



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107978779 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201711152612.2

C08F 226/02(2006.01)

(22)申请日 2017.11.19

C08F 212/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 212/12(2006.01)

申请公布号 CN 107978779 A

C08F 220/42(2006.01)

(43)申请公布日 2018.05.01

(56)对比文件

(73)专利权人 湖南辰砾新材料有限公司

CN 101024690 A,2007.08.29,

地址 410217 湖南省长沙市望城经济技术

CN 102725316 A,2012.10.10,

开发区黄金创业园C5栋4楼4-1-49

CN 104703697 A,2015.06.10,

(72)发明人 万章文

CN 104927079 A,2015.09.23,

CN 106345324 A,2017.01.25,

(51)Int.Cl.

JP 2006021193 A,2006.01.26,

H01M 8/1065(2016.01)

US 2006088749 A1,2006.04.27,

H01M 8/1067(2016.01)

US 2010133171 A1,2010.06.03,

H01M 8/1072(2016.01)

审查员 范征

C08F 230/08(2006.01)

C08F 220/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种燃料电池用自修复阴离子交换膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种燃料电池用自修复阴离子交换膜及其制备方法,该方法包括将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷、聚合单体、4-乙烯基苄氯、四烯丙基氯化铵、乳化剂混合,置于在氮气或惰性气体氛围下的微波反应釜中,在60-90℃下反应15-25分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;再将聚合物膜进行离子交换等步骤。本发明的燃料电池用自修复阴离子交换膜,制备方法简单易行,机械性能、耐碱性和化学稳定性更优异,导电率更高,且在使用过程中降解后,能自动修复再次使用,从而延长使用寿命,减少浪费的问题。

1. 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 聚合物膜的制备:将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷、聚合单体、4-乙烯基苄氯、四烯丙基氯化铵、乳化剂混合,置于在氮气或惰性气体氛围下的微波反应釜中,在60-90℃下反应15-25分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;

2) 离子交换:将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在60-70℃下的质量分数为5-10%的氢氧化钾溶液中65-75小时,后取出再浸泡在去离子水中12-24小时,取出,在60-70℃的真空干燥箱中干燥12-18小时;

其中,所述聚合单体选自丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、磺化苯乙烯、八氟苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基磺化苯乙烯中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷、聚合单体、4-乙烯基苄氯、四烯丙基氯化铵、乳化剂的质量比为(2-3):(2-3):(1-2):(1-2):(0.1-0.3)。

3. 根据权利要求1所述的一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述乳化剂选自十二烷基苯磺酸钠、聚氧丙烯聚乙炔甘油醚、壬基酚聚氧乙炔醚中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述惰性气体选自氦气、氮气、氩气中的一种或几种。

5. 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜,其特征在于,采用权利要求1-4任一项所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到。

6. 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的应用方法,其特征在于,采用权利要求5所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为电池的聚合物电解质膜。

7. 一种阴离子交换膜燃料电池,其特征在于,采用权利要求5所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

## 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一种燃料电池部件,具体涉及一种燃料电池用自修复阴离子交换膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 阴离子交换膜燃料电池是一种清洁能源装置,其能直接将化学能转化为用电器使用的电能,具有能量转化率高、功率密度高、启动快、无污染等优点,引起了业内研究者们广泛的关注。

[0003] 阴离子交换膜是阴离子交换膜燃料电池的关键部件之一,其在燃料电池中起到阻隔燃料和传递阴离子的作用,其性能的好坏直接影响燃料电池的工作性能和使用寿命。阴离子交换膜燃料电池用阴离子交换膜需要具有良好的机械性能、热稳定性、化学稳定性和耐碱性,还需要具有高的离子电导率。

[0004] 传统阴离子交换膜多存在热和化学稳定性较低,在较高温度或碱性条件下聚合物中的季铵基团很容易发生降解,导致离子交换容量下降,从而使得整块膜使用寿命减短,形成浪费的问题。

[0005] 因此,业内亟需一种机械性能、耐碱性能和化学稳定性优异,导电率高的阴离子交换膜。

### 发明内容

[0006] 为了克服现有技术中的缺陷,本发明提供一种燃料电池用自修复阴离子交换膜及其制备方法,该制备方法简单易行,对设备要求不高,原料易得,价格低廉,通过这种制备方法制备得到的阴离子交换膜比现有技术中公开的阴离子交换膜机械性能、耐碱性和化学稳定性更优异,导电率更高,且在使用过程中降解后,能自动修复,再次使用,从而延长使用寿命,减少浪费的问题。

[0007] 为达到上述发明目的,本发明采用的技术方案是,一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 聚合物膜的制备:将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷、聚合单体、4-乙烯基苄氯、四烯丙基氯化铵、乳化剂混合,置于在氮气或惰性气体氛围下的微波反应釜中,在60-90℃下反应15-25分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;

[0009] 2) 离子交换:将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在60-70℃下的质量分数为5-10%的氢氧化钾溶液中65-75小时,后取出再浸泡在去离子水中12-24小时,取出,在60-70℃的真空干燥箱中干燥12-18小时;

[0010] 其中,步骤1)中所述三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷、聚合单体、4-乙烯基苄氯、四烯丙基氯化铵、乳化剂的质量比为(2-3):(2-3):(1-2):(1-2):(0.1-0.3);

[0011] 所述聚合型单体选自丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、磺化苯乙烯、八氟苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基磺化苯乙烯中的一种或几种;

[0012] 所述乳化剂选自十二烷基苯磺酸钠、聚氧丙烯聚乙炔甘油醚、壬基酚聚氧乙炔醚中的一种或几种；

[0013] 所述惰性气体选自氦气、氩气、氙气中的一种或几种；

[0014] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜，采用所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到；

[0015] 一种阴离子交换膜燃料电池，采用所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

[0016] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于：

[0017] 1) 本发明提供一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法简单易行，对设备要求不高，原料易得，价格低廉。

[0018] 2) 本发明提供一种燃料电池用自修复阴离子交换膜，分子结构中同时含有氟和硅元素，具备氟硅材料的优异性能，使得膜具有较好的机械力学性能、化学稳定性、热稳定性和耐碱性。

[0019] 3) 本发明提供一种燃料电池用自修复阴离子交换膜，分子结构中含有氨基团，当季氨基团在碱性条件下降解断键时，氨基团会自发与降解后产物氨基反应，起到恢复性能的作用，从而延长膜的使用寿命，减少浪费。

[0020] 4) 本发明提供一种燃料电池用自修复阴离子交换膜，原料四烯丙基氯化铵在分子结构中同时起到交联剂、提供离子交换基团的作用，形成三维网络结构，使得聚合物膜机械性能优异，化学和热力学稳定性好，且形成离子传递通道，有利于离子传递，提高离子导电率。

## 具体实施方式

[0021] 为了使本技术领域人员更好地理解本发明的技术方案，并使本发明的上述特征、目的以及优点更加清晰易懂，下面结合实施例对本发明做进一步的说明。实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。

[0022] 本发明下述实施例中所使用的原料来自于上海泉昕进出口贸易有限公司。

[0023] 实施例1

[0024] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法，包括如下步骤：

[0025] 1) 聚合物膜的制备：将三甲基[1-(三氟甲基)乙炔基]硅烷2g、丙烯腈2g、4-乙烯基苄氯1g、四烯丙基氯化铵1g、十二烷基苯磺酸钠0.1g混合，置于在氮气氛围下的微波反应釜中，在60℃下反应15分钟，发生聚合反应，得到聚合物膜；

[0026] 2) 离子交换：将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在60℃下的质量分数为5%的氢氧化钾溶液中65小时，后取出再浸泡在去离子水中12小时，取出，在60℃的真空干燥箱中干燥12小时；

[0027] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜，采用所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到；

[0028] 一种阴离子交换膜燃料电池，采用所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

[0029] 实施例2

[0030] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,包括如下步骤:

[0031] 1) 聚合物膜的制备:将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷2.3g、八氟苯乙烯2.5g、4-乙烯基苄氯1.2g、四烯丙基氯化铵1.6g、聚氧丙烯聚乙二醇醚0.2g混合,置于在氩气氛围下的微波反应釜中,在70℃下反应20分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;

[0032] 2) 离子交换:将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在64℃下的质量分数为7%的氢氧化钾溶液中69小时,后取出再浸泡在去离子水中15小时,取出,在65℃的真空干燥箱中干燥14小时;

[0033] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜,采用所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到;

[0034] 一种阴离子交换膜燃料电池,采用所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

[0035] 实施例3

[0036] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,包括如下步骤:

[0037] 1) 聚合物膜的制备:将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷2.8g、 $\alpha$ -甲基苯乙烯2g、4-乙烯基苄氯1.8g、四烯丙基氯化铵2g、壬基酚聚氧乙烯醚0.25g混合,置于在氩气氛围下的微波反应釜中,在80℃下反应22分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;

[0038] 2) 离子交换:将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在68℃下的质量分数为9%的氢氧化钾溶液中72小时,后取出再浸泡在去离子水中22小时,取出,在68℃的真空干燥箱中干燥16小时;

[0039] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜,采用所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到;

[0040] 一种阴离子交换膜燃料电池,采用所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

[0041] 实施例4

[0042] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法,包括如下步骤:

[0043] 1) 聚合物膜的制备:将三甲基[1-(三氟甲基)乙烯基]硅烷3g、甲基丙烯腈3g、4-乙烯基苄氯1g、四烯丙基氯化铵2g、十二烷基苯磺酸钠0.3g混合,置于在氩气氛围下的微波反应釜中,在90℃下反应25分钟,发生聚合反应,得到聚合物膜;

[0044] 2) 离子交换:将经过步骤1)制备得到的聚合物膜浸泡在70℃下的质量分数为10%的氢氧化钾溶液中75小时,后取出再浸泡在去离子水中24小时,取出,在70℃的真空干燥箱中干燥18小时;

[0045] 一种燃料电池用自修复阴离子交换膜,采用所述一种燃料电池用自修复阴离子交换膜的制备方法制备得到;

[0046] 一种阴离子交换膜燃料电池,采用所述燃料电池用自修复阴离子交换膜作为聚合物电解质膜。

[0047] 对比例

[0048] 市售传统均相阴离子交换膜,购自北京廷润膜技术开发股份有限公司。

[0049] 对上述实施例1-4以及对比例所得样品进行相关性性能测试,测试结果如表1所示,测试方法如下,

[0050] (1) 拉伸强度测试:按照GB/T 1040-2006《塑料拉伸性能试验方法》进行测试;

[0051] (2) 电导率:制备的阴离子交换膜的阻抗,是采用两电极交流阻抗法在电化学工作站(Zahner IM6 EX)上测得的,测试频率为1Hz~1MHz。电导率测试是在装满去离子水的容器里测定的,这是为了保证膜的相对湿度为100%,并控制温度在30℃。在这一温度点测试之前,样品在此温度下保持恒温30min,电导率根据下列公式计算:

$$[0052] \quad \sigma = \frac{l}{RS}$$

[0053] 其中, $\sigma$ 为电导率( $S \text{ cm}^{-1}$ ), $l$ 为两电极之间的距离(cm), $R$ 为所测样品的交流阻抗, $S$ 为膜的横截面面积。

[0054] (3) 氧化稳定性:制备的阴离子交换膜的氧化稳定性是通过将膜浸泡在70℃的Fenton试剂(含有4ppm  $\text{Fe}^{2+}$ 的3%的双氧水溶液)中20小时,称量并计算膜的重量保留率来衡量的。计算公式为:保留率=(浸泡后膜重量-浸泡前膜重量)/浸泡前膜重量 $\times 100\%$ 。

[0055] (4) 耐碱性:膜的耐碱性测试是将膜浸泡在80℃下的1mol/L KOH水溶液中60天,计算浸泡前后电导率的变化率来衡量的。计算公式为:变化率=(浸泡前电导率-浸泡后电导率)/浸泡前电导率 $\times 100\%$ 。

[0056] 从表1可以看出,本发明公开的燃料电池用自修复阴离子交换膜具有较好的机械性能、抗氧化性和耐碱性,并且电导率也比传统阴离子交换膜高,符合阴离子交换膜燃料电池使用要求。

[0057] 表1实施例和对比例样品性能

项目	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 (%)	电导率 ( $S \text{ cm}^{-1}$ )	氧化稳定 性 (%)	耐碱性 (%)
实施例 1	50	185	0.0580	96	0.1
[0058] 实施例 2	50	199	0.0680	96	0.06
实施例 3	57	212	0.0750	95	0.04
实施例 4	63	230	0.0820	97	0.02
对比例	25	125	0.0200	83	1.5

[0059] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制;凡本行业的普通技术人员均可按说明书所示和以上所述而顺畅地实施本发明;但是,凡熟悉本专业的技术人员在不脱离本发明技术方案范围内,可利用以上所揭示的技术内容而作出的些许更动、修饰与演变的等同变化,均为本发明的等效实施例;同时,凡依据本发明的实质技术对以上实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变等,均仍属于本发明的技术方案的保护范围之内。