

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/02

H01M 8/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03147567.1

[43] 公开日 2004年8月11日

[11] 公开号 CN 1519970A

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03147567.1

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 8 [33] KR [31] 8007/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 赵周姬 朴灿镐

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

[54] 发明名称 复合电解质膜和含该膜的燃烧电池

[57] 摘要

本发明提供了一种可降低极性有机燃料穿越的复合电解质膜, 和使用该膜的燃料电池。该复合电解质膜包括改进二氧化硅, 其中硅原子具有式1和式2表示的取代基, 和含有阳离子交换基的聚合物, 式1 - R₁ - SO₃X; 式2 - R₂ - S - S - R₃ - 。其中, R₁是具有2-7个碳原子的亚烷基, X是氢原子或碱金属, R₂和R₃每一个各为具有2-7个碳原子的亚烷基。

ISSN 1008-4274

1. 一种复合电解质膜，它含有改性二氧化硅，其中硅原子具有由式 1 和式 2 表示的取代基，和含有阳离子交换基的聚合物，

5 式 1 $-R_1-SO_3X$

式 2 $-R_2-S-S-R_3-$

其中， R_1 是具有 2-7 个碳原子的亚烷基团， X 是氢原子或碱金属， R_2 和 R_3 每一个都是具有 2-7 个碳原子的亚烷基团。

2. 根据权利要求 1 的复合电解质膜，特征是，改性二氧化硅的含量为
10 2-20wt%。

3. 根据权利要求 1 的复合电解质膜，特征是，改性二氧化硅的粒子大小为 2-10nm。

4. 根据权利要求 1 的复合电解质膜，特征是，聚合物中的阳离子交换基选自磺酰基、羧基、磷酸基、亚胺基、磺酰亚胺基、和氨基磺酰基。

15 5. 根据权利要求 1 的复合电解质膜，特征是，含有阳离子交换基的聚合物是一种高氟化的聚合物，其在侧链的一端具有磺酰基，作为阳离子交换基，其中，氟原子量至少占键合到聚合物骨架和侧链的碳原子的氟和氢的总数的 90%。

6. 一种燃料电池，特征是，含有：

20 用于还原氧化剂的阴极，

用于氧化燃料的阳极，和

置于阴极和阳极之间的电解质膜，该电解质膜是根据权利要求 1-5 中任一项的复合电解质膜。

复合电解质膜和含该膜的燃烧电池

5

技术领域

本发明是关于燃料电池，尤其是关于燃料电池用的复合电解质膜，及含有该膜的燃料电池。

10

技术背景

燃料电池是一种通过燃料和氧的电化学反应而产生电能的电化学装置。因为它们不受卡诺循环的热力学的限制，所以它们的理论功率非常高。燃料电池可以用作工业、家用、和汽车驱动用途，以及电/电子产品，尤其是便携式装置的电源。

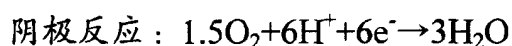
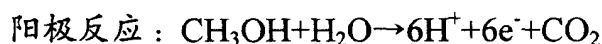
15

目前知道的燃料电池，根据电池中所用电解质的类型，大致分为，聚合物电解质膜(PEM)型、磷酸型、熔融碳酸盐型、和固体氧化物型。若改变电解质的类型，就要改变燃料电池的运行温度和构件的材料。

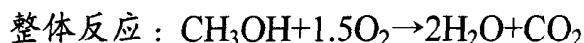
根据燃料供应方法，燃料电池也可分成外部重整型和内部重整型。外部重整燃料电池是在将燃料输送到阳极前，利用燃料重整器将燃料转变成富氢气体。内部重整燃料电池，也称作直接燃料电池，使要输送的气体或液体燃料直接进入阳极。

直接燃料电池的代表实例是一种直接甲醇燃烧电池(DMFC)。在直接甲醇燃料电池中，甲醇水溶液主要用作燃料，传导质子的聚合物电解质膜用作电解质。由于直接甲醇燃料电池不需要外部重整器，并具有极好的燃料处理特性，所以与其他燃料电池相比，更容易克服小型化的问题。

DMFC中涉及的电化学反应包括用于氧化燃料的阳极反应，和用于还原质子和氧的阴极反应。这些反应主要如下：



30



如上所述反应中所示，甲醇和水在阳极上彼此反应产生二氧化碳，六个

质子，和六个电子。产生的质子通过聚合物电解质膜到达阴极，在阴极上，来自外循环的质子、电子和氧反应生成水。通过这些反应，相当于甲醇燃烧热的大部分能量转变成电能。

5 传导质子的聚合物电解质膜起到了通道的作用，通过它，由阳极上氧化反应产生的质子可传递到阴极上。同时，聚合物电解质膜起隔离膜的作用，以隔离阳极和阴极。聚合物电解质膜必须具有很高的离子传导性，以快速转移大量的质子。此外，还要求聚合物电解质膜具有电化学稳定性，作为隔离膜还具有机械强度，在运行温度下的热稳定性，易形成薄膜的特性，以减小整个电解质对传导离子的阻力，和因液体燃料引起的膨胀的阻力。

10 聚合物电解质膜一般由全氟磺化的聚合物，称为 Nafion 的(Dupont 的商品名称)所形成。全氟磺化的聚合物具有氟化的亚烷基骨架和磺酰的终端、氟化的乙烯醚侧链。这种聚合物电解质膜在有适量水的存在下，是亲水性和离子传导性。

15 当将甲醇水溶液作为燃料供入直接甲醇燃料电池的阳极上时，未反应的甲醇通过聚合物电解质膜扩散到阴极上，由此引起甲醇穿越。由于这种原因，燃料电池的性能明显降低。因此，要求减少未反应甲醇的量，以减少甲醇穿越。为此，一般使用 6~16wt% 低浓度的甲醇水溶液。然而，这种低浓度的甲醇水溶液燃料会降低燃料电池的运行效率。此外，甲醇仍能穿过聚合物电解质膜，并会发生阴极催化剂的中毒，由此降低燃料电池的运行寿命。

20 除了甲醇外，当使用其它极性有机化合物作为燃料时，也会发生这些问题。

因此，已做了许多努力以减小诸如甲醇、乙醇一类极性有机燃料的穿越。

US 专利 5409785、5795668、6054230、6242122、5981097 和 6130175 都公开了多层的电解质膜。

25 US 专利 5795496、6510047 和 6194474 公开了耐热的聚合物电解质膜。US 专利 5919583 和 5849428 公开了含有用于传导质子的无机颗粒的电解质膜。

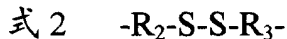
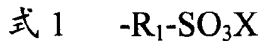
US 专利 4985315 公开了一种含有用于传导质子的无定型材料的电解质膜。US 专利 5672439 公开了一种含有双催化剂层的燃料电池。

30

发明简要

本发明为减少极性有机燃料穿越而提供一种复合电解质膜，及使用该膜的燃料电池。

5 根据本发明的一个方面，提供的复合电解质膜，含有改性的二氧化硅，其中硅原子具有如式 1 和式 2 所表示的取代基，而聚合物具有阳离子交换基：



其中， R_1 是具有 2-7 个碳原子的亚烷基， X 是氢原子或碱金属， R_2 和 R_3 分别为具有 2-7 个碳原子的亚烷基。

10 根据本发明的另一个方面，提供的燃料电池，含有用于还原氧化剂的阴极，用于氧化燃料的阳极、和置于阴极和阳极之间的电解质膜，该电解质膜是上面提到的复合电解质膜。

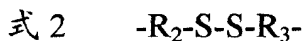
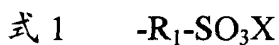
附图简述

15 通过参照附图，详细的实施方案描述，会更加清楚本发明的上述和其他特征及优点，其中：

图 1 是根据本发明的实施方案，表示复合电解质膜的甲醇穿透性的曲线图。

20 发明的详细描述

本发明的复合电解质膜含有改性的二氧化硅，其中硅原子具有如式 1 和式 2 所示的取代基，而聚合物具有阳离子交换基：



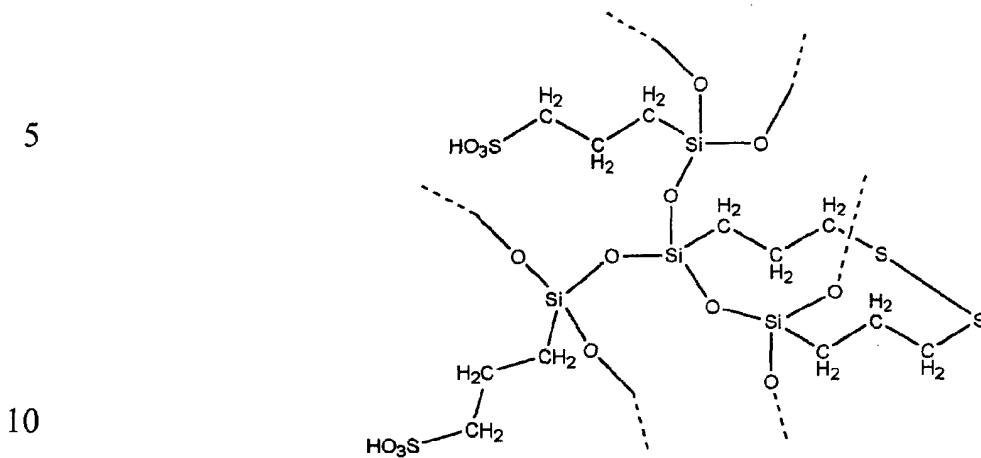
25 其中， R_1 是具有 2-7 个碳原子的亚烷基， X 是氢原子或碱金属， R_2 和 R_3 分别是具有 2-7 个碳原子的亚烷基。

具有 2-7 个碳原子的亚烷基的实例包括 $-CH_2-CH_2-$ ， $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ， $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ， $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ， $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 和 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ，和它们的支链异构体。

30 通过使用水解法或溶胶-凝胶法聚合，随后进行磺化。可制备改性二氧化硅，例如，3-丙基三甲氧硫基硅烷、4-丁基三甲氧硫基硅烷、3-丙基三乙氧

巯基硅烷、或 4-丁基三乙氧巯基硅烷。

改性二氧化硅的一个实例由式 3 表示：



式 3 改性的二氧化硅中的硅原子，除了硅原子与 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 的丙烷磺酰基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的二硫化基结合外，它以通过 $-\text{O}-$ 键的二氧化硅通常的同样方式被此连接。二硫化基与二个硅原子键合。

15 二硫化基的作用，是防止电解质膜膨胀，而磺酰基的作用，可改进电解质膜的离子传导性。在本发明的复合电解质膜中，因为改性二氧化硅机械地填满了聚合物基质中的微孔容积。而二硫键防止了电解质膜的膨胀，从而可防止诸如甲醇一类的极性有机燃料穿透电解质膜。因此，本发明的复合电解质膜基本上能减少诸如甲醇一类极性有机燃料的穿越。

20 如果在改性氧化硅中键结基于式 1 取代基的磺酰的硅原子的比率太少，则会过度降低复合电解质膜的离子传导性。另一方面，如果太高，则复合电解质膜的防膨胀效果不足。因此，键结基于式 1 取代基磺酰的硅原子比率，以改性二氧化硅中硅原子总数计，优选为 10~40%。

25 如果在改性二氧化硅中，键结基于式 2 取代基二硫化物的硅原子比率太少，则复合电解质膜的防膨胀效果不足。另一方面，如果太高，复合电解质膜会僵化，并变得易于破裂。此外，会降低膜的离子传导性。因此，以改性二氧化硅中的硅原子总数计，键合基于式 2 取代基二硫化物的硅原子比率优选为 30~70%。

30 如果复合电解质膜中的改性二氧化硅含量太低，不能有效防止诸如甲醇一类极性有机燃料的穿透。另一方面，如果改性二氧化硅的含量太高，则防穿透效果会达到饱和。而且，相对地减少含有阳离子交换基的聚合物含量，

由此，对复合电解质膜的机械强度有负影响。因此，改性二氧化硅的含量优选为 2-20wt%。

5 因为改性二氧化硅机械地填满聚合物基质中的微孔容积，所以优选使改性二氧化硅的粒子大小具有类似于聚合物膜通道的大小。如，改性二氧化硅的颗粒大小可以是 2-10nm。

含有阳离子交换基的聚合物中，所使用的阳离子交换基可选自磺酰基、羰基、磷酰基、亚胺基、磺酰亚胺基、氮磺酰基、和羟基。

10 含阳离子交换基的聚合物的实例包括三氟乙烯、四氟乙烯、苯乙烯-二乙烯苯、 α , β , β -三氟苯乙烯、苯乙烯、亚胺、砒、磷腈、醚酮、环氧乙烷、聚苯硫、或芳香基的均聚物和共聚物以及其衍生物。这些聚合物可单独使用，也可组合使用。

优选地，含有阳离子交换基的聚合物可以是含氟原子的高氟化的聚合物，所含氟原子的量至少占聚合物骨架和侧链中结合到碳原子的氟和氢原子的总数的 90%。

15 含有阳离子交换基的聚合物也可以是在侧链的一端具有以磺酰基作为阳离子交换基的高氟化聚合物。在该聚合物中，氟原子的总量至少为聚合物骨架和侧链中结合到碳原子的氟和氢原子总数的 90%。

在 US 专利 3282875、4358545、4940525、和 5422411 中公开了含阳离子交换基聚合物的说明实例。

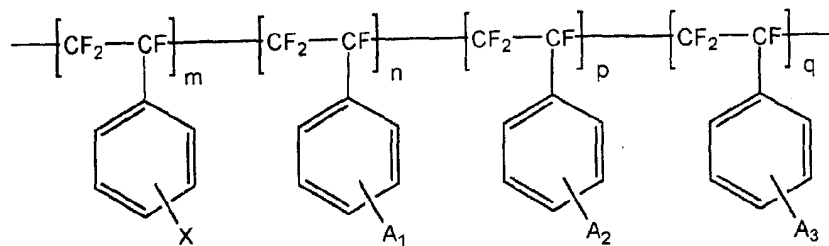
20 例如， $\text{MSO}_2\text{CFR}_f\text{CF}_2\text{O}[\text{CFYCF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 单体的均聚物和 $\text{MSO}_2\text{CFR}_f\text{CF}_2\text{O}[\text{CFYCF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 单体与选自乙烯、卤化乙烯、全氟化 α -烯烃、和全氟烷基乙烯醚中至少一种单体的共聚物，可用作含有阳离子交换基的聚合物。这种情况下， R_f 是选自氟原子和具有 1-10 个碳原子的全氟烷基中的基团，Y 是选自氟原子和三氟甲基中的基团，n 是 1-3 的整数，和 M 是选自氟原子、羟基、氨基、和 -OMe 基中的基团，其中 Me 是选自碱金属和季铵基中的基团。

30 含有基本上氟取代的碳骨架和 $-\text{O}-[\text{CFR}'_f]_b[\text{CFR}_f]_a\text{SO}_3\text{Y}$ 侧基的聚合物也可用作含阳离子交换基的聚合物。这种情况下，a 为 0-3，b 为 0-3，a+b 至少为 1， R_f 和 R'_f 每一个都选自卤原子和基本上氟取代烷基基团，Y 是氢原子或碱金属。

含有氟取代的碳骨架和 $\text{ZSO}_2-[\text{CF}_2]_a-[\text{CFR}_f]_b-\text{O}-$ 侧基的磺化氟聚合物也

可用作含阳离子交换基的聚合物。这种情况下，Z 为卤原子、碱金属、氢原子、或-OR 基团，其中 R 是 1-10 个碳原子的烷基基团或芳基基团，a 为 0-2，b 为 0-2，a+b 大于 0，R_f 选自 F、Cl、有 1-10 个碳原子的全氟烷基基团，和有 1-10 个碳原子的氟氟烷基基团。

5 含有阳离子交换基聚合物的另一个实例是以下式表示的聚合物：



10

其中，m 是大于 0 的整数，n、p 和 q 中至少一个是大于 0 的整数，A₁、A₂ 和 A₃ 选自，烷基基团、卤原子、C_yF_{2y+1} (其中 y 是大于 0 的整数)、OR 基团 (其中 R 选自烷基基团、全氟烷基基团、和芳基基团)，CF=CF₂、CN、NO₂ 和 OH，而 X 是 SO₃H、PO₃H₂、CH₂PO₃H₂、COOH、OSO₃H、OPO₃H₂、OArSO₃H (其中 Ar 是芳基基团)，NR₃⁺ (其中 R 选自烷基基团、全氟烷基基团、和芳基基团)，CH₂NR₃⁺ (其中 R 选自烷基基团、全氟烷基基团、和芳基基团)。

15

对于本发明的复合电解质膜的厚度没有特别限定。然而，如果厚度太薄，膜的机械强度会过分降低。另一方面，如果厚度太厚，燃料电池的内阻会过分增加。因此，复合电解质膜的厚度优选为 30~200 μm。

20

以下将详细描述含有本发明复合电解质膜的燃料电池说明实施方案。

本发明的复合电解质膜可应用于各种能够使用含聚合物电解质的电解质膜的燃料电池中。这种燃料电池的说明实例是使用含氢气体作燃料的聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC)，和使用甲醇和水的混合气体或甲醇水溶液作燃料的直接甲醇燃料电池。本发明的复合电解质膜更有利地用于直接甲醇燃

25

料电池。本发明的燃料电池含有用于还原氧的阴极、用于氧化燃料的阳极、和置于阴极和阳极之间的电解质膜。以上提到的复合电解质膜是用作电解质膜。

30

阴极含有促使氧还原的催化剂层。催化剂层是由催化剂粒子和含有阳离子交换基的聚合物所形成。例如，可以使用载带铂催化剂的碳，即 Pt/C 催化剂，或 Pt 黑催化剂作为催化剂层的催化剂。

阳极含有促使诸如氢、甲醇、乙醇等燃料氧化的催化剂层。该催化剂层

是由催化剂粒子和含有阳离子交换基的聚合物所形成。催化剂层的催化剂实例包括 Pt/C 催化剂、Pt 黑催化剂、载铂-钌催化剂的碳，即 Pt-Ru/C 催化剂和 Pt-Ru 黑催化剂。尤其是，Pt-Ru/C 催化剂或 Pt-Ru 黑催化剂可用于除氢之外的有机燃料直接供入阳极的情况。

5 阴极和阳极中所使用的催化剂可以是金属催化剂粒子的本身，或者是含有金属催化剂粒子和催化剂载体的载带催化剂。导电的、微孔的固体粒子，诸如碳粉末可以用作载带催化剂中的催化剂载体。碳粉末的实例包括碳黑，诸如，Vulcan、Ketjen 黑、乙炔黑、活性炭粉末、碳纳米纤维粉末、和它们的混合物。可使用上述的聚合物作为含有阳离子交换基的聚合物。

10 阴极和阳极的催化剂层与复合电解质膜接触。

15 阴极和阳极还可含有气体扩散层。气体扩散层是由多孔的导电材料制成。气体扩散层起到了集电流器和反应剂和产物通道的作用。气体扩散层可以是碳纸，优选是拒水碳纸、更好是涂覆了拒水碳黑层的拒水碳纸。拒水碳纸含有疏水性聚合物，诸如聚四氟乙烯(PTFE)。疏水性聚合物以烧结状态存在。气体扩散层的拒水性是确保极性液体反应剂和气体反应剂两者的通道。拒水碳纸的拒水碳黑层含有碳黑和疏水聚合物，诸如 PTFE，作为疏水粘合剂。将拒水碳黑层附着在拒水碳纸的表面上；拒水碳黑层中的疏水聚合物是以烧结的状态存在。

20 可以通过许多文献中公开的各种方法制造阴极和阳极，因此本文略去它们的详细描述。

输送到本发明燃料电池的阳极中的燃料可以是氢、甲醇、或乙醇，优选是将含有极性有机燃料和水的液体燃料供到阳极，极性有机燃料的实例包括甲醇和乙醇。

25 更好的是将甲醇水溶液作为液体燃料。由于使用了纳米复合电解质膜，本发明的燃料电池基本上能减少极性有机燃料的穿越，所以可以使用高浓度的甲醇水溶液。这与因甲醇穿越，而使用 6-16wt% 低浓度甲醇水溶液的通常直接甲醇燃料电池相反。本发明的燃料电池中，在使用低浓度甲醇水溶液的情况下，纳米复合电解质膜可进一步减少极性有机燃料的穿越。因此，本发明的燃料电池改进了运行寿命和效率。

30 以下参照实例更详细地描述制造本发明复合电解质膜的方法。在如下实施例中，在预先制备的聚合物电解质膜中使用就地形成改性二氧化硅的方

法。

实施例 1

制备 Nafion 膜

Nafion, 商业上由 Dupont 可得到的, 是一种全氟磺化聚合物或由聚合物制得电解质膜的商品名称。在该实施例中用作 Nafion 膜的是 Nafion 115。将 Nafion 膜在 120℃ 的真空炉内干燥 12 小时。将干燥的 Nafion 膜固定在膜组件中。

复合电解质膜的制备

使约 30℃ 的水通过反应器中的水夹套进行循环。反应器的上侧与冷凝器连接。利用冷却循环器, 使约 5℃ 的水通过冷凝器而循环。

向反应器内加入 9.522g 的正-己醇和 1.553g 的二辛基磺基琥珀酸钠。搅拌下使二辛基磺基琥珀酸钠溶解在正-己醇中, 然后再向反应器中加入 100g 的环己烷。

将在膜组件中固定的 Nafion 膜插入反应器的溶液中。然后再向反应器内加入 2ml 氨水水溶液, 形成带白色的沉淀。

约 30 分钟后, 缓慢加入 2.358g 的 3-丙基三甲氧硅基硅烷。

约 96 小时后, 用乙醇洗涤 Nafion 膜, 并在 100℃ 的真空中干燥 1 小时, 用丙酮洗涤, 随后在 100℃ 的真空中干燥 1 小时。

将洗涤并干燥的 Nafion 膜在 1M H₂SO₄ 水溶液中浸渍, 并在 100℃ 下加热 1 小时。然后用蒸馏水清洗该 Nafion 膜, 并在 100℃ 的真空中干燥 1 小时, 制得复合电解质膜。

同时, 通过改变 H₂SO₄ 水溶液的浓度、温度和处理时间而可调整与硅原子结合的二硫化基团对磺化基团的比率。当 H₂SO₄ 水溶液的浓度、温度和处理时间增加时, 磺化的基团比率增加。

复合电解质膜特征的评价

利用 ICP 测定实施例 1 的复合电解质膜中改性二氧化硅的含量为 3wt %。利用 XPS 测定在改性二氧化硅中二硫化基团的取代程度为 54%, 磺酰基团的取代程度为 20%。利用四探针法测定实施例 1 复合电解质膜和 Nafion 115 的离子传导性, 结果示于表 1。

30

表 1

样品	离子传导性(S/cm)		
	30℃	50℃	70℃
实施例 1	0.12	0.16	0.21
Nafion115	0.14	0.18	0.23

如表 1 所示，实施例 1 的复合电解质膜的离子传导性几乎和 Nafion 115 一样。实施例 1 的复合电解质膜具有适于燃料电池使用的离子传导性。

5 测量实施例 1 复合电解质膜和 Nafion 115 的甲醇穿透性，结果示于图 1。在扩散室内，用 1M 甲醇水溶液测定甲醇的扩散系数，以确定甲醇穿透性。如图 1 所示，实施例 1 的复合电解质膜的甲醇穿透性与 Nafion 115 相比，减小了约 50%。因此，可以看出，就降低甲醇穿透性而言，实施例 1 的复合电解质膜是有改进。

10 由上述可清楚看到，本发明的复合电解质膜降低了极性有机燃料的穿透，并具有适宜的离子传导性，在直接甲醇燃料电池中当使用本发明的复合电解质膜时，可降低甲醇的穿越，由此，增加了燃料电池的运行效率和寿命。

参照实施方案已表明和描述了本发明，应当理解，由本技术领域中的普通人员在不偏离如下权利要求所限定的本发明精神和范围可进行各种形式
15 和细节的变化。

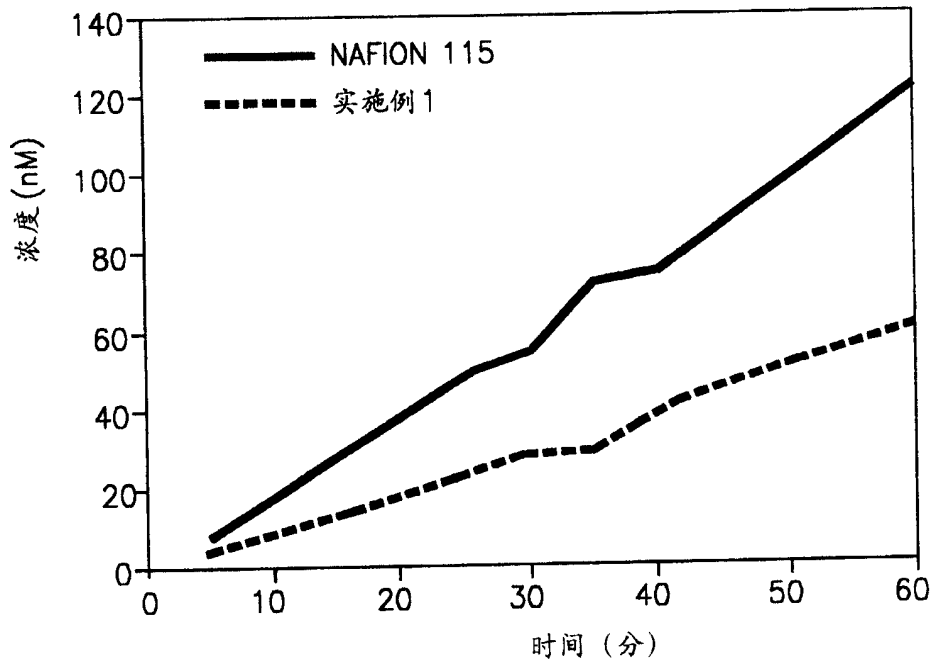


图 1