

發明專利說明書

200415818

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9221194

※申請日期：92-10-01

※IPC 分類：H01M8/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

供燃料電池用之質子交換膜(PEM)

PROTON EXCHANGE MEMBRANE (PEM) FOR A FUEL CELL

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商希爾格得有限公司

CELGARD INC.

代表人：(中文/英文)

雷施

LIE SHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊納州雪拉市南湖路13800號

13800 SOUTH LAKES DRIVE, CHARLOTTE, NORTH
CAROLINA 28273, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國

U.S.A

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

張正銘

ZHENGMING ZHANG

住居所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊納州雪拉市萊帝坎司路10314號

10314 LADY CANDICE LANE, CHARLOTTE, NORTH
CAROLINA 28270, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國

U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年11月15日；10/295,068
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年11月15日；10/295,068
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案主張2001年11月16日申請之美國臨時專利申請案第60/333,282號之優先權。

本發明揭示了一種供燃料電池用之質子交換膜(PEM)，其包含分散在聚合物基質中而適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料。

【先前技術】

燃料電池是用於產生電的電化學裝置。燃料電池通常包括一陽極、一陰極及夾在該陽極與該陰極之間的電解質。通常，燃料源(例如氫)被導入該陽極。電子在陽極被催化而自氫脫出，且經由一外接電路被傳遞跨經一負載，以到達該陰極，而該等游離質子則自該陽極傳導跨越該電解質，以到達該陰極。該等質子於陰極與氧(源自空氣)催化結合而形成水。

在該等燃料電池的發展中，在直接甲醇燃料電池(DMFC)上投入了很大的努力，該電池中用甲醇作為氫的來源。但是，甲醇的使用使得該電解質(亦稱為該質子交換材料(PEM))的選擇產生新的複雜層面。最通用的PEM包括全氟磺酸(PFSA)，且可購自Dupont、Dow及Gore，相似的材料可購自Ballard、Maxdem及Dais。參見美國專利6,059,943，其內容以引用的方式併入本文。該等材料包含大量的水以維持其質子交換能力。

與在DMFC中使用該等PEM有關的問題之一是"甲醇穿透"

(methanol crossover)。在此，甲醇在該陽極藉由水被吸收進該PEM，且藉由擴散跨越該膜而傳送至該陰極，與催化劑產生有害之結合，因而降低該燃料電池的整體效率。相信甲醇跨越該膜之移動速率與該等質子跨越該膜之移動速率相同。

因此，需要改良PEM，以使該質子跨越該膜的傳遞速率大於該甲醇跨越該膜的傳遞速率。

美國專利6,059,943揭示了一種PEM，其中該膜由充滿無機水合氧化物顆粒的聚合基質組成。該聚合基質在8欄，58行至9欄，8行及在10欄，64行至11欄，62行中有所描述。該等材料包括，舉例而言，PFSA、聚四氟乙烯(PTFE)、聚砒及聚氯乙烯(PVC)。該無機氧化物係描述成水合金屬氧化物，該金屬較佳選自由鈾、鎢、鋳及其混合物組成之群。見8欄，52行至68行及10欄，62行至64行。本發明的該單一實例討論了以 α 磷酸鋳水合物(α -Zr(HPO₄)₂·H₂O)浸透的多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜。

【發明內容】

本發明揭示一種新穎的PEM及使用該PEM之燃料電池。該質子電解質膜(PEM)包含聚合物基質及適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料，該陶瓷材料係均勻地分散在整體基質。該聚合物基質係選自由質子交換聚合物、非質子交換聚合物及其組合組成之群。該材料係選自由 β 氧化鋁、SnO₂(nH₂O)、煙霧狀二氧化矽、SiO₂、煙霧狀Al₂O₃、H₄SiW₁₂O₂(28H₂O)、錫絲光沸石/SnO₂複合物、磷酸鋳-磷酸

鹽/二氧化矽複合物組成之群。

【實施方式】

燃料電池意指將燃料轉化成電之電化學裝置，且其具有將質子電解質膜或質子交換膜(PEM)夾於其間的一陽極及一陰極。該等燃料電池可使用氫作為燃料來源。燃料電池系統可包括一將碳氫化合物燃料(例如，天然氣或甲醇或汽油)轉化成氫源的燃料重整裝置(fuel reformer)。燃料電池系統也可是一直接甲醇燃料電池(DMFC)。在此所使用的陽極與陰極指的是通常根據前述燃料電池可瞭解的該等系統。

該PEM通常是具有自20-400微米厚度的無孔、不透氣膜。該PEM由具有適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料的聚合物基質組成，該陶瓷材料係均勻地分散在整體基質中。咸信，該適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料係作為質子超導材料。該材料促使介於該陽極與該陰極之間的質子非常迅速的傳遞。假設傳遞係發生在介於該材料與該聚合物基質之間的界面或會通過該材料。使用該材料所獲得的該質子傳遞速率超過該甲醇被傳遞或會被傳遞跨越該PEM的速率。該聚合物基質由該PEM的大約10-70體積%組成，同時該材料包含該PEM的30-90體積%。該材料也必須被均勻地分散在整個該基質中。儘管陶瓷材料與該基質聚合物的簡單混合可足以滿足該分散的要求，但是較佳的是藉由高剪切混合及/或借助使用分散助劑來獲得均勻的分散。高剪切混合可包括：低黏度、高速混合及高黏度、低速混合。分散助劑是加入懸浮媒體中的表面活性劑，以

便促進微細固體微粒均勻且最大限度地分離。為便於製造，該PEM可被擠壓成或鑄成一薄膜形狀。舉例而言，乾型聚合物可同材料混合且然後被擠壓成一薄膜，或聚合物溶液中的聚合物可同材料混合且然後被鑄成一薄膜。為確定聚合物基質與材料的哪種組合可產生該超導界面，吾人可量測該組合的電導率，並將該值與已知的組合的該等組份的電導率相比較。若該量測值大於單一組份之最高電導率值，則該組合是超導性。

該聚合物基質係選自由質子交換聚合物、非質子交換聚合物及其組合組成之群。文中所使用的質子交換聚合物包括帶有全氟磺酸(PFSA)側鏈的聚合物或帶有具有磺酸鹽(R-SO₃-)官能度之側鏈的聚合物。該等材料的實例在表1中列出。

表 1

作為離子導體使用的聚合物

來源	名稱	聚合物結構
DuPont	Nafion [®]	在一PTFE主鏈上的全氟側鏈
Dow		在一PTFE主鏈上的全氟側鏈
W.L. Gore	Gore Select [™]	在基質中一PTFE主鏈上的全氟側鏈
Ballard		三氟苯乙烯主鏈，帶有衍生的側鏈
Maxdem	Poly-X [™]	聚對苯主鏈
DAIS Corp.		在一苯乙烯丁二烯主鏈上的磺化側鏈
Assorted		接枝至PTFE及其它主鏈的磺化側鏈

該非質子交換聚合物包括聚烯烴(例如聚丙烯及聚乙烯)、聚酯(例如PET)及其它的聚合物,例如PBI(聚苯並咪唑)、PTFE(聚四氟乙烯)、PS(聚砜)、PVC(聚氯乙烯)、PVDF(聚偏氟乙烯)及PVDF共聚體,例如PVDF:HFP(聚偏氟乙烯:六氟丙烯)。

該適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料係選自由 β 氧化鋁、 $\text{SnO}_2(n\text{H}_2\text{O})$ 、煙霧狀二氧化矽、 SiO_2 、煙霧狀 Al_2O_3 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}(28\text{H}_2\text{O})$ 、錫絲光沸石/ SnO_2 複合物、磷酸銦-磷酸鹽/二氧化矽複合物組成之群。 β 氧化鋁涉及質子導電的 β' -鋁及/或 β'' -鋁(PCBA),其可藉由具有化學式 $\text{Na}_{(1+x)}\text{Al}_{(11-x/2)}\text{O}_{17}$ 或 $\text{Na}_{(1+x)}\text{Al}_{11}\text{O}_{(17+x/2)}$ 的起始 β 鋁的質子離子交換製程所獲得。

儘管前文係針對本發明的較佳實施例,但可在不違背本發明基本範圍的情況下設計其他及另外的實施例,且其範圍係由以下申請專利範圍所確定。

伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種新穎之質子交換膜(PEM)及使用該PEM之燃料電池。該質子電解質膜(PEM)包含一聚合物基質及一適合於產生超導界面的離子導電陶瓷材料，該陶瓷材料係均勻地分散在整體基質中。該聚合物基質係選自由質子交換聚合物、非質子交換聚合物及其組合組成之群。該材料係選自由 β 氧化鋁、 $\text{SnO}_2(\text{nH}_2\text{O})$ 、煙霧狀二氧化矽、 SiO_2 、煙霧狀 Al_2O_3 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}(28\text{H}_2\text{O})$ 、錫絲光沸石/ SnO_2 複合物、磷酸鋁-磷酸鹽/二氧化矽複合物組成之群。

陸、英文發明摘要：

A new PEM and fuel cell using that PEM are disclosed. The proton electrolyte membrane (PEM) comprises a polymer matrix and an ionically conductive ceramic material adapted to create a superconductive interface, the ceramic material being uniformly dispersed throughout the matrix. The polymer matrix is selected from the group consisting of proton exchange polymers, non-proton exchange polymers, and combinations thereof. The material is selected from the group consisting of beta alumina oxides, $\text{SnO}_2(\text{nH}_2\text{O})$, fumed silica, SiO_2 , fumed Al_2O_3 , $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}(28\text{H}_2\text{O})$, tin mordenite/ SnO_2 composite, zirconium phosphate-phosphate/silica composite.

拾、申請專利範圍：

1. 一種燃料電池，其包括一陽極、一陰極及夾在該陽極與該陰極之間的電解質，該電解質是一質子交換膜，此膜包括一聚合物基質及一適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料，該陶瓷材料均勻地分散在整體基質中，該聚合物基質係選自由質子交換聚合物、非質子交換聚合物及其組合組成之群，該材料係選自由 β 氧化鋁、 $\text{SnO}_2(n\text{H}_2\text{O})$ 、煙霧狀二氧化矽、 SiO_2 、煙霧狀 Al_2O_3 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_2(28\text{H}_2\text{O})$ 、錫絲光沸石/ SnO_2 複合物、磷酸鋅-磷酸鹽/二氧化矽複合物組成之群。
2. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中聚合物基質對材料的體積比係為10至70百分比之聚合物基質對30至90百分比之材料。
3. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中該膜的厚度範圍係自20至400微米。
4. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中該質子交換聚合物是帶有全氟磺酸(PFSA)側鏈的聚合物或帶有具有磺酸鹽(R-SO_3^-)官能性之側鏈的聚合物。
5. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中該非質子交換聚合物係選自由聚烯烴、聚酯、PBI、PTFE、PS、PVC、PVDF及其共聚物組成之群。
6. 一種質子交換膜，其包含一聚合物基質及一適合於產生一超導界面的離子導電陶瓷材料，該陶瓷材料係均勻地分散在整體基質中，聚合物基質對材料的體積比範圍係

為10至70百分比之聚合物基質對30至90百分比之無機材料，該聚合物基質係選自由質子交換聚合物、非質子交換聚合物及其組合組成之群，該材料係選自由 β 氧化鋁、 $\text{SnO}_2(\text{nH}_2\text{O})$ 、煙霧狀二氧化矽、 SiO_2 、煙霧狀 Al_2O_3 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}(\text{28H}_2\text{O})$ 、錫絲光沸石/ SnO_2 複合物、磷酸鋇-磷酸鹽/二氧化矽複合物組成之群。

7. 如申請專利範圍第6項之質子交換膜，其中該膜的厚度範圍自20至400微米。
8. 如申請專利範圍第6項之質子交換膜，其中該質子交換聚合物是帶有全氟磺酸(PFSA)側鏈聚合物或帶有具有磺酸鹽(R-SO_3^-)官能性之側鏈的聚合物。
9. 如申請專利範圍第6項之質子交換膜，其中非質子交換聚合物係選自由聚烯烴、聚酯、PBI、PTFE、PS、PVC、PVDF及其共聚物組成之群。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)