



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164810 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 201880063263.3
 (22) 申请日 2018.09.28
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111164810 A
 (43) 申请公布日 2020.05.15
 (30) 优先权数据
 10-2017-0127250 2017.09.29 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.03.27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2018/011503 2018.09.28
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/066534 KO 2019.04.04
 (73) 专利权人 可隆工业株式会社
 地址 韩国首尔
 专利权人 韩国科学技术院
 (72) 发明人 金竣永 李武锡 金熙卓 陆成敏
 李东县
 (74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
 专利代理师 陈英俊 张云志

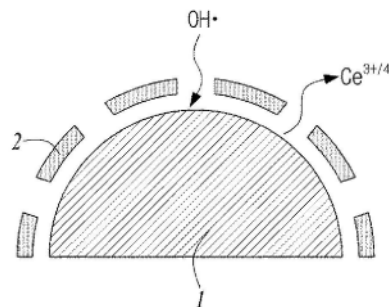
(51) Int.Cl.
 H01M 4/86 (2006.01)
 H01M 4/90 (2006.01)
 H01M 8/1004 (2006.01)
 B01J 23/10 (2006.01)
 H01M 8/1018 (2006.01)
 (56) 对比文件
 KR 20150077065 A, 2015.07.07
 KR 20160080604 A, 2016.07.08
 CN 104852003 A, 2015.08.19
 JP 2005190752 A, 2005.07.14
 KR 100774590 B1, 2007.11.12
 JP W02007142148 A1, 2009.10.22
 WO 2017081631 A1, 2017.05.18
 KR 20150077065 A, 2015.07.07
 Margaret K. Sheehan, 等. "Carbon Coated Metal Nanoparticles for Electrocatalysis". 《Catalysis Letters》. 2016, (第146期), 第309-318页. (续)
 审查员 庞利娟

权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称
 自由基清除剂、其制备方法、包括自由基清除剂的膜-电极组件和包括其的燃料电池

(57) 摘要
 本发明涉及一种自由基清除剂、其制备方法、包括所述自由基清除剂的膜-电极组件和包括所述膜-电极组件的燃料电池。所述膜-电极组件包括：离子交换膜；分别设置在所述离子交换膜的两个表面上的催化剂电极；和设置在选自所述催化剂电极中、所述离子交换膜中、所述离子交换膜与所述催化剂电极之间、和它们的组合中的任意一个位置的自由基清除剂。所述膜-电极组件可以改善离子交换膜的化学耐久性，使离子交换膜本身的离子电导率的损失最小化，防止在

燃料电池的长时间工作的过程中发生离子交换膜的化学劣化，确保优异的长时间性能，并且与离子交换膜的种类如氟类离子交换膜或烃类离子交换膜无关，都可以通用。



CN 111164810 B

[接上页]

(56) 对比文件

Takashi Harada, 等. “Rhodium Nanoparticle Encapsulated in a Porous Carbon Shell as an Active Heterogeneous

Catalyst for Aromatic Hydrogenation”.
《Advanced Functional Materials》.2008, (第18期), 第2190-2196页.

1. 一种自由基清除剂,包括:

能够分解过氧化物或自由基的核粒子,该核粒子是选自过渡金属、贵金属、所述过渡金属或贵金属的离子、所述过渡金属或贵金属的盐、所述过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和

位于所述核粒子的表面上的多孔碳涂层,

其中,所述多孔碳涂层的孔径为1 埃(Å)至20 埃(Å)并且厚度为0.5nm至10nm以允许(i)过氧化物或自由基和(ii)核粒子与过氧化物或自由基之间的反应产物两者通过,同时防止核粒子的洗脱。

2. 根据权利要求1所述的自由基清除剂,其中,

所述过渡金属是选自铈(Ce)、镍(Ni)、钨(W)、钴(Co)、铬(Cr)、锆(Zr)、钇(Y)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钒(V)、铱(Ir)、钼(Mo)、镧(La)和钕(Nd)中的任意一种,

所述贵金属是选自银(Ag)、铂(Pt)、钌(Ru)、钯(Pd)和铑(Rh)中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的自由基清除剂,其中,所述过渡金属或贵金属的离子是选自铈离子、镍离子、钨离子、钴离子、铬离子、锆离子、钇离子、锰离子、铁离子、钛离子、钒离子、铱离子、钼离子、镧离子、钕离子、银离子、铂离子、钌离子、钯离子和铑离子中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的自由基清除剂,其中,所述过渡金属的氧化物是选自氧化铈、氧化镍、氧化钨、氧化钴、氧化铬、氧化锆、氧化钇、氧化锰、氧化铁、氧化钛、氧化钒、氧化铱、氧化钼、氧化镧和氧化钕中的任意一种。

5. 根据权利要求1所述的自由基清除剂,其中,所述过渡金属或贵金属的盐是选自所述过渡金属或贵金属的碳酸盐、乙酸盐、氯化物盐、氟化物盐、硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、水合物、乙酸铵盐、硫酸铵盐和乙酰丙酮化物中的任意一种。

6. 一种自由基清除剂的制备方法,该制备方法包括:

将碳前体涂布在能够分解过氧化物或自由基的核粒子的表面上,所述核粒子是选自过渡金属、贵金属、所述过渡金属或贵金属的离子、所述过渡金属或贵金属的盐、所述过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和

使所述核粒子的表面上的碳前体碳化以形成多孔碳涂层,

其中,所述多孔碳涂层的孔径为1 埃(Å)至20 埃(Å)并且厚度为0.5nm至10nm以允许(i)过氧化物或自由基和(ii)核粒子与过氧化物或自由基之间的反应产物两者通过,同时防止核粒子的洗脱。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,将碳前体涂布在核粒子的表面上的步骤包括:

将所述碳前体加入到溶剂中以制备用于涂布碳前体的组合物;和

将所述核粒子加入到所述用于涂布碳前体的组合物中并且搅拌。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,在将碳前体涂布在核粒子的表面上的步骤中,基于100重量份的所述核粒子,所述用于涂布碳前体的组合物包含0.01重量份至10重量份的所述碳前体。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述碳前体是选自多巴胺、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、木质素和它们的混合物中的任意一种。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,将核粒子加入到用于涂布碳前体的组合物中并且搅拌的步骤在0℃至80℃下以100rpm至500rpm进行0.5小时至50小时。

11. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述碳前体的碳化包括:

在氮气或氩气气氛中在100℃至400℃的温度下进行的稳定化;和

在氮气或氩气气氛中在600℃至900℃的温度下进行的碳化。

12. 一种膜-电极组件,包括:

离子交换膜;

设置在所述离子交换膜的相对表面上的催化剂电极;和

根据权利要求1所述的自由基清除剂,该自由基清除剂位于选自所述催化剂电极中、所述离子交换膜中、所述离子交换膜与所述催化剂电极之间、和它们的组合中的任意一个位置。

13. 根据权利要求12所述的膜-电极组件,还包括:

位于所述离子交换膜与所述催化剂电极之间的界面粘合层,其中,

每个所述界面粘合层包含离聚物和所述自由基清除剂。

14. 根据权利要求13所述的膜-电极组件,其中,基于每个所述界面粘合层的总重量,每个所述界面粘合层包含0.1重量%至70重量%的所述自由基清除剂。

15. 根据权利要求13所述的膜-电极组件,其中,每个所述界面粘合层的厚度为10nm至10 μ m。

16. 根据权利要求13所述的膜-电极组件,其中,每个所述界面粘合层的负载量为0.01mg/cm²至2.0mg/cm²。

17. 一种燃料电池,包括根据权利要求12所述的膜-电极组件。

自由基清除剂、其制备方法、包括自由基清除剂的膜-电极组件和包括其的燃料电池

技术领域

[0001] 本公开涉及一种自由基清除剂、其制备方法、包括所述自由基清除剂的膜-电极组件和包括所述膜-电极组件的燃料电池,更具体地,涉及一种自由基清除剂、其制备方法、包括所述自由基清除剂的膜-电极组件和包括所述膜-电极组件的燃料电池,所述自由基清除剂能够使离子交换膜的离子电导率的损失最小化同时改善离子交换膜的化学耐久性,防止在燃料电池的长时间工作的过程中发生离子交换膜的化学降解,确保离子交换膜的优异的长时间性能,并且与离子交换膜的种类如氟类离子交换膜或烃类离子交换膜无关,都可以通用。

背景技术

[0002] 燃料电池是包括通过诸如甲醇、乙醇或天然气的烃类燃料物质中包含的氢和氧的氧化/还原反应而将化学反应能直接转换为电能的发电系统的电池,由于其环境友好特性如高能量效率和减少的污染物排放,燃料电池作为能够替代化石能源的下一代清洁能源而引起关注。

[0003] 这种燃料电池的优点在于,单元电池被堆叠以构成堆叠体,由此可以提供各种水平的电力。此外,燃料电池的能量密度是小型锂电池的4至10倍,因此,燃料电池作为小型移动电源已经引起关注。

[0004] 燃料电池的堆叠体实质上发电,其具有数个至数十个单元电池堆叠的结构,每个单元电池包括膜-电极组件(MEA)和隔膜(也称为双极板),并且膜-电极组件通常被构造为具有其中氧化电极(阳极或燃料电极)和还原电极(阴极或空气电极)在电解质膜被设置在它们之间的状态下在电解质膜的相对侧形成的结构。

[0005] 根据电解质的状态和种类,燃料电池可以分为碱性电解质膜燃料电池或聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)。聚合物电解质膜燃料电池由于低于100°C的低工作温度、快速启动和响应特性、以及优异的耐久性,作为移动电源、车辆电源和家用电源已经引起关注。

[0006] 聚合物电解质膜燃料电池的典型实例可以包括使用氢气作为燃料的质子交换膜燃料电池(PEMFC)和使用液体甲醇作为燃料的直接甲醇燃料电池(DMFC)。

[0007] 将简要描述在聚合物电解质膜燃料电池中发生的反应。首先,当将诸如氢气的燃料供应至氧化电极时,由于氢气的氧化反应,在氧化电极处产生质子(H^+)和电子(e^-)。产生的质子经由离子交换膜转移至还原电极,产生的电子经由外部电路转移至还原电极。氧气由还原电极供应,并且氧气与质子和电子结合,由此,通过氧气的还原反应产生水。

[0008] 同时,为了实现聚合物电解质膜燃料电池的商业应用,有许多技术问题要解决,并且,具体地,必须实现聚合物电解质膜燃料电池的高性能、长寿命和价格降低。对其产生最大影响的要素是膜-电极组件,并且,具体地,离子交换膜是对MEA的性能和价格产生最大影响的核心因素之一。

[0009] 操作聚合物电解质膜燃料电池所必要的离子交换膜的要求包括高质子传导性、高

化学稳定性、低燃料渗透性、高机械强度、低水分含量和优异的尺寸稳定性。常规的离子交换膜在特定温度和相对湿度环境下,特别是在高温/低湿度条件下,通常不容易正常地实现高性能。因此,应用常规离子交换膜的聚合物电解质膜燃料电池被限制在燃料电池能够应用的范围之内。

[0010] 目前已知的表现出最好性能的氟类离子交换膜如Nafion在制备工艺复杂、制备技术困难和其价格昂贵方面具有缺点。作为其替代物开发的烃类离子交换膜具有在高温/低湿度条件下质子传导性低、界面特性不均匀和耐久性相对低的问题。因此,仍然有许多技术障碍需要克服。

[0011] 另外,要求这种离子交换膜具有高的离子电导率和优异的耐久性两者。特别地,在燃料电池的长时间工作的过程中,电解质膜的厚度减小,并且由于离子交换膜的化学耐久性低而形成针孔,由此,燃料电池劣化。为了防止这种情况,已经提出在离子交换膜中分散各种自由基清除剂的方法。然而,自由基清除剂降低离子交换膜的离子电导率,由此降低燃料电池的输出性能。

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本公开的一个目的是提供一种能够改善离子交换膜的化学耐久性的自由基清除剂。

[0014] 本公开的另一目的是提供一种自由基清除剂的制备方法。

[0015] 本公开的另一目的是提供一种膜-电极组件,该膜-电极组件能够使离子交换膜的离子电导率的损失最小化,同时改善离子交换膜的化学耐久性,防止在燃料电池的长时间工作的过程中发生离子交换膜的化学降解,确保离子交换膜的优异的长时间性能,并且与离子交换膜的种类如氟类离子交换膜或烃类离子交换膜无关,都可以通用。

[0016] 本公开的又一目的是提供一种包括所述膜-电极组件的燃料电池。

[0017] 技术方案

[0018] 根据本公开的一个方面,提供一种自由基清除剂,包括:能够分解过氧化物或自由基的核粒子,该核粒子是选自过渡金属、贵金属、过渡金属或贵金属的离子、过渡金属或贵金属的盐、过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和位于所述核粒子的表面上的多孔碳涂层。

[0019] 所述多孔碳涂层的孔径可以为1埃(Å)至20埃(Å)。

[0020] 所述多孔碳涂层的厚度可以为0.5nm至10nm。

[0021] 所述过渡金属可以是选自铈(Ce)、镍(Ni)、钨(W)、钴(Co)、铬(Cr)、锆(Zr)、钇(Y)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钒(V)、铱(Ir)、钼(Mo)、镧(La)和钕(Nd)中的任意一种,所述贵金属可以是选自银(Ag)、铂(Pt)、钌(Ru)、钯(Pd)和铑(Rh)中的任意一种。

[0022] 所述过渡金属或贵金属的离子可以是选自铈离子、镍离子、钨离子、钴离子、铬离子、锆离子、钇离子、锰离子、铁离子、钛离子、钒离子、铱离子、钼离子、镧离子、钕离子、银离子、铂离子、钌离子、钯离子和铑离子中的任意一种。

[0023] 所述过渡金属或贵金属的氧化物可以是选自氧化铈、氧化镍、氧化钨、氧化钴、氧化铬、氧化锆、氧化钇、氧化锰、氧化铁、氧化钛、氧化钒、氧化铱、氧化钼、氧化镧和氧化钕中

的任意一种。

[0024] 所述过渡金属或贵金属的盐可以是选自过渡金属或贵金属的碳酸盐、乙酸盐、氯化物盐、氟化物盐、硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、水合物、乙酸铵盐、硫酸铵盐和乙酰丙酮化物中的任意一种。

[0025] 根据本公开的另一方面,提供一种自由基清除剂的制备方法,该制备方法包括:将碳前体涂布在能够分解过氧化物或自由基的核粒子的表面上,所述核粒子是选自过渡金属、贵金属、过渡金属或贵金属的离子、过渡金属或贵金属的盐、过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和使所述核粒子的表面上的碳前体碳化以形成多孔碳涂层。

[0026] 将碳前体涂布在核粒子的表面上的步骤可以包括:将碳前体加入到溶剂中以制备用于涂布碳前体的组合物,并且将核粒子加入到所述用于涂布碳前体的组合物中并搅拌。

[0027] 在将碳前体涂布在核粒子的表面上的步骤中,基于100重量份的核粒子,所述用于涂布碳前体的组合物可以包含0.01重量份至10重量份的所述碳前体。

[0028] 所述碳前体可以是选自多巴胺、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、木质素、聚合物和它们的混合物中的任意一种。

[0029] 所述将核粒子加入到用于涂布碳前体的组合物中并搅拌的步骤可以在0°C至80°C下以100rpm至500rpm进行0.5小时至50小时。

[0030] 碳前体的碳化可以包括在氮气或氩气气氛中在100°C至400°C的温度下进行的稳定化,以及在氮气或氩气气氛中在600°C至900°C的温度下进行的碳化。

[0031] 根据本公开的另一方面,提供一种膜-电极组件,包括离子交换膜、设置在所述离子交换膜的相对表面上的催化剂电极以及自由基清除剂,所述自由基清除剂位于选自催化剂电极中、离子交换膜中、离子交换膜与催化剂电极之间、和它们的组合中的任意一个位置。

[0032] 所述膜-电极组件还可以包括位于所述离子交换膜与所述催化剂电极之间的界面粘合层,其中,每个所述界面粘合层可以包含离聚物和自由基清除剂。

[0033] 基于每个所述界面粘合层的总重量,每个所述界面粘合层可以包含0.1重量%至70重量%的自由基清除剂。

[0034] 每个所述界面粘合层的厚度可以为10nm至10 μ m。

[0035] 每个所述界面粘合层的负载量可以为0.01mg/cm²至2.0mg/cm²。

[0036] 根据本公开的另一方面,提供一种包括所述膜-电极组件的燃料电池。

[0037] 有益效果

[0038] 根据本公开的膜-电极组件能够使离子交换膜的离子电导率的损失最小化,同时改善离子交换膜的化学耐久性,防止在燃料电池的长时间工作的过程中发生离子交换膜的化学降解,确保离子交换膜的优异的长时间性能,并且与离子交换膜的种类如氟类离子交换膜或烃类离子交换膜无关,都可以通用。

附图说明

[0039] 图1是示意性示出包括多孔碳涂层的自由基清除剂的图,其中,多孔碳涂层的孔径、厚度或孔隙率适合分解过氧化物或自由基;

[0040] 图2和图3是示意性示出包括多孔碳涂层的自由基清除剂的图,其中,多孔碳涂层的孔径、厚度或孔隙率不适合分解过氧化物或自由基;

[0041] 图4是示意性地示出根据本公开的一个实施方案的膜-电极组件的截面图;

[0042] 图5是示出根据本公开的一个实施方案的燃料电池的整体构造的示意图;

[0043] 图6是示出根据实施例和比较例制备的各个离子交换膜的化学耐久性的图;

[0044] 图7是示出根据实施例和比较例制备的各个膜-电极组件的质子电导率的图。

具体实施方式

[0045] 下文中,将详细描述本公开的实施方案。然而,提供本公开的实施方案仅用于说明,并且本公开不限于此。本公开仅由所附权利要求书的范围来限定。

[0046] 除非在本说明书中特别描述,否则应当理解的是,当诸如层、膜、区域或基板的要素被称为在另一要素“上”时,它可以直接在另一要素“上”,或者也可以存在介于中间的要素。

[0047] 根据本公开的一个实施方案的自由基清除剂包括:能够分解过氧化物或自由基的核粒子,该核粒子是选自过渡金属、贵金属、过渡金属或贵金属的离子、过渡金属或贵金属的盐、过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和位于所述核粒子的表面上的多孔碳涂层。

[0048] 由于聚合物电解质膜燃料电池的阴极处的氧气的还原反应通过过氧化氢(H_2O_2)进行,因此,在阴极处会产生过氧化氢,或者会由产生的过氧化氢产生羟基自由基($\cdot OH$)。此外,随着氧气分子在聚合物电解质膜燃料电池的阳极处通过离子交换膜传输,在阳极处也会产生过氧化氢或羟基自由基。产生的过氧化氢或羟基自由基使离子交换膜或催化剂电极中包含的包含磺酸基的聚合物劣化。

[0049] 因此,可以包含能够分解过氧化物或自由基的核粒子,以便抑制由过氧化物产生自由基或分解产生的自由基,从而防止离子交换膜或催化剂电极的劣化,由此改善离子交换膜或催化剂电极的化学耐久性。

[0050] 在本公开中可以使用能够分解过氧化物或自由基的任意核粒子而没有特别地限制,只要它可以快速分解在聚合物电解质膜燃料电池的工作过程中产生的过氧化物(具体地,过氧化氢)或自由基(具体地,羟基自由基)即可。具体地,例如,所述能够分解过氧化物或自由基的核粒子可以是能够分解过氧化物或自由基的过渡金属、能够分解过氧化物或自由基的贵金属、过渡金属或贵金属的离子、过渡金属或贵金属的盐、或过渡金属或贵金属的氧化物。

[0051] 具体地,所述能够分解过氧化物或自由基的过渡金属可以是选自铈(Ce)、镍(Ni)、钨(W)、钴(Co)、铬(Cr)、锆(Zr)、钇(Y)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钒(V)、铱(Ir)、钼(Mo)、镧(La)和钕(Nd)中的任意一种。

[0052] 另外,所述能够分解过氧化物或自由基的贵金属可以是选自银(Ag)、铂(Pt)、钌(Ru)、钯(Pd)和铑(Rh)中的任意一种。

[0053] 另外,所述能够分解过氧化物或自由基的过渡金属或贵金属的离子可以是选自铈离子、镍离子、钨离子、钴离子、铬离子、锆离子、钇离子、锰离子、铁离子、钛离子、钒离子、铱离子、钼离子、镧离子、钕离子、银离子、铂离子、钌离子、钯离子和铑离子中的任意一种。具

体地,在铈的情况下,可以使用铈三价离子(Ce^{3+})或铈四价离子(Ce^{4+})。

[0054] 另外,所述能够分解过氧化物或自由基的过渡金属或贵金属的氧化物可以是选自氧化铈、氧化镍、氧化钨、氧化钴、氧化铬、氧化锆、氧化钇、氧化锰、氧化铁、氧化钛、氧化钒、氧化铋、氧化钼、氧化镧和氧化钕中的任意一种。

[0055] 另外,所述能够分解过氧化物或自由基的过渡金属或贵金属的盐可以是选自过渡金属或贵金属的碳酸盐、乙酸盐、氯化物盐、氟化物盐、硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、水合物、乙酸铵盐、硫酸铵盐和乙酰丙酮化物中的任意一种。具体地,在铈的情况下,可以使用碳酸铈、乙酸铈、氯化铈、硫酸铈、乙酸铈铵或硫酸铈(IV)铵,并且可以使用乙酰丙酮铈作为有机金属络合物盐。

[0056] 在为了防止离子交换膜被自由基降解而将能够分解过氧化物或自由基的核粒子分散在离子交换膜或催化剂电极中的情况下,然而,能够分解过氧化物或自由基的核粒子在燃料电池的工作过程中会被洗脱。

[0057] 因此,在自由基清除剂中,可以在能够分解过氧化物或自由基的核粒子的表面上形成多孔碳涂层,以便降低能够分解过氧化物或自由基的核粒子的移动性,由此,能够分解过氧化物或自由基的核粒子被稳定化,从而可以防止能够分解过氧化物或自由基的核粒子的洗脱。

[0058] 然而,多孔碳涂层必须具有适合不干扰通过自由基清除剂进行的过氧化物或自由基的分解的孔径、厚度和孔隙率。

[0059] 图1至图3是示意性地示出包括具有不同的孔径、厚度和孔隙率的多孔碳涂层的自由基清除剂的图。参照图1,在能够分解过氧化物或自由基的核粒子1的表面上形成的多孔碳涂层2的孔径、厚度或孔隙率合适。结果,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)穿过多孔碳涂层2,然后与作为能够分解过氧化物或自由基的核粒子1的铈反应。作为反应产物的铈离子($\text{Ce}^{3+/4+}$)穿过多孔碳涂层2,然后排出到外部。因此,可以看出,自由基清除剂能够适当地分解过氧化物或自由基。

[0060] 参照图2和图3,然而,多孔碳涂层2的孔径、厚度或孔隙率不合适。结果,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)没有穿过多孔碳涂层2,或者铈离子($\text{Ce}^{3+/4+}$)没有穿过多孔碳涂层2。因此,可以看出,自由基清除剂不能够合适地分解过氧化物或自由基。

[0061] 为了使多孔碳涂层使得自由基或自由基的反应产物顺利地通过,多孔碳涂层的孔径可以在1埃(\AA)至20埃(\AA)的范围内,更具体地在3埃(\AA)至5埃(\AA)的范围内。此外,多孔碳涂层的厚度可以在0.5nm至10nm的范围内,更具体地在1nm至5nm的范围内。在多孔碳涂层的孔径和厚度均偏离上述范围的情况下,自由基或自由基的反应产物会难以顺利地通过多孔碳涂层,由此,自由基清除剂会难以顺利地分解过氧化物或自由基。

[0062] 根据本公开的另一实施方案的自由基清除剂的制备方法包括:将碳前体涂布在能够分解过氧化物或自由基的核粒子的表面上的步骤,所述核粒子是选自过渡金属、贵金属、过渡金属或贵金属的离子、过渡金属或贵金属的盐、过渡金属或贵金属的氧化物和它们的混合物中的任意一种;和使所述核粒子的表面上的碳前体碳化以形成多孔碳涂层的步骤。

[0063] 能够分解过氧化物或自由基的粒子和多孔碳涂层的描述与上面描述相同,因此将省略其重复描述。

[0064] 同时,将碳前体涂布在核粒子的表面上的步骤可以具体包括将碳前体加入到溶剂

中以制备用于涂布碳前体的组合物的步骤和将所述核粒子加入到所述用于涂布碳前体的组合物中并且搅拌的步骤。

[0065] 所述碳前体可以是选自多巴胺、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、木质素、聚合物和它们的混合物中的任意一种。更具体地,可以使用多巴胺作为碳前体。在使用多巴胺作为碳前体的情况下,可以通过聚多巴胺在核粒子的表面上的聚合反应形成均匀的涂层厚度。

[0066] 为了将碳前体加入到溶剂中以制备用于涂布碳前体的组合物,可以使用选自水、乙醇、甲醇、丙酮、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、三盐酸盐缓冲溶液和它们的混合物中的任意一种作为溶剂。

[0067] 此时,基于100重量份的核粒子,所述用于涂布碳前体的组合物可以包含0.01重量份至10重量份,更具体地为0.1重量份至1重量份的碳前体。基于100重量份的核粒子,在碳前体的含量小于0.01重量份的情况下,不能实现均匀涂布。在碳前体的含量大于10重量份的情况下,会由碳涂层形成簇。

[0068] 将核粒子加入到用于涂布碳前体的组合物中并且搅拌的步骤可以在0°C至80°C下以100rpm至500rpm进行0.5小时至50小时,更具体地在20°C至40°C下以200rpm至300rpm进行8小时至16小时。在搅拌在低于0°C下以小于100rpm进行少于0.5小时的情况下,会形成不均匀的或太薄的涂层。在搅拌在高于80°C下进行超过50小时的情况下,会形成太厚的涂层。

[0069] 随后,使核粒子的表面上的碳前体碳化以形成多孔碳涂层。碳化过程可以包括在低温下进行的稳定化步骤和在高温下进行的碳化步骤。稳定化可以在氮气或氩气气氛中在100°C至400°C下进行,更具体地在氮气气氛中在200°C至300°C下进行。碳前体的碳化可以在氮气或氩气气氛中在600°C至900°C,更具体地在氮气气氛中在700°C至800°C下进行。在碳化在低于600°C的温度下进行的情况下,碳前体不能完全转化为碳。在碳化在除了氮气或氩气气氛之外的气氛中进行的情况下,碳层会被氧化。

[0070] 通过所述自由基清除剂的制备方法,可以形成多孔碳涂层,使其具有适合不干扰通过自由基清除剂进行的过氧化物或自由基的分解的孔径、厚度和孔隙率。

[0071] 根据本公开的另一实施方案的膜-电极组件包括:离子交换膜、设置在所述离子交换膜的相对表面上的催化剂电极、和自由基清除剂,所述自由基清除剂位于选自所述催化剂电极中、所述离子交换膜中、所述离子交换膜与所述催化剂电极之间、和它们的组合中的任意一个位置。

[0072] 图4是示意性示出膜-电极组件的截面图。

[0073] 参照图4,膜-电极组件100包括离子交换膜50和设置在离子交换膜50的相对表面的电极20和20'。电极20和20'分别包括电极基板40和40'以及形成在电极基板40和40'的表面处的催化剂电极30和30',并且还可以包括设置在电极基板40和40'与催化剂电极30和30'之间的微孔层(未示出),微孔层包括导电微粒如碳粉或炭黑,以使物质容易在电极基板40和40'上扩散。

[0074] 在膜-电极组件100中,将电极20称为阳极,它设置在离子交换膜50的一个表面上以进行氧化反应,在该氧化反应中,由经由电极基板40转移至催化剂电极30的燃料产生质子和电子,并且将电极20'称为阴极,它设置在离子交换膜50的另一表面上以进行还原反应,在该还原反应中,由通过离子交换膜50供应的质子和经由电极基板40'转移至催化剂电极30'的氧化剂产生水。

[0075] 同时,膜-电极组件100还可以包括位于离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间的界面粘合层10和10'。

[0076] 界面粘合层10和10'可以使膜-电极组件100具有低的氢渗透性而不降低质子电导率,可以提高催化剂电极30和30'与离子交换膜50之间的界面结合性,从而改善膜-电极组件100的耐久性,并且可以改善膜-电极组件100在高温/低湿度条件下的性能和耐久性。

[0077] 在图4中,界面粘合层10和10'示出为设置在离子交换膜50的相对表面上;然而,本公开不限于此。界面粘合层10和10'可以仅位于离子交换膜50的一个表面上。

[0078] 每个界面粘合层10和10'包含离聚物和自由基清除剂。

[0079] 在每个界面粘合层10和10'中包含的离聚物可以提高催化剂电极30和30'与离子交换膜50之间的界面结合能力,从而改善膜-电极组件100的耐久性。

[0080] 在每个界面粘合层10和10'中包含的离聚物的当量(EW)可以为1100g/eq,具体地为500g/eq至1100g/eq。离聚物的当量是每离聚物中包含的离子交换基团的离聚物的分子质量。

[0081] 界面粘合层10和10'可以通过调节离聚物的当量而控制膜-电极组件100在低湿度条件下的水方面提供积极效果。在使用具有上述当量的离聚物的情况下,可以在不降低质子电导率的情况下改善膜-电极组件100的性能。同时,在离聚物的当量小于500g/eq的情况下,离聚物洗脱现象或氢燃料渗透性会增加。在离聚物的当量大于1100g/eq的情况下,在高温低湿度条件下质子电导率会降低。

[0082] 在每个界面粘合层10和10'中包含的离聚物可以是选自氟类离聚物、烃类离聚物和它们的混合物中的任意一种。

[0083] 所述氟类离聚物可以是具有能够传递阳离子如质子的阳离子交换基团,或能够传递阴离子如氢氧根离子、碳酸根离子或碳酸氢根离子的阴离子交换基团,并且在其主链中包含氟的氟类聚合物,或部分氟化聚合物如聚苯乙烯-接枝-乙烯四氟乙烯共聚物或聚苯乙烯-接枝-聚四氟乙烯共聚物。所述氟类离聚物的具体实例可以是氟类聚合物,包括聚(全氟磺酸)、聚(全氟羧酸)、四氟乙烯和包含磺酸基的氟乙烯基醚的共聚物、脱氟聚醚酮硫化物或它们的混合物。所述阳离子交换基团可以是选自磺酸基、羧基、硼酸基、磷酸基、酰亚胺基、磺酰亚胺基、磺酰胺基和它们的组合中的任意一种。通常,阳离子交换基团可以是磺酸基或羧基。此外,氟类离聚物可以单独使用或作为两种或更多种物质的混合物使用。

[0084] 另外,所述烃类离聚物是具有能够传递阳离子如质子的阳离子交换基团,或能够传递阴离子如氢氧根离子、碳酸根离子或碳酸氢根离子的阴离子交换基团的烃类聚合物,并且在其主链中包括咪唑、苯并咪唑、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚缩醛、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸树脂、聚酯、聚砜、聚醚、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚芳醚砜、聚磷腈或聚苯基喹啉啉。烃类离聚物的具体实例可以包括,但是不限于,烃类聚合物,包括磺化聚酰亚胺(S-PI)、磺化聚芳醚砜(S-PAES)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚苯并咪唑(SPBI)、磺化聚砜(S-PSU)、磺化聚苯乙烯(S-PS)、磺化聚磷腈、磺化聚喹啉啉、磺化聚酮、磺化聚苯醚、磺化聚醚砜、磺化聚醚酮、磺化聚苯砜、磺化聚苯硫醚、磺化聚苯硫醚砜、磺化聚苯硫醚砜腈、磺化聚亚芳基醚、磺化聚亚芳基醚腈、磺化聚亚芳基醚醚腈、磺化聚亚芳基醚砜酮和它们的混合物。此外,烃类离聚物可以单独使用或作为两种或更多种物质的混合物使用。

[0085] 同时,膜-电极组件100包括位于选自催化剂电极30和30'中、离子交换膜50中、离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间以及它们的组合中的任意一个位置的自由基清除剂。具体地,“在离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间”可以指自由基清除剂包含在界面粘合层10和10'中,或者自由基清除剂包含在离子交换膜50的表面上、在催化剂电极30和30'的表面上、或在界面粘合层10和10'的表面上。

[0086] 具体地,在自由基清除剂包含在界面粘合层10和10'中的情况下,自由基清除剂不以分散状态存在于离子交换膜50中,而是集中在嵌入在离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间的界面粘合层10和10'中,由此可以改善离子交换膜50的化学耐久性,同时使离子交换膜50的离子电导率的损失最小化。即,在催化剂电极30和30'处产生的自由基向离子交换膜50扩散,但是自由基在到达离子交换膜50之前被集中在界面粘合层10和10'中的自由基清除剂分解,由此可以防止离子交换膜50劣化。

[0087] 另外,从离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间的界面进行离子交换膜50的劣化。因此,在自由基清除剂集中在界面粘合层10和10'中的情况下,可以实现比自由基清除剂分散在离子交换膜50中的情况下更高的化学耐久性。

[0088] 在自由基清除剂包含在界面粘合层10和10'中的情况下,然而,自由基清除剂在燃料电池工作的过程中会被洗脱。然而,在自由基清除剂中,为了使能够分解过氧化物或自由基的核粒子稳定,在能够分解过氧化物或自由基的核粒子的表面上形成多孔碳涂层,由此,可以防止能够分解过氧化物或自由基的核粒子洗脱。

[0089] 基于每个界面粘合层10和10'的总重量,每个界面粘合层10和10'可以包含0.1重量%至70重量%或75重量%至15重量%的自由基清除剂。在自由基清除剂的含量小于0.1重量%的情况下,改善化学耐久性的效果会不显著。在自由基清除剂的含量大于70重量%的情况下,膜-电极组件100中的离子转移阻力会大大增加。

[0090] 另外,每个界面粘合层10和10'的厚度可以为10nm至10 μ m或0.5 μ m至2 μ m,并且每个界面粘合层10和10'的负载量可以为0.01mg/cm²至2.0mg/cm²。在每个界面粘合层10和10'的厚度小于10nm或每个界面粘合层的负载量小于0.01mg/cm²的情况下,改善化学耐久性的效果会不显著,并且离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间的界面结合性不会得到改善。在每个界面粘合层10和10'的厚度大于10 μ m或每个界面粘合层的负载量大于2.0mg/cm²的情况下,膜-电极组件100中的离子转移阻力会大大增加。

[0091] 同时,离子交换膜50包括离子导体。离子导体可以是具有能够传递阳离子如质子的阳离子交换基团的阳离子导体,或者是具有能够传递阴离子如氢氧根离子、碳酸根或碳酸氢根的阴离子交换基团的阴离子导体。

[0092] 所述阳离子交换基团可以是选自磺酸基、羧基、硼酸基、磷酸基、酰亚胺基、磺酰亚胺基、磺酰胺基和它们的组合中的任意一种。通常,阳离子交换基团可以是磺酸基或羧基。

[0093] 所述阳离子导体可以是具有阳离子交换基团并且在其主链中包含氟的氟类聚合物;烃类离聚物,如苯并咪唑、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚缩醛、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸树脂、聚酯、聚砜、聚醚、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚芳醚砜、聚磷腈或聚苯基喹啉啉;部分氟化聚合物,如聚苯乙烯-接枝-乙烯四氟乙烯共聚物或聚苯乙烯-接枝-聚四氟乙烯共聚物,或磺酰酰亚胺。

[0094] 更具体地,在阳离子导体是质子导体的情况下,各个聚合物可以在其侧链中包括

选自磺酸基、羧基、磷酸基、膦酸基和它们的衍生物的阳离子交换基团。作为一个具体的实例,所述阳离子导体可以是,但是不限于,氟类聚合物,包括聚(全氟磺酸)、聚(全氟羧酸)、四氟乙烯和包含磺酸基的氟乙烯基醚的共聚物、脱氟聚醚酮硫醚和它们的混合物,或烃类聚合物,包括磺化聚酰亚胺(S-PI)、磺化聚芳醚砜(S-PAES)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚苯并咪唑(SPBI)、磺化聚砜(S-PSU)、磺化聚苯乙烯(S-PS)、磺化聚磷腈、磺化聚喹啉、磺化聚酮、磺化聚苯醚、磺化聚醚砜、磺化聚醚酮、磺化聚苯砜、磺化聚苯硫醚、磺化聚苯硫醚砜、磺化聚苯硫醚砜腈、磺化聚亚芳基醚、磺化聚亚芳基醚腈、磺化聚亚芳基醚醚腈、磺化聚亚芳基醚砜酮或它们的混合物。

[0095] 同时,优选使用具有优异的离子电导率并且在价格方面有利的烃类离子导体作为阳离子导体。

[0096] 所述阴离子导体是能够传递阴离子如氢氧根离子、碳酸根或碳酸氢根的聚合物。阴离子导体可以以氢氧化物或卤化物(通常为氯化物)的形式商购,并且阴离子导体可以用于工业水纯化、金属分离或催化剂工艺中。

[0097] 通常可以使用掺杂有金属氢氧化物的聚合物作为阴离子导体。具体地,可以使用掺杂有金属氢氧化物的聚(醚砜)、聚苯乙烯、乙烯基类聚合物、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)、聚(四氟乙烯)、聚(苯并咪唑)或聚(乙二醇)作为阴离子导体。

[0098] 同时,离子交换膜50可以是增强膜,该增强膜被构造成具有其中在氟类多孔载体如e-PTFE或多孔载体如通过静电纺丝制备的多孔纳米网载体等中的孔被离子导体填充的结构。

[0099] 离子交换膜50的离子交换容量(IEC)可以为0.8meq/g至4.0meq/g或1.0meq/g至3.5meq/g。在离子交换膜50的离子交换容量小于1.0meq/g的情况下,在低湿度条件下质子的移动会降低。在离子交换膜50的离子交换容量大于3.5meq/g的情况下,随着湿度增加,界面转移阻力会增加。

[0100] 另外,离子交换膜50的厚度可以为3 μm 至25 μm 或5 μm 至20 μm 。在离子交换膜50的厚度小于3 μm 的情况下,在高温和低湿度条件下氢气燃料的渗透性会急剧增加,由此,离子交换膜的化学稳定性会降低。在离子交换膜50的厚度大于25 μm 的情况下,在低湿度条件下质子的移动会降低,由此,离子交换膜的阻力会增加,因此离子电导率会降低。

[0101] 在每个催化剂电极30和30'中可以使用任意一种作为核粒子,只要该核粒子可以在氢氧化反应和氧化还原反应中用作催化剂即可。优选地,使用铂系金属作为核粒子。

[0102] 所述铂系金属可以包括选自铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、铂-M合金(M是选自钯(Pd)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)、镓(Ga)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、锌(Zn)、锡(Sn)、钼(Mo)、钨(W)、镧(La)和铑(Rh)中的至少一种)、非铂合金和它们的组合的一种。更优选地,使用选自铂系催化剂金属族的两种或更多种金属的组合。然而,本公开不限于此。可以使用本技术领域中的任意的铂系催化剂金属而没有限制。

[0103] 具体地,铂合金可以选自Pt-Pd、Pt-Sn、Pt-Mo、Pt-Cr、Pt-W、Pt-Ru、Pt-Ru-W、Pt-Ru-Mo、Pt-Ru-Rh-Ni、Pt-Ru-Sn-W、Pt-Co、Pt-Co-Ni、Pt-Co-Fe、Pt-Co-Ir、Pt-Co-S、Pt-Co-P、Pt-Fe、Pt-Fe-Ir、Pt-Fe-S、Pt-Fe-P、Pt-Au-Co、Pt-Au-Fe、Pt-Au-Ni、Pt-Ni、Pt-Ni-Ir、Pt-Cr、Pt-Cr-Ir和它们的组合,可以单独使用或以它们中的两种或更多种的混合物使用。

[0104] 另外,非铂合金可以选自Ir-Fe、Ir-Ru、Ir-Os、Co-Fe、Co-Ru、Co-Os、Rh-Fe、Rh-Ru、Rh-Os、Ir-Ru-Fe、Ir-Ru-Os、Rh-Ru-Fe、Rh-Ru-Os和它们的组合,可以单独使用或以它们中的两种或更多种的混合物使用。

[0105] 所述核粒子可以单独用作金属(黑色),或者可以在载体中掺杂有催化剂金属的状态下使用。

[0106] 所述载体可以选自碳类载体,多孔无机氧化物如氧化锆、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅或二氧化铈,以及沸石。所述碳类载体可以选自石墨、导电炭黑(super P)、碳纤维、碳片、炭黑、科琴黑、Denka黑、乙炔黑、碳纳米管(CNT)、碳球、碳带、富勒烯、活性炭、碳纳米纤维、碳纳米线、碳纳米球、碳纳米角、碳纳米笼、碳纳米环、有序的纳米/介孔碳、碳气凝胶、介孔碳、石墨烯、稳定碳、活性炭和它们中的一种或多种的组合。然而,本公开不限于此。可以使用在本技术领域中的任意的载体而没有限制。

[0107] 所述核粒子可以位于载体的表面上,或者可以在填充载体中的孔的同时渗透到载体中。

[0108] 在使用贵金属载体掺杂剂作为催化剂的情况下,可以使用市售催化剂,或者可以用掺杂贵金属的载体以便制备催化剂。用贵金属掺杂载体的方法在本公开所属领域中是公知的,并且即使在本说明书中省略了其详细描述,本领域技术人员也容易理解。

[0109] 可以包含核粒子使得占每个催化剂电极30和30'的总重量的20重量%至80重量%。如果核粒子的含量小于20重量%,则催化剂活化会降低。如果核粒子的含量大于80重量%,则由于核粒子内聚,活化面积会减小,由此,催化剂的活化会降低。

[0110] 另外,每个催化剂电极30和30'可以包含用于改善催化剂电极30和30'的粘合力并且传递质子的粘合剂。优选地,使用表现出离子传导性的离聚物作为粘合剂。离聚物的描述与上面的界面粘合层10和10'的描述相同,因此将省略其重复描述。

[0111] 然而,离聚物可以单独使用或以混合物的形式使用。此外,离子导体可以任选地与非导电化合物一起使用,以便进一步增加与离子交换膜50的粘合力。优选地,根据其目的调节离聚物的用量。

[0112] 可以使用选自聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯/四氟乙烯(ETFE)、乙烯氯三氟-乙烯共聚物(ECTFE)、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、十二烷基苯磺酸和山梨糖醇中的至少一种作为非导电化合物。

[0113] 可以包含所述粘合剂使得占每个催化剂电极30和30'的整体重量的20重量%至80重量%。在粘合剂的含量小于20重量%的情况下,产生的离子不能成功地传递。在粘合剂的含量大于80重量%的情况下,孔不足,由此,会难以供应氢气或氧气(空气),并且用于反应的活性面积会减小。

[0114] 另外,膜-电极组件100还可以包括位于催化剂电极30和30'外部的电极基板40和40'。

[0115] 为了顺利地供应氢或氧,可以使用多孔导电基板作为每个电极基板40和40'。在一个代表性实例中,可以使用碳纸、碳布、碳毡或金属布(由纤维状金属布制成的多孔膜或在由聚合物纤维制成的布的表面上形成的金属膜)。然而,本公开不限于此。此外,优选地,使用经过防水处理的氟类树脂作为每个电极基板40和40',因为可以防止反应物扩散效率由

于在燃料电池的工作过程中产生的水而降低。可以使用聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯、聚全氟烷基乙烯基醚、聚全氟磺酰氟烷氧基乙烯基醚、氟化乙烯丙烯、聚三氟氯乙烯或它们的共聚物作为氟类树脂。

[0116] 另外,还可以包括用于提高在每个电极基板40和40'处的反应物扩散效率的微孔层。微孔层通常可以包含具有小粒径的导电粉末,如碳粉、碳黑、乙炔黑、活性炭、碳纤维、富勒烯、碳纳米管、碳纳米线、碳纳米角或碳纳米环。

[0117] 通过在每个电极基板40和40'上涂布包含导电粉末、粘合剂树脂和溶剂的组合物来制备微孔层。优选使用聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯、聚全氟烷基乙烯基醚、聚全氟磺酰氟化物、烷氧基乙烯基醚、聚乙烯醇、乙酸纤维素或它们的共聚物作为粘合剂树脂。优选使用乙醇;诸如异丙醇、正丙醇或丁醇的醇;水;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;N-甲基吡咯烷酮或四氢呋喃作为溶剂。根据组合物的粘度,可以使用丝网印刷法、喷涂法或刮刀涂布法进行涂布工艺。然而,本公开不限于此。

[0118] 在制备包含自由基清除剂的膜-电极组件100的各个部件时,根据膜-电极组件100包含自由基清除剂的位置,可以将自由基清除剂加入到膜-电极组件100的各个部件中。

[0119] 例如,在自由基清除剂包含在离子交换膜50中的情况下,可以将自由基清除剂加入到用于形成包含离子导体的离子交换膜的组合物中,并且可以将包含自由基清除剂的用于形成离子交换膜的组合物涂布并干燥,以便制备单层膜,或者可以用包含自由基清除剂的用于形成离子交换膜的组合物浸渍多孔载体以便制备具有增强膜形式的离子交换膜50。

[0120] 类似地,在自由基清除剂包含在催化剂电极30和30'中的情况下,可以将自由基清除剂加入到用于形成催化剂电极的组合物中,并且可以将包含自由基清除剂的用于形成催化剂电极的组合物涂布和干燥,以便制备包含自由基清除剂的催化剂电极30和30'。

[0121] 另外,在自由基清除剂包含在离子交换膜50与催化剂电极30和30'之间的情况下,将包含自由基清除剂的溶液涂布在离子交换膜50或催化剂电极30和30'的表面上并且干燥,以便形成涂层。

[0122] 另外,自由基清除剂可以包含在界面粘合层10和10'中。下文中,将通过实施例详细描述在界面粘合层10和10'包含自由基清除剂的情况下膜-电极组件100的制备方法。

[0123] 包含自由基清除剂的界面粘合层10和10'可以通过将自由基清除剂和离聚物彼此混合以制备用于形成界面粘合层的组合物的步骤,和将用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜50的表面上或催化剂电极30和30'的表面上并且干燥的步骤来形成。

[0124] 用于形成界面粘合层的组合物可以通过将自由基清除剂和离聚物加入到溶剂中并混合来制备。

[0125] 用于形成界面粘合层的组合物可以包含浓度为0.1%至30%或浓度为1%至10%的离聚物。在本公开的说明书中,浓度指百分比浓度,并且百分比浓度可以计算为溶质的质量与溶液的质量的百分比。在用于形成界面粘合层的组合物包含上述浓度范围内的离聚物的情况下,可以提高质子电导率和界面结合性,而不增加膜-电极组件的界面阻力。在离聚物的浓度小于0.1%的情况下,质子转移能力会降低。在离聚物的浓度大于30%的情况下,离聚物会不均匀地分布。

[0126] 可以使用选自乙醇;诸如异丙醇、正丙醇、丁醇或甘油的醇;水;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;二甲基甲酰胺;N-甲基吡咯烷酮;四氢呋喃和它们的混合物中的任意一种作为溶

剂。

[0127] 界面粘合层10和10'可以通过将用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜50上或催化剂电极30和30'上并且干燥所述用于形成界面粘合层的组合物来形成。可以使用缝模涂布、棒涂、深层涂布(deep coating)、逗号涂布、丝网印刷、喷涂、刮刀涂布、丝网印花涂布、凹版涂布、涂漆等将用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜50上。

[0128] 干燥工艺可以在25°C至90°C下进行12小时以上。在干燥温度小于25°C并且干燥时间小于12小时的情况下,可以充分干燥界面粘合层10和10'。在干燥在高于90°C的温度下进行的情况下,界面粘合层会破裂。

[0129] 最后,使用包括界面粘合层10和10'或催化剂电极30和30'的离子交换膜50制备膜-电极组件100。

[0130] 在界面粘合层10和10'在催化剂电极30和30'上形成的情况下,可以对离子交换膜50与催化剂电极30和30'进行热压,以便制备膜-电极组件100。在界面粘合层10和10'在离子交换膜50上形成的情况下,可以对离子交换膜50与催化剂电极30和30'进行热压,或者可以将催化剂电极30和30'涂布在离子交换膜50上,以便制备膜-电极组件100。

[0131] 催化剂电极30和30'与离子交换膜50的热压可以在80°C至2000°C和5kgf/cm²至200kgf/cm²的条件下进行。在热压在小于80°C且小于5kgf/cm²的条件下进行的情况下,离型膜上的催化剂电极30和30'不能适当地转移。在温度大于200°C的情况下,离子交换膜50的聚合物会变性。在压力大于200kgf/cm²的情况下,每个催化剂电极30和30'中的多孔结构会塌陷,由此,催化剂电极的性能会降低。

[0132] 根据本公开的另一实施方案的燃料电池包括所述膜-电极组件。

[0133] 图5是示出燃料电池的整体构造的示意图。

[0134] 参照图5,燃料电池200包括:燃料供应单元210,用于供应包含彼此混合的燃料和水的混合燃料;改性单元220,用于改性所述混合燃料以产生包含氢气的改性气体;堆叠体230,用于诱导由改性单元220供应的包含氢气的改性气体与氧化剂之间的电化学反应以产生电能;和氧化剂供应单元240,用于向改性单元220和堆叠体230供应氧化剂。

[0135] 堆叠体230包括多个单元电池用于诱导由改性单元220供应的包含氢气的改性气体与由氧化剂供应单元240供应的氧化剂之间的氧化/还原反应以产生电能。

[0136] 作为能够发电的独立电池的每个单元电池包括:膜-电极组件,用于诱导在包含氢气的改性气体与氧化剂中的氧之间的氧化/还原反应;和隔膜(也称为双极板;下文中称为“隔膜”),用于将包含氢气和氧化剂的改性气体供应至膜-电极组件。在膜-电极组件位于隔膜之间的状态下,隔膜设置在每个膜-电极组件的相对侧。位于堆叠体的最外侧的隔膜可以具体称为端板。

[0137] 端板中的一个设置有用于注射从改性单元220供应的包含氢气的改性气体的第一供应管231和用于注射氧气的第二供应管232,另一端板设置有用于将单元电池中的包含剩余的未反应氢气的改性气体排出到外部的第一排出管233和用于将单元电池中的剩余的未反应氧化剂排出到外部的第二排出管234。

[0138] 下文中,将阐述本公开的具体实施例。然而,给出下面的实施例仅是为了具体地说明或描述本公开,并且本公开不限于此。此外,本公开所属领域的技术人员可以在技术上充分地推断出本文中未描述的内容,因此将省略其描述。

[0139] [制备实施例1:自由基清除剂的制备]

[0140] (实施例1-1)

[0141] 将多巴胺加入到三-盐酸盐缓冲溶液中以制备用于涂布碳前体的组合物,并且将能够分解过氧化物或自由基的核粒子如 CeO_2 加入到所述用于涂布碳前体的组合物中。此时,基于100重量份的核粒子,用于涂布碳前体的组合物包含0.3重量份的碳前体。

[0142] 将具有向其中加入的核粒子的用于涂布碳前体的组合物在25°C下以250rpm搅拌12小时,将碳前体在250°C的氮气气氛中稳定,并且将碳前体在700°C下在氮气气氛中碳化,以便制备具有在核粒子的表面上形成的多孔碳涂层的自由基清除剂。

[0143] 在制备的自由基清除剂中,多孔碳涂层的厚度为2nm至5nm。

[0144] (实施例1-2)

[0145] 制备与根据实施例1-1的用于涂布碳前体的组合物相同的用于涂布碳前体的组合物,在25°C下以250rpm搅拌3小时,并且以与实施例1-1中相同的方式碳化,以便制备具有其上形成有多孔碳涂层的自由基清除剂。

[0146] 在制备的自由基清除剂中,多孔碳涂层的厚度为1nm至2nm。

[0147] (实施例1-3)

[0148] 制备与根据实施例1-1的用于涂布碳前体的组合物相同的用于涂布碳前体的组合物,在25°C下以250rpm搅拌24小时,并且以与实施例1-1中相同的方式碳化,以便制备具有其上形成有多孔碳涂层的自由基清除剂。

[0149] 在制备的自由基清除剂中,多孔碳涂层的厚度为5nm以上,并且形成碳簇。

[0150] [制备实施例2:膜-电极组件的制备]

[0151] (实施例2-1至实施例2-4:各自包括包含自由基清除剂的界面粘合层的膜-电极组件)

[0152] 为了制备用于形成界面粘合层的组合物,将根据实施例1-1制备的自由基清除剂和Nafion离聚物以下面表1中所示的组成比彼此混合,并将混合物分散在IPA中。此时,将溶剂中的固体含量调节至10重量%。

[0153] 为了制备离子交换膜,将磺化PAES溶解在DMAC中以占10重量%。使用刮刀涂布法将制备的用于形成离子交换膜的组合物涂布在玻璃板上,并且在60°C的烘箱中干燥24小时以制备离子交换膜。

[0154] 将制备的离子交换膜浸渍在用于形成界面粘合层的组合物中用于浸涂,使得用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜的每个表面上,并且在60°C的烘箱中干燥24小时。随后,将界面粘合层在120°C的烘箱中退火2小时。

[0155] [表1]

| | 实施例2-1 | 实施例2-2 | 实施例2-3 | 实施例2-4 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| [0156] 基于固体含量的 CeO_2 的含量(重量%) | 4 | 8 | 12 | 16 |

[0157] (比较例2-1:包括不包含自由基清除剂的界面粘合层的膜-电极组件)

[0158] 为了制备用于形成界面粘合层的组合物,将Nafion离聚物分散在IPA中以占10重量%。

[0159] 为了制备离子交换膜,将磺化PAES溶解在DMAC中以占10重量%。使用刮涂法将制

备的用于形成离子交换膜的组合物涂布在玻璃板上,并在60℃的烘箱中干燥24小时以制备离子交换膜。

[0160] 将制备的离子交换膜浸渍在用于形成界面粘合层的组合物中用于浸涂,使得用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜的每个表面上,并且在60℃的烘箱中干燥24小时。随后,将界面粘合层在120℃的烘箱中退火2小时。

[0161] (比较例2-2:具有分散在离子交换膜中的自由基清除剂的膜-电极组件)

[0162] 为了制备用于形成界面粘合层的组合物,将Nafion离聚物分散在IPA中以占10重量%。

[0163] 为了制备其中分散有自由基清除剂的离子交换膜,将磺化PAES和CeO₂溶解在DMAC中。此时,用于形成离子交换膜的组合物中的固体含量为10重量%,并且该固体含量中CeO₂的含量为2重量%。

[0164] 使用刮涂法将制备的用于形成离子交换膜的组合物涂布在玻璃板上,并且在60℃的烘箱中干燥24小时以制备离子交换膜。

[0165] 将制备的离子交换膜浸渍在用于形成界面粘合层的组合物中用于浸涂,使得用于形成界面粘合层的组合物涂布在离子交换膜的每个表面上,并且在60℃的烘箱中干燥24小时。随后,将界面粘合层在120℃的烘箱中退火2小时。

[0166] [实验例:制备的膜-电极组件的评价]

[0167] 为了确认根据实施例和比较例制备的各个离子交换膜的化学耐久性的改善效果,将制备的各个离子交换膜浸渍在芬顿溶液中,在60℃下静置,16小时之后从溶液中取出,以便测量离子交换膜的剩余质量,由此确认离子交换膜的化学耐久性。结果示于图6中。此时,芬顿溶液是由3重量%的H₂O₂和4ppm的FeSO₄组成的水溶液。

[0168] 图6是示出根据实施例和比较例制备的各个离子交换膜在剩余质量方面的化学耐久性的图。随着离子交换膜的化学耐久性改善,溶解在芬顿溶液中的离子交换膜的聚合物的量进一步减少,离子交换膜的剩余质量保持更高。参照图6,不包含自由基清除剂的根据比较例2-1制备的离子交换膜表现出最低的剩余质量,其中包含2重量%的自由基清除剂的根据比较例2-2制备的离子交换膜表现出第二低的剩余质量。相反,各自具有包含在界面粘合层中的自由基清除剂的根据实施例2-1至实施例2-4制备的离子交换膜表现出比根据比较例2-1制备的离子交换膜的剩余质量高的剩余质量。此外,界面粘合层中的自由基清除剂的含量越高,离子交换膜的剩余质量越高。因此,可以看出,包含自由基清除剂的界面粘合层能够进一步改善离子交换膜的化学耐久性。

[0169] 另外,为了确认根据实施例和比较例制备的各个膜-电极组件的离子电导率的保留效果,将制备的各个膜-电极组件固定到用于评价燃料电池的各个单元电池的设备上,并且利用阻抗在80℃下测量基于相对湿度的质子电导率。结果示于图7中。

[0170] 图7是示出根据实施例和比较例制备的各个膜-电极组件的基于相对湿度的质子电导率的图。不包含自由基清除剂的根据比较例2-1制备的膜-电极组件表现出最高的质子电导率,并且具有分散在离子导体中的2重量%的自由基清除剂的根据比较例2-2制备的膜-电极组件表现出最低的质子电导率。同时,可以确认,具有集中在界面粘合层中的4重量%的自由基清除剂的根据实施例2-1制备的膜-电极组件尽管包含自由基清除剂,但是表现出与根据比较例2-1制备的膜-电极组件的质子电导率相似的质子电导率。此外,可以观

察到,随着界面粘合层中的自由基清除剂的含量增加,膜-电极组件的质子电导率逐渐降低。在实施例2-1至实施例2-3的情况下,除了实施例2-4之外,各个膜-电极组件表现出比根据比较例2-2制备的膜-电极组件的质子电导率更高的质子电导率。因此,可以确认,根据本公开的包含自由基清除剂的界面粘合层的离子电导率的损失最小化。

[0171] 从图6和图7的结果可以观察到,施加有界面粘合层的实施例2-1至实施例2-3表现出比其中自由基清除剂分散在整个离子交换膜中的比较例2-2更高的化学耐久性和质子电导率,因此,可以确认,包含根据本公开的自由基清除剂的界面粘合层的化学耐久性大大改善,同时界面粘合层的离子电导率的损失最小化。

[0172] 尽管上面已经描述本公开的优选实施例,但是本公开的范围不限于此,并且本领域技术人员使用所附权利要求书限定的本公开的基本概念做出的各种修改和改进落入本公开的范围之内。

[0173] [附图标记]

[0174] 1:能够分解过氧化物或自由基的核粒子

[0175] 2:多孔碳涂层

[0176] 100:膜-电极组件

[0177] 10、10':界面粘合层

[0178] 20、20':电极

[0179] 30、30':催化剂电极

[0180] 40、40':电极基板

[0181] 50:离子交换膜

[0182] 200:燃料电池

[0183] 210:燃料供应单元220:改性单元

[0184] 230:堆叠体231:第一供应管

[0185] 232:第二供应管233:第一排出管

[0186] 234:第二排出管240:氧化剂供应单元

[0187] [工业实用性]

[0188] 本公开涉及一种自由基清除剂、其制备方法、包括所述自由基清除剂的膜-电极组件和包括所述膜-电极组件的燃料电池。所述膜-电极组件能够使离子交换膜的离子电导率的损失最小化,同时改善离子交换膜的化学耐久性,防止在燃料电池的长时间工作的过程中发生离子交换膜的化学降解,确保离子交换膜的优异的长时间性能,并且与离子交换膜的种类如氟类离子交换膜或烃类离子交换膜无关,都可以通用。

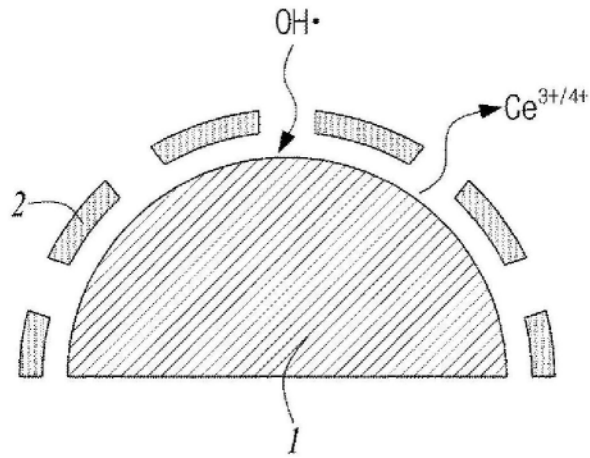


图1

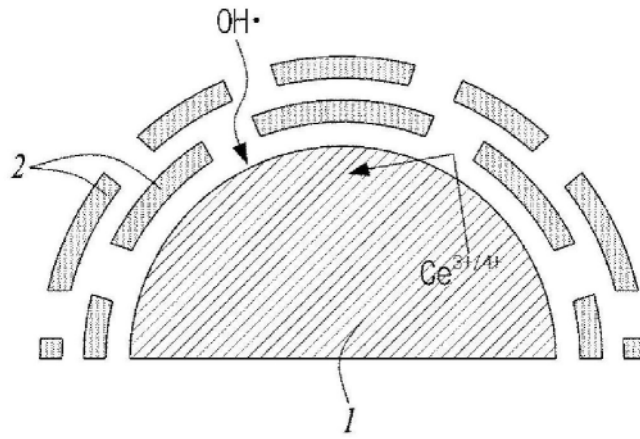


图2

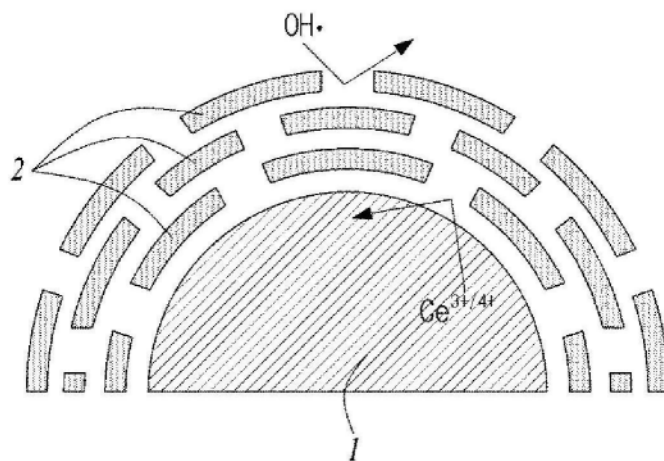


图3

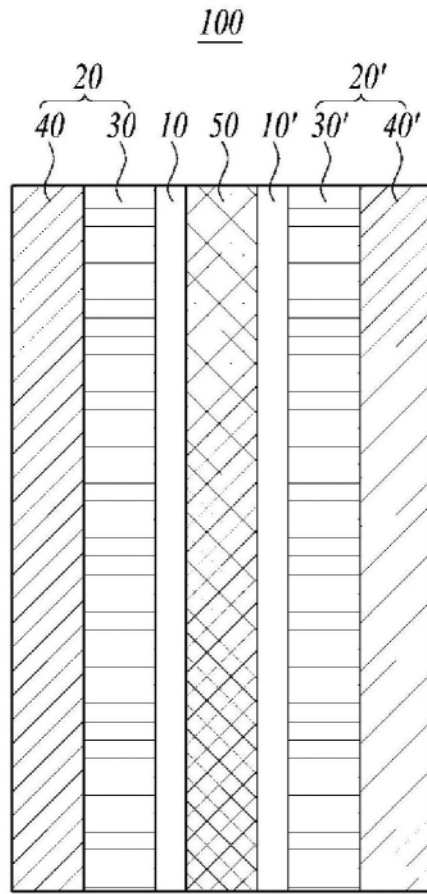


图4

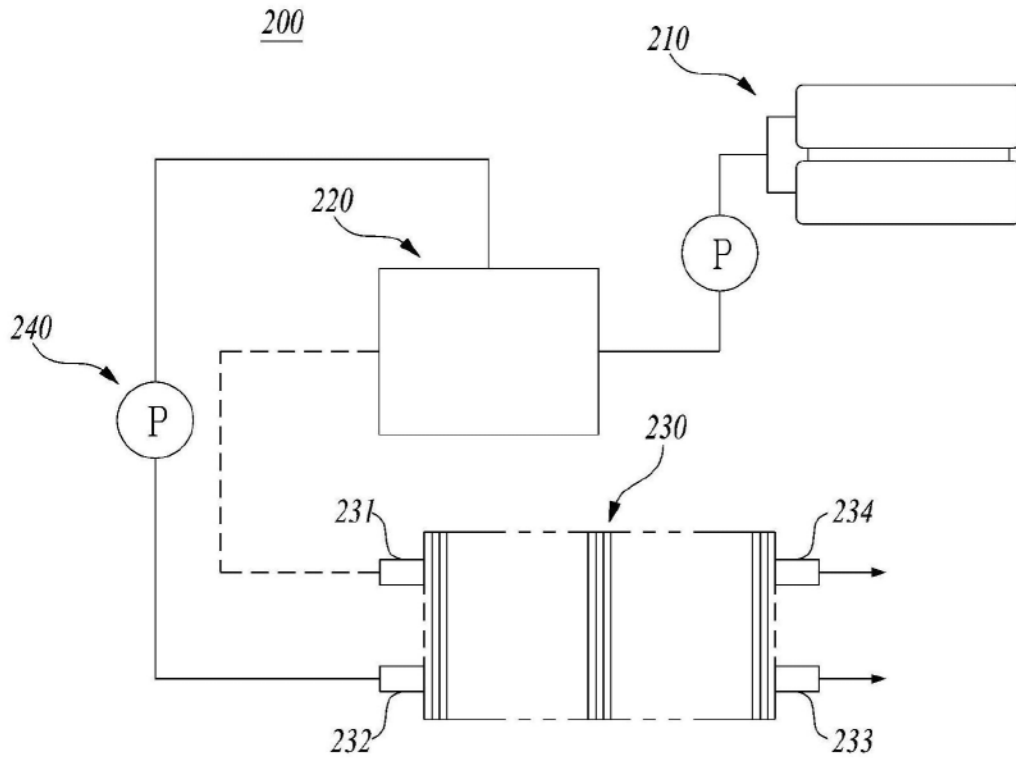


图5

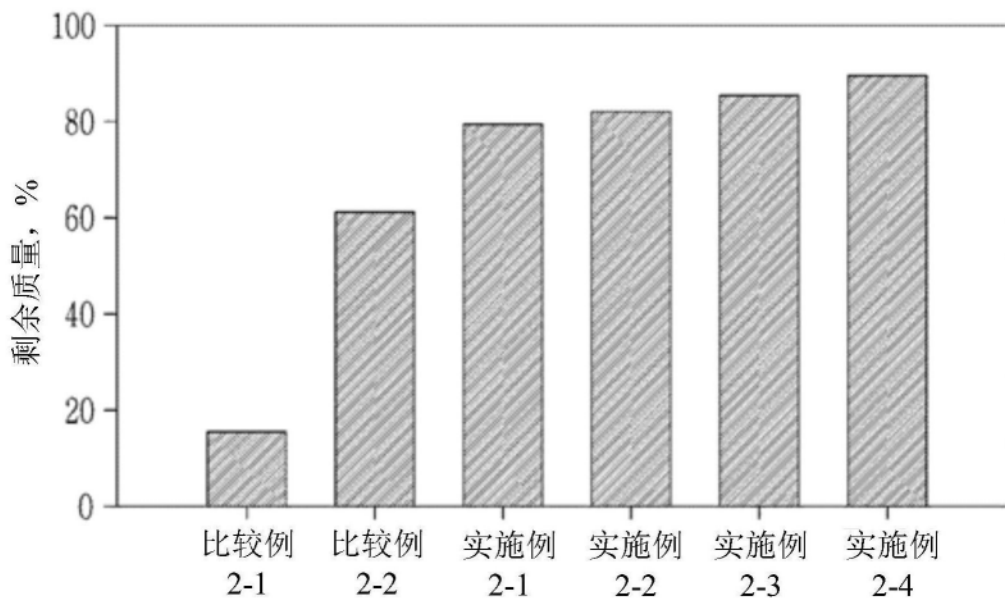


图6

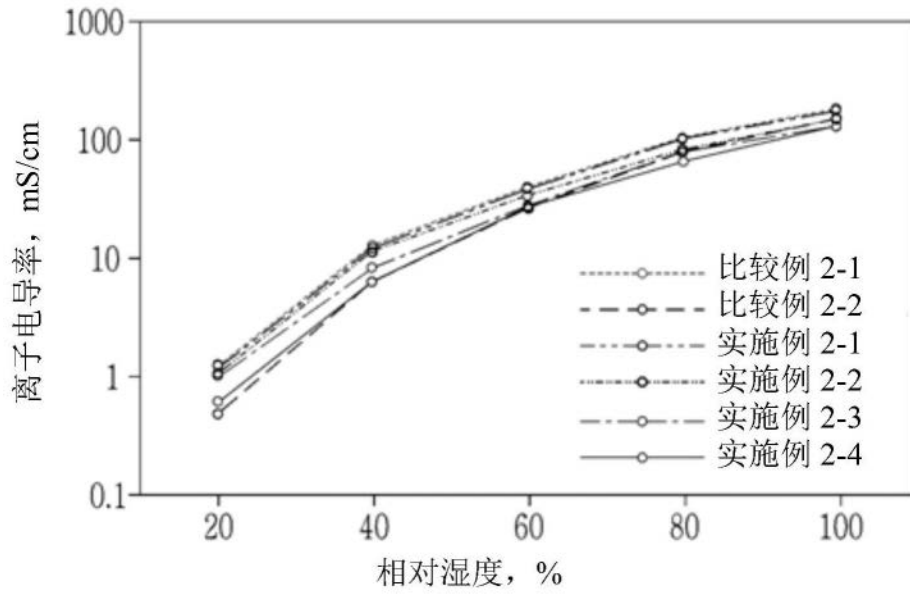


图7