



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101170181 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200610134014.8

(22) 申请日 2006.10.25

(73) 专利权人 新源动力股份有限公司

地址 116025 大连市高新园区七贤岭火炬路  
1号A座401#

(72) 发明人 张华民 张宇 朱晓兵 耿笑颖  
毕成 梁永民 衣宝廉

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限  
公司 21002

代理人 许宗富 周秀梅

(56) 对比文件

CN 1848504 A, 2006.10.18, 全文.

US 4849311, 1989.07.18, 全文.

CN 1610145 A, 2005.04.27, 全文.

WO 00/24074 A1, 2000.04.27, 全文.

审查员 钟毓

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种自增湿燃料电池用复合质子交换膜及其  
合成方法

(57) 摘要

本发明涉及燃料电池的质子交换膜,具体地说是一种自增湿燃料电池用复合自增湿质子交换膜及其制备方法。本发明将担载型催化剂分散到高分子固体电解质的有机溶液中形成铸膜液,然后采用浇铸、喷涂或流延方法制备成自增湿复合质子交换膜或者将铸膜液采用浇铸、喷涂或流延方法填充到多孔增强膜中制备成自增湿复合质子交换膜。本发明的自增湿复合质子交换膜在整个膜内无电子短路产生,具有致密性良好、质子传导率高、保水能力强、低成本的特点。

1. 一种自增湿燃料电池复合质子交换膜,其特征在于:所述的复合膜是将含有高分子固体电解质和担载型催化剂的铸膜液,采用浇铸、喷涂或流延方法制备成自增湿复合质子交换膜或者将铸膜液采用浇铸、喷涂或流延方法填充到多孔增强膜中制备成自增湿复合质子交换膜;

铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为 1 : 100 ~ 20 : 1;担载型催化剂催化活性组份的担载量为  $10^{-3}$  ~ 20wt. %;催化活性组份为 Pt、Au、Pd、Ag 中的一种或一种以上的混合催化剂组分,载体为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{WO}_3-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{MoO}_3)$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{BM}_{12}\text{O}_{40}$  中的一种或一种以上的复合物;其中  $x = 0 \sim 3$ ,  $B = \text{P}$ 、 $\text{Si}$  或  $\text{As}$ ,  $M = \text{Mo}$ 、 $\text{W}$  或  $\text{V}$ 。

2. 按照权利要求 1 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜,其特征在于:所述高分子固体电解质为磺化聚醚醚酮、磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚酰亚胺、磺化聚苯并咪唑、磺化聚苯乙烯、磺化聚苯硫醚、磺化聚苯醚、磺化聚喹啉、磺化聚硅烷或全氟磺酸树脂中的任何一种。

3. 按照权利要求 1 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜,其特征在于:铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为 1 : 50 ~ 5 : 1。

4. 按照权利要求 1 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜,其特征在于:多孔增强膜为多孔聚四氟乙烯、多孔聚偏氟乙烯、多孔聚丙烯、多孔聚乙烯、多孔聚酰亚胺或多孔聚砜,其厚度为 5 ~ 100  $\mu\text{m}$ ,孔径为 0.05 ~ 1  $\mu\text{m}$ ,孔隙率在 60 ~ 95% ;

当复合质子交换膜采用了多孔增强膜时,其中每平方厘米多孔增强膜上填充的担载型催化剂和高分子固体电解质的总质量  $10^{-3}$  ~ 1g。

5. 按照权利要求 4 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜,其特征在于:多孔增强膜厚度为 5 ~ 60  $\mu\text{m}$ ,孔径为 0.1 ~ 0.6  $\mu\text{m}$ ,孔隙率为 75 ~ 90%。

6. 按照权利要求 1 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜,其特征在于:所制备的自增湿复合膜厚度为 10 ~ 150  $\mu\text{m}$ 。

7. 一种权利要求 1 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜的合成方法,其特征在于:具体操作步骤如下,

1) 将高分子固体电解质用高沸点溶剂溶解制成高分子固体电解质溶液,高分子固体电解质的重量浓度为 3 ~ 15% ;或将高分子固体电解质用高沸点溶剂溶解后加入中沸点或低沸点溶剂制成高分子固体电解质溶液,高分子固体电解质的重量浓度为 1 ~ 10% ,高沸溶剂与中沸点或低沸点溶剂的体积比 10 : 1 ~ 1 : 5 ;

2) 将担载型催化剂在高分子固体电解质溶液中超声 0.1 ~ 24 小时,搅拌 0.1 ~ 24 小时,形成铸膜液;铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为 1 : 100 ~ 20 : 1 ;

3) 将步骤 2) 中铸膜液通过浇铸、喷涂或流延方法于 50 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$  加热 1 ~ 24 小时挥发尽溶剂后制备成复合质子交换膜 ;

或在多孔增强膜上浇铸、喷涂或流延步骤 2) 中的铸膜液,于 50 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$  加热 1 ~ 24 小时挥发溶剂后制备成复合质子交换膜 ;其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量  $10^{-2}$  ~ 10g ;

4) 将步骤 3) 制备的复合质子交换膜于 120 ~ 200℃ 及惰性气氛下进行热处理, 处理时间为 5 分钟 ~ 24 小时;

5) 将步骤 4) 热处理后的复合质子交换膜于 3 ~ 5%  $H_2O_2$  溶液中 50 ~ 100℃ 煮 30 ~ 100 分钟, 取出后用去离子水清洗后置于 0.5 ~ 2M  $H_2SO_4$  中 50 ~ 100℃ 煮 30 ~ 100 分钟, 最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜。

8. 按照权利要求 7 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜的合成方法, 其特征在于: 担载型催化剂的催化活性组份的担载量为  $10^{-3}$  ~ 20wt. % ; 催化活性组份为 Pt、Au、Pd、Ag 中的一种或一种以上的混合催化剂组分, 载体为  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$ 、 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 、 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 、 $SO_4^{2-}/(SiO_2-Al_2O_3)$ 、 $SO_4^{2-}/(SiO_2-TiO_2)$ 、 $SO_4^{2-}/(WO_3-ZrO_2)$ 、 $SO_4^{2-}/(SiO_2-ZrO_2)$ 、 $SO_4^{2-}/(ZrO_2-TiO_2)$ 、 $SO_4^{2-}/(ZrO_2-MoO_3)$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $Cs_xH_{3-x}BM_{12}O_{40}$  中的一种或一种以上的复合物, 其中  $X = 0 \sim 3$ ,  $B = P, Si$  或  $As$ ,  $M = Mo, W$  或  $V$ ; 铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为 1 : 50 ~ 5 : 1; 所述高沸点溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺, 中沸点溶剂为正丁醇、乙酸丁酯或甲苯, 低沸点溶剂为丙酮、乙醚、丙醇、异丙醇或乙醇。

9. 按照权利要求 7 所述自增湿燃料电池用复合质子交换膜的合成方法, 其特征在于: 所述制备的自增湿复合膜厚度为 10 ~ 150  $\mu m$ 。

## 一种自增湿燃料电池用复合质子交换膜及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池的质子交换膜,具体地说是一种自增湿燃料电池用复合质子交换膜及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 化石燃料的使用造成大量污染物排放,导致环境污染问题,开发新型清洁能源已引起世界各国政府和企业界的高度重视。质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种通过电化学反应将燃料和氧化剂中的化学能直接转变为电能的发电装置,具有高能量转换效率、环境友好等优点。目前燃料电池技术已经进入示范阶段。然而,燃料电池商业化进程中存在着许多的障碍:如基础设施架构、氢制备和存储、成本、可靠性、耐久性、操作灵活性等。燃料电池本身存在着可靠性和耐久性差、成本高等问题。仅仅靠燃料电池现有技术,对推进燃料电池商业化是非常困难的。因此,必须对其关键材料进行重点研究。

[0003] 质子交换膜是燃料电池的关键材料之一,其性能直接影响 PEMFC 的电池性能、能量效率和使用寿命。对于目前 PEMFC 普遍采用的固体聚合物电解质膜,质子在膜中以水合质子的形式从阳极传导到阴极,水在膜中作为质子传导的载体。同一种聚合物膜,膜的含水量越高膜内质子传导速率就越快,膜的电导率越大。因此对 PEMFC 而言,保持质子交换膜充足的水含量十分重要。

[0004] 在目前的研究开发中,通常是采用增湿辅助系统对进入电池组的反应气进行增湿处理来保持质子交换膜的水含量,这无疑是增加了燃料电池系统的复杂性、提高了成本和消耗了大量的热能。带外增湿辅助系统的燃料电池在运行过程中易出现水淹现象,同时存在着外环境低温时外增湿用水结冰的难题。因此,探索研究无外增湿即自增湿辅助系统的自增湿燃料电池,以简化系统的复杂性,提高能量效率,降低成本,推动燃料电池商业化具有重要意义。

[0005] 当燃料电池在无外增湿条件下运行的时候,阴极侧电化学反应生成水是质子交换膜维持润湿状态唯一的水源。质子交换膜内有两种方式传递的水分子:在电渗作用下随质子从阳极向阴极迁移的电迁移水和阴极侧电化学反应生成水在浓度梯度作用下从阴极扩散到阳极的反扩散水。当反扩散水不能及时补充由于电渗作用从阳极迁移到阴极侧的电迁移水的时候,膜的阳极侧则处于干涸的状态而造成质子电导率的大幅度下降。针对自增湿质子交换膜的研究主要集中在两个思路(I)利用膜的微量反应气渗透特性,使相互渗透的氢、氧在铂催化剂上发生化学反应生成水加之阴极侧电化学反应生成水共同润湿膜;(II)利用电池生成水,通过采用薄膜或者掺杂保水物质来加强膜内水的反扩散作用和增加膜的水含量。

[0006] 在美国专利(U. S. 5, 318, 863 和 U. S. 5, 242, 764)中采用在电极上喷涂一定量的 Nafion 溶液形成薄膜,后热压成膜电极三合一(MEA)。该复合膜通过阴极生成的水在薄膜中强的反扩散作用来保证膜足够的润湿状态。但该方法的缺点在于膜的致密性不好,气体渗透性大。

[0007] 在美国专利 (U. S. 5, 472, 799) 中采用将 Nafion 膜溅射薄层贵金属 Pt, 然后再浇铸上一层 Nafion 薄膜, 形成具有将金属单质包覆在中间结构的膜, 该方法由于 Pt 催化层的加入提高了燃料电池的开路电压。但 Pt 催化层的加入使复合膜中存在双层膜的结合界面, 这样会增大电池内阻, 此外由于溅射方法带来制膜方法的复杂性难以进行商业化生产。

[0008] 在中国专利 (CN 1181585C) 中, 采用在多孔聚四氟乙烯膜表面滴加含 Pt 的担载型催化剂的 Nafion 溶液, 制备复合膜。催化剂被多孔 PTFE 截留在膜的内部, 化学催化相互渗透的  $H_2$ 、 $O_2$  生成水实现自增湿功能。缺点是担载型催化剂 Pt/C 在膜内虽然形成一定浓度梯度的分布, 但并不能完全避免电子短路并且非质子导体的碳的加入增大了复合膜的内阻, 其电池性能较差。

[0009] 在中国专利 (申请号: 03140527.4) 中, 采用磺化树脂与结晶水合物在高温、高压条件下溶解的共混溶液流延成膜。该膜不含贵金属, 复合膜的质子电导率高, 厚度可控在  $10 \sim 300 \mu m$ 。但是, 该复合膜制备过程中采用高温、高压, 造成成本比较高, 并且电池的开路电压低于 1.0V。

[0010] 在文献 (M. Watanabe, J. Electrochem. Soc, 143 (1996) 3847-3852 ; J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 1137-1141 ; J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 3129-3137) 中, 采用化学镀方法在质子交换膜内形成高分散的 Pt 或采用纳米级的 Pt 与亲水性氧化物和 Nafion 溶液铸复合膜, 使渗透进入膜的  $H_2$ 、 $O_2$  经化学催化生成水增湿膜。同时防止氢渗透到氧电极产生混合电位, 达到提高 PEMFC 的开路电压的目的。加入亲水性氧化物在低电流密度时吸收水, 在高电流密度是释放水, 以调节膜内的水平衡。但是 Pt 化学镀方法复杂, 制膜周期较长, 并且复合膜内加入不传导质子的氧化物增加了膜的内阻, 电池性能较差, 此外 Pt 的加入容易在整个膜内产生电子短路。

[0011] 在文献 (L. Wang, D. M. Xing, Y. H. Liun, J. Power Source, in press.) 中, 将二氧化硅担载铂催化剂作为添加剂加入到 Nafion/PTFE 膜中制备自增湿复合膜, 由于二氧化硅是非电子导体避免了在复合膜内形成电子短路的现象, 但是同时二氧化硅是非质子导体, 它的加入增加了膜的内阻。

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种自增湿燃料电池用复合质子交换膜及其合成方法; 该复合膜内无电子短路产生, 具有致密性良好、质子传导率高、保水能力强、低成本的特点。

[0013] 为实现上述目的, 本发明采用的技术方案为:

[0014] 一种自增湿燃料电池用复合质子交换膜, 将担载型催化剂分散到高分子固体电解质的有机溶液中形成铸膜液, 然后浇铸、喷涂或流延的方法制备成自增湿复合质子交换膜或者将铸膜液通过浇铸、喷涂或流延的方法填充到多孔增强膜中制备成自增湿复合质子交换膜。

[0015] 所述铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为  $1 : 100 \sim 20 : 1$ , 最好为  $1 : 50 \sim 5 : 1$ ; 所述的高分子固体电解质为磺化聚醚醚酮、磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚酰亚胺、磺化聚苯并咪唑、磺化聚苯乙烯、磺化聚苯硫醚、磺化聚苯醚、磺化聚喹啉、磺化聚硅烷或全氟磺酸树脂中的任何一种; 担载型催化剂的催化活性组份的担载量为  $10^{-3} \sim 20wt. \%$ ; 催化活性组份为 Pt、Au、Pd、Ag 中的一种或一种以上的混合催化

剂组分,载体为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{WO}_3-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{MoO}_3)$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{BM}_{12}\text{O}_{40}$  中的一种或一种以上的复合物;其中  $X = 0 \sim 3$ ,  $B = \text{P}, \text{Si}$  或  $\text{As}$ ,  $M = \text{Mo}, \text{W}$  或  $\text{V}$ ;多孔增强膜可为多孔聚四氟乙烯 (PTFE)、多孔聚偏氟乙烯、多孔聚丙烯、多孔聚乙烯、多孔聚酰亚胺或多孔聚砜等,其厚度为  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ,孔径为  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ ,孔隙率在  $60 \sim 95\%$ ,优选厚度为  $5 \sim 60 \mu\text{m}$ ,孔径为  $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ ,孔隙率为  $75 \sim 90\%$ ;当复合质子交换膜采用了多孔增强膜时,其中每平方厘米多孔增强膜上填充的担载型催化剂和高分子固体电解质的总质量为  $10^{-3} \sim 1\text{g}$ ;自增湿复合膜厚度为  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 。

[0016] 自增湿燃料电池用复合质子交换膜的合成方法如下:

[0017] 1) 将高分子固体电解质用高沸点溶剂溶解制成高分子固体电解质溶液,高分子固体电解质的重量浓度为  $3 \sim 15\%$ ;或将高分子固体电解质用高沸点溶剂溶解后加入中沸点或低沸点溶剂制成高分子固体电解质溶液,高分子固体电解质的重量浓度为  $1 \sim 10\%$ ,高沸溶剂与中沸点或低沸点溶剂的体积比  $10 : 1 \sim 1 : 5$ ;

[0018] 2) 将担载型催化剂在高分子固体电解质溶液中超声  $0.1 \sim 24$  小时,搅拌  $0.1 \sim 24$  小时,形成铸膜液;铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为  $1 : 100 \sim 20 : 1$ ;

[0019] 3) 将步骤 2) 中铸膜液通过浇铸、喷涂或流延方法于  $50 \sim 120^\circ\text{C}$  加热  $1 \sim 24$  小时挥发尽溶剂后制备成复合质子交换膜;

[0020] 或在多孔增强膜上浇铸、喷涂或流延步骤 2) 中的铸膜液,于  $50 \sim 120^\circ\text{C}$  加热  $1 \sim 24$  小时挥发溶剂后制备成复合质子交换膜;其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量为  $10^{-2} \sim 10\text{g}$ ;

[0021] 4) 将步骤 3) 制备的复合质子交换膜于  $120 \sim 200^\circ\text{C}$  及惰性气氛下进行热处理,处理时间为  $5$  分钟  $\sim 24$  小时;

[0022] 5) 将步骤 4) 热处理后的复合质子交换膜于  $3 \sim 5\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  煮  $30 \sim 100$  分钟,取出后用去离子水清洗后置于  $0.5 \sim 2\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  中  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  煮  $30 \sim 100$  分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜。

[0023] 所述担载型催化剂的催化活性组份的担载量为  $10^{-3} \sim 20\text{wt.}\%$ ;催化活性组份为  $\text{Pt}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Ag}$  中的一种或一种以上的混合催化剂组分,载体为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{WO}_3-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2-\text{MoO}_3)$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{BM}_{12}\text{O}_{40}$  中的一种或一种以上的复合物;其中  $X = 0 \sim 3$ ,  $B = \text{P}, \text{Si}$  或  $\text{As}$ ,  $M = \text{Mo}, \text{W}$  或  $\text{V}$ ;铸膜液中担载型催化剂与高分子固体电解质的质量比为  $1 : 50 \sim 5 : 1$ ;所述高沸点溶剂为  $N$ -甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、 $N$ 、 $N$ -二甲基甲酰胺或  $N$ 、 $N$ -二甲基乙酰胺,中沸点溶剂为正丁醇、乙酸丁酯或甲苯,低沸点溶剂为丙酮、乙醚、丙醇、异丙醇或乙醇;所述制备的自增湿复合膜厚度为  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 。

[0024] 在自增湿膜技术研究中,存在四点重要的问题:其一是薄膜水反扩散速率较快,以及时润湿膜提高电池性能以适应负载的变化;其二是在膜内添加无机功能材料保证燃料电池在干气运行环境下膜仍能保持良好的质子传导能力;其三是在膜内掺杂催化剂,将微量互相渗透的反应气体通过催化剂表面催化化学反应生成水,以达到增湿膜和提高开路电压的作用;其四是避免由于催化剂的加入在膜内产生电子短路的现象。

[0025] 考虑上述四点重要问题,本发明中对于制备的自增湿复合质子交换膜的具体原理阐释如下:

[0026] 本发明中将含有高分子固体电解质和担载型催化剂的铸膜液,采用浇铸、喷涂或流延的方法制备成自增湿复合质子交换膜或者将铸膜液填充到多孔增强膜中制备成自增湿复合质子交换膜。本发明中结合了高分子固体电解质/多孔增强膜的复合增强膜的优势,通过减薄膜的厚度,大幅度降低膜的内阻,加速膜的水反扩散系数,提高电池性能。再则将担载型催化剂作为添加剂制备自增湿复合膜,其中担载型催化剂的载体同时具有良好传导质子能力及保持水分能力的无机功能材料。这样不仅能够有效地在膜内保持水分及时提供质子电迁移所需的水,而且在复合膜内提供了额外的质子传导路径,增大了复合膜的质子电导率,从而提高电池性能;此外载体是非电子导体的无机物,这样在复合膜内就避免了电子短路的产生。本发明中担载型催化剂的存在使相互渗透的  $H_2$ 、 $O_2$  在担载型催化剂的活性金属表面经化学催化生成水加之电池中阴极反扩散水共同增湿质子交换膜,同时也有有效的消除了渗透气体在电极上产生的混合电位,显著降低氧电极的极化,提高电池的开路电压(OCV)。此外自增湿复合膜可以阻止  $H_2$ 、 $O_2$  在膜中的渗透扩散,有效抑制  $\cdot HO_2$ 、 $\cdot HO$  等氧化性自由基进攻聚合物膜导致降解,有效消除混合过电位,从而提高电池的开路电压和电池性能。

[0027] 本发明的优点如下:

[0028] 1. 合成方法简单。与现有技术美国专利(U.S. 5, 472, 799)和文献(J. Electrochem. Soc, 143(1996) 3847-3852 ; J. Electrochem. Soc, 145(1998) 1137-1141 ; J. Phys. Chem. B, 102(1998) 3129-3137)相比,本发明从铸膜过程方面,无需繁琐的合成步骤,操作比较简单,易于连续的商业化生产;本发明中自增湿复合膜的制备方法简单,无复杂的设备要求,操作方便,快捷。

[0029] 2. 与中国专利(CN 1181585C)和文献(J. Electrochem. Soc, 143(1996) 3847-3852 ; J. Electrochem. Soc, 145(1998) 1137-1141 ; J. Phys. Chem. B, 102(1998) 3129-3137)相比,本发明中采用载体为电子绝缘体的担载型催化剂,完全避免了膜内产生电子短路的现象。

[0030] 3. 膜质子电导率高。与文献(L. Wang, D. M. Xing, Y. H. Liun, J. Power Source, in press.)相比,本发明中采用担载型催化剂制备自增湿复合膜,其中担载型催化剂的载体同时具有保水性能和传导质子的能力,不仅能够吸收水分保持复合膜的润湿状态,同时增加了质子传导的途径,增大了复合膜的电导率。

[0031] 4. 自增湿复合质子交换膜的致密性好。与美国专利(U.S. 5, 318, 863 和 U.S. 5, 242, 764)和中国专利(申请号:03140527.4)相比,本发明膜的致密性良好,表现为自增湿复合质子交换膜燃料电池的开路电压较高。

[0032] 5、自增湿复合膜应用性好。本发明的复合膜同美国专利(U.S. 6, 207, 312)相比有较强的应用性。由于无需外增湿子系统,简化了燃料电池系统的复杂性,可以实现燃料电池在无外增湿条件下的稳定操作,提高了能量效率,降低了燃料电池的成本,较需外增湿子系统的燃料电池有较大的应用前景,本发明制备的自增湿复合膜应用价值高。

## 附图说明

[0033] 图 1 本发明提供的自增湿复合膜断面的 SEM 图；

[0034] 图 2 为本发明提供的自增湿复合膜实施例 8 与比较例 8 在无外增湿条件下的单电池性能比较图；

[0035] 图 3 为本发明提供的自增湿复合膜实施例 8 在全增湿条件和无外增湿条件下的电池性能比较图；

[0036] 图 4 为本发明提供的自增湿复合膜实施例 8 在无外增湿下电池性能稳定曲线。

## 具体实施方式

[0037] 本发明是将含有高分子固体电解质和担载型催化剂的铸膜液，通过浇铸、喷涂或流延的方法制备成自增湿复合质子交换膜或者将铸膜液通过浇铸、喷涂或流延的方法填充到多孔增强膜中制备成自增湿复合质子交换膜。

[0038] 担载型催化剂的制备是采用浸渍还原法将纳米级催化活性组份载体担载催化活性组份，其中催化剂的作用是化学催化膜内相互渗透的  $H_2$  和  $O_2$  生成水，以润湿质子交换膜。催化活性组份载体的作用是吸收催化剂活性组分表面生成的水和阴极侧电化学生成的水，在膜需要水分时及时释放水来润湿膜，此外载体可以在复合膜内提供额外的质子传导路径，从而提高复合膜的电导率，提高电池的开路电压和电池性能。

[0039] 本发明中的自增湿复合膜包括两类，其一是将高分子电解质用高沸点溶剂溶解制得高分子电解质溶液，然后将担载型催化剂在溶液中进行分散制得铸膜液，通过浇铸、喷涂或流延方式挥发溶剂成自增湿复合质子交换膜；其二采用高沸点溶解高分子固体电解质，在加入中沸点或低沸点溶剂，然后将担载型催化剂在溶液中进行分散制得铸膜液，通过浇铸、喷涂或流延的方式挥发溶剂成自增湿复合质子交换膜。其中高沸点溶剂溶解高分子固体电解质，中沸点和低沸点溶剂主要起润湿多孔增强膜的作用，高分子固体电解质在高沸点溶剂和中沸点、低沸点协同作用下浸润到多孔增强膜的孔内外，促使两者的相容性好。通过浇铸、喷涂或流延的方式制备复合膜的过程中，是在较低温度下挥发中沸点、低沸点溶剂，同步的挥发高沸点溶剂，以保证高分子电解质在溶解状态时的相对多孔增强膜的位置析出。热处理过程是影响到自增湿复合质子交换膜的两相牢固结合形成宏观均相的重要问题，在热处理过程中，高分子固体电解质的高分子主链与多孔增强膜的高分子链重新融合再结晶，提高了膜的机械强度。

[0040] 下面通过实施例并结合附图对本发明作进一步说明，本发明的技术并非限于实施例。

[0041] 实施例 1：将 3.7mg/ml 的  $H_2PtCl_6$  溶液与纳米  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h，再利用在 200℃ 的  $H_2$  还原 10h，制备成担载型催化剂  $Pt/(SO_4^{2-}/ZrO_2)$ ，Pt 担载量为 0.2wt. %。

[0042] 实施例 2：将 3.7mg/ml 的  $HAuCl_4$  溶液与纳米  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h，再利用在 120℃ 的  $H_2$  还原 10h，制备成担载型催化剂  $Au/(SO_4^{2-}/Fe_2O_3)$ ，Au 担载量为  $10^{-3}$ wt. %。

[0043] 实施例 3：将 10mg/ml 的  $PdCl_2$  溶液与纳米  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h，再利用在 300℃ 的  $H_2$  还原 10h，制备成担载型催化剂  $Pd/(SO_4^{2-}/Fe_2O_3)$ ，Pd 担载量为 1wt. %。



[0044] 实施例 4 :将 20mg/ml 的  $\text{AgNO}_3$  溶液与纳米  $\text{SO}^{-2}_4/(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h,再利用在 250℃ 的  $\text{H}_2$  还原 10h,制备成担载型催化剂  $\text{Ag}/\text{SO}^{-2}_4/(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$ , Ag 担载量为 5wt. %。

[0045] 实施例 5 :将 20mg/ml 的  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液与纳米  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h,再利用在 250℃ 的  $\text{H}_2$  还原 10h,制备成担载型催化剂  $\text{Pt}/\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , Pt 担载量为 20wt. %。

[0046] 实施例 6 :将 20mg/ml 的  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液与纳米  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  等体积 (50ml) 室温下浸渍 24h,再利用在 250℃ 的  $\text{H}_2$  还原 10h,制备成担载型催化剂  $\text{Pt}/\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , Pt 担载量为 10wt. %。

[0047] 实施例 7 :称取 Nafion 树脂 ( $\text{EW} = 1100\text{g}/\text{mol}_{\text{SO}_3\text{H}}$ ) 5 克,在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶解形成 Nafion 树脂质量浓度为 3% 的溶液,然后加入实施例 2 中的担载型催化剂 (担载型催化剂 : 高分固体电解质的质量比为 1 : 70) 在超声波中分散 15 小时,搅拌 10 小时形成铸膜液,然后将铸膜液倒在洁净的玻璃板上 70℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 120℃ 热处理 1 小时,然后置于 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中 60℃ 煮 100 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 70℃ 煮 80 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 50  $\mu\text{m}$ 。

[0048] 实施例 8 :称取磺化聚醚醚酮 (SPEEK,磺化度为 70%) 3 克,在 N,N- 二甲基甲酰胺溶解形成 13% 的溶液,然后加入实施例 1 中的担载型催化剂 (担载型催化剂 : 高分固体电解质的质量比为 1 : 10) 在超声波中分散 5 小时,搅拌 22 小时形成铸膜液,然后在洁净的玻璃板上流延铸膜液,在 80℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 180℃ 热处理 1 小时,然后置于 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中 90℃ 煮 50 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 2M $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 90℃ 煮 100 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 25  $\mu\text{m}$ 。

[0049] 比较实施例 8 :称取磺化聚醚醚酮 (SPEEK,磺化度为 70%) 3 克,在 N,N- 二甲基甲酰胺溶解形成 13% 的溶液,然后在洁净的玻璃板上流延铸膜液,在 80℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 180℃ 热处理 1 小时,然后置于 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中 90℃ 煮 50 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 2M $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 90℃ 煮 100 分钟,最后用去离子水清洗即得到比较例 SPEEK 膜,厚度为 25  $\mu\text{m}$  ;

[0050] 制备厚度为 25  $\mu\text{m}$  的比较例 SPEEK/Pt-SiO<sub>2</sub> 复合膜,其中 Pt-SiO<sub>2</sub> 催化剂制备方法和 Pt 担载量与实施例 1 催化剂一致,SPEEK/Pt-SiO<sub>2</sub> 复合膜制备方法与实施例 8 相同。

[0051] 采用 SGL 碳纸、聚四氟乙烯乳液、XC-72 碳粉、5% Nafion<sup>®</sup> (杜邦公司) 溶液和 20% Pt/C 催化剂制备电极,阳极 Pt 担量为 0.3mg/cm<sup>2</sup>,阴极 Pt 担量为 0.5mg/cm<sup>2</sup>。压制 5cm<sup>2</sup> 的 MEA 三合一的油压机的操作条件为,160℃,微压预压 1 分钟,再提高压力至 2MPa,热压 2 分钟,冷却即得 MEA。

[0052] 燃料电池的评价参数如下 :

[0053] 干态的  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ;操作压力,0.02 ~ 0.2MPa ;操作温度 30 ~ 80℃ ; $m_{\text{Pt,MEA}} = 0.7\text{mg}/\text{cm}^2$  ;单池测试 ;氢气利用率为 > 90%,氧气利用率为 50% ;有效面积为 5cm<sup>2</sup>。

[0054] 从图 1 中可以看出本发明制备的自增湿复合膜断面无微孔存在,致密性好。

[0055] 从图 2 可以看出,本发明复合膜在无外增湿条件下表现出好于比较例 SPEEK 膜和比较例 SPEEK/Pt-SiO<sub>2</sub> 复合膜的性能,其原因是本发明复合膜中担载型催化剂可以催化渗

透的反应气生成水,并且该催化剂载体与比较例 SPEEK/Pt-SiO<sub>2</sub> 中催化剂的 SiO<sub>2</sub> 载体相比,除了具有保持水分的能力外,而且具有导质子的能力从而表现出良好的性能。

[0056] 从图 3 可以看出,本发明复合膜在全增湿和无增湿条件下的电池性能非常接近;

[0057] 从图 4 可以看出,本发明复合膜在无外增湿条件下电池具有良好的稳定性。

[0058] 实施例 9:称取磺化聚醚砜(磺化度为 40%)2 克,在 N-甲基-2-吡咯烷酮中溶解形成磺化聚醚砜质量浓度为 8% 的溶液,然后加入实施例 6 中的担载型催化剂(担载型催化剂:高分固体电解质的质量比为 1:100)在超声波中分散 10 小时,搅拌 10 小时形成铸膜液,然后将铸膜液倒在洁净的玻璃板上 80℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 200℃ 热处理 1 小时,然后置于 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中 50℃ 煮 30 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 0.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 70℃ 煮 100 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 150 μm。

[0059] 实施例 10:称取 Nafion 树脂(EW = 1100g/mol<sub>S03H</sub>)1 克,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮和乙醇的混合溶液(体积比,N-甲基-2-吡咯烷酮:乙醇 = 9:1)形成 Nafion 质量浓度为 1% 的溶液,加入实施例 1 和实施例 2 中的担载型催化剂(担载型催化剂:高分固体电解质的质量比为 1:20)在超声波中分散 10 小时,搅拌 8 小时形成铸膜液。将多孔聚四氟乙烯膜厚度在 5 μm,孔径为 0.05 μm,孔隙率在 60% 绷紧在不锈钢框架上后置于平板上,倒入铸膜液,其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量 2g,在 77℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 120℃ 热处理 1 小时,然后置于 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中 100℃ 煮 60 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 90℃ 煮 80 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 100 μm。

[0060] 实施例 11:取磺化聚苯乙烯树脂(磺化度为 70%)0.5 克,加入二甲基亚砜和正丁醇的混合溶液溶解(体积比,二甲基亚砜:正丁醇 = 1:1)制成磺化聚苯乙烯质量浓度为 10% 的溶液,加入实施例 3 和实施例 4 中的担载型催化剂(担载型催化剂:高分固体电解质的质量比为 1:100)在超声波中分散 0.5 小时,搅拌 20 小时形成铸膜液。将多孔聚酰亚胺膜厚度在 5 μm,孔径为 0.05 μm,孔隙率在 60% 绷紧在不锈钢框架上后置于平板上,将铸膜液喷涂在孔聚酰亚胺膜上,其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量 0.03g,在 80℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 150℃ 热处理 4 小时,然后置于 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中 100℃ 煮 60 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 1.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 80℃ 煮 60 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 10 μm。

[0061] 实施例 12:称取磺化聚酰亚胺(磺化度为 50%)2 克,加入 N,N-二甲基乙酰胺和丙醇的混合溶液(体积比,N,N-二甲基乙酰胺:丙醇 = 1:5)溶解制成磺化聚酰亚胺质量浓度为 1% 的溶液,加入实施例 5 和实施例 6 中的担载型催化剂(担载型催化剂:高分固体电解质的质量比为 20:1)在超声波中分散 0.5 小时,搅拌 1 小时形成铸膜液。将多孔聚丙烯膜厚度在 70 μm,孔径为 0.7 μm,孔隙率在 65% 绷紧在平板上,在多孔膜上流延铸膜液,其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量 9g,在 100℃ 加热 10 小时,溶剂基本挥发后,在真空烘箱中 150℃ 热处理 4 小时,然后置于 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中 60℃ 煮 60 分钟,然后取出后用去离子水清洗后置于 1.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 80℃ 煮 100 分钟,最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜,厚度为 150 μm。

[0062] 实施例 13:称取磺化聚苯醚(磺化度为 60%)1 克,加入 N,N-二甲基甲酰胺和异

丙醇的混合溶液（体积比，N,N-二甲基甲酰胺：异丙醇=2：1）溶解制成磺化聚苯醚质量浓度为6%的溶液，加入实施例3和实施例6中的担载型催化剂（担载型催化剂：高分子固体电解质的质量比为1：1）在超声波中分散0.7小时，搅拌2小时形成铸膜液。将多孔聚砜膜厚度在40 μm之间，孔径为1 μm，孔隙率在95%绷紧在平板上，在多孔膜上流延铸膜液，其中每平方厘米多孔增强膜上填充的铸膜液的总质量1g，在60℃加热10小时，溶剂基本挥发后，在真空烘箱中170℃热处理24小时，然后置于4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中70℃煮60分钟，然后取出后用去离子水清洗后置于1.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中80℃煮100分钟，最后用去离子水清洗即得到自增湿复合质子交换膜，厚度为50 μm。

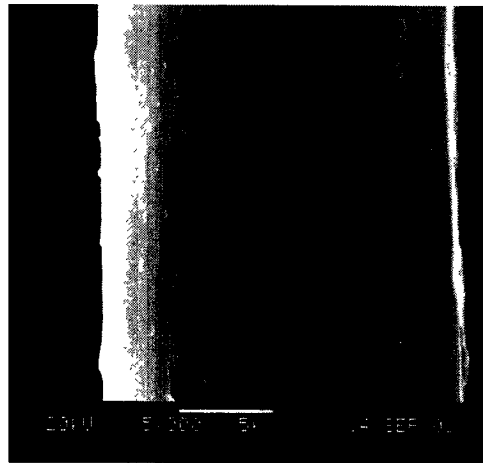


图 1

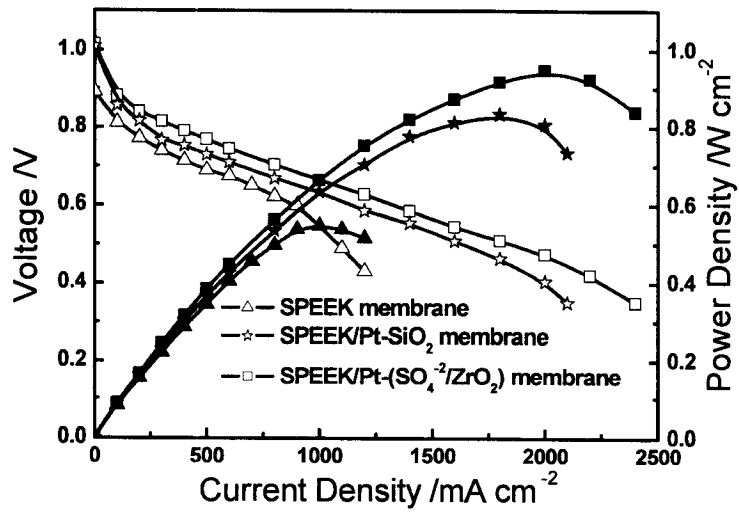


图 2

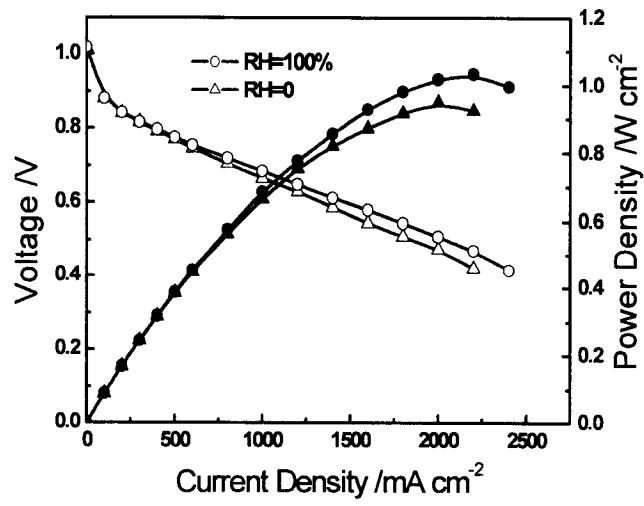


图 3

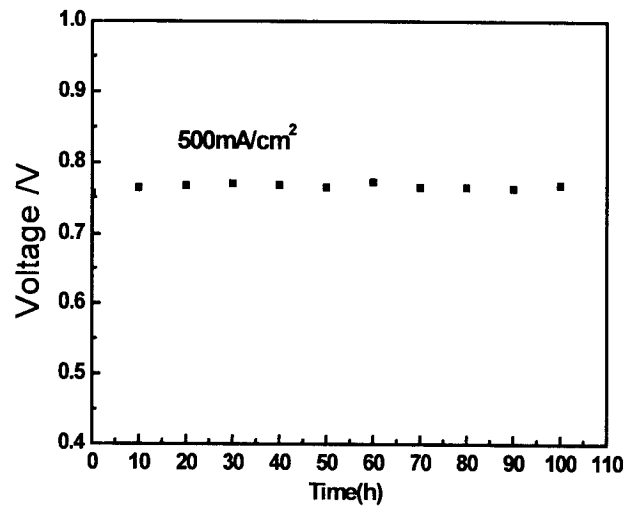


图 4