



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106663492 B

(45)授权公告日 2018.08.28

(21)申请号 201580035262.4

(22)申请日 2015.07.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106663492 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据

10-2014-0085839 2014.07.09 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/006810 2015.07.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/006869 KO 2016.01.14

(73)专利权人 西江大学校产学协力团

地址 韩国首尔市

(72)发明人 李熙又 金想优 尹泰雄

(74)专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

代理人 朱健 陈国军

(51)Int.Cl.

H01B 1/12(2006.01)

H01B 5/14(2006.01)

C07F 7/21(2006.01)

(56)对比文件

KR 10-2013-0118081 A,2013.10.29,

KR 10-2008-0002283 A,2008.01.04,

KR 10-2007-0081936 A,2007.08.20,

CN 101928393 A,2010.12.29,

KR 10-2013-0118075 A,2013.10.29,

Jonghyun Choi .et al.Sulfonated

Polysulfone/POSS Nanofiber Composite

Membranes for PEM Fuel Cells.《Journal of The Electrochemical Society》.2010,

Jonghyun Choi .et al.Sulfonated

Polysulfone/POSS Nanofiber Composite

Membranes for PEM Fuel Cells.《Journal of The Electrochemical Society》.2010,

审查员 梁倩

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

包含含有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷的纳米复合膜及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种包括倍半硅氧烷的磺化的聚醚醚酮纳米复合膜及其制造方法,所述纳米复合膜具有良好的质子传导性及机械强度。本发明的纳米复合膜因在作为填充物使用的POSS中有作为质子源的多个磺酸基而具有良好的传导性。另外,在本发明中所使用的POSS,其尺寸为1~2nm的大小,非常小,几乎不妨碍质子在高分子膜内离子通道上移动,因而可以实现良好的质子传导率。另外,根据本发明的质子传导性纳米复合膜不仅提高了磺化聚醚醚酮(sulfonated polyether ether ketone(sPEEK))的磺化度,还展示出良好的机械强度。

1. 一种质子传导性纳米复合膜, 其由在具有磺基的芳香烃高分子膜混合具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷而成,

所述具有磺基的芳香烃高分子膜的磺化度为55~80%,

所述具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷粒子的尺寸为1~2nm,

在所述质子传导性纳米复合膜中含有1~10重量%的所述多面体低聚倍半硅氧烷,

在常温至小于100℃的范围内使用所述质子传导性纳米复合膜。

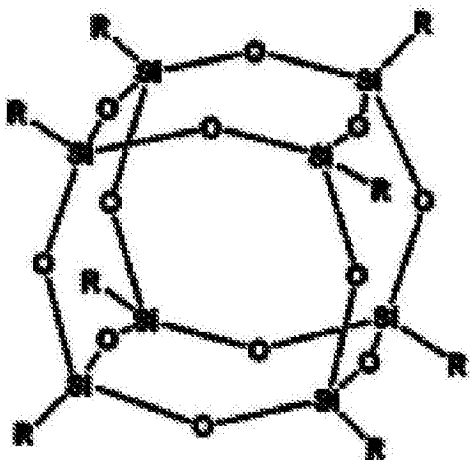
2. 根据权利要求1所述的质子传导性纳米复合膜, 其特征在于,

所述具有磺基的芳香烃高分子膜是磺化聚醚醚酮高分子膜、磺化聚芳醚酮、磺化聚醚砜或磺化聚芳醚砜。

3. 根据权利要求1所述的质子传导性纳米复合膜, 其特征在于,

所述多面体低聚倍半硅氧烷用下述化学式1表示,

[化学式1]



在所述化学式1中, R是在含有磺酸基、羟基、苯基、烷基、酚基、酯基、腈基、醚基、酯基、醛基、甲酰基、羰基或酮基的化合物中所选择的,

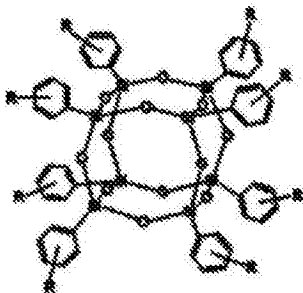
或者, 在R中至少一个是 $-R_1-SO_3H$ 或 $R_2R_3-SO_3H$, 这里, R_1 是 $(CH_2)_n$ 或亚苯基, R_2 为O或 $(CH_2)_n$, R_3 为亚苯基,

其中, n 为1至6的整数。

4. 根据权利要求1所述的质子传导性纳米复合膜, 其特征在于,

所述多面体低聚倍半硅氧烷用下述化学式2表示,

[化学式2]



在所述化学式中, R中至少一个为 SO_3H 。

5. 根据权利要求1所述的质子传导性纳米复合膜, 其特征在于,

所述多面体低聚倍半硅氧烷是磺化的八苯基多面体低聚倍半硅氧烷。

6. 一种质子传导性纳米复合膜制造方法,其包括以下步骤:

将具有磺基的芳香烃高分子溶液与具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷溶液混合;以及

对所述混合溶液进行铸膜并去除溶剂,

在常温至小于100℃的范围内使用所述质子传导性纳米复合膜,

所述多面体低聚倍半硅氧烷粒子的尺寸为1~2nm,

所述制造方法中,将所述多面体低聚倍半硅氧烷的含量调节为所述芳香烃高分子和POSS合计重量的1~10重量%。

7. 根据权利要求6所述的质子传导性纳米复合膜制造方法,其特征在于,

所述具有磺基的芳香烃高分子膜是磺化聚醚醚酮高分子膜、磺化聚芳醚酮、磺化聚醚砜或磺化聚芳醚砜。

8. 根据权利要求6所述的质子传导性纳米复合膜制造方法,其特征在于,

所述方法将具有所述磺基的芳香烃高分子的磺化度调节为55~80%。

包含含有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷的纳米复合膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含含有磺酸基(sulfonic acid group)的倍半硅氧烷(silsesquioxane)的磺化的聚醚醚酮(polyether ether ketone(PEEK))纳米复合膜及其制造方法,更加详细地,涉及一种含有倍半硅氧烷的磺化的聚醚醚酮纳米复合膜及其制造方法,所述聚醚醚酮纳米复合膜表现出良好的质子传导性及机械强度。

背景技术

[0002] 最近,备受瞩目的燃料电池作为将燃料和氧化剂以电化式反应所产生的能源直接转换为电能的发电系统,随着环境问题、能源危机、燃料电池汽车的实用化加速,为了提高效率,也正在进行各种能够在高温中使用的高分子膜的开发。

[0003] 燃料电池大致分为:在高温(500至700℃)下进行操作的高温熔融碳酸盐电解质型燃料电池、在200℃左右进行操作的磷酸电解质型燃料电池、在常温至约100℃下进行操作的碱性电解质型燃料电池及高分子电解质型燃料电池等。

[0004] 其中,高分子电解质型燃料电池既为清洁能源,功率密度及能源转换效率也较高,并且能够在常温下操作,而且可小型化及密闭化,因而能够广泛用于零排放车、家庭用发电系统、移动通信设备、医疗器械、军事用设备、航天事业用设备等领域,从而更加集中于其的研究。

[0005] 在这样的高分子电解质型燃料电池中,将氢气作为燃料使用的氢离子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell:PEMFC)作为从氢气和氧气的电化式反应生成直流电的电力生成系统,具有如下构造:在正极(anode)和负极(cathode)之间具有厚度为50至200μm的质子传导性高分子膜。因此,随着作为反应气体的氢气得到供给,在正极发生氧化反应,从而氢分子转换为氢离子和电子,并且,此时如果转换的氢离子经过所述质子传导性高分子膜而传递至负极,则在负极发生氧分子获得电子而转换为氧离子的还原反应,且此时生成的氧离子与从正极传递而来的氢离子反应,从而转换为水分子。

[0006] 在所述过程中,用于燃料电池的质子传导性高分子膜虽然在电气上作为绝缘体,但是在电池操作中作为从正极向负极传递氢离子的媒介使用,且同时起到对燃料气体或液体和氧化剂气体进行分离的作用,因而,需要机械性能及电化学稳定性良好,并需要满足操作温度下的热稳定性、作为用于减少电阻的薄膜的制造可能性及含有液体时膨胀效果较低等条件。

[0007] 作为在现有的代表性的高分子电解质燃料电池中所使用的电解质膜而被广泛使用的代表性的物质有杜邦公司(DuPont)开发的全氟磺酸(Nafion)。但是,就全氟磺酸而言,质子传导性良好,而(0.1S/cm)强度较弱,在湿度较低条件下,例如,在100℃以上的高温下具有无法发挥本来性能的致命性的问题。众所周知的原因在于,因全氟磺酸中所含有的磺酸基的离子传导机理(ionic conduction mechanism)而产生。

[0008] 在韩国登记专利第804195号中提出一种高温型氢离子传导性高分子电解质膜,所

述高温型氢离子传导性高分子电解质膜通过向无机纳米粒子导入磺化基并使得其重新和高分子电解质合成从而在高温下具有较高的传导性。但是,就这种复合膜而言,微米大小或数十~数百纳米大小的无机粒子在离子通道内妨碍质子的移动,因而具有质子传导率(proton conductivity)下降的问题。另外,由于无机粒子的大小和聚合现象,在制造复合膜时也具有机械强度降低的问题。

[0009] 在本发明人的公开专利10-2013-118075号中公开了一种在全氟磺酸等的氟素系质子传导性聚合物中混合有倍半硅氧烷的电解质膜。在所述公开专利中,虽然使用数个纳米尺寸的倍半硅氧烷而提高了电解质膜的机械强度及传导性,但由于仍然使用全氟磺酸电解质膜,因而仍然存在价格高、长时间使用时传导率下降、80度以下性能剧减等问题。

发明内容

[0010] 本发明提供一种质子传导性高分子膜,所述质子传导性高分子膜在不发生由脱水引起的通道中断的“低于100度的低温”(medium or low temperature)下提供良好的质子传导率和机械强度。

[0011] 本发明的一个情况

[0012] 涉及一种质子传导性纳米复合膜,其由在具有磺基(sulfo group)的芳香烃(aromatic hydrocarbon)高分子膜混合具有磺酸基(sulfonic acid group)的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)而成。

[0013] 其他情况下,本发明涉及一种质子传导性纳米复合膜制造方法,其包括以下步骤:

[0014] 将具有磺基的芳香烃高分子溶液与具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)溶液混合;以及

[0015] 对所述混合溶液进行铸膜并去除溶剂。

[0016] 另外的其他情况下,本发明涉及一种用于燃料电池的膜电极接合体,其包括质子传导性纳米复合膜。

[0017] 本发明的纳米复合膜因在作为填充物使用的POSS上有作为质子源的多个磺酸基而具有良好的传导性。另外,在本发明中所使用的POSS,其尺寸为1~2nm的大小,非常小,几乎不妨碍质子在高分子膜内离子通道上移动,因而可以实现良好的质子传导率。

[0018] 另外,根据本发明的质子传导性纳米复合膜不仅提高了高分子膜的磺化度,还表现出良好的机械强度。

附图说明

[0019] 图1是示出对在实施例1和比较例1中所制造的传导性纳米复合膜的离子传导率进行测量的结果。

[0020] 图2是示出对在实施例2和比较例1中所制造的传导性纳米复合膜的离子传导率进行测量的结果。

[0021] 图3是示出对在实施例1和比较例1中所制造的传导性纳米复合膜的拉伸强度进行测量的结果。

[0022] 图4是使用在实施例3和比较例2中所制造的电池(cell)进行电池检测(cell test)的结果。

具体实施方式

[0023] 以下对本发明进行详细叙述。

[0024] 本发明涉及一种用于燃料电池的质子传导性高分子纳米复合膜。本发明的质子传导性纳米复合膜由在具有磺基的芳香烃高分子膜混合具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)而形成。

[0025] 所述具有磺基的芳香烃高分子膜(磺化芳香烃高分子膜)可以是磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))高分子膜、磺化聚芳醚酮(sulfonated polyetherketone (sPEK))、磺化聚醚砜(sulfonated polyethersulfone (sPES))或磺化聚芳醚砜(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))。

[0026] 本发明的高分子膜可以使用结合有作为质子源的磺酸基的芳香烃高分子。

[0027] 所述具有磺基的芳香烃高分子膜,优选地,聚醚醚酮(polyether ether ketone (PEEK))和聚醚砜(polyether sulfone (PES))具有足以匹敌全氟磺酸膜的质子传导性、良好的热化学特性,且具有300h的较长寿命,因而耐久性良好。

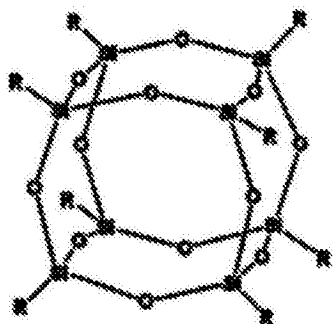
[0028] 虽然所述具有磺基的芳香烃高分子随着磺化度(degree of sulfonation (DS))的增加而具有良好的质子传导性,但是相反具有如下问题:产生更多的羟基自由基(OH radical),从而降低高分子膜的耐久性(长期稳定性),并且膨胀(swelling)现象加重,从而使机械强度降低。但是,在本发明中通过使用磺化度高的芳香烃高分子不仅可以提高传导性,还可以提高机械强度。

[0029] 所述磺化芳香烃高分子膜的磺化度可以是55~80%,优选地,可以是60~70%,更为优选地,可以是60~65%,最为优选地,可以是65%左右。将高分子膜的磺化度调节为60~70%,从而在制造纳米复合膜时在1.5wt%中表现最高的传导率,且当磺化度(DS)为65%时没有水胀(water swelling)地表现较高的传导率。从磺化度为70%以上开始,虽然传导率急剧上升,但是膜的水胀严重,从而机械物理性能变弱。

[0030] 在本发明中,作为磺化芳香烃高分子膜的填充物(filler),使用具有磺酸基的多面体低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS))。

[0031] 所述多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)可以用下述化学式1表示。

[0032] [化学式1]



[0034] 在所述化学式1中,R是在卤基(halogen group)、胺基(Amine Group)、羟基(hydroxyl group)、苯基(phenyl group)、烷基(alkyl group)、酚基(phenolic group)、酯基(ester group)、腈基(nitrile group)、醚基(ether group)、酯基(ester group)、醛基(aldehyde group)、甲酰基(formyl group)、羰基(carbonyl group)或酮基(ketone)

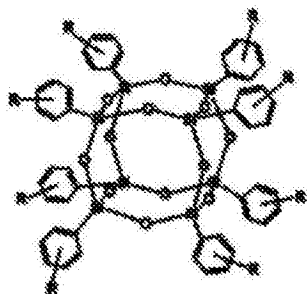
group)中所选择的,或者,

[0035] 在R中至少一个是-SO₃H、-R₁-SO₃H或R₂R₃-SO₃H,这里,R₁是O、(CH₂)_n(此时,n为1至6的整数)或亚苯基,R₂为O或(CH₂)_n(此时,n为1至6的整数),R₃为亚苯基。

[0036] 所述多面体低聚倍半硅氧烷(POSS),优选地,可以用下述化学式2所表示的磺化的八苯基(Octaphenyl)多面体低聚倍半硅氧烷。

[0037] [化学式2]

[0038]



[0039] 所述化学式中,R中至少一个为SO₃H。

[0040] 所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)粒子的尺寸可以是1~2nm。由于所述POSS-SA尺寸较小,因而在SPEEK传导性膜的离子通道上不对离子的移动造成妨碍,从而可以解决作为复合膜的最大问题的离子传导率下降的问题。

[0041] 所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)为稳固的硅笼(silica cage)构造,且如同化学式1所示,R的长度或尺寸较小,因而在膜内的分散力良好。尤其,化学式2具有在硅笼构造上结合有苯基和磺酸基的非常紧凑的化学结构式(没有长链的烃),因而粒子尺寸较小且极易于分散。

[0042] 因此,就本发明的纳米复合膜而言,即使将所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)的重量范围最大增加至10~20wt%,在通道内聚合现象较少,因而具有保持或增加离子传导率的效果,且同时可以增加机械强度(拉伸率和强度)。

[0043] 另外,所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)因由硅笼构造形成的疏水性构造而可以降低膨胀(swelling)现象,并且保水力(water retention)较高,因而在高温(80度到100度)下可以保持传导能力。

[0044] 所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)在所述纳米复合膜中可以是1~20重量%,优选地,可以是1~10重量%,更为优选地,可以是1~5重量%。

[0045] 作为所述高分子膜使用聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone(sPEEK))高分子膜的情况下,所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)在所述纳米复合膜中,最为优选地,可以含有1~2重量%。

[0046] 所述POSS-SA的含量为1~2wt%时,与在80℃/100%RH中目前得到普及的全氟磺酸膜(0.12S/cm)相比,具有良好的传导率。但是,如果所述POSS-SA的含量大于2wt%,则因为离子通道内POSS-SA的阻塞(blocking)/聚合现象(aggregation),传导率可能有所降低。

[0047] 另外,所述POSS-SA的含量为1.5wt%、所述磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone(sPEEK))的磺化度为75%的情况下,离子传导率以0.138S/cm表现出比全氟磺酸膜更高的值。

[0048] 作为所述高分子膜使用磺化聚芳醚砜(sulfonated polyarylethersulfone(sPAES))高分子膜的情况,所述磺化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)在所述纳米复合

膜中,可以含有2~5重量%。另外,所述POSS-SA的含量为3wt%、所述磺化聚芳醚砜(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))的磺化度为80%的情况下,离子传导率以0.18S/cm表现出比全氟磺酸膜更高的值。

[0049] 虽然在本发明中使用55~80%的磺化度较高的高分子膜,但是通过所述POSS-SA在分子膜内部形成分子水平的复合体(molecular composite),从而机械强度较强。

[0050] 换句话说,在本发明中,可以同时提高质子传导性复合膜的传导率和机械强度。

[0051] 其他情况下,本发明涉及一种质子传导性纳米复合膜的制造方法。

[0052] 所述方法包括如下步骤:将具有磺基的芳香烃高分子溶液与具有磺酸的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SA)溶液混合;以及对所述混合溶液进行铸膜并去除溶剂。

[0053] 所述具有磺基的芳香烃高分子膜可以是磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))高分子膜、磺化聚芳醚酮(sulfonated polyetherketone (sPEK))、磺化聚醚砜(sulfonated polyethersulfone (sPES))或磺化聚芳醚砜(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))。

[0054] 所述方法可以将具有所述磺基的芳香烃高分子的磺化度调节为55~80%,并可以将所述多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)的含量调节为所述芳香烃高分子和POSS合计重量的1~20重量%。

[0055] 所述具有磺化度的聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))可以用公知的方法制造而成,例如,可以通过向聚醚醚酮(PEEK)溶液投入磺化剂并对其进行加热制造而成。

[0056] 所述磺化剂可以使用磺酸等的该领域所公知的化合物。就所述PEEK的磺化而言,在60~150℃下反应1~30小时后可以调节磺化率。更为具体地,将PEEK在100℃下干燥12个小时后,可以向200ml硫酸中加入10g的PEEK并在60℃下搅拌24小时。

[0057] 在本发明中,针对PEEK 100重量份可以包括磺化剂重量份。

[0058] 其他情况下,本发明涉及一种用于燃料电池的膜电极接合体,所述用于燃料电池的膜电极接合体包括:燃料极、氧气极以及位于所述燃料极和氧气极之间的所述质子传导性纳米复合膜。

[0059] 所述燃料极作为以燃料电池的正极起作用的电极,包括催化层和气体扩散层,所述催化层包括电催化剂。在燃料极中,从外部经过燃料极的扩散层供给氢气,从而生成质子(proton)。

[0060] 作为在所述燃料极中的电催化剂,一般使用白金或白金钌(ruthenium)催化剂,并且该催化剂载于碳黑(carbon black)等碳素系载体。

[0061] 所述氧气极(又称作“空气极”)作为以燃料电池的负极起作用的电极,包括催化层和气体扩散层,所述催化层包括电催化剂。在氧气极中,质子和电子反应从而生成水。

[0062] 作为在所述氧气极中的电催化剂,一般使用白金催化剂,并且该催化剂载于碳黑(carbon black)等碳素系载体。

[0063] 本发明涉及一种燃料电池,所述燃料电池包括所述膜-电极接合体。

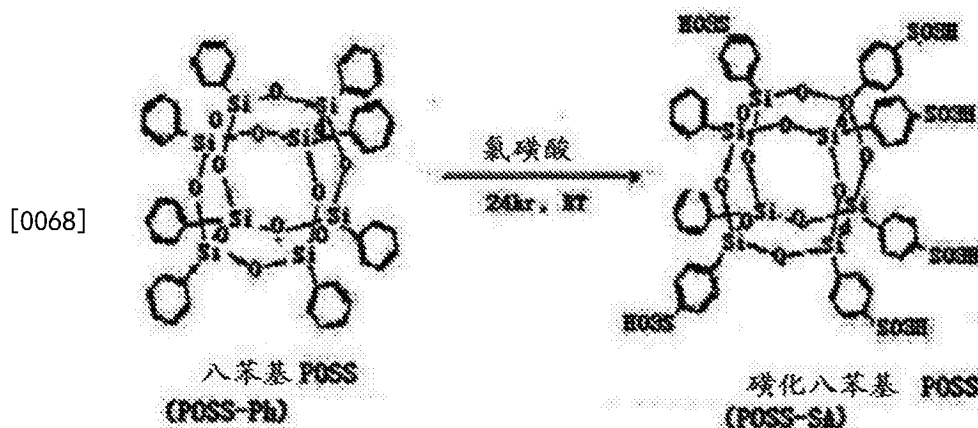
[0064] 根据一个实施例的燃料电池,可以利用进行如上所述而获得的膜-电极接合体并根据公知的方法制造而成。换句话说,将进行如上所述而获得的膜-电极接合体的两侧用金属分离器(separator)等的分离器隔开,从而构成单位电池,并且通过对该单位电池进行复

数排列,从而可以制造燃料电池组。

[0065] 以下,通过实施例对本发明进行更为详细的说明,但是本发明并非只限于这些实施例。

[0066] 实施例1

[0067] 1. POSS-SA合成方法



[0069] 首先,将1g的八苯基多面体低聚倍半硅氧烷(octaphenyl poss)混合进5ml的氯磺酸(chlorosulfonic acid)中,并在常温下搅拌一夜。将所述溶液倒入THF(四氢呋喃,Tetra Hydro Furan) 200ml中并对产生的粉末进行过滤,然后一直反复到pH达到中性时为止。进行减压及干燥,从而获得褐色的固体。

[0070] $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) -7.54 (dd; ArH meta to POSS), 7.81-7.83 (2dd; ArH para to SO_3H , ArH para to POSS), 8.03 (dd; ArH ortho to SO_3H and POSS) .

[0071] FT-IR: 3070 (OH of SO_3H), 2330 ($\text{SO}_3\text{H-H}_2\text{O}$), 1718, 1590, 1470, 1446, 1395, 1298, 1132 (SO_3asym), 1081 (SO_3sym), 1023 (SiOSi asym), 991, 806 (SiOSi sym)

[0072] 2. 制造纳米复合膜

[0073] 通过将5g的磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK,磺化度(DS) 60、70、75)) (fumatech公司购入DS 60的sPEEK,70、75据此制造)在90℃的油槽(oil bath)中进行搅拌,从而使其融于95g的N,N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethylacetamide (DMAc))中,进而制造成5wt%的溶液。

[0074] 将11.76g的所述5wt%溶液(sPEEK为0.588g)分别装在4个小瓶中。接着,将0.006、0.009、0.012g的前面所制造的POSS-SA分别融于30ml的DMAc中。此时,由于POSS-SA不易融于有机溶液,因而在蒸馏水中进行搅拌(agitation)后,使其融于DMAc。之后,去除蒸馏水。

[0075] 分别混合sPEEK溶液(sPEEK solution)和POSS-SA溶液(POSS-SA solution)并搅拌一天,从而准备了0、1、1.5、2wt%的sPEEK/POSS-SA溶液。将所述溶液分别倒入培养皿(Schale)后,在100℃的烤炉中铸膜(casting)一夜。结束铸膜后,向培养皿中导入蒸馏水,然后小心翼翼地培养皿上揭下纳米复合膜。为了去除纳米复合膜内残留的有机溶剂,放入2M的硫酸溶液中1小时后重新将其放入沸水中从而获得质子传导性纳米复合膜。

[0076] 实施例2

[0077] 1. 使用在实施例1中制造的POSS-SA。

[0078] 2. 制造纳米复合膜

[0079] 使用3g的磺化聚芳醚砜(sulfonated polyarylethersulfone (sPAESK 2.0、

sPAESK 1.8、韩国能源技术研究院制作,磺化度(DS=80)),除了将0.006、0.009、0.012g的POSS-SA分别融于30ml的DMAc中而进行使用外,按照实施例1的纳米复合膜制造方法执行相同操作。

[0080] 比较例1

[0081] 不使用POSS-SA,只使用磺化聚醚醚酮(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK,磺化度(DS)60)),制造出质子传导性高分子膜。

[0082] 实验:测量离子传导率

[0083] 对在比较例1和实施例1及2中分别获得的复合膜样品的厚度进行测量后,使得Bekktech公司的四探针传导电池(4probe conductivity cell)和交流阻抗(AC impedance)连接,然后,在80℃/100%RH条件下测量离子传导率。测量的离子传导率在图1(sPEEK)及图2(sPAESK)中示出。

[0084] 实验2:测定拉伸强度

[0085] 对实施例1和比较例1的膜进行干燥后,在常温下利用万能试验机(universal testing machine (UTM))设备,并按照ASTM(美国试验材料学会,American Society for Testing Material)d882的标准实验方法对纳米复合膜的机械强度进行测量。对在实施例1和比较例1中所得的纳米复合膜的拉伸强度进行测量后,在图3中示出。

[0086] 实施例3:电池的制造

[0087] 准备好涂敷有0.4mgPt/cm²的Pt/C电极(Pt/C electrode)。将Pt/C电极切成5平方(2.23cm*2.23cm)大小后,用刷子在各个电极上涂抹5wt%的全氟磺酸分散液(Nafion dispersion)。全氟磺酸分散液完全干燥后,在各电极之间,将实施例1的纳米复合膜叠加放置在附着有PTFE(聚四氟乙烯,Polytetrafluoroethylene)的铁板之间后,将其放在设定为150℃的热压(hot pressor)上,并用6MPa的力按压十分钟。用完成的MEA(膜-电极接合体)组装电池。

[0088] 比较例2

[0089] 除了使用比较例1的高分子膜之外,进行如实施例3所述的制造。

[0090] 比较例3

[0091] 除了使用公知的全氟磺酸高分子膜之外,进行如实施例3所述的制造。

[0092] 实验3:电池检测

[0093] 使用在实施例3和比较例2中制造的电池进行电池检测。首先,将增湿器(Humidifier)的温度设定为80度后,以化学计量量(stoich)H₂:O₂=1.5:2流出气体。以CV(恒定电压,constant voltage)模式将电压从1.0V以每次下降0.25V的形式降至0.3V,同时对电流密度进行测量。

[0094] 在图4中示出电池检测结果。

[0095] 参照图1,与未添加POSS-SA纳米粒子的情况相比,添加的情况下离子传导率更高。另外,在所有磺化度(DS)的范围内,POSS-SA的含量为1.5wt%时,离子传导率最高,并且在75%的磺化度中以0.138S/cm最高。磺化度超过70的情况下,虽然传导率急剧上升,但是膜的水胀严重,因而机械物理性能变弱。当磺化度为65%时,没有水胀地表现较高的传导率。

[0096] 参照图2,在sPAESK 2.0和sPAESK 1.8中POSS-SA含量为1~5重量%的情况下,未放入POSS-SA时(POSS-SA为0时),表现较高的离子传导率。另外,POSS-SA含量为2~5wt%的

情况下,离子传导率以0.15~0.18S/cm表现比众所周知的全氟磺酸膜更高的值。

[0097] 参照图3,与未使用POSS-SA的sPEEK(比较例1)的拉伸强度大约表现42.7MPa相反,当sPEEK/POSS-SA纳米复合膜的POSS-SA含量为2wt%时,与比较例1相比,表现大约增加了33%以上的强度。

[0098] 另外可以确认,就拉伸率而言,与sPEEK约为42%左右相比,在实施例1中为72%,也表现了最大30%的增加率。

[0099] 参照图1至图3可以得知,使用本申请发明的POSS-SA的sPEEK、sPAESK的情况下,与现有的全氟磺酸膜或sPEEK膜相比,不仅传导率得到显著提高,而且机械强度也得到显著提高。

[0100] 参照图4可以确认,当0.7V时,实施例3(POSS 1.5、POSS 2)的电流密度值高于比较例2及3的。

[0101] 至此考察了本发明的具体实施例。可以理解的是,在本发明所属的技术领域具备一般知识的人员,在不脱离本发明的本质特性的范围内,可以进行形态变形。应该解释为,本发明的范围并非表示于上述说明中,而是在权利要求书中,并且与之相同的范围内的所有差异包括于本发明中。

[0102] 产业上利用可能性

[0103] 本发明的纳米复合膜在分子膜内的离子通道中可以实现良好的质子传导率,因而可以使用用于燃料电池的膜电极接合体。

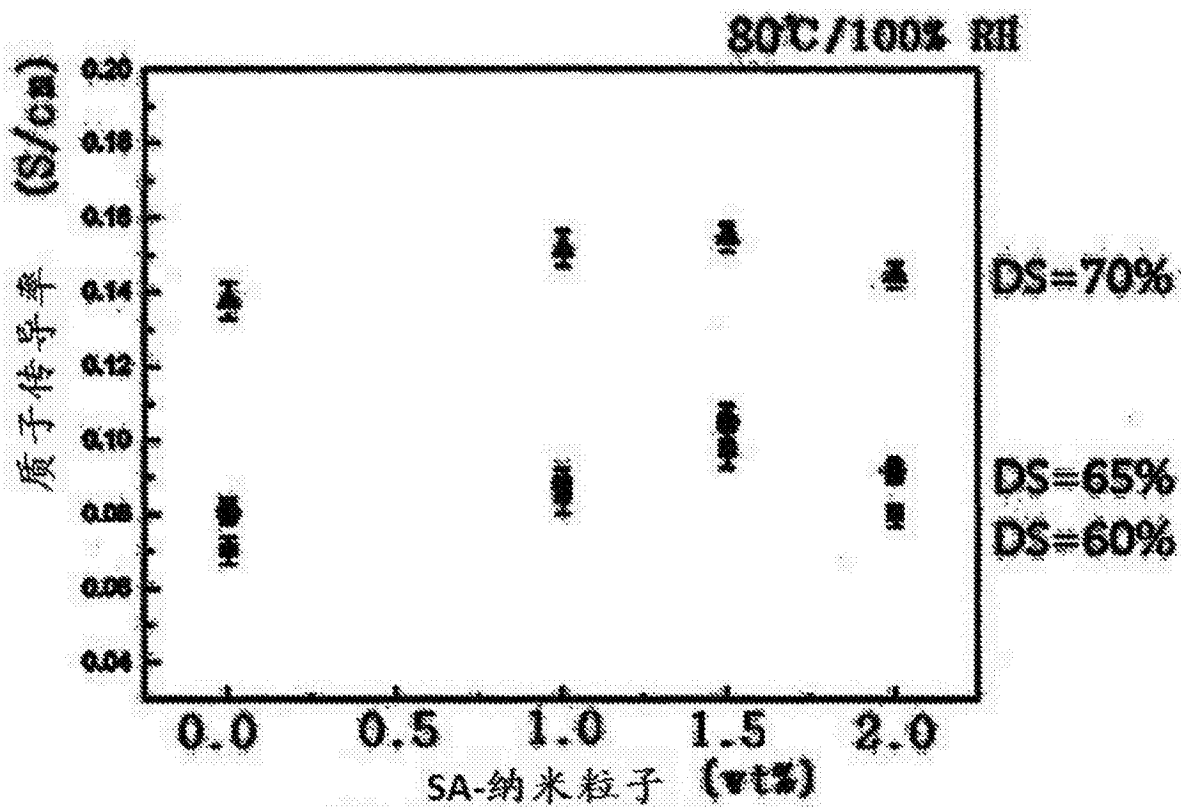


图1

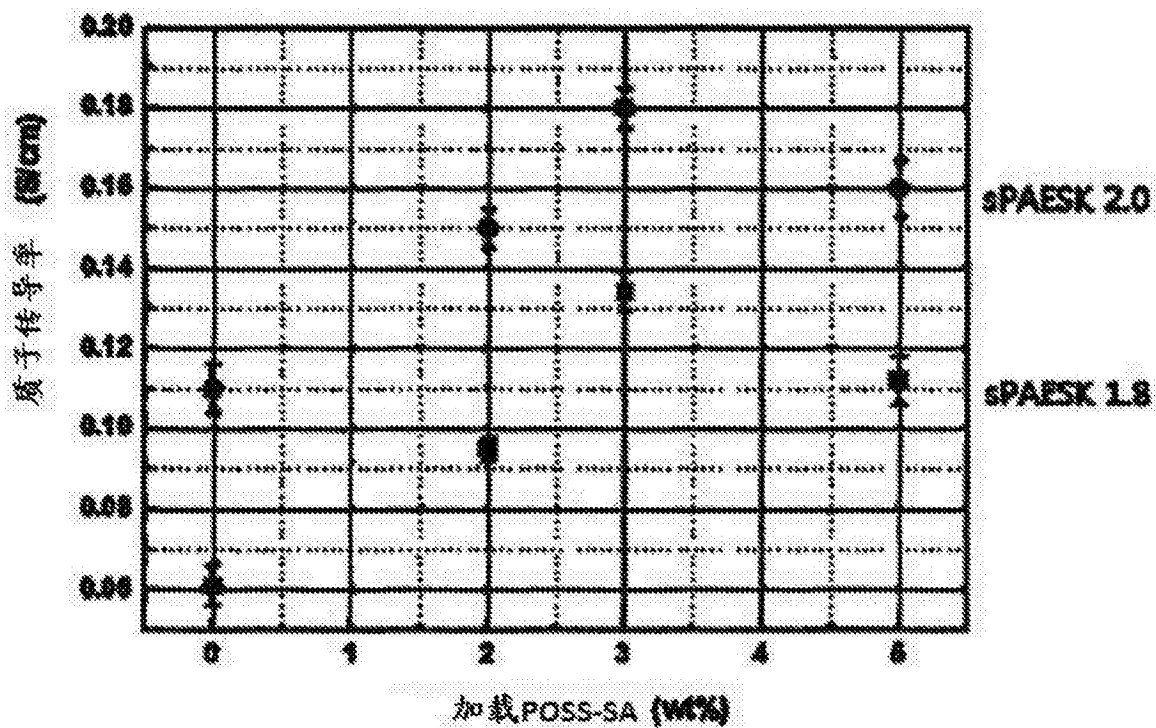


图2

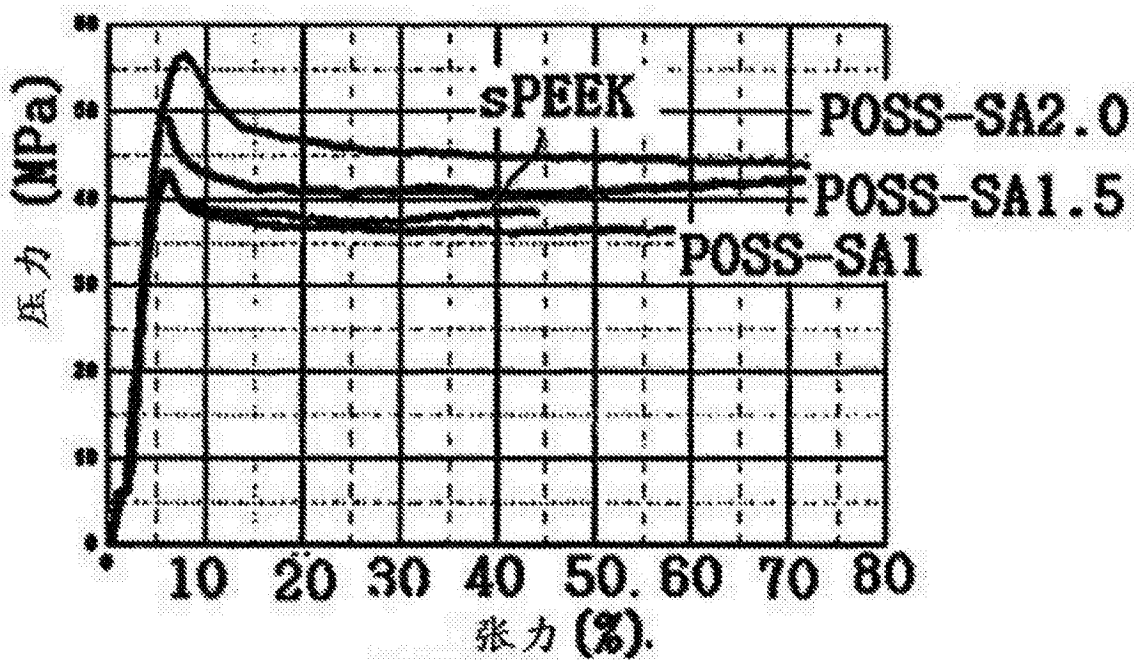


图3

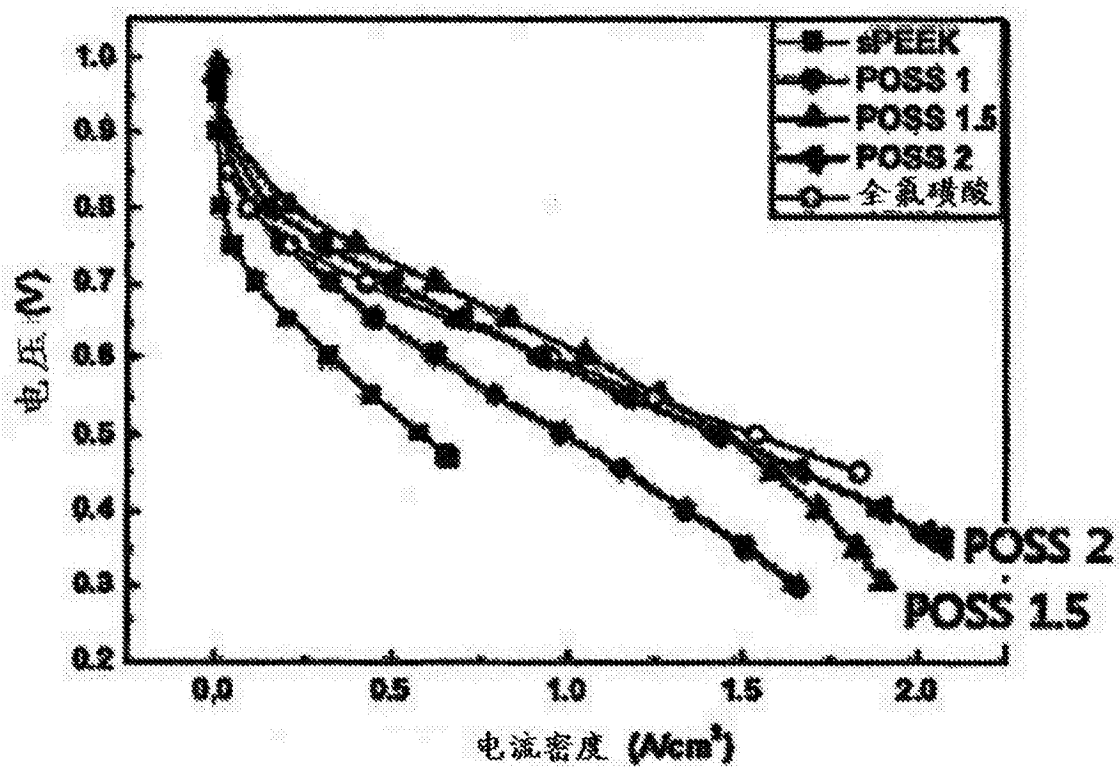


图4