



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102024957 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200910092615. 0

(22) 申请日 2009. 09. 17

(73) 专利权人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

专利权人 中美国联(上海)生物技术研究有限公司

JP 特开 2009-65879 A, 2009. 04. 02, 全文 .

CN 1369555 A, 2002. 09. 18, 全文 .

CN 1750308 A, 2006. 03. 22, 全文 .

审查员 王韶华

(72) 发明人 相艳 郭礼和 杨萌 吴家虎

(74) 专利代理机构 北京金恒联合知识产权代理  
事务所 11324

代理人 李强 吴云华

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

B32B 9/02 (2006. 01)

H01M 8/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101320812 A, 2008. 12. 10, 全文 .

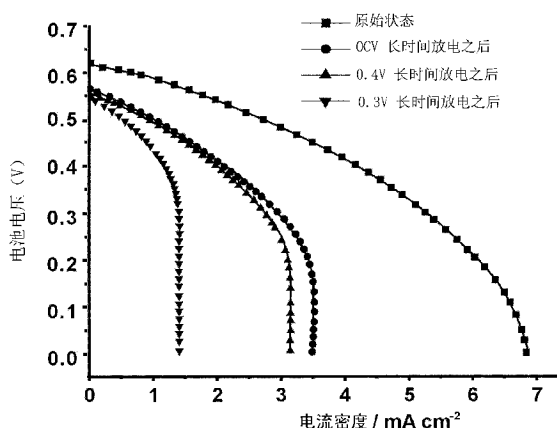
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

基于生物材料的直接甲醇燃料电池质子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于生物材料的燃料电池质子交换膜、其制备方法、以及包括该质子交换膜的燃料电池。本发明的用于燃料电池的质子交换膜的特征在于包括至少一层动物羊膜, 优选地是 1-20 层动物羊膜, 更优选地是 5-7 层动物羊膜。本发明的基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法的特征在于包括: 对从人或动物的胎盘采集的羊膜进行脱细胞处理; 以及, 用经过所述脱细胞处理之后的所述羊膜作为所述燃料电池质子交换膜。



1. 用于燃料电池的质子交换膜,其特征在于所述质子交换膜包括至少一层羊膜,其中  
所述羊膜是通过对从人 / 动物的胎盘采集的原始羊膜进行脱细胞处理和防微生物及防腐处理而制备的,  
所述羊膜只含基底膜、致密层、纤维细胞层及海绵层,其上皮细胞层在制备时被剥离;  
致密层的主要成分为胶原纤维和网状纤维,无细胞结构,胶原纤维与网状纤维相互交织排列成网状结构,这种致密的网状结构为保证质子传导和阻止甲醇扩散提供了很好的条件。
2. 根据权利要求 1 的质子交换膜,其特征在于所述质子交换膜包括叠加的 5 — 7 层所述羊膜。
3. 根据权利要求 1 的质子交换膜,其特征在于:  
所述质子交换膜包括叠加的 1 — 20 层所述羊膜。
4. 根据权利要求 1 — 3 之一的质子交换膜,其特征在于:  
在无菌操作条件下对人 / 动物的新鲜胎盘用磷酸盐缓冲液清洗数次,并钝性分离绒毛膜得到原始羊膜,  
所述脱细胞处理和防微生物及防腐处理包括:  
把原始羊膜剪切成预定大小的团块,  
置于低渗 tris 缓冲液,  
加入蛋白酶抑制剂和抑肽酶,4℃培养,  
转移到含有 EDTA 和抑肽酶的 SDS 的 tris 溶液内,室温下振荡裂解细胞预定时间,再用 pH7.6 的 TBS 漂洗  
置于含有 DNase 和 RNase 的反应液中培养 3 小时,  
用 TBS 清洗,  
室温灭菌,  
用 TBS 换洗。
5. 具有基于生物材料的质子交换膜的燃料电池,其特征在于所述燃料电池包括根据权利要求 1 — 4 中任何一项所述的质子交换膜。
6. 基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法,其特征在于把经过脱细胞及防腐处理之后的羊膜用于燃料电池质子交换膜,在无菌操作条件下对人 / 动物的新鲜胎盘用磷酸盐缓冲液清洗数次,并钝性分离绒毛膜得到原始羊膜,  
对原始羊膜进行如下处理:  
把原始羊膜剪切成预定大小的团块,  
置于低渗 tris 缓冲液,  
加入蛋白酶抑制剂和抑肽酶,4℃培养,  
转移到含有 EDTA 和抑肽酶的 SDS 的 tris 溶液内,室温下振荡裂解细胞预定时间,再用 pH7.6 的 TBS 漂洗  
置于含有 DNase 和 RNase 的反应液中培养 3 小时,  
用 TBS 清洗,  
室温灭菌,

用 TBS 换洗。

7. 根据权利要求 6 的基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法,其特征在于进一步包括:

把经过脱细胞及防腐处理之后的所述羊膜多层叠加,以及用叠加的所述羊膜作为所述燃料电池质子交换膜。

8. 根据权利要求 6 的基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法,其特征在于所述燃料电池质子交换膜包括 1 — 20 层叠加的所述羊膜,并进一步包括:

用叠加的所述羊膜作为所述燃料电池质子交换膜。

9. 根据权利要求 6 的基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法,其特征在于进一步包括用叠加的所述羊膜作为所述燃料电池质子交换膜,

其中所述燃料电池质子交换膜包括 5 — 7 层叠加的所述羊膜。

10. 具有基于生物材料的质子交换膜的燃料电池,其特征在于所述燃料电池包括用根据权利要求 6 — 9 中任何一项所述的方法制备的质子交换膜。

## 基于生物材料的直接甲醇燃料电池质子交换膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于生物材料的燃料电池质子交换膜、其制备方法、以及包括该质子交换膜的燃料电池。

### 背景技术

[0002] 直接甲醇燃料电池 (DMFC) 所采用的液体燃料决定了其便携性,是最有希望成为移动电源,分散电站的燃料电池类型。DMFC 的能量转化率高,启动时间快,在未来的新能源时代,有望成为能源结构不可或缺的重要组成部分。

[0003] 质子交换膜 (PEM) 是燃料电池的核心部件。在燃料电池的质子传导和两极隔离方面起重要的作用。质子交换膜在燃料电池内部实现质子的迁移与输送,使甲醇还原后产生的质子能够通过其从阳极到达阴极,与外电路的电子构成回路,向外界提供电流。因此质子交换膜的结构与性质对燃料电池的综合性能起着决定性的作用,其性能优劣直接影响电池的正常运行与使用寿命。

[0004] 现阶段商业化的质子交换膜主要有杜邦公司的 Nafion 膜,但是由于其燃料泄露即甲醇渗透严重,加之高昂的价格与复杂的制备工艺以及较高的环境负荷,使得燃料电池的发展受到了限制。发展阻醇性能好、成本低,性能优异且环境友好的新型质子交换膜一直是 PEM 研究的一个重要方向。目前对新型质子交换膜的研究主要集中在 Nafion 膜的改性、化学合成材料的更新以及新型生物材料 PEM 的研发三方面。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的上述问题,本发明人提出了采用人或动物羊膜加工制作燃料电池质子交换膜的解决方案。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于燃料电池的质子交换膜,其特征在于所述质子交换膜包括至少一层人或动物羊膜。

[0007] 根据本发明的另一个方面,提供了一种基于生物材料的燃料电池质子交换膜制备方法,其特征在于包括:

[0008] 对采集的羊膜进行脱细胞处理,以及

[0009] 用经过所述防微生物及防腐处理之后的所述羊膜作为所述燃料电池质子交换膜。

[0010] 根据本发明的又一个方面,提供了一种具有生物材料的质子交换膜的燃料电池,其特征在于所述燃料电池包括用上述方法制备的质子交换膜。

[0011] 根据本发明的又一个方面,提供了一种具有生物材料的质子交换膜的燃料电池,其特征在于所述燃料电池包括上述的质子交换膜。

### 附图说明

[0012] 图 1 显示了根据本发明的一个实施例的燃料电池的性能曲线,其具有由五层叠加

的羊膜构成的质子交换膜。

### 具体实施方式

[0013] 羊膜是一种天然高分子生物材料,含胶原、糖蛋白、蛋白多糖、整合素和板层体等多种成分。正常羊膜组织结构分为上皮细胞层、基底膜、致密层、纤维细胞层及海绵层。

[0014] (对于哺乳动物或人来说,在胎儿生产时,羊膜即被母体排弃。所以,被排弃后的羊膜就已经不是人或动物体组织,甚至也不(象头发、指甲等)是人或动物的一个附属部分,而是人或动物的排弃物。)

[0015] 本发明采用被排弃后的人或哺乳动物羊膜。

[0016] 根据本发明的经过制备加工的羊膜只含基底膜、致密层、纤维细胞层及海绵层,上皮细胞层在制备时被剥离。羊膜细胞外基质是指将动物羊膜经过组织工程技术处理后,去除其上皮细胞或使上皮细胞失活,保留基底膜、致密层、纤维细胞层及海绵层的生物材料。

[0017] 采用机械法和化学法制备的羊膜细胞的特点包括:

[0018] - 新鲜制备的羊膜细胞外基质与中期保存的羊膜细胞外基质两者的基底膜厚  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ , 厚薄不均,为电子密度高的均质层,致密层厚  $30 \sim 400 \mu\text{m}$ ,其主要结构由胶原纤维、网状纤维和基质组成,其中胶原纤维与网状纤维相互交织排列成网状,偶见成纤维细胞。

[0019] - 长期保存的羊膜细胞外基质的基底膜厚  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ,为电子密度高的均质层,致密层厚  $20\text{--}400 \mu\text{m}$ ,其中致密层的主要成分为胶原纤维和网状纤维,无细胞结构,新鲜制备的羊膜细胞外基质与中、长期保存羊膜细胞外基质致密层结构均相似,电镜下三者的胶原纤维结构完全一致。这种致密的网状结构为保证质子传导和阻止甲醇扩散提供了很好的条件。

[0020] - 羊膜来源广泛,可普遍得自哺乳动物,因此成本极低;而且制备与采集工艺简单,可以在短时间内大量制备。

[0021] 本发明将羊膜这种生物材料引进燃料电池的应用。根据本发明加工的羊膜的优点包括:

[0022] - 原料来源广泛;

[0023] - 环境友好,可被完全降解;

[0024] - 电导能力强并且可通过层数的增加来控制结构调节机械强度,亲水性能很好,利于质子传导;

[0025] - 整个电解质均为生物材料;

[0026] - 羊膜层数可从单层叠加到多层(如多至 20 层,优选 5-7 层);

[0027] - 本发明与现有的生物质子交换膜相比,具有结构可控,机械强度可调,电导性能好的显著优势。

[0028] 实施例

[0029] I. 羊膜的取样、预处理及燃料电池的设置

[0030] 实施例 1

[0031] 1) 羊膜的采集:选择顺产的新鲜胎盘,在无菌操作下,剪取部分羊膜,用 4000U/ml 庆大霉素液冲洗后,将羊膜平铺于硝酸纤维素滤纸上,上皮面朝上,将粘附有羊膜的滤纸剪

成 4cm×4cm 大小的团块,放入 90%甘油瓶中脱水,24 小时后转移至另一甘油瓶中密封,放入 4℃冰箱保存,使用时,用生理盐水冲去甘油,泡入 4000U/ml 庆大霉素液中,复水 30 分钟。

[0032] 2) 将依照上述步骤处理完毕的羊膜保存于 -20℃环境中 24 小时,取出后在 4℃无菌水中浸泡 24 小时,然后再将其置于 -4℃环境中 48 小时。

[0033] 无细胞羊膜的制备

[0034] 选择新鲜胎盘,在无菌操作条件下,用磷酸盐缓冲液 (pH7.4, 含有 10KIU/ml 的抑肽酶) 清洗数次,钝性分离绒毛膜,剪切成近 4cm 大小的团块。将羊膜置于低渗 tris 缓冲液 (10mM Tris, pH 8.0), 加入蛋白酶抑制剂 (EDTA, 0.1% w/v) 和抑肽酶 (10KIU/ml), 4℃培养 16 小时。将羊膜转移到含有 EDTA (0.1% w/v) 和抑肽酶 (10KIU/ml, pH 7.6) 的 0.03% SDS 的 tris 溶液内,室温下振荡裂解细胞 24h,再用 TBS (pH 7.6) 漂洗。若去除核酸,可用下列方法:将羊膜置于含有 DNase (50U/mL, Sigma) 和 RNase (1U/mL, Sigma) 的 37℃反应液中 [50mM tris-HCl, 10mM MgCl<sub>2</sub> 以及 50mg/mL 牛血白蛋白, pH 7.5] 培养 3 小时,同时轻轻搅动,后用 TBS 清洗。用 0.1% 的过乙酸磷酸缓冲液 (无镁盐和钙盐) 室温灭菌 3 小时,并轻轻搅动,最后用 TBS 换洗三次,用 100%甘油 4℃保存。

[0035] 3) 取出羊膜在室温环境中平衡 20 分钟,在室温条件下裁剪成 4cm×4cm 的面积若干。

[0036] 4) 单层膜厚度在干态下为 7 μm 左右。本实施例中,采用单层羊膜。将单层羊膜置于 -4℃环境中 24 小时,再次取出时室温平衡 20 分钟。

[0037] 5) 称取 96mg E-TEK Pt/Ru 黑作为阳极催化剂,阳极碳纸采用含有 20% PTFE 扩散亚层保证一定的亲水性以保证甲醇供应,扩散亚层中 Nafion 的质量百分比控制在 20%

[0038] 6) 称取 24mg E-TEK Pt 黑为阴极催化剂,阴极碳纸采用含有 35% PTFE 的扩散亚层保证阴极疏水防止水淹,同时阴极扩散亚层 Nafion 质量百分比控制在 40%。

[0039] 7) 以 2M 的甲醇作为燃料,进样量为 5mL/分钟,以纯氧以 100sccm 的流量通向作为阴极。

[0040] 实施例 2:

[0041] 步骤 1)-3) 分别与实施例 1 的步骤 1)-3) 相同。

[0042] 步骤 4):

[0043] 本实施例中,采用 3 层羊膜叠加;通过不断补充大量无菌水以保证膜之间的紧密结合,叠加完毕后将叠加的 3 层羊膜置于 -4℃环境中 24 小时,再次取出时室温平衡 20 分钟。

[0044] 步骤 5)-7) 分别与实施例 1 的步骤 5)-7) 相同。

[0045] 实施例 3:

[0046] 步骤 1)-3) 分别与实施例 1 的步骤 1)-3) 相同。

[0047] 步骤 4):

[0048] 本实施例中,采用 5 层羊膜叠加;通过不断补充大量无菌水以保证膜之间的紧密结合,叠加完毕后将叠加的 5 层羊膜置于 -4℃环境中 24 小时,再次取出时室温平衡 20 分钟。

[0049] 步骤 5)-7) 分别与实施例 1 的步骤 5)-7) 相同。

[0050] 实施例 4:

[0051] 步骤 1)-3) 分别与实施例 1 的步骤 1)-3) 相同。

[0052] 步骤 4) :

[0053] 本实施例中,采用 7 层羊膜叠加 ;通过不断补充大量无菌水以保证膜之间的紧密结合,叠加完毕后将叠加的 7 层羊膜置于  $-4^{\circ}\text{C}$  环境中 24 小时,再次取出时室温平衡 20 分钟。

[0054] 步骤 5)-7) 分别与实施例 1 的步骤 5)-7) 相同。

[0055] II. 测试结果 :

[0056] 表 1 组装电池后的开路电压对比

[0057]

| 羊膜层数     | 1 层  | 3 层  | 5 层  | 7 层  |
|----------|------|------|------|------|
| 开路电压 (V) | 0.32 | 0.45 | 0.62 | 0.67 |

[0058] 表 1 开路电压的对比显示,1 层羊膜的开路电压最低,这样地的开路电压无法满足电池的正常应用。此外,单层膜的机械强度也较低,无法满足电池安装过程中的机械磨损。而随着层数的不断增加,电池的开路电压也在不断递增,作为直接甲醇燃料电池阻醇性能的一个重要指标,开路电压越高表示甲醇透过率越低,相应的电池性能也就越好。同时羊膜层数的叠加也有助于质子交换膜整体机械强度的提升。但是厚度的增加会导致质子传导的阻力的增加,从而使质子传导能力的下降,因此对于直接甲醇燃料电池的应用而言,羊膜层数控制在 5 至 7 层为好。

[0059] 图 1 是具有由五层叠加的羊膜构成的质子交换膜的燃料电池的性能曲线,从图 1 中可见,包括五层羊膜叠加构成的质子交换膜的燃料电池具有较好的功率输出。此外,图 1 中还显示了,该实施例的燃料电池分别在开路电压、0.4V 以及 0.3V 下长时间放电后,电池性能出现一定的衰退。(“长时间放电”的参数:将电压调整至所需要的放电电压下放电 5 小时,然后再表征电池输出性能,得到如图 1 所示的性能曲线。)

[0060] 应当理解的是,在以上叙述和说明中对本发明所进行的描述只是说明而非限定性的,且在不脱离如所附权利要求书所限定的本发明的前提下,可以对上述实施例进行各种改变、变形、和 / 或修正。

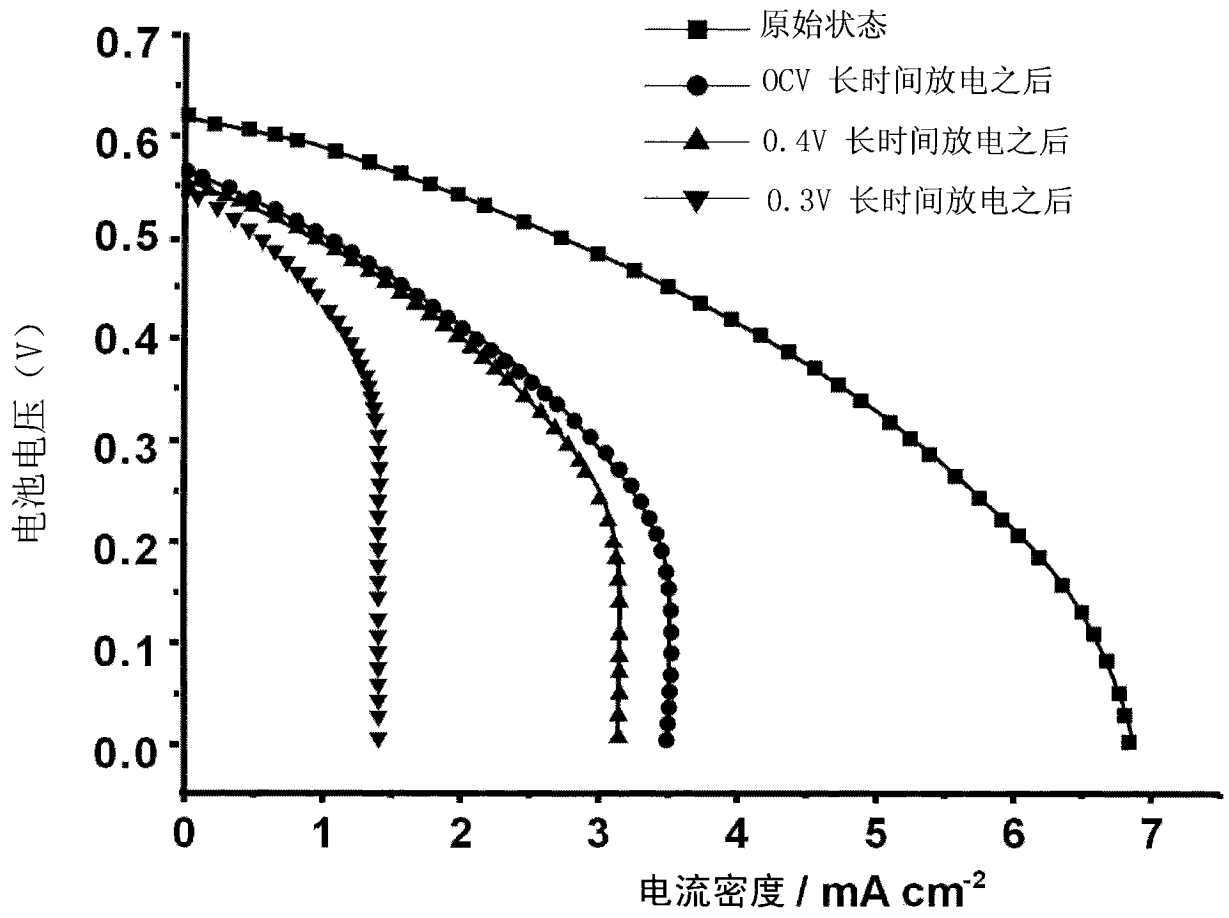


图 1