

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510081375.6

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1716670A

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200510081375.6

[30] 优先权

[32] 2004.6.30 [33] KR [31] 50772/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 卢亨坤

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

燃料电池的电解液膜及包括它的燃料电池

[57] 摘要

本发明提供一种用于燃料电池的电解液膜及包括它的燃料电池。所述用于燃料电池的电解液膜包括质子导电聚合物层和吸湿聚合物层，该吸湿聚合物层布置在所述质子导电聚合物层的一侧或两侧。所述电解液膜具有优良的吸湿性能并能够用于自增湿的燃料电池。

1. 一种用于燃料电池的电解液膜，包括：
质子导电聚合物层；及
- 5 吸湿聚合物层，该吸湿聚合物层位于所述质子导电聚合物层的至少一侧。
2. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层包括选自下列的材料：全氟-基聚合物，苯并咪唑-基聚合物，聚酰亚胺-基聚合物，聚醚酰亚胺-基聚合物，聚苯硫醚-基聚合物，聚砜-基聚合物，聚醚砜-基聚合物，
10 聚醚酮-基聚合物，聚醚-醚酮-基聚合物，聚苯基喹喔啉-基聚合物，及其组合。
3. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述质子导电聚合物层包括选自下列的材料：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，四氟乙烯和氟乙基醚的包含磺酸官能团的共聚物，脱氟的聚醚酮硫化物，芳基酮，聚(2,2'-(间-亚苯基)-5,5'-
15 二苯并咪唑)，聚(2,5-苯并咪唑)，及其组合。
4. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层包括至少一种聚合物，该聚合物具有选自下列的亲水官能团：丙烯酸基，甲基丙烯酸羟乙酯基，羟基，磺酸基，磷酸基，及其组合。
5. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层包括至少一种
20 选自下列的聚合物：聚丙烯酸，聚乙烯醇(PVA)，聚环氧乙烷(PEO)，聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)，及具有选自羟基、磺酸基、丙烯酸基及其组合的亲水官能团的聚合物。
6. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层的厚度为 2~10 μm 。
- 25 7. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层的厚度为 3~8 μm 。
8. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层为多孔膜。
9. 根据权利要求 1 的电解液膜，其中所述吸湿聚合物层为多孔布或无纺布。
- 30 10. 一种燃料电池，包括：
膜电机组件，该膜电机组件包括用于燃料电池的电解液膜，该电解液膜

包括质子导电聚合物层和位于该质子导电聚合物层侧面的至少一层吸湿聚合物层；及

一对隔板，各自位于所述膜电极组件的一侧。

11. 根据权利要求 10 的燃料电池，还包括：

5 阴极催化剂层，该阴极催化剂层形成在所述电解液膜的第一侧；

阳极催化剂层，该阳极催化剂层形成在所述电解液膜的第二侧；及

一对气体扩散层，一层与所述阴极催化剂层接触，另一层与所述阳极催化剂层接触。

12. 根据权利要求 11 的燃料电池，其中仅有一层吸湿聚合物层布置在
10 质子导电聚合物层朝向阴极催化剂层的一侧上。

13. 根据权利要求 11 的燃料电池，其中所述膜电极组件的阴极催化剂层和阳极催化剂层各自独立地包括选自下列的催化剂：铂，钌，钒，铂-钌合金，铂-钒合金，铂-钨合金，铂-M 合金，及其组合，这里 M 为至少一种选自下列的过渡金属：Ga、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn。

15 14. 根据权利要求 11 的燃料电池，其中所述膜电极组件的阴极催化剂层和阳极催化剂层各自独立地包括选自下列的催化剂：铂，钌，钒，铂-钌合金，铂-钒合金，铂-钨合金，铂-钴合金，铂-镍合金，及其组合。

15. 根据权利要求 11 的燃料电池，其中所述气体扩散层是由炭纸或炭布构成的。

20 16. 根据权利要求 11 的燃料电池，还包括至少一层微孔层，该微孔层位于催化剂层之一与相应的气体扩散层之间。

17. 根据权利要求 16 的燃料电池，其中所述微孔层包括选自下列的材料：石墨，碳纳米管(CNT)，富勒烯(C60)，活性炭，碳纳米管，及碳黑。

25 18. 根据权利要求 10 的燃料电池，其中该燃料电池为不需要额外的增湿器的自增湿燃料电池。

燃料电池的电解液膜及包括它的燃料电池

5

技术领域

本发明涉及一种用于燃料电池的电解液膜，及包括它的燃料电池，更具体地，本发明涉及一种自增湿的用于燃料电池的电解液膜及包括所述电解液膜的燃料电池。

10

背景技术

燃料电池为将氧化剂与氢或碳氢化合物基物质如甲醇，乙醇或天然气之间的化学反应能直接转换为电能的发电系统。

依据所使用的电解液的类型，燃料电池可以分为磷酸型、熔融碳酸盐型、固体氧化物型、聚合物电解液型、碱性。虽然每个燃料电池基本上根据相同的原理运行，但是燃料的种类、工作温度、催化剂和电解液可以根据燃料电池的种类而改变。

最近，已经开发出聚合物电解液膜燃料电池(PEMFC)，它们具有比常规的燃料电池更好的功率特性，及更低的工作温度，更快的启动和响应特性。该燃料电池有优点，因为它们可以应用于各种各样的领域，如汽车的可移动电源，如家庭和公共建筑的分散电源，及电子装置的小电源。

聚合物电解液燃料电池基本上由电池组，重整器，燃料罐及燃料泵组成。燃料泵将储存于燃料罐中的燃料提供给重整器。重整器重整燃料产生氢气，并将氢气供应给电池组。在电池组中，氢气与氧化剂发生电化学反应产生电能。

另一种类型的燃料电池为直接氧化燃料电池(DOFC)，其中将液体甲醇燃料直接引入电池组。直接氧化燃料电池可以省略重整器，其在聚合物电解液燃料电池中是必要的。

根据上述的燃料电池系统，实质上发电的电池组由几个到几十个彼此堆叠的单元电池组成。每个单元电池由膜电极组件(MEA)和隔板构成。膜电极组件的结构中，也称为燃料电极或氧化电极的阳极，与也称为空气电极或还原电极的阴极通过它们之间的聚合物电解液膜彼此附着。隔板提供将燃料供

应给阳极和将氧化剂供应给阴极的通道，及充当连续地连接每个膜电极组件的阳极和阴极的导体。在运行中，燃料的电化学氧化反应发生在阳极，而氧化剂的电化学还原反应发生在阴极。由在该过程中产生的电子迁移，产生电、热和水。至于在膜电极组件中充当电解液的聚合物电解液膜，一般使用氟基
5 电解液膜，例如，全氟磺酸酯离子交联聚合物膜。然而，因为直到磺酸基(-SO₃H)发生水合时，氟基聚合物电解液膜才能显示其质子导电性，所以存在额外需要增湿器的缺点。

发明内容

10 在本发明的一个实施方案中，提供一种用于燃料电池的电解液膜，该电解液膜具有优良的吸湿(吸收水分)性能。

在本发明的另一个实施方案中，提供一种包括所述电解液膜的燃料电池。

15 根据本发明的实施方案，用于燃料电池的电解液膜包括质子导电聚合物层和吸湿聚合物层，该吸湿聚合物层布置在所述质子导电聚合物层的一侧或两侧。

根据本发明的另一个实施方案，燃料电池包括膜电极组件，该膜电极组件包括上述的电解液膜，及隔板，该隔板与所述膜电极组件的两侧接触布置。

20 附图说明

引入说明书中并构成说明书一部分的附图，说明了本发明的实施方案，并与说明部分一起用于解释本发明的原理：

图 1 为根据本发明实施方案的用于燃料电池的电解液膜的剖视图；
图 2 为根据本发明实施方案的燃料电池的单元电池的剖视图；及
25 图 3 为根据实施例 2 和对比例 1 制备的燃料电池的电流密度图。

具体实施方式

在下面的详述中，仅通过举例说明的方法，描述了本发明的某些实施方案。然而，会意识到，本发明能够在各个方面进行修改，而不脱离本发明。
30 因此，认为附图和说明部分在本质上是说明性的，而不是限制性的。

图 1 为根据本发明用于燃料电池的电解液膜的结构剖视图。如图 1 所示，

电解液膜 10 包括质子导电聚合物层 11 和吸湿聚合物层 13 和 13'，该吸湿聚合物层 13 和 13' 布置在所述质子导电聚合物层 11 的一侧或两侧。

质子导电聚合物层 11 一般包括质子导电聚合物，该质子导电聚合物用作燃料电池的电解液膜的材料。适宜的质子导电聚合物包括全氟-基聚合物，
5 苯并咪唑-基聚合物，聚酰亚胺-基聚合物，聚醚酰亚胺-基聚合物，聚苯硫醚-基聚合物，聚砜-基聚合物，聚醚砜-基聚合物，聚醚酮-基聚合物，聚醚-醚酮-基聚合物，聚苯基喹啉-基聚合物，及其组合。优选地，所述质子导电聚合物层包括选自下列的一种或多种质子导电聚合物：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，四氟乙烯和氟乙烯基醚的包括磺酸基的共聚物，脱氟的聚醚酮硫
10 化物，芳基酮，聚(2,2'-(间-亚苯基)-5,5'-二苯并咪唑)，聚(2,5-苯并咪唑)，及其组合。然而，本发明并不意味着限于这些具体物质。

吸湿聚合物层 13 和 13' 吸收水并将水提供给质子导电聚合物层。适宜的吸湿聚合物包括具有亲水官能团的聚合物如丙烯酸基，甲基丙烯酸羟乙酯基，羟基，磺酸基，磷酸基或其组合物。优选的聚合物包括聚丙烯酸，聚乙
15 烯醇(PVA)，聚环氧乙烷(PEO)，聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)及其支链上带有选自羟基、磺酸基、丙烯酸基或其组合物的亲水官能团的聚合物。

提供的吸湿聚合物层为多孔薄膜。在一个实施方案中，它们的平均厚度为 2~10 μm ，优选地，它们的平均厚度为 3~8 μm 。如果所述吸湿聚合物层的平均厚度低于 2 μm ，那么吸湿聚合物层就不能保持充分的吸湿性。当厚度
20 超过 10 μm 时，吸湿聚合物层的质子渗透性下降。质子经水迁移，因为在吸湿聚合物层中的吸湿聚合物吸收水，所以可以保持优良的质子导电性。

可以通过涂布含吸湿聚合物的组合物或附着多孔膜，形成吸湿聚合物层。适宜的材料包括具有高质子渗透性的多孔布或无纺布。

可以使用常规的涂布方法形成吸湿聚合物层。

25 包括质子导电聚合物层和吸湿聚合物层的本发明的电解液膜，具有优良的吸湿性。因而，它可以用于不需要额外的增湿器就能够驱动的自增湿燃料电池。

图 2 为根据本发明实施方案的燃料电池的单元电池的剖视图。然而，本发明的燃料电池不限于图 2 的燃料电池。

30 本发明实施方案的燃料电池包括膜电极组件(MEA)20，该膜电极组件 20 包括用于燃料电池的电解液膜 10，及隔板 30，该隔板与所述膜电极组件的

两侧接触布置。

膜电组件 20 包括燃料电池的电解液膜 10, 阴极催化剂层 21a, 该阴极催化剂层 21a 形成在所述电解液膜 10 的一侧, 阳极催化剂层 21b, 该阳极催化剂层 21b 形成在所述电解液膜 10 的另一侧, 及一对气体扩散层(GDL)25, 一个位于所述阴极催化剂层 21a 和阳极催化剂层 21b 的每一个的外表面与所
5 所述隔板 30 之间。任选的微孔层 23 可以布置在所述阴极催化剂层 21a 和阳极催化剂层 21b 的每一个与相应的气体扩散层 25 之间。

根据本发明的另一个实施方案, 吸湿聚合物层仅布置在所述质子导电聚合物层一侧。在该实施方案中, 优选将吸湿聚合物层与通过结合质子和氧化
10 剂产生水的阴极催化剂层 21a 接触布置。所述氧化剂可以是空气或氧。

膜电组件的阴极催化剂层 21a 和阳极催化剂层 21b 的适宜的催化剂包括铂, 钌, 铱, 铂-钌合金, 铂-铱合金, 铂-钯合金, 铂-M 合金, 及其组合, 其中 M 为选自下列的至少一种过渡金属: Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn。优选的催化剂包括铂, 钌, 铱, 铂-钌合金, 铂-铱合金, 铂-
15 钯合金, 铂-钴合金, 铂-镍合金, 及其组合。

膜电组件的气体扩散层 25 的适宜的材料包括炭纸或炭布。

微孔层 23 的适宜的材料为带有低于几个微米的微孔的碳层。优选的材料包括石墨, 碳纳米管(CNT), 富勒烯(C60), 活性炭, 碳纳米管及碳黑。隔板 30 分别包括多个流道 31, 燃料和/或空气能够经过该流道流动。

20 因为包括所述电解液膜的燃料电池具有优良的吸湿性, 所以它可以是有或没有额外的增湿器都可以运行的自增湿燃料电池。

下面的实施例下一步详细说明本发明, 但是它们不意味着限制其范围。

实施例 1

25 通过利用刮片, 用平均厚度为 10 μm 的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)膜, 涂布由 DuPont 公司生产的 Nafion[®]制成的聚(全氟磺酸)膜的两侧, 制得用于燃料电池的电解液膜。

实施例 2

30 通过利用刮片, 用平均厚度为 5 μm 的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)膜, 涂布聚(全氟磺酸)膜(由 DuPont 公司生产的 Nafion[®])的两侧, 制得用于燃料电池的电解液膜。

实施例 3

通过利用刮片，用平均厚度为 10 μm 的聚环氧乙烷(PEO)膜，涂布聚(全氟磺酸)膜(由 DuPont 公司生产的 Nafion[®])的两侧，制得用于燃料电池的电解液膜。

5 实施例 4

通过在两片炭布上形成包括铂催化剂的阴极催化剂层和阳极催化剂层，并将所述阴极催化剂层和阳极催化剂层布置在根据实施例 1 制得的电解液膜的两侧，制得膜电极组件。

10 随后，通过将隔板，即，具有流道的双极板放置在每个膜电极组件的两侧，制成多个单元电池，然后彼此堆叠所述单元电池，制得燃料电池。

实施例 5

按照如实施例 4 相同的方法，制得燃料电池，所不同的是，使用在实施例 2 中制得的电解液膜。

实施例 6

15 按照如实施例 4 相同的方法，制得燃料电池，所不同的是，使用在实施例 3 中制得的电解液膜。

对比例 1

20 按照如实施例 4 相同的方法，制得燃料电池，所不同的是，使用聚(全氟磺酸)膜(由 DuPont 公司生产的 Nafion[®])作为燃料电池的电解液膜。

对比例 2

25 将全氟磺酸树脂的醇溶液浇铸成厚度为 5 μm 的膜。然后，将丙烯酸树脂与全氟磺酸树脂的醇溶液混合，将混合物溶液浇铸成厚度为 90 μm 的中间层。随后，通过浇铸如在上面使用的全氟磺酸树脂的醇溶液，在所述中间层的顶部形成厚度为 5 μm 的一层，制得燃料电池的电解液膜。

按照如实施例 4 相同的方法，制得燃料电池，所不同的是，使用上面制得的电解液膜。

30 关于根据实施例 1 制得的燃料电池的电解液膜和用在对比例 1 中的聚(全氟磺酸)膜，测量吸湿性和质子导电性。当水汽流向各自的燃料电池的电解液膜 5 小时的时候，通过称重所吸收水的量，测量吸湿性，并通过利用质子电导率测量仪器测量质子电导率。测量结果示于表 1。

表 1

	电解液膜的吸湿性	电解液膜的质子电导率
实施例 1	300%	0.13 S/cm
对比例 1	60%	0.11 S/cm

从表 1 中可以看出,根据本发明实施例 1 制得的聚合物电解液膜的吸湿性是对比例 1 的电解液膜的 5 倍高,它还具有优良的质子导电性。并且,通过不附加额外的增湿器运行燃料电池,测量了根据实施例 2 和对比例 1 制得的燃料电池的电流密度。测量结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,虽然它没有额外的增湿器,但是本发明的燃料电池具有优良的电流密度。

在本发明中提出的用于燃料电池的电解液膜,具有优点,它具有优良的吸湿性并且它可以用于自增湿燃料电池。

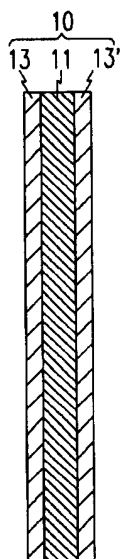


图 1

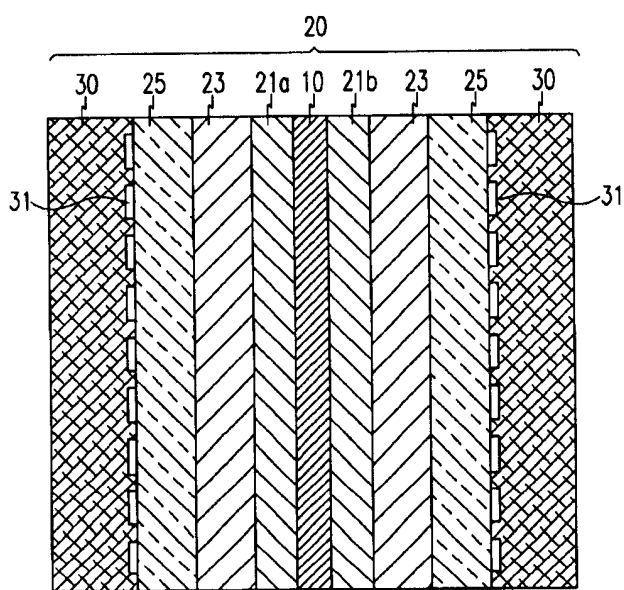


图 2

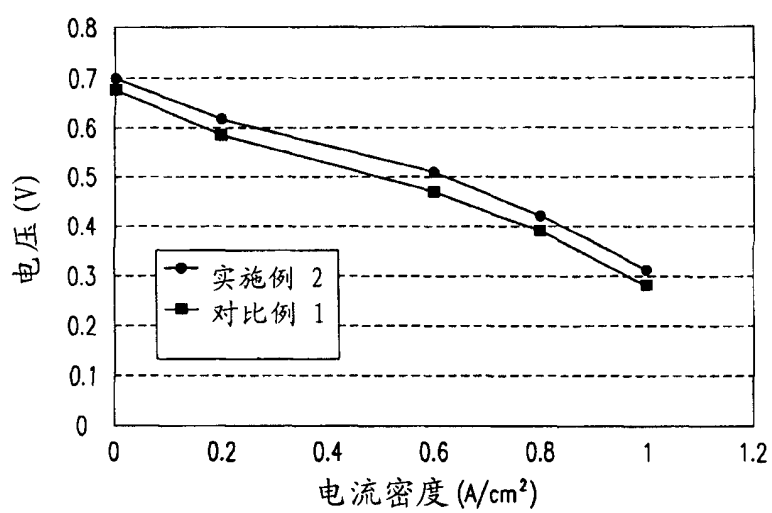


图 3