膜而研制的方法，通过磺酰氟化物官能团到磺酸官能团的转变 46，薄膜将变得质子导电。各种厚度的薄膜均由本公开内容所预期。

理想地，PEMFC 的薄膜包括低成本材料，具有高的机械，热，和化学稳定性，以及在宽的温度范围(-40°C~150°C)上和低湿度环境中的良好导电性。至于 DMFC，该薄膜附加地不透甲醇，并且显示低标准的水的电渗透力。因此，如这里所披露的，公开了一种聚合物电解质薄膜，其提供更高甲醇浓度的使用，相关水回收系统的复杂度减小，增强的阴极催化活性和提高的燃料利用率。总的结果是具有显著提高性能的燃料电池。

至此，应当理解已经提供一种新颖聚合物电解质薄膜和制造该薄膜的方法。一种聚合物电解质薄膜被公开，它为 PEMFC 中的应用及其他相关应用例如电化学处理，电化学传感器，电铬器件，电池，超电容器等，提供改进的热，化学和机械性质。

所公开方法的各个步骤为了解释而以特定顺序来进行，但是，应当理解，所公开方法的各个步骤在特定应用中可以与其他步骤交换和/或结合，并且打算公开方法中的所有这些改变都在权利要求书的范围内。

虽然我们已显示并描述了本发明的具体实施方案，进一步的修改和改进将被本领域技术人员想到。因此，我们期望，应当理解本发明并不局限于所示的特定形式，并且我们打算在附加的权利要求书中覆盖不背离本发明本质和范围的所有修改。

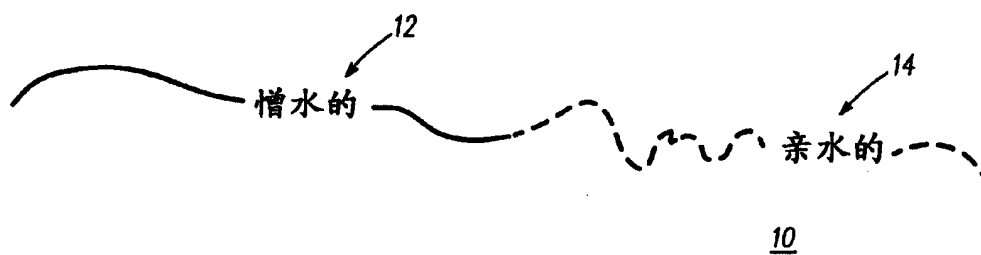


图1

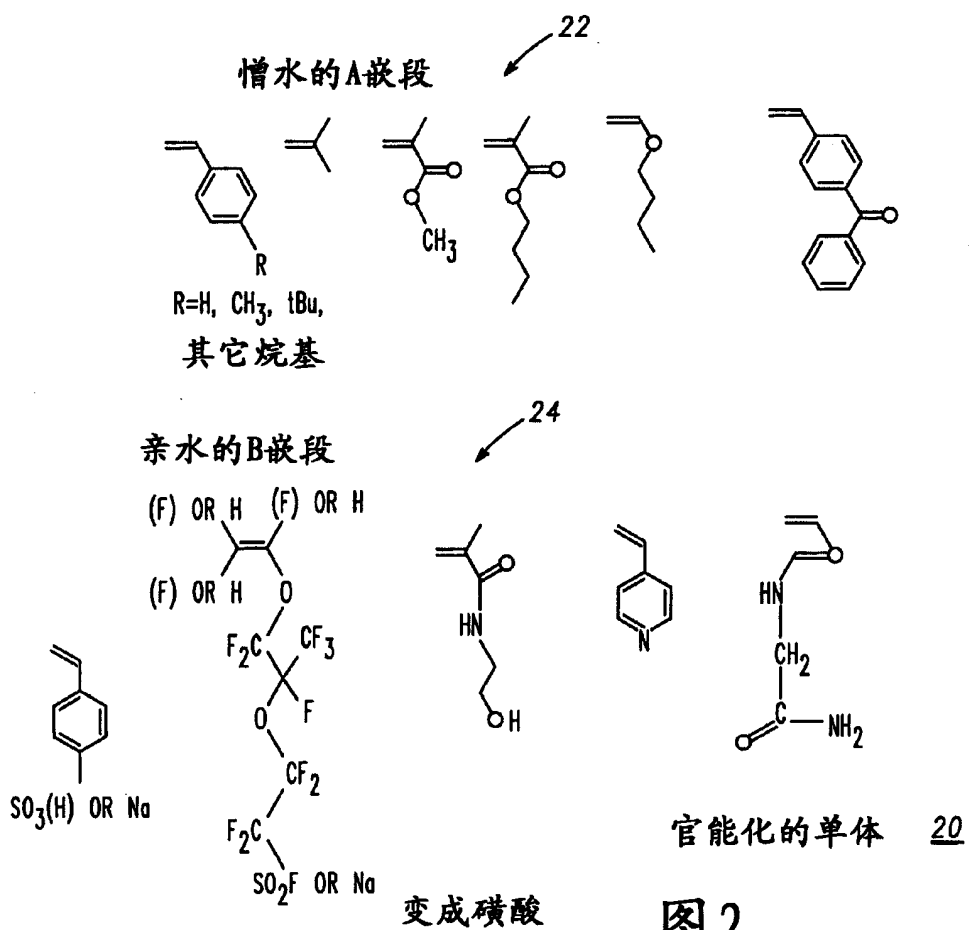


图2

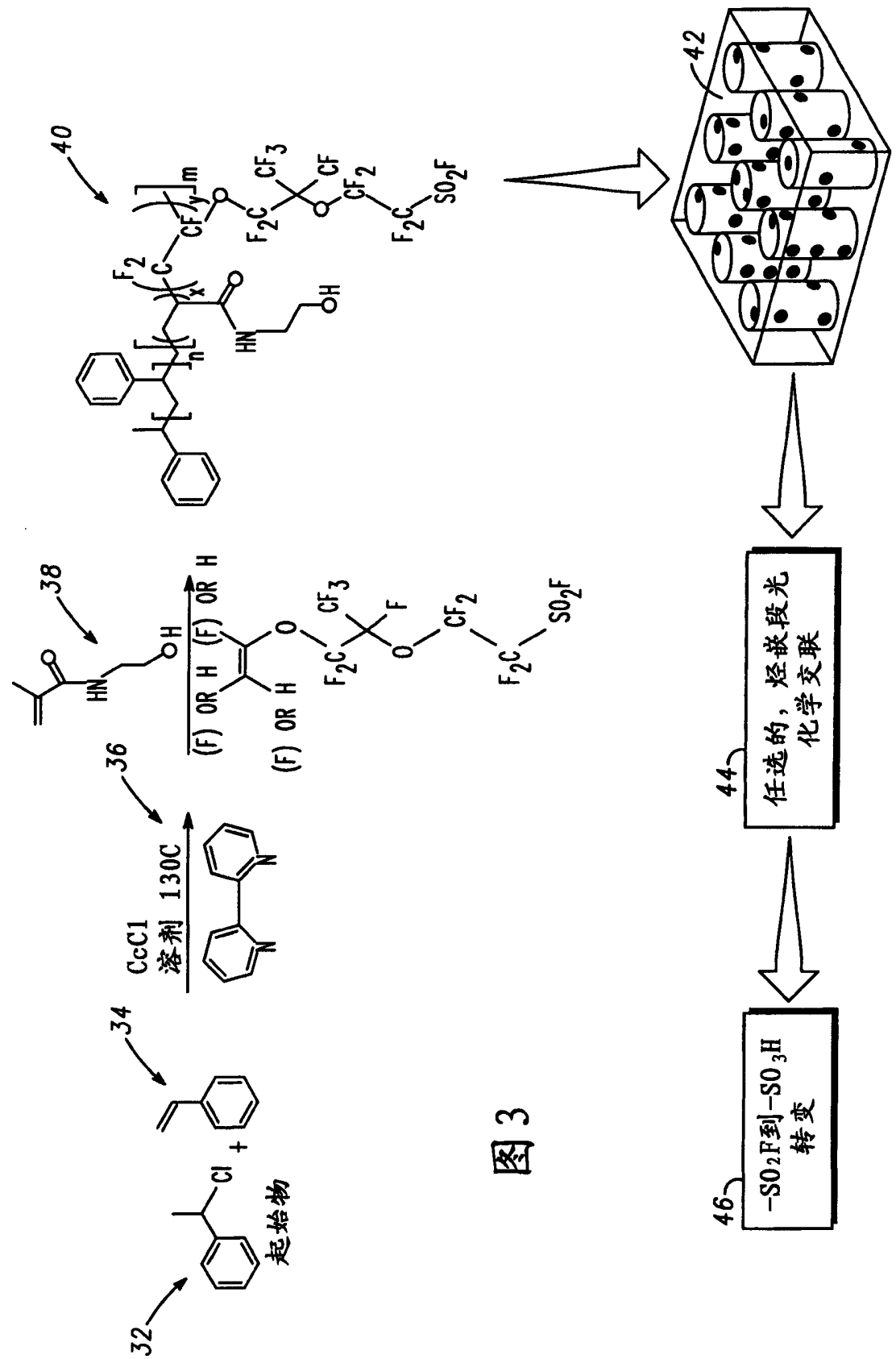


图 3