

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710051755.4

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100517841C

[22] 申请日 2007.3.29

[21] 申请号 200710051755.4

[73] 专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

[72] 发明人 唐浩林 潘牧

[56] 参考文献

CN1848498A 2006.10.18

US2002/0192539A1 2002.12.19

CN1750301A 2006.3.22

CN1344039A 2002.4.10

US2004/0247992A1 2004.12.9

审查员 焦延峰

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

代理人 唐万荣

权利要求书1页 说明书8页

[54] 发明名称

一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法。一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法，其特征在于无机氧化物保水材料先于扩散层制备，其表面为 PTFE 聚合物包裹，形成无机氧化物保水材料为核，疏水 PTFE 聚合物为壳的结构；制备好的 PTFE 包裹无机氧化物与导电碳材料混合，涂刷在碳纸、碳布或者碳纤维毡上，形成质子交换膜燃料电池用保水扩散层。该方法制备的扩散层具有保水能力，适合于高温质子交换膜燃料电池用。

1. 一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 其特征在于它包括如下步骤:

1) 制备无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒:

(a) 将重量浓度为 1.2%-10% 的离子聚合物溶液用 NaOH 调节 pH 值至 6.5-7.5, 然后转入到无水有机溶剂中, 得溶液 A, 使得离子聚合物在溶液 A 中含量达到 1-9wt%, 接着蒸馏此溶液 4-6 小时以去掉溶液中的水分, 得到离子聚合物前驱体溶液;

(b) 按照无机氧化物与离子聚合物重量比 0.01:1-0.1:1, 将该无机氧化物的无机氧化物前驱体加入到步骤(a)制备的离子聚合物前驱体溶液中搅拌 20-30 分钟, 制成无机氧化物前驱体溶液;

所述的无机氧化物为 SiO_2 或 TiO_2 , 选用 SiO_2 , 则 SiO_2 前驱体为四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷中的任意一种; 选用 TiO_2 , 则 TiO_2 前驱体为钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯中的任意一种;

(c) 按照无机氧化物前驱体水解反应所需水量 1-10 倍的比例, 将 HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt% 的浓 HCl 溶液加入到步骤(b)制备的无机氧化物前驱体溶液中, 充分搅拌混合, 得到离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液;

(d) 将离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液与重量浓度为 10%-60% 的聚四氟乙烯乳液混合, 使无机氧化物与聚四氟乙烯的重量比为 1:20-1:5; 然后在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时, 得到无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系;

2) 保水扩散层的制备:

(e) 将无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与导电碳材料混合, 导电碳材料与聚四氟乙烯的重量比例为 2.5:1-3.5:1, 然后加入水或者无水有机溶剂, 使混合溶液中固含量为 20%-80%; 在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 10-24 小时, 获得扩散层料浆;

(f) 将扩散层料浆丝网印刷、浇铸、涂布或喷涂在碳纸、碳布或者碳纤维毡上, 在热处理炉中分段热处理, 其中温度 100°C 处理 10 分钟, 随后 350°C 处理 10 分钟, 形成保水扩散层。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 其特征在于: 所述的离子聚合物为全氟磺酸树脂、磺化三氟苯乙烯、磺化聚醚醚酮、磺化碳氢烃基树脂中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 其特征在于: 所述的无水有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、丁-二腈、乙酸、乙二醇-乙醚、乙二醇-甲醚中的任意一种或任意二种以上的混合, 任意二种以上混合时为任意配比。

一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法

技术领域

本发明涉及一种质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法。

背景技术

氢是自然界中普遍存在的一种元素，是可再生清洁能源。科学家们认为，氢能在 21 世纪将弥补并逐渐取代日益枯竭的煤炭、石油等化石能源，成为世界能源格局重要的组成部分。质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 简称 PEMFC)是将氢能转换为电能的重要方式，其能量转换效率高可达 50%以上，且工作温度低、噪音低，唯一排放的是纯净的水，可以广泛应用于交通工具动力来源和固定电站电源。因此，人们普遍认为，燃料电池是 21 世纪首选的洁净、高效发电技术(衣宝廉，燃料电池——原理、技术、应用，化学工业出版社，2003; Handbook of Fuel Cells, Wiley, V3, 2003)。近年来，经过各国科学家与相关产业人员的努力，燃料电池关键材料与系统集成技术获得了飞速发展，配套产业也日趋成熟。然而，燃料电池的产业使用虽然在电池本身的技术储备已经基本完成，但是要真正走向产业化，还必须在以下几个方面取得更大的进步。这些技术包括提高燃料电池的环境适应性、进一步降低稀缺资源 Pt 的使用量和进一步降低电池系统的复杂性。

燃料电池的环境适应性是燃料电池走向产业应用的一个非常重要的条件，大量研究表明，燃料电池在 CO 和硫化物环境下会发生中毒行为，主要表现为这些物质在催化剂上吸附后难以解离或者脱附(J. Appl. Electrochem. 2004, 34, 563)。这对于燃料电池，特别是应用在电动汽车上的燃料电池来说是一个很大的挑战。即使对于普通应用的燃料电池，由于 CO 等物质不仅会通过外部环境进入，燃料电池运行过程中碳材料的腐蚀也会导致 CO 的产生，因此解决这一问题仍然是产业应用的先决条件之一。对于中国来说，解决燃料电池的环境适应性问题显得更为重要。改革开放以来，中国的制造业得到了空前的发展，这些发展提高了中国人的国民生活水平、极大地提升了中国的国力。然而，制造产业特别是重工业的发展也带来了环境的破坏。资料表明，在 2004 年我国监测的城市中，城市空气质量劣于三级，占 20.2%，空气质量为三级的城市占 41.2%，仅仅有 38.6%的城市达到国家环境空气质量二级标准(来源：2004 年中国环境状况公报)。据世界资源研究所和中国环境监测总站测算，全球十大污染最严重的城市中，我国就占了 7 个。这样的现状虽然在持续改进，但是显而易见的是，在不久的将来这种情况仍然会继续。因此，从技术本身的角度解决燃料电池的环境适应性问题是十分重要和迫切的。

目前，质子交换膜燃料电池产业化的另一个技术障碍来源于复杂的水热管理系统。虽然燃料电池具有高达 60%的能量转化效率，但是，燃料化学能的其它 40%会在电化学反应过程中由于过电位和欧姆极化转换成热能。由于当前水平的质子交换膜燃料电池一般工作温

度小于 80°C ，与室温比较接近，热量从电化学反应区域扩散到环境十分困难。要实现对温度的良好控制，燃料电池一般会附加复杂的冷却和热管理系统。系统的复杂性不但降低了燃料电池的可靠性，也降低了燃料电池的重量功率密度和体积功率密度。此外，更为重要的是，水热管理系统在电池运行中会消耗电池系统 10-20% 的功率，大大降低了电池系统的性能并削减了燃料电池相对与其它能量转换系统的竞争能力 (Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2003)。

对于稀缺资源 Pt 的使用量来说，近十几年来，若干技术的进步使燃料电池贵金属催化剂的使用效率大大提高。早期使用纳米 Pt 黑为催化剂，一般催化剂的载量达到 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上才能获得相对比较满意的输出性能。随后，多孔分散碳载体的采用和膜电极结构的立体化大大提高了催化剂的使用效率，使催化剂的用量达到 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下 (Prog. Chem., 2004, 16, 804)。然而，根据科学家估计，即使只将现在每年销售的汽车发动机改装成燃料电池发动机，现有的 Pt 资源在最先进的 $0.2-0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 的使用量下仍不能满足要求。因此，Pt 催化剂的使用效率还需要进一步提高。但是，现在 Pt 催化剂在提高表面积和分散度方面已经达到极限，要进一步提高 Pt 的催化效率，只有两个可能的办法，其一是采用非 Pt 催化剂或者基于 Pt 的复合催化剂，其二是提高电化学反应温度。对于前者来说，这些催化剂在常温下要么催化速度很慢，要么很难提高单位 Pt 的电化学催化总量，因此，在常温下还是很难实现 Pt 用量进一步的降低的。

针对目前燃料电池中存在的催化剂中毒、水热管理复杂和催化剂效率不够高的问题，目前全世界大量的科学家都在积极寻求对策。但是一般认为，提高燃料电池的工作温度是解决这些难题的有效措施。特别是对于催化剂中毒，研究表明，Pt 催化剂的 CO 承受能力随温度呈指数性上升，在 80°C 时，10-20ppm 的 CO 会造成 Pt 催化剂的明显中毒和性能的下降，在 120°C 时，Pt 对 CO 的耐受性会提高到 1000ppm 左右，当温度提高到 200°C 后，Pt 在 30,000ppmCO 条件下仍然能正常工作，因此基本不会产生 CO 中毒现象 (J. Electrochem. Soc. 2003, 150, A1599)。提高工作温度同时会降低电池对热管理系统的要求，当电池工作温度提高到 120°C ，电池内部与环境的温度梯度会从现在的 $40^{\circ}\text{C}-60^{\circ}\text{C}$ 提高到 100°C 左右，电池的热交换效率会迅速提高几倍，外部热管理系统会迅速简化。对与 Pt 催化效率来说，由于温度的提高，反应物在催化剂表面的吸附、解离和脱附大大加快，Pt 催化剂的使用量将有望在目前基础上大大下降。

鉴于高温燃料电池技术在提升燃料电池环境适应性和性能方面的这些独特优势，目前，关于高温燃料电池的研究正在迅速成为热点，其中，有效地保持膜电极中的水分，使膜电极中水分的流失速度减小是其中要中的方面。膜电极中的扩散层 (Gas Diffusion Layer, GDL) 具有一定的保湿能力有利于保持膜电极的水分。而提高扩散层的保水能力的难点在于不降低扩散层的疏水能力。这是因为，虽然燃料电池在高温工作，如高于 120°C ，大部分水将以气体的形式存在，但是扩散层中的水达到饱和蒸汽压时会以液体形式析出，使气体不能顺利通过扩散层，造成电池反极，降低输出性能甚至破坏整个电池单元。

目前, 中国专利 CN200480027044.8, CN200510018882.5, CN200410097890.9 都涉及到扩散层的制备方法, 但是这些扩散层并不具有保水能力, 因此不适合于高温燃料电池。

发明内容

本发明的目的在于提供一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 该方法制备的扩散层具有保水能力, 适合于高温质子交换膜燃料电池用。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案是: 一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 其特征在于它包括如下步骤:

1) 制备无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒:

(a) 将重量浓度为 1.2%-10%的离子聚合物溶液用 NaOH 调节 pH 值至 6.5-7.5, 然后转入到无水有机溶剂中, 得溶液 A, 使得离子聚合物在溶液 A 中含量达到 1-9wt%, 接着蒸馏此溶液 4-6 小时以去掉溶液中的水分, 得到离子聚合物前驱体溶液;

(b) 按照无机氧化物与离子聚合物重量比 0.01:1-0.1:1, 将该无机氧化物的无机氧化物前驱体加入到步骤(a)制备的离子聚合物前驱体溶液中搅拌 20-30 分钟, 制成无机氧化物前驱体溶液;

(c) 按照无机氧化物前驱体水解反应所需水量 1-10 倍的比例, 将 HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt%的浓 HCl 溶液加入到步骤(b)制备的无机氧化物前驱体溶液中, 充分搅拌混合, 得到离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液;

(d) 将离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液与重量浓度为 10%-60%的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合, 使无机氧化物与聚四氟乙烯的重量比达到 1:20-1:5; 然后在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时, 得到无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系, 其中无机氧化物为核, PTFE 聚合物为壳;

2) 保水扩散层的制备:

(e) 将无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与导电碳材料混合, 导电碳材料与聚四氟乙烯 (PTFE) 的重量比例为 2.5:1-3.5:1, 然后加入水或者无水有机溶剂, 使混合溶液中固含量为 20%-80%; 在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 10-24 小时, 获得扩散层料浆;

(f) 将扩散层料浆丝网印刷、浇铸、涂布或喷涂在碳纸、碳布或者碳纤维毡上, 在热处理炉中分段热处理, 其中温度 100°C 处理 10 分钟, 随后 350°C 处理 10 分钟, 形成保水扩散层 (即高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层)。

所述的离子聚合物, 选用磺酸型阴离子聚合物, 这种聚合物具有带有磺酸根基团的支链, 为全氟磺酸树脂、磺化三氟苯乙烯、磺化聚醚醚酮、磺化碳氢烃基树脂中的任意一种。

所述的无水有机溶剂选择, 为 N-甲基吡咯烷酮、丁二腈、乙酸、乙二醇一乙醚、乙二醇一甲醚中的任意一种或任意二种以上 (含二种) 的混合, 任意二种以上 (含二种) 混合时为任意配比。

所述的无机氧化物选择, 选用 SiO₂, 则 SiO₂ 前驱体可选择四乙氧基硅烷、四甲氧基硅

烷中的任意一种；选用 TiO_2 ，则 TiO_2 前驱体可选择钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯中的任意一种。

本发明的扩散层包括导电碳材料、疏水材料 and 无机氧化物保水材料三种组分。疏水材料为聚四氟乙烯 (PTFE) 聚合物，无机氧化物保水材料为纳米二氧化硅、纳米二氧化钛中的任何一种。无机氧化物保水材料先于扩散层制备，其表面为 PTFE 聚合物包裹，形成无机氧化物保水材料为核，疏水 PTFE 聚合物为壳的结构。制备好的 PTFE 包裹无机氧化物与导电碳材料混合，涂刷在碳纸、碳布或者碳纤维毡上，形成质子交换膜燃料电池用保水扩散层。由于无机氧化物为疏水 PTFE 聚合物所包裹，因此保水材料的加入并不会改变整个扩散层的疏水性，但是无机氧化物特有的表面羟基和双电层结构会保持扩散层的含水量，在燃料电池高温和低湿度工作时会减小整个膜电极中从质子交换膜到扩散层的湿度梯度，从而减少水分的流失，保水能力强，有利于电池的高温工作。

具体实施方式

为了更好地理解本发明，下面结合实施例进一步阐明本发明的内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

实施例 1:

1) 取 5wt% (重量浓度) 的 Nafion® 溶液 (Du Pont 公司生产, 5wt% 为 Nafion® 树脂, 95wt% 为水及乙醇、异丙醇等低沸点醇成分) 500 克, 用 NaOH 调节 pH 值至 7.5, 然后转移至 500 克 N-甲基吡咯烷酮中, 电磁搅拌 30min, 使全氟磺酸树脂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中。蒸馏此溶液 5 小时以去掉溶液中的水分, 至溶液温度达到 203°C , 得到全氟磺酸树脂/N-甲基吡咯烷酮溶液。

2) 称取 4g 四乙氧基硅烷, 溶于步骤 1) 制备的全氟磺酸树脂/N-甲基吡咯烷酮溶液中, 电磁搅拌 30min。加入过量于四乙氧基硅烷水解反应 4 倍的 HCl 溶液 (HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt%), 电磁搅拌 8 h, 得到全氟磺酸树脂 (Nafion DE 520 溶液) 修饰的 SiO_2 纳米粒子分散液。

3) 将上述全氟磺酸树脂 (Nafion DE 520 溶液) 修饰的 SiO_2 纳米粒子分散液与 76g 重量浓度为 30% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合 (使无机氧化物 SiO_2 与聚四氟乙烯的重量比达到 1: 20-1: 5)。然后在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时, 得到 SiO_2 /疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系。

4) 将 SiO_2 /疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与 75g 导电碳材料混合, 加入 50mL 水, 在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 20 小时, 获得扩散层料浆。

5) 将扩散层料浆丝网印刷到碳纸, 在热处理炉中分段热处理, 其中温度 100°C 处理 10 分钟, 随后 350°C 处理 10 分钟, 形成保水扩散层。

作为背景技术, 直接采用重量浓度为 30% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液制备催化层, 其它过程与本实施例 1 一致, 其过程是将 76g 重量浓度为 30% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液, 与 75g 导电碳材料混合, 加入 50mL 水, 在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 20 小时, 获得扩散层

料浆。将扩散层料浆丝网印刷到碳纸，在热处理炉中分段热处理，其中温度 100 °C 处理 10 分钟，随后 350 °C 处理 10 分钟。得到作为背景技术的扩散层。

本发明所制备的保水扩散层，与 Nafion211 膜（膜两侧各涂上 0.3g/cm² 的 Pt/C 催化剂，催化剂 Pt 含量 60%）组装成单电池，在 120 °C，50RH% 进气增湿、600mAcm⁻² 条件下，200 分钟，输出电压 0.53-0.62V，下降幅度小于 0.5mV/分钟。在相同条件下，作为背景技术的扩散层输出电压 0.39-0.62V，下降了 1.6mV/分钟。

实施例 2:

1) 取 8wt% 的磺化三氟苯乙烯溶液 400 克，用 NaOH 调节 pH 值至 6.5，然后转移至 600 克 丁一二腈中，电磁搅拌 30min，使磺化三氟苯乙烯充分溶解于丁一二腈中。蒸馏此溶液以去掉溶液中的水分，至溶液温度达到 267°C，得到磺化三氟苯乙烯/丁一二腈溶液。

2) 量取 13.6g 钛酸丁酯，溶于步骤 1) 制备的磺化三氟苯乙烯/丁一二腈溶液中，电磁搅拌 30min。加入过量于水解反应 1 倍的 HCl 溶液 (HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt%)，电磁搅拌 8 h，得到磺化三氟苯乙烯修饰的 TiO₂ 纳米粒子分散液。

3) 磺化三氟苯乙烯修饰的 TiO₂ 纳米粒子分散液与 53g 重量浓度为 60% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合（使无机氧化物 TiO₂ 与聚四氟乙烯的重量比达到 1:20-1:5）。然后在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时，得到 TiO₂/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系。

4) 将 TiO₂/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与 56g 导电碳材料混合，加入 200mL 丁一二腈，在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 10 小时，获得扩散层料浆。

5) 将扩散层料浆喷涂到碳纤维毡上，在热处理炉中分段热处理，其中温度 100°C 处理 10 分钟，随后 350°C 处理 10 分钟，随后 350 °C 处理 10 分钟，形成保水扩散层。

所制备的保水扩散层，与 Nafion211 膜（膜两侧各涂上 0.3g/cm² 的 Pt/C 催化剂，催化剂 Pt 含量 60%）组装成单电池，在 120 °C，50RH% 进气增湿、600mAcm⁻² 条件下，100 分钟，输出电压 0.58-0.62V，下降幅度小于 0.4mV/分钟。

实施例 3:

1) 取 10wt% 的磺化聚醚醚酮溶液 400 克，用 NaOH 调节 pH 值至 6.5，然后转移至 3000 克乙二醇一甲醚中，电磁搅拌 30min，使磺化聚醚醚酮充分溶解于乙二醇一甲醚中。蒸馏此溶液以去掉溶液中的水分，至溶液温度达到 125°C，得到磺化聚醚醚酮的乙二醇一甲醚溶液。

2) 量取 51g 四甲氧基硅烷，溶于步骤 1) 制备的磺化聚醚醚酮的乙二醇一甲醚溶液中，电磁搅拌 30min。加入过量于水解反应 10 倍的 HCl 溶液 (HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt%)，电磁搅拌 8 h，得到磺化聚醚醚酮修饰的 SiO₂ 纳米颗粒分散液。

3) 磺化三氟苯乙烯修饰的 SiO₂ 纳米颗粒分散液与 1330g 重量浓度为 30% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合（使无机氧化物 SiO₂ 与聚四氟乙烯的重量比达到 1:20-1:5）。然后在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时，得到 SiO₂/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系。

4) 将 SiO₂/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与 100 克导电碳材料混合，加入 150mL 水，在 1000-5000 转/分的搅拌速度下搅拌 10-24 小时，获得扩散层料浆。

5) 将扩散层料浆涂布到碳布上, 在热处理炉中分段热处理, 其中温度 100℃处理 10 分钟, 随后 350℃处理 10 分钟, 随后 350℃处理 10 分钟, 形成保水扩散层。

所制备的保水扩散层, 与 Nafion211 膜 (膜两侧各涂上 0.3g/cm² 的 Pt/C 催化剂, 催化剂 Pt 含量 60%) 组装成单电池, 在 120℃, 50RH%进气增湿、600mAcm⁻² 条件下, 200 分钟, 输出电压 0.50-0.62V, 下降幅度小于 0.6mV/分钟。

实施例 4:

一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 它包括如下步骤:

1) 制备无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒:

(a) 将重量浓度为 1.2% 的离子聚合物溶液用 NaOH 调节 pH 值至 6.5, 然后转入到无水有机溶剂中, 得溶液 A, 使得离子聚合物在溶液 A 中含量达到 1wt%, 接着蒸馏此溶液 6 小时以去掉溶液中的水分, 得到离子聚合物前驱体溶液; 所述的离子聚合物为磺化碳氢烃基树脂, 所述的无水有机溶剂为乙酸;

(b) 按照无机氧化物 SiO₂ 与离子聚合物 (磺化碳氢烃基树脂) 重量比 0.01:1, 将该无机氧化物 SiO₂ 的无机氧化物前驱体 (四甲氧基硅烷) 加入到步骤 (a) 制备的离子聚合物前驱体溶液中搅拌 20 分钟, 制成无机氧化物前驱体溶液;

(c) 按照无机氧化物前驱体 (四甲氧基硅烷) 水解反应所需水量 1 倍的比例, 将 HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt% 的浓 HCl 溶液加入到步骤 (b) 制备的无机氧化物前驱体溶液中, 充分搅拌混合, 得到离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液;

(d) 将离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液与重量浓度为 10% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合, 使无机氧化物 (或称无机氧化物纳米粒子) SiO₂ 与聚四氟乙烯的重量比达到 1:20; 然后在 1000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时, 得到无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系, 其中无机氧化物为核, PTFE 聚合物为壳;

2) 保水扩散层的制备:

(e) 将无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与导电碳材料混合, 导电碳材料与聚四氟乙烯 (PTFE) 的重量比例为 2.5:1, 然后加入无水有机溶剂, 所述的无水有机溶剂为乙酸, 使混合溶液中固含量为 20%-80%; 在 1000 转/分的搅拌速度下搅拌 24 小时, 获得扩散层料浆;

(f) 将扩散层料浆喷涂在碳布上, 在热处理炉中分段热处理, 其中温度 100℃处理 10 分钟, 随后 350℃处理 10 分钟, 形成保水扩散层 (即高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层)。

实施例 5:

一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法, 它包括如下步骤:

1) 制备无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒:

(a) 将重量浓度为 9% 的离子聚合物溶液用 NaOH 调节 pH 值至 7.0, 然后转入到无水有机溶剂中, 得溶液 A, 使得离子聚合物在溶液 A 中含量达到 7wt%, 接着蒸馏此溶液 5 小时以

去掉溶液中的水分，得到离子聚合物前驱体溶液；所述的离子聚合物为全氟磺酸树脂，所述的无水有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮；

(b) 按照无机氧化物 SiO_2 与离子聚合物（全氟磺酸树脂）重量比 0.05:1，将该无机氧化物 SiO_2 的无机氧化物前驱体（四乙氧基硅烷）加入到步骤(a)制备的离子聚合物前驱体溶液中搅拌 25 分钟，制成无机氧化物前驱体溶液；

(c) 按照无机氧化物前驱体（四乙氧基硅烷）水解反应所需水量 5 倍的比例，将 HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt% 的浓 HCl 溶液加入到步骤(b)制备的无机氧化物前驱体溶液中，充分搅拌混合，得到离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液；

(d) 将离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液与重量浓度为 40% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合，使无机氧化物与聚四氟乙烯的重量比达到 1:10；然后在 3000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时，得到无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系，其中无机氧化物为核，PTFE 聚合物为壳；

2) 保水扩散层的制备：

(e) 将无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与导电碳材料混合，导电碳材料与聚四氟乙烯 (PTFE) 的重量比例为 3:1，然后加入水，使混合溶液中固含量为 20%-80%；在 3000 转/分的搅拌速度下搅拌 20 小时，获得扩散层料浆；

(f) 将扩散层料浆喷涂在碳纤维毡上，在热处理炉中分段热处理，其中温度 100℃ 处理 10 分钟，随后 350℃ 处理 10 分钟，形成保水扩散层（即高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层）。

实施例 6：

一种高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层的制备方法，它包括如下步骤：

1) 制备无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒：

(a) 将重量浓度为 10% 的离子聚合物溶液用 NaOH 调节 pH 值至 7.5，然后转入到无水有机溶剂中，得溶液 A，使得离子聚合物在溶液 A 中含量达到 9wt%，接着蒸馏此溶液 4 小时以去掉溶液中的水分，得到离子聚合物前驱体溶液；所述的离子聚合物为磺化三氟苯乙烯，所述的无水有机溶剂为乙二醇-乙醚；

(b) 按照无机氧化物 TiO_2 与离子聚合物（磺化三氟苯乙烯）重量比 0.1:1，将该无机氧化物 TiO_2 的无机氧化物前驱体（钛酸异丙酯）加入到步骤(a)制备的离子聚合物前驱体溶液中搅拌 30 分钟，制成无机氧化物前驱体溶液；

(c) 按照无机氧化物前驱体（钛酸异丙酯）水解反应所需水量 10 倍的比例，将 HCl 含量为 37wt%、水含量为 63wt% 的浓 HCl 溶液加入到步骤(b)制备的无机氧化物前驱体溶液中，充分搅拌混合，得到离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液；

(d) 将离子聚合物修饰的无机氧化物纳米粒子分散液与重量浓度为 60% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液混合，使无机氧化物与聚四氟乙烯的重量比达到 1:5；然后在 5000 转/分的搅拌速度下搅拌 1 小时，得到无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系，其中无机氧

化物为核，PTFE 聚合物为壳；

2) 保水扩散层的制备：

(e) 将无机氧化物/疏水 PTFE 聚合物核壳颗粒分散体系与导电碳材料混合，导电碳材料与聚四氟乙烯 (PTFE) 的重量比例为 3.5: 1，然后加入无水有机溶剂，所述的无水有机溶剂为乙二醇-乙醚，使混合溶液中固含量为 80%；在 5000 转/分的搅拌速度下搅拌 10 小时，获得扩散层料浆；

(f) 将扩散层料浆浇铸在碳纸上，在热处理炉中分段热处理，其中温度 100℃ 处理 10 分钟，随后 350℃ 处理 10 分钟，形成保水扩散层（即高温质子交换膜燃料电池用保水扩散层）。

本发明制备过程中各原料配比的上限、下限值以及区间值都能实现本发明，以及离子聚合物、无水有机溶剂、无机氧化物前驱体各自的具体原料都能实现本发明，在此不一一列举实施例。