



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1978535 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 200510129737.4

审查员 白玉

(22) 申请日 2005.12.06

(30) 优先权数据

112237/04 2004.12.24 KR

(73) 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 宣熙英 赵命东 李明镇

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

C08L 101/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20030149171 A1, 2003.08.07, 说明书
0081 段.

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

质子导体及包含它的聚合物电解液以及采用
该聚合物电解液的燃料电池

(57) 摘要

本发明提供一种在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体,包含它的聚合物电解液,及采用该聚合物电解液的燃料电池。该质子导体可用作代替水或 H_3PO_4 的电荷载体,以提供可在 110°C 或更高的温度下工作、且在高温和约 0% 相对湿度条件下具有热稳定性和足够质子导电性的聚合物电解液。该聚合物电解液可用于制备可在高温和非增湿条件下工作、并消除水分控制的需要的 MEA,进而实现简化、高效和长寿命的系统。

1. 一种聚合物电解液,包含:
在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体;及
导电性聚合物基质,
其中所述质子导体为 4,7,10,13-四氧杂十四烷-1,2-二醇。
2. 根据权利要求 1 的聚合物电解液,其中所述聚合物基质为 Nafion。
3. 根据权利要求 1 的聚合物电解液,其中所述质子导体为 10 ~ 300 重量份,基于 100 重量份的聚合物基质。
4. 一种制备权利要求 1 ~ 3 中任一项的聚合物电解液的方法,包括:
预处理聚合物基质;及
将在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体浸渍到预处理过的聚合物基质中,制得聚合物电解液。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述聚合物基质的预处理通过下列步骤进行:用 H_2O_2 水溶液洗涤聚合物基质,将该基质在 H_2SO_4 水溶液中浸渍预定的时间,然后用去离子水洗涤所得产物并干燥。
6. 一种燃料电池,包括阴极,阳极,及介于该阴极和阳极之间的根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的聚合物电解液。
7. 根据权利要求 6 的燃料电池,其中所述阴极和阳极中至少有一个包含在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体。
8. 根据权利要求 7 的燃料电池,其中所述质子导体为选自下列中的至少一种化合物:
4,7,10,13-四氧杂十四烷-1,2-二醇、1,4-脱水丁四醇、2-羟甲基-12-冠醚-4、环亚甲基甘油醚和聚(乙二醇)甲醚。

质子导体及包含它的聚合物电解液以及采用该聚合物电解液的燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种质子导体、包含它的聚合物电解液和采用该聚合物电解液的燃料电池,更具体地,本发明涉及一种在高温和非增湿条件下具有充足离子导电性的质子导体、包含它的聚合物电解液和采用该聚合物电解液的燃料电池。

背景技术

[0002] 依据电解液类型,燃料电池可以分为聚合物电解液膜燃料电池 (PEMFC),磷酸燃料电池 (PAFC),熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC),固体氧化物燃料电池 (SOFC),及其它类型。燃料电池的工作温度和构成材料因此随电解液类型变化。

[0003] 基本的 PEMFC 包括阳极(燃料电极),阴极(氧化剂电极),及介于阳极和阴极之间的聚合物电解液膜。阳极包含促进燃料氧化的催化剂层,阴极包含促进氧化剂还原的催化剂层。

[0004] 供应给阳极的燃料的实例包括氢,含氢的气体,甲醇蒸气和水蒸气的混合物,甲醇水溶液等。供应给阴极的氧化剂的实例包括氧,含氧的气体,及空气。

[0005] 在 PEMFC 的阳极上,燃料被氧化产生质子和电子。质子经电解液膜迁移到阴极,电子经导线(或集电体)迁移到外电路(负载)。在 PEMFC 的阴极上,所迁移的质子与经另一导线(或集电体)从外电路供应的电子和氧发生反应产生水。这里,电子由阳极经外电路向阴极的迁移产生电能。

[0006] 在 PEMFC 中,聚合物电解液膜充当质子由阳极向阴极迁移的离子导体,还充当防止阳极和阴极机械接触的隔板。因而,聚合物电解液膜在工作温度下需要充足的离子导电性、电化学安全性、高机械强度和热稳定性,并且应该容易制成薄层。

[0007] 聚合物电解液膜一般由磺化全氟化聚合物构成,该磺化全氟化聚合物具有氟化亚烷基主链和末端含有磺酸的氟化乙烯醚侧链,如由 Dupont 制造的 Nafion。该聚合物电解液膜含有适量的水,因而具有充足的离子导电性。

[0008] 然而,在 100°C 或更高的工作温度下,由于因蒸发造成的水分损失,聚合物电解液膜的离子导电性严重降低,因而,它不充当电解液膜。因此,实际上不可能在大气压和 100°C 或更高的温度下,利用该聚合物电解液膜操作 PEMFC。常规的 PEMFC 在 100°C 或更低,如约 80°C 的温度下工作。

[0009] 为了使 PEMFC 的工作温度提高至 100°C 或更高的温度,已经提出提供具有增湿设备的 PEMFC 的方法、在加压的条件下操作 PEMFC 的方法和利用不需要增湿的聚合物电解液的方法等。

[0010] 当 PEMFC 在加压条件下工作时,水的沸点提高了,因而能够提高工作温度。然而,加装加压系统或提供增湿设备增加了 PEMFC 的尺寸和重量,并降低了发电系统的整体效率。因而,为了扩大 PEMFC 的应用范围,对“非增湿性聚合物电解液膜”,即在非增湿条件下仍具有充足离子导电性的聚合物电解液膜的需求日益增加。

[0011] 在常规燃料电池中,质子传导一般由水和 H_3PO_4 实现。

[0012] 然而,在高温和非增湿条件下,该燃料电池由于水分的蒸发而失去了离子导电功能,并且由于 H_3PO_4 阴离子吸附到金属催化剂如 Pt 上,膜电极组件 (MEA) 性能不良。

发明内容

[0013] 本发明提供一种质子导体,包含它的聚合物电解液,制备该聚合物电解液的方法,采用所述聚合物电解液而使性能得到改善的膜电极组件 (MEA),及采用该 MEA 的燃料电池,所述质子导体在高温和非增湿条件下,能够代替水或 H_3PO_4 并具有足够的高温稳定性和足够的离子导电性。

[0014] 根据本发明的一方面,提供一种在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体。

[0015] 根据本发明的另一方面,提供一种聚合物电解液,该聚合物电解液包含:在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体;及导电性聚合物基质。

[0016] 根据本发明的另一方面,提供一种制备聚合物电解液的方法,该方法包括:预处理聚合物基质;及将在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体浸渍于预处理过的聚合物基质中,制得聚合物电解液。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种燃料电池,该燃料电池包括阴极,阳极,及介于该阴极和阳极之间的上述聚合物电解液。

[0018] 阴极和阳极的至少一个包含在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体。

附图说明

[0019] 通过参考附图详述其示例性实施方案,本发明的上述和其它特点和优点将变得更加显而易见,附图中:

[0020] 图 1 为根据本发明实施方案的燃料电池组的分解透视图;

[0021] 图 2 为本发明合成实施例 1 中得到的由式 (1) 表示的化合物的核磁共振 (NMR) 谱;

[0022] 图 3 为本发明参考例 1 中得到的聚合物电解液中质子导体的浸渍量图;

[0023] 图 4 为在非增湿条件下和大气中,当把温度由 20°C 提高至 110°C 时,测量的本发明实施例 1 与对比例 1 和 2 中制得的聚合物电解液膜的质子电导率与温度关系图;及

[0024] 图 5 为在非增湿条件和 110°C 下,在大气中测量的本发明的实施例 1 与对比例 1 和 2 中制得的聚合物电解液膜的质子电导率与时间关系图。

具体实施方式

[0025] 在下文中,将更详细地描述本发明的实施方案。

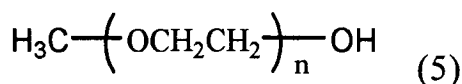
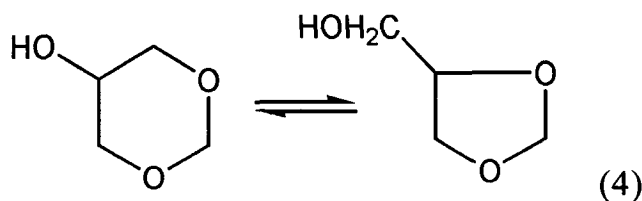
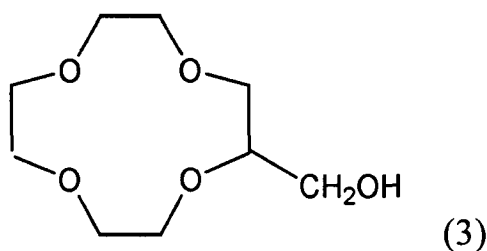
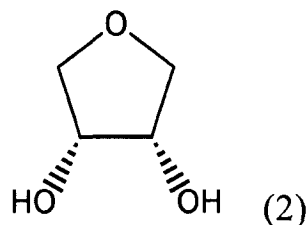
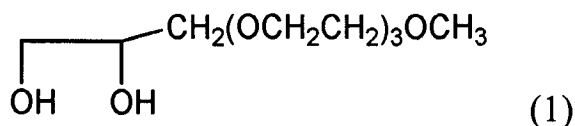
[0026] 在本发明中, Nafion 或含有磺酰基的聚合物基质用作质子源,具有高沸点并具有能够形成氢键以改善高温稳定性的端基即羟基的化合物用作电荷载体 (charge carrier)。

[0027] 所述质子导体在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团。质子导体包括在末端具有羟基以形成氢键,并具有 300°C 或更高温度,优选 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 的沸点的化合物。

当在高温和非增湿条件下水用作质子导体时,蒸发引起离子导电性的损失,而本发明的质子导体即使在 100°C 或更高的温度下仍保持质子导电性,从而改善了 MEA 的性能。而且,当 H_3PO_4 用作质子导体时, H_3PO_4 阴离子被吸附在催化剂如 Pt 的表面上,使 MEA 的性能恶化,而本发明的质子导体不产生阴离子,从而防止该问题发生。

[0028] 具有上述结构的化合物的实例包括由式 (1) 表示的 4,7,10,13-四氧杂十四烷(tetraoxatetradecane)-1,2-二醇(在下文中称作“TOTD-二醇”)、由式 (2) 表示的 1,4-脱水丁四醇(anhydroerythritol)、由式 (3) 表示的 2-羟甲基-12-冠醚-4、由式 (4) 表示的环亚甲基甘油醚和由式 (5) 表示的聚(乙二醇)甲醚:

[0029]



[0030] 式中 n 为 1 ~ 10 的数。

[0031] 由式 (1) 表示的化合物的沸点为 300 °C, 由式 (3) 表示的化合物的沸点为 115 °C / 0.04mmHg, 由式 (4) 表示的化合物的沸点为 192 ~ 193 °C。

[0032] 聚(乙二醇)甲醚的数均分子量优选为 100 ~ 1000, 特别是为约 350。

[0033] 用于本发明的质子导体优选为由式 (1) 表示的 TOTD-二醇, 其由于氢键作用而具有强分子间作用力, 因而在低大气压下具有较高的温度稳定性。

[0034] 现在将更详细地描述根据本发明实施方案的制备聚合物电解液的方法。

[0035] 首先,预处理聚合物基质。该预处理是除去导电性聚合物膜中的杂质和活化阳离子交换位置的过程。例如,该预处理可以进行如下:用 H_2O_2 洗涤导电性聚合物膜,将所洗涤的导电性聚合物膜在稀释的 H_2SO_4 水溶液中浸渍预定的时间,及用去离子水洗涤产物并干燥它。

[0036] Nafion 或者具有磺酰基或磷酰基的聚合物膜用作聚合物基质。Nafion 是全氟化碳磺酸型阳离子交换树脂。另外,聚砜、全氟羧酸、苯乙烯-乙烯基苯磺酸等也可以用作聚合物基质。

[0037] 将按照该方法预处理的聚合物基质放入到含有质子导体如由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇的容器中,以得到含有浸渍到聚合物基质中的质子导体的聚合物电解液。

[0038] 在将质子导体浸渍到聚合物基质中之前,质子导体可以在 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 下静置 (let alone)。该额外操作导致浸渍时间减少,浸渍均匀且质子导体的浸渍量增加,由此改善离子导电性。

[0039] 所得到的聚合物电解液的结构中,质子导体浸渍在导电性聚合物基质中,该质子导体在末端具有羟基并在 α - 碳位具有醚-基官能团。基于 100 重量份的聚合物基质,质子导体的含量优选为 $10 \sim 300$ 重量份。当质子导体的含量低于 10 重量份时,质子导电性差。当质子导体的含量大于 300 重量份时,膜的机械强度差。

[0040] 本发明的聚合物电解液的工作机理如下。

[0041] Nafion 或磺化聚合物用作聚合物基质,聚合物基质的 SO_3H 基团用作质子源,诸如由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇的质子导体代替水用作质子载体。

[0042] 当本发明的聚合物电解液利用本发明的质子导体时,它通过运载机理 (vehicle mechanism) 工作。根据该运载机理,质子在官能团 (磺酰基) 之间没有通过跳跃来迁移,而是被具有优异的迁移率的液体,即水或其它溶剂所溶剂化,并在该液体中与其一起迁移。该机理提供了具有优良质子导电性的电解液。

[0043] 本实施方案的聚合物电解液用作燃料电池的聚合物电解液膜,并置于阴极和阳极之间形成 MEA。

[0044] 阴极和阳极包含气体扩散层和催化剂层。该催化剂层包含促进相关反应 (氢的氧化和氧的还原) 的金属催化剂。催化剂层优选包括选自下列中的至少一种催化剂:Pt, Ru, Os, Pt-Ru 合金, Pt-Os 合金, Pt-Pd 合金, 及 Pt-M 合金 (M 为选自下列中的至少一种过渡金属:Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn)。更优选地,催化剂层包含选自下列中的至少一种催化剂:Pt, Ru, Os, Pt-Ru 合金, Pt-Os 合金, Pt-Pd 合金, Pt-Co 合金, 及 Pt-Ni 合金。

[0045] 金属催化剂通常担载在担体上。担体可以是碳,如乙炔黑或石墨,或者无机微粒,如氧化铝、氧化硅。当使用担载在担体上的贵金属催化剂时,它可以在商业上得到,并且也可以通过将贵金属浸渍在担体中制得。

[0046] 气体扩散层可以由炭纸或炭布制成,但不限于此。气体扩散层支撑燃料电池的电极并将反应气体扩散到催化剂层中。气体扩散层优选由被用氟-基树脂如聚四氟乙烯防水处理过的炭纸或炭布制成,因为它能够防止气体扩散效率由于当燃料电池工作时生成的水而降低。

[0047] 电极还可以包含气体扩散层和催化剂层之间的多微孔层,以进一步增强气体扩散

效果。该多微孔层通过下列方法形成：将包含导电性材料如炭粉、炭黑、活性炭或乙炔黑，粘合剂如聚四氟乙烯，及如果需要的话，离聚物的组合物施加到气体扩散层或催化剂层。

[0048] 根据本发明的另一个实施方案的燃料电池包括 MEA，该 MEA 包括布置在聚合物电解质膜两侧的电极；至少一个发电元件，该发电元件包括位于 MEA 两侧的隔板，并通过氢和氧的电化学反应发电；将含氢的燃料供应给发电元件的燃料供应元件；及将氧供应给发电元件的氧供应元件。

[0049] 隔板被布置在 MEA 的两侧，从而形成至少一个发电元件，通过把燃料和氧供应给催化剂层以经过氢和氧的电化学反应发电。发电元件为堆叠形状。

[0050] 图 1 为电池组的分解透视图。参考图 1，电池组 1 包括含有本发明的聚合物电解质膜的 MEA 10 和位于该 MEA 10 两侧的隔板 20。

[0051] 发电元件包括聚合物电解质膜，布置在该聚合物电解质膜两侧的电极，及双极板，并且通过氢和氧的反应发电。

[0052] 燃料供应元件将含氢的燃料供应给发电元件，氧供应元件将氧供应给发电元件。

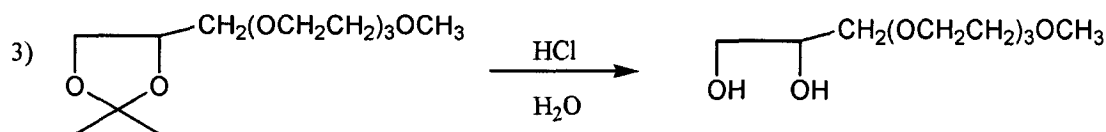
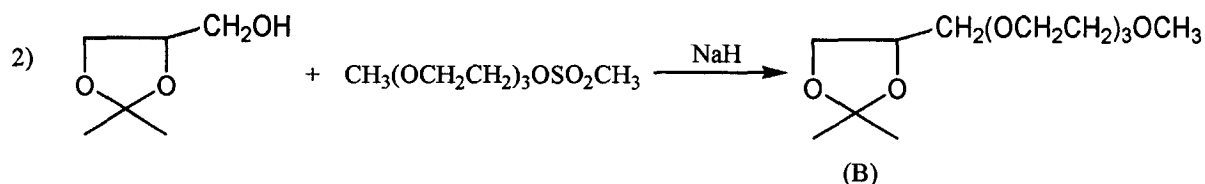
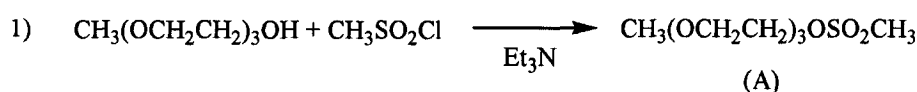
[0053] 本发明的燃料电池可以是磷酸燃料电池 (PAFC)、聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 或碱性燃料电池，优选 PAFC 或 PEMFC。

[0054] 现在将参考下面的实施例更详细地描述本发明。下面的实施例仅是为了说明性目的，并不意味着限制本发明的范围。

[0055] 合成实施例 1：由式 (1) 表示的化合物的制备

[0056] 反应图解 1

[0057]



[0058] (1) 化合物 (A) 的合成

[0059] 在冰浴中把 65g 三甘醇单乙醚和 42g 甲磺酰氯溶解在 400ml THF 中，然后向其中加入 52g 三乙胺，并使其反应 24 小时。反应一完成，就把产物溶解在 300ml 氯仿中并用少量饱和 NaCl 溶液洗涤。生成物被分离成水层和有机层。用蒸发器除去有机层的溶剂，从而制得 59g 淡黄色液体。

[0060] (2) 化合物 (B) 的合成

[0061] 把 36g Solketal 和 6.7g NaH 溶解在 400ml 1,4-二氧六环中，然后向其中慢慢加入 58g 上面得到的化合物 (A)，并使其反应 18 小时。除去所得到的盐，并蒸发溶剂。然后，所得到的产物在真空中分馏，从而制得 32g 无色液态化合物 (B)。

[0062] (3) 化合物 (C) 的合成

[0063] 把 31g 化合物 (B) 和 10ml 饱和 HCl 水溶液溶解在 100ml THF 中并搅拌 18 小时。反应混合物用稀释的 NaOH 溶液中和到 pH 5 ~ 6。然后, 所得到的产物在真空中分馏, 从而制得 19g 由式 (1) 表示的无色化合物。

[0064] 所得到的化合物的结构可以通过图 2 的 NMR 谱鉴别。

[0065] 参考例 1: 质子导体浸渍量的比较

[0066] 把 Nafion 117 (可以从 Dupont 得到) 剪切成适当尺寸, 并在 80°C 下用 3% 体积 H₂O₂ 水溶液洗涤 1 小时。然后, 在 80°C 下、1 小时内, 利用 0.5M H₂SO₄ 溶液, 用质子取代 Nafion 117 的官能团 (-SO₃Na) 的 Na 离子。

[0067] 被取代的 Nafion 117 用蒸馏水洗涤。然后, 所洗涤的 Nafion 膜在 105°C 下干燥 3 小时并在干燥室中储存。

[0068] 把所得到的 Nafion 膜放入分别含有由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇、去离子水和 H₃PO₄ 的三个容器中, 并且在 60°C 下、1 小时内, 将所述材料浸渍到 Nafion 117 中, 从而制得聚合物电解液。聚合物电解液中质子导体的含量通过在浸渍 1 小时后测量聚合物电解液的重量来确定。

[0069] 检测了聚合物电解液中质子导体的含量, 结果如图 3 所示。

[0070] 参考图 3, TOTD- 二醇的浸渍量最大。当把重量转换成摩尔分数时, 水的浸渍量大概比 TOTD- 二醇大 3 倍。

[0071] 实施例 1: 聚合物电解液和燃料电池的制备

[0072] 把 Nafion 117 (可以从 Dupont 得到) 剪切成适当尺寸, 并在 80°C 下用 3% 体积 H₂O₂ 溶液洗涤 1 小时。然后, 在 80°C 下、1 小时内, 利用 0.5M H₂SO₄ 溶液, 用质子取代 Nafion 117 的官能团 (-SO₃Na) 的 Na 离子。

[0073] 被取代的 Nafion 117 用蒸馏水洗涤。然后, 所洗涤的 Nafion 膜在 105°C 下干燥 3 小时并在干燥室中储存。

[0074] 含有由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇的容器在 80°C 下静置 1 小时。接着, 将上面得到的 Nafion 117 膜放入到该容器中, 以向其中浸渍 TOTD- 二醇, 从而得到聚合物电解液。

[0075] 同时, 99.99% Pt 板用作电极。

[0076] 制得包括电极和聚合物电解液的 MEA, 及包括 MEA 的燃料电池。

[0077] 对比例 1

[0078] 按照与实施例 1 相同的方法制得聚合物电解液膜、MEA 和燃料电池, 所不同的是, 水代替由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇。

[0079] 对比例 2

[0080] 按照与实施例 1 相同的方法, 制得聚合物电解液膜、MEA 和燃料电池, 所不同的是, 85% H₃PO₄ 水溶液代替由式 (1) 表示的 TOTD- 二醇。

[0081] 在约 0% 相对湿度和大气中, 同时将温度由 20°C 提高至 120°C, 测量在实施例 1 与对比例 1 和 2 中制得的聚合物电解液膜的质子电导率, 结果如图 4 所示。

[0082] 参考图 4, 在较低的温度下, 浸渍有水的 Nafion 的质子电导率最高, 但是它的质子电导率随着温度的升高而降低, 这表明在较高温度下它的不稳定性。

[0083] 同时, 浸渍有 TOTD- 二醇的 Nafion 的质子电导率随着温度的升高而增加, 并且在

70°C或更高的温度下,它的质子电导率大于其中浸渍有水的 Nafion。从结果中可以看出, TOTD- 二醇具有充足的质子导电性和热稳定性。

[0084] 另外,在非增湿条件、110°C和大气中,测量在实施例 1 与对比例 1 和 2 中制得的聚合物电解液膜的质子电导率,结果如图 5 所示。

[0085] 参考图 5,水和 H_3PO_4 由于在高温下蒸发而失去了它们的质子导电性,而 TOTD- 二醇在较高的温度下具有优良的稳定性,在宽的温度范围内具有质子导电性。

[0086] 本发明提供一种在末端具有羟基并在 α -碳位具有醚-基官能团的质子导体。该质子导体可以代替水或 H_3PO_4 用作电荷载体,从而提供可以在 110°C或更高的温度下工作、在高温和非增湿条件下具有热稳定性和充足质子导电性的聚合物电解液。该聚合物电解液可以用于制备可在高温和非增湿条件下工作、并消除了水分控制的需要的 MEA,从而获得简化、高效和长寿命的系统。

[0087] 尽管已经参考其示例性实施方案具体地说明和描述了本发明,但是本领域的普通技术人员将会理解其中可以进行各种形式和细节上的变化,而不脱离如所附权利要求书所界定的本发明的构思和范围。

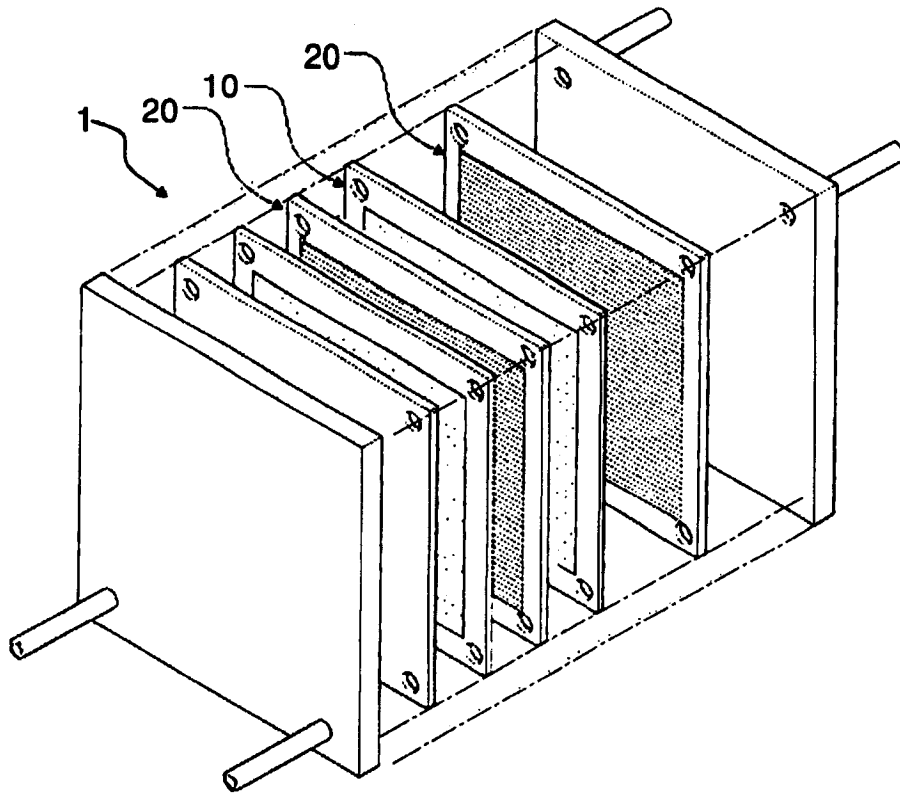
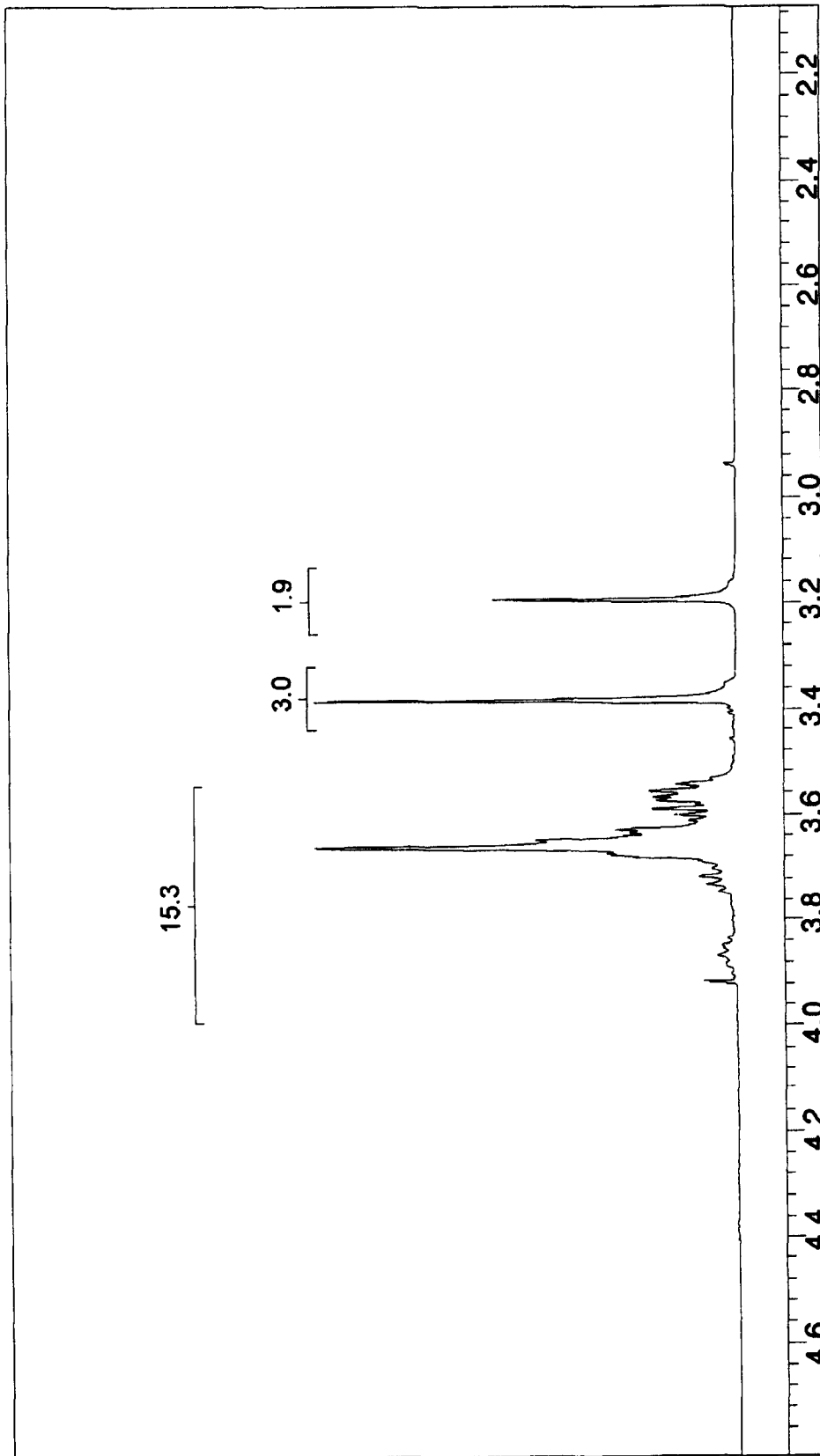


图 1



δ 图 2

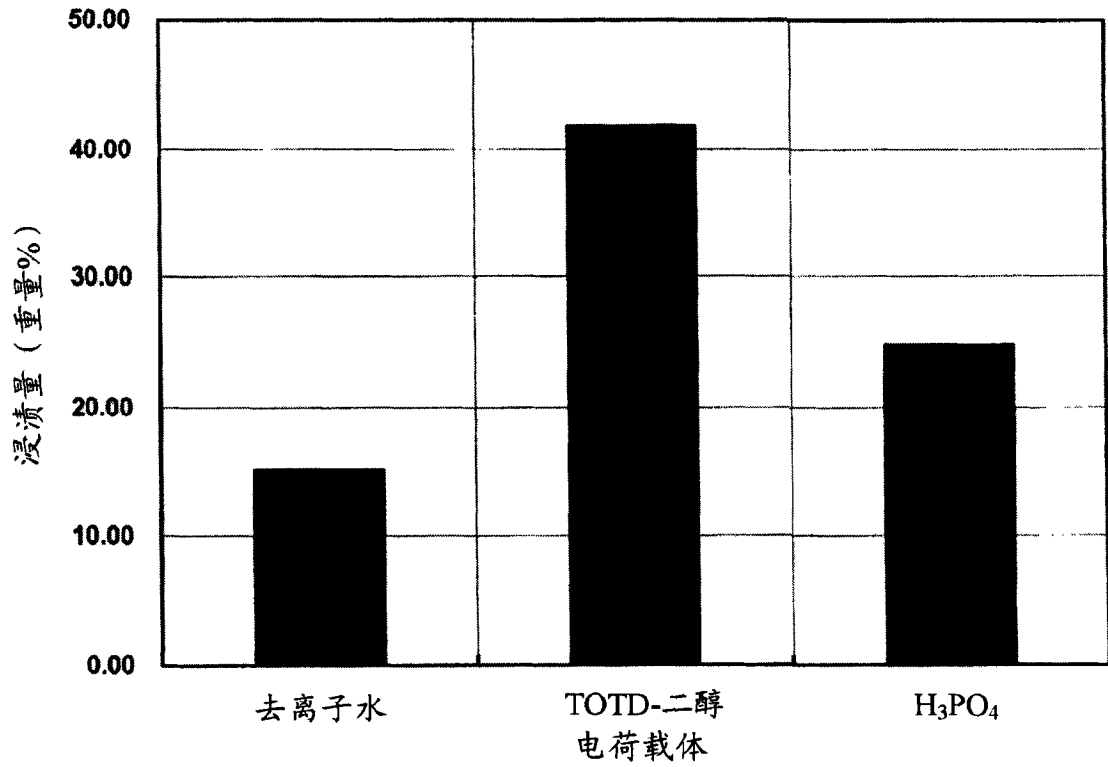


图 3

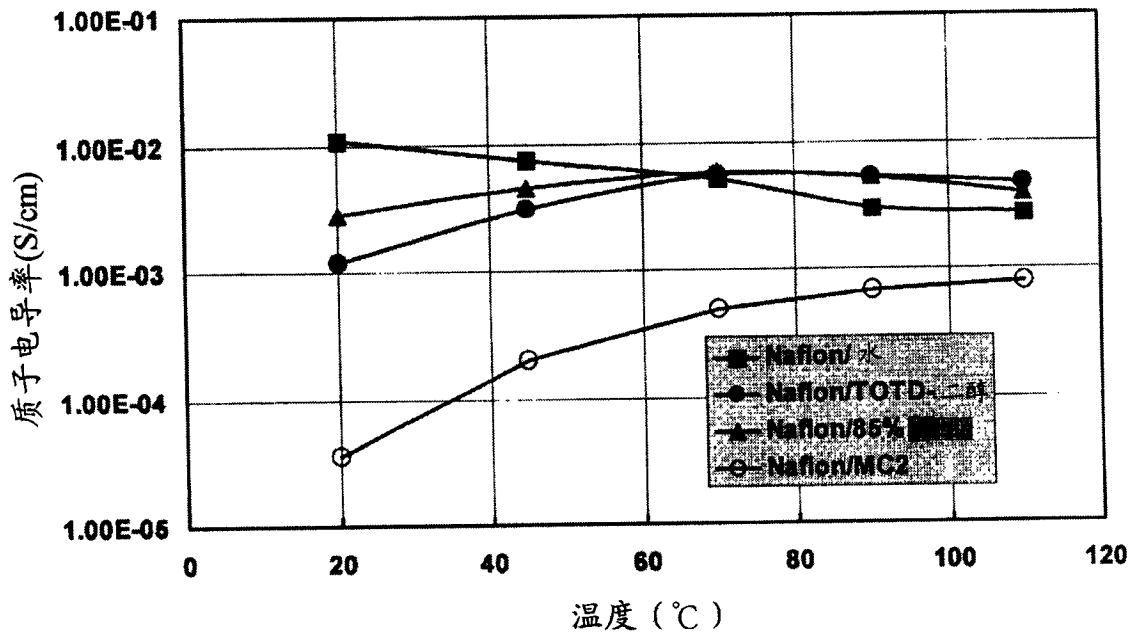


图 4

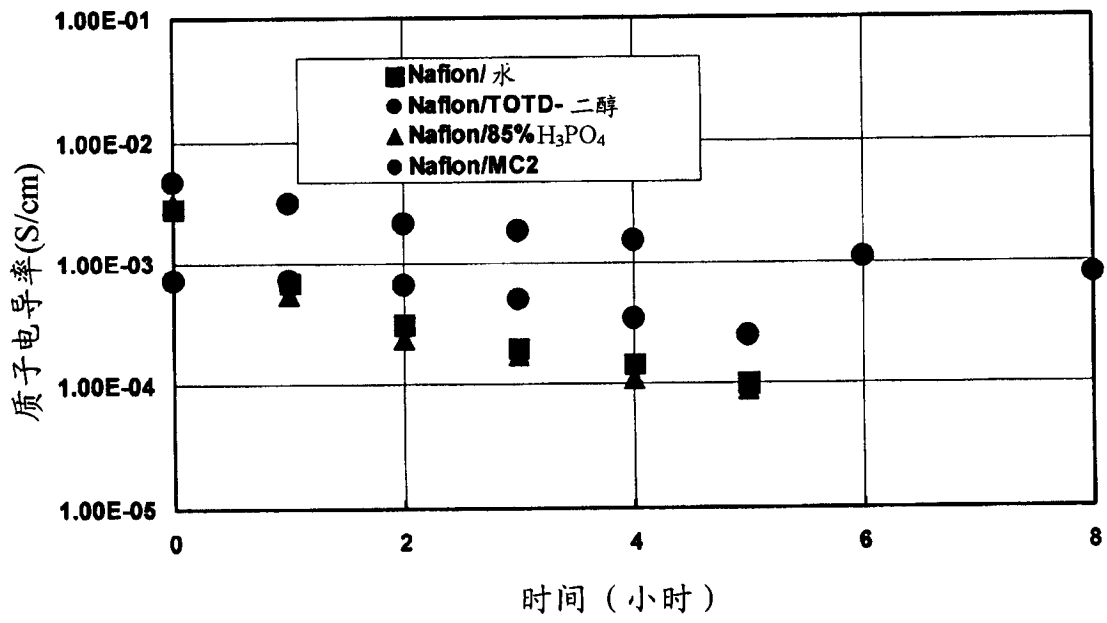


图 5