



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114164438 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 202111473177.X

G25B 11/053 (2021.01)

(22) 申请日 2021.12.03

G25B 11/081 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 张竞赛

申请公布号 CN 114164438 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116000 辽宁省大连市沙河口区中山路457号

(72) 发明人 张洪杰 郝金凯 邵志刚

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任

公司 21212

专利代理师 张玉莹 李馨

(51) Int. Cl.

G25B 1/04 (2021.01)

G25B 9/23 (2021.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种固体电解质水电解膜电极的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种固体电解质水电解膜电极的制备方法:首先配制阴极和阳极催化剂浆料和粘结剂浆料;其次将阴极催化剂浆料涂布在质子交换膜表面;再将多种阳极催化剂浆料涂布在支撑基膜上,接着继续将粘结剂浆料涂布在复合面,最后将阳极催化剂层和阴极催化剂层两部分辊压复合,得到CCM,并与碳纸、塑料边框热压成型,制备成PEM水电解膜电极;本发明解决水电解运行过程中造成的催化剂脱落和性能衰减并且优化膜电极表面的气泡传输能力,提升膜电极的催化效率。

1. 一种固体电解质水电解CCM,其特征在于:所述CCM 从一侧至另一侧依次包括阴极催化剂层、质子交换膜、粘结剂层、阳极催化剂层一、阳极催化剂层二、阳极催化剂层三;所述阴极催化剂层为多孔结构;各催化剂层均含有催化剂和全氟磺酸树脂;所述阴极催化剂层中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:0.25-0.3;所述阳极催化剂层一中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:5-7.5;所述阳极催化剂层二中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:1-1.5;所述阳极催化剂层三中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:0.25-0.5;

所述固体电解质水电解CCM的制备方法,步骤如下:

(1) 浆料配制:分别配置催化剂浆料1、催化剂浆料2、催化剂浆料3、催化剂浆料4和粘结剂浆料;

所述催化剂浆料1包括质量比为1:2-4.99:0.05-0.1:50-100的阴极催化剂、全氟磺酸树脂溶液、致孔剂和溶剂;催化剂浆料2包括质量比为1:50-100:40-60的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;催化剂浆料3包括质量比为1:20-49.99:30-50的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;催化剂浆料4包括质量比为1:5-10:30-60的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;所述催化剂浆料1-4中,全氟磺酸树脂溶液的浓度均为5-15wt%;

(2) 采用第一涂布工艺将催化剂浆料1涂布在带有保护膜的质子交换膜上,经过干燥A形成不完全干燥状态的含有多孔结构的阴极催化剂层;

(3) 采用第二涂布工艺将催化剂浆料2涂布在支撑基膜上,经过干燥B形成不完全干燥状态的阳极催化剂层一,接着将催化剂浆料3采用第三涂布工艺涂布在阳极催化剂层一表面,经过干燥C形成不完全干燥状态的阳极催化剂层二,继续采用第四涂布工艺将催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过干燥D形成不完全干燥状态的梯度式多层阳极催化剂层;

(4) 将步骤(3)制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用第五涂布工艺将粘结剂浆料涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过干燥E形成不完全干燥状态,接着将步骤(2)制备的阴极催化剂层的保护膜剥离,并将质子交换膜未涂有催化剂层的一侧和涂有粘结剂的阳极催化剂层一的表面贴合,辊压、干燥F,得到CCM;

步骤(2)-(4)中不完全干燥状态的溶剂含量为20-60wt%。

2. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM,其特征在于:催化剂浆料1配置方法为:将阴极催化剂、全氟磺酸树脂溶液、致孔剂加入醇类溶剂中,室温超声搅拌后得到催化剂浆料1;

催化剂浆料2、催化剂浆料3和催化剂浆料4配置方法为:将阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液加入醇类溶剂,室温超声搅拌,并根据阳极催化剂和全氟磺酸树脂比例不同,分别得到催化剂浆料2、催化剂浆料3和催化剂浆料4;

催化剂浆料1-4中,所述醇类溶剂各自独立地选择乙醇、正丙醇、异丙醇、甲醇、正丁醇中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM,其特征在于:所述阴极催化剂为纳米铂基催化剂,所述纳米铂基催化剂为Pt/C、Pt黑、Pt纳米粉末的一种或多种混合物;所述阳极催化剂为纳米铱基催化剂,所述纳米铱基催化剂为铱/C、铱黑、铱纳米粉末的一种或多种混合物。

4. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM,其特征在于:粘结剂浆料配置方法为:

将粘结剂溶液加入溶剂中稀释分散、室温超声搅拌后得到粘结剂浆料；

所述粘结剂浆料的质量浓度为0.5-5%，溶剂为去离子水或醇水混合物，所述粘结剂溶液为质量浓度10-20%的短侧链全氟磺酸树脂溶液，所述短侧链全氟磺酸树脂的侧链结构为 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 中的一种或多种；所述短侧链全氟磺酸树脂的颗粒粒径为20-200nm。

5. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM，其特征在于：所述致孔剂为介孔碳、介孔二氧化硅、介孔氮化硅和介孔分子筛中的一种；所述支撑基膜为聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯膜或聚丙烯膜中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM，其特征在于：所述第一涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚200-400 μm 、供料压力0.02-0.04bar、干燥A温度50-80 $^{\circ}\text{C}$ ；第二涂布工艺为涂布速度1-10m/min、涂布湿厚800-1200 μm 、供料压力0.08-0.12bar、干燥B温度80-100 $^{\circ}\text{C}$ ；第三涂布工艺为涂布速度1-10m/min、涂布湿厚500-1000 μm 、供料压力0.05-0.1bar、干燥C温度60-90 $^{\circ}\text{C}$ ；第四涂布工艺为涂布速度1-10m/min、涂布湿厚300-600 μm 、供料压力0.03-0.06bar、干燥D温度60-80 $^{\circ}\text{C}$ ；第五涂布工艺为涂布速度1-10m/min、涂布湿厚100-200 μm 、供料压力0.01-0.02bar、干燥E温度60-80 $^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的固体电解质水电解CCM，其特征在于：步骤(4)中辊压压力为5-10MPa，干燥F温度为60-100 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 一种固体电解质水电解膜电极，其特征在于，所述膜电极包括权利要求1-7任一所述的固体电解质水电解CCM。

9. 一种权利要求8所述的膜电极在水电解池中的应用。

一种固体电解质水电解膜电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体电解质水电解膜电极的制备方法,属于水电解领域。

背景技术

[0002] 近年来,固体聚合物电解质 (PEM) 水电解技术因其高效、零排放、结构紧凑、环境友好,产物纯度高等优点,成为了制氢领域的研究热点,而且其产物高纯度的氧也已用于航天、医疗、分析等领域。膜电极作为PEM水电解池核心部件,进行结构上的优化是提高电解效率是各国研究人员的工作重点。

[0003] 质子交换膜水电解池 (PEMWE) 的电解过程,在水电解池中,阳极在外加电压作用下失去电子,即水在阳极失去电子并析出氧气,产生氢离子。氢离子通过水合氢离子的形式通过质子交换膜,在阴极得到外电路的电子生成氢气。在这种电解池的结构中,膜电极组件是电解反应的发生场所,是电解池的核心部分。其组成包括:为电化学反应发生的催化层,导水、导氢离子的质子交换膜 (PEM) 以及传递水与气体的扩散层。其中,催化层由催化剂和 Nafion 组成。膜电极组件是电解池的核心,直接影响到电解效率、电解能耗、电解成本以及电解池的寿命。传统的膜电极制备工艺是将催化剂涂覆在气体扩散层上,制备气体扩散层电极。但气体扩散层电极与质子交换膜的表面接触并不紧密,从而会在两极之间产生较大的电压降。

[0004] 将催化剂浆料直接涂布在质子交换膜两侧制备的膜电极更有利于降低催化层与质子交换膜之间接触电阻,此外由于PEM作为电解质的水电解槽和燃料电池工作方式不同,所以适合PEM作为电解质的水电解槽使用的E-MEA与燃料电池膜电极有很大的不同。因为在PEM作为电解质的水电解槽阳极侧反应产生的中间产物和初生态的氧具有很强的氧化性,容易与炭等材料发生反应。此外由于膜电极两侧气体析出导致的气泡过电位是导致电解水能量效率低和膜电极寿命短的关键技术难题之一,尤其在电解水工业生产中,通常需要大的电流,故会在膜电极表面上产生大量气泡,当气泡不能立即脱离膜电极表面时会使电极有效工作面积减小,阻止反应的继续进行,增加反应的过电位。

[0005] 因此如何快速脱离电极表面的气泡以获得性能更为优异的催化剂涂覆膜电极,使得PEMWE的性能大大提升是目前急需解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种固体电解质水电解膜电极的制备方法,一方面解决水电解长期运行过程中造成的催化剂脱落和性能衰减;另一方面,优化膜电极表面的气泡传输能力,提升膜电极的催化效率。

[0007] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0008] 一方面,本发明提供了一种固体电解质水电解CCM,所述CCM从一侧至另一侧依次包括阴极催化剂层、质子交换膜、粘结剂层、阳极催化剂层一、阳极催化剂层二、阳极催化剂层三;所述阴极催化剂层为多孔结构;各催化剂层均含有催化剂和全氟磺酸树脂;所述阴极

催化剂层中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:0.25-0.3;所述阳极催化剂层一中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:5-7.5;所述阳极催化剂层二中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:1-1.5;所述阳极催化剂层三中催化剂与全氟磺酸树脂的质量比为1:0.25-0.5。

[0009] 另一方面,本发明提供了一种上述固体电解质水电解CCM的制备方法,步骤如下:

[0010] (1)浆料配制:分别配置催化剂浆料1、催化剂浆料2、催化剂浆料3、催化剂浆料4和粘结剂浆料;

[0011] 所述催化剂浆料1包括质量比为1:2-4.99:0.05-0.1:50-100的阴极催化剂、全氟磺酸树脂溶液、致孔剂和溶剂;催化剂浆料2包括质量比为1:50-100:40-60的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;催化剂浆料3包括质量比为1:20-49.99:30-50的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;催化剂浆料4包括质量比为1:5-10:30-60的阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液和溶剂;所述催化剂浆料1-4中,全氟磺酸树脂溶液的浓度均为5-15wt%;

[0012] (2)采用第一涂布工艺将催化剂浆料1涂布在带有保护膜的质子交换膜上,经过干燥A形成不完全干燥状态的并带有保护膜的含有多孔结构的阴极催化剂层;

[0013] (3)采用第二涂布工艺将催化剂浆料2涂布在支撑基膜上,经过干燥B形成不完全干燥状态的阳极催化剂层一,接着将催化剂浆料3采用第三涂布工艺涂布在阳极催化剂层一表面,经过干燥C形成不完全干燥状态的阳极催化剂层二,继续采用第四涂布工艺将催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过干燥D形成不完全干燥状态的梯度式多层阳极催化剂层;

[0014] (4)将步骤(3)制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用第五涂布工艺将粘结剂浆料涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过干燥E干燥形成不完全干燥状态,接着将步骤(2)制备的阴极催化剂层的保护膜上剥离,并将质子交换膜未涂有催化剂层的一侧和涂有粘结剂的阳极催化剂层一的表面贴合,经过辊压、完全干燥,得到CCM;步骤(2)-(4)中不完全干燥状态的溶剂含量为20-60wt%。

[0015] 将上述制备的CCM、碳纸及塑料边框热压成型,制备成PEM水电解膜电极,热压温度为70-150℃。

[0016] 本发明进一步设置为:催化剂浆料1配置方法为:将阴极催化剂、全氟磺酸树脂溶液、致孔剂加入醇类溶剂中,室温超声搅拌后得到催化剂浆料1;催化剂浆料2、催化剂浆料3和催化剂浆料4配置方法为:将阳极催化剂、全氟磺酸树脂溶液加入醇类溶剂,室温超声搅拌,并根据阳极催化剂和全氟磺酸树脂比例不同,分别得到催化剂浆料2、催化剂浆料3和催化剂浆料4;

[0017] 催化剂浆料1-4中,所述醇类溶剂各自独立地选择乙醇、正丙醇、异丙醇、甲醇、正丁醇中的一种或多种。

[0018] 本发明进一步设置为:所述阴极催化剂为纳米铂基催化剂,所述纳米铂基催化剂为Pt/C、Pt黑、Pt纳米粉末的一种或多种混合物;所述阳极催化剂为纳米铱基催化剂,所述纳米铱基催化剂为铱/C、铱黑、铱纳米粉末的一种或多种混合物。

[0019] 本发明进一步设置为:高传质粘结剂浆料配置方法为:将高传质粘结剂溶液加入溶剂中稀释分散、室温超声搅拌后得到高传质粘结剂浆料;高传质粘结剂浆料的质量浓度为0.5-5%,溶剂为去离子水或醇水混合物,所述高传质粘结剂溶液为质量浓度10-20%的短侧链全氟磺酸树脂溶液,所述短侧链全氟磺酸树脂的侧链结构为-OCF₂CF₂SO₃H、-

$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 中的一种或多种；所述短侧链全氟磺酸树脂的颗粒粒径为：20-200nm。

[0020] 本发明进一步设置为：所述致孔剂为介孔碳、介孔二氧化硅、介孔氮化硅和介孔分子筛中的一种；所述支撑基膜为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯膜(PE)或聚丙烯膜(PP)中的任意一种。

[0021] 本发明进一步设置为：所述第一涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚200-400 μm 、供料压力0.02-0.04bar、干燥A温度50-80 $^{\circ}\text{C}$ ；第二涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚800-1200 μm 、供料压力0.08-0.12bar、干燥B温度80-100 $^{\circ}\text{C}$ ；第三涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚500-1000 μm 、供料压力0.05-0.1bar、干燥C温度60-90 $^{\circ}\text{C}$ ；第四涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚300-600 μm 、供料压力0.03-0.06bar、干燥D温度60-80 $^{\circ}\text{C}$ ；第五涂布工艺为：涂布速度1-10m/min、涂布湿厚100-200 μm 、供料压力0.01-0.02bar、干燥E温度60-80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 本发明进一步设置为：所述辊压压力为5-10MPa，干燥F干燥温度为60-100 $^{\circ}\text{C}$ ；所述干燥A-F的干燥方式均为烘道干燥。

[0023] 综上所述，本发明具有以下有益效果：

[0024] 1、本发明阳极催化层制备过程中，采用梯度式多层结构，由于固体水电解膜电极在长时间运行过程中，由于水和气体对催化剂层的不断冲刷，会造成催化剂层的脱落，电池性能也会出现不同程度的衰减，多层梯度式催化剂层由于多次刷涂以及一定干燥后形成的层结构，可以弥补表层催化剂层脱落造成的催化性能衰减；此外，由于制备的梯度式多层催化剂层，其中每层催化剂层所采用的全氟磺酸树脂和催化剂的比例不同，通过合适的比例控制使得催化剂颗粒很好的锚定在树脂分子内，即避免树脂含量太多而造成催化剂的活性位点被覆盖，无法催化的问题，或者树脂含量太低造成催化剂颗粒掉落，影响电化学性能的问题；

[0025] 另一方面，由于梯度式结构不同层中每层都具有全氟磺酸树脂，使得不同层催化产生的氢质子可以快速传导，增强了膜电极的质子传导效率，提升了电解槽的电化学性能，此外由于本发明制备的多层梯度式催化剂层，使得在单层催化剂层中反应产生的气体不会影响整体催化剂层的催化效果，单层催化剂层产生的气体若不能及时散逸，阻碍催化反应的进行时还有其他的催化剂层可以持续保持反应，不会影响电化学性能；

[0026] 另外，催化剂层结构中树脂和催化剂的比例不同，每层催化剂层都有其侧重点，起主要催化作用的第一催化剂层催化产生质子，主催化层催化产生的质子不能及时传导，这时其他催化剂层进行辅助传导以提供更多的质子传导能力，即通过树脂含量较高的第二、第三以及第四催化剂层得以实现，其在传导质子过程中能够辅助主催化层进行催化反应，综合提升电解水的性能，促使质子传导加快，以加快气体的生成，从而促进气体离开表面，进而加快催化层内的气泡脱离；

[0027] 2、在电解水生产中，通常需要比较大的电流，大电流会在膜电极表面上产生大量气泡，当气泡不能立即脱离膜电极表面时会使电极有效工作面积减小，阻止反应的继续进行，增加反应的过电位，水电解反应中，阳极产生氧气，反应速度较慢，阴极产生氢气，反应速度较快，因此本发明在阴极催化剂层的制备过程中，加入了致孔剂，使得阴极侧产生的氢气能够迅速从微孔结构中溢散，避免影响膜电极的催化效率；此外，也能防止阴极侧产生的

氢气反渗透到阳极侧,避免引起爆炸等危险的发生;

[0028] 3、固体电解质水电解膜电极的操作温度在20-80℃之间,随着温度的升高,电解槽的电解性能逐渐升高,因此需要质子交换膜有很强的质子传导能力,一方面本发明在制备阳极催化剂层时,多层结构里面还有高含量全氟磺酸树脂,促进氢质子的传导;

[0029] 4、本发明在阴极催化剂层和阳极催化剂层复合时,中间涂有一层高传质短侧链全氟磺酸树脂,既可以使得两者能够很好的粘结,又能在高温情况下加速质子交换膜的质子传导能力,避免出现多余的氢质子在阳极聚集且产生氢气的风险;同时,在凝胶态下进行辊压处理,使得催化剂层和传质层具有更好的接触,降低反应的接触电阻,同时也消除因为针孔等缺陷存在引起的氢气和氧气聚集。

具体实施方式

[0030] 若无特殊说明,以下实施例及对比例所用的原料均为市购得到的常规原料。另外,以下实施例及对比例中所指的浓度均为质量百分比浓度。

[0031] 实施例1:

[0032] 1、称取20g铂载量10%的Pt/C催化剂,加入99.8g 5%的全氟磺酸树脂溶液、1g介孔二氧化硅,再加入2000g异丙醇,室温超声搅拌10h,得到催化剂浆料1;

[0033] 称取10g铱载量10%的Ir/C催化剂,加入1000g 5%的全氟磺酸树脂溶液,再加入600g异丙醇,室温超声搅拌24h,得到催化剂浆料2;

[0034] 称取10g铱载量20%的Ir/C催化剂,加入500g 5%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g异丙醇,室温超声搅拌10h,得到催化剂浆料3;

[0035] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂,加入100g 5%的全氟磺酸树脂溶液,再加入600g异丙醇,室温超声搅拌10h,得到催化剂浆料4;

[0036] 称取50g 20%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液,加入150g去离子水,室温超声搅拌10h,得到分散颗粒的粒径为200nm、质量浓度5%的高传质粘结剂浆料5;

[0037] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度1m/min、涂布湿厚400μm、供料压力0.04bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过80℃的烘道A加热,得到溶剂含量为40%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0038] 3、将支撑基膜聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度1m/min、涂布湿厚1200μm、供料压力0.12bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过100℃的烘道B加热,形成溶剂含量为20%的阳极催化剂层一;

[0039] 接着采用涂布速度1m/min、涂布湿厚1000μm、供料压力0.1bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过90℃的烘道C加热,形成溶剂含量为30%的阳极催化剂层二;

[0040] 接着采用涂布速度1m/min、涂布湿厚600μm、供料压力0.06bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过80℃的烘道D加热,形成梯度式溶剂含量为25%的多层阳极催化剂层;

[0041] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用涂布速度1m/min、涂布湿厚100μm、供料压力0.01bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料5

涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过80℃的烘道E干燥形成溶剂含量为40%的凝胶态;

[0042] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离,并将未涂有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合,经过10MPa压力辊压压合,接着通过100℃的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0043] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在150℃下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0044] 实施例2:

[0045] 1、称取20g铂载量70%的Pt/C催化剂,加入40g 15%的全氟磺酸树脂溶液、2g介孔碳,再加入1000g乙醇,室温超声搅拌1h,得到催化剂浆料1;

[0046] 称取10g铱载量20%的Ir/C催化剂,加入499.99g 15%的全氟磺酸树脂溶液,再加入400g乙醇,室温超声搅拌1h,得到催化剂浆料2;

[0047] 称取10g铱载量40%的Ir/C催化剂,加入200g 15%的全氟磺酸树脂溶液,再加入300g乙醇,室温超声搅拌1h,得到催化剂浆料3;

[0048] 称取10g铱载量60%的Ir/C催化剂,加入49.9g 15%的全氟磺酸树脂溶液,再加入300g异丙醇,室温超声搅拌1h,得到催化剂浆料4;

[0049] 称取50g 10%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液,加入950g乙醇,室温超声搅拌1h,得到分散颗粒的粒径为20nm、质量浓度0.5%的高传质粘结剂浆料5;

[0050] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度10m/min、涂布湿厚200μm、供料压力0.02bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过50℃的烘道A加热,得到溶剂含量为60%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0051] 3、将支撑基膜聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度10m/min、涂布湿厚800μm、供料压力0.08bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过80℃的烘道B加热,形成溶剂含量为30%的阳极催化剂层一;

[0052] 接着采用涂布速度10m/min、涂布湿厚500μm、供料压力0.05bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过60℃的烘道C加热,形成溶剂含量为40%的阳极催化剂层二;

[0053] 接着采用涂布速度10m/min、涂布湿厚300μm、供料压力0.03bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过60℃的烘道D加热,形成溶剂含量为30%的梯度式多层阳极催化剂层;

[0054] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用涂布速度10m/min、涂布湿厚200μm、供料压力0.02bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料5涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过60℃的烘道E干燥形成溶剂含量为35%的凝胶态;

[0055] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离,并将未涂有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合,经过5MPa压力辊压压合,接着通过60℃的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0056] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在70℃下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0057] 实施例3:

[0058] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂,加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液、1.6g介孔氮化硅,再加入1600g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料1;

[0059] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂,加入800g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料2;

[0060] 称取10g铱载量60%的Ir/C催化剂,加入350g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入400g乙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料3;

[0061] 称取10g铱载量80%的Ir/C催化剂,加入80g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料4;

[0062] 称取50g 15%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液,加入1200g正醇,室温超声搅拌5h,得到分散颗粒的粒径为100nm、质量浓度0.6%的高传质粘结剂浆料5;

[0063] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道A加热,得到溶剂含量为35%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0064] 3、将支撑基膜聚乙烯膜(PE)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过90 $^{\circ}$ C的烘道B加热,形成溶剂含量为20%的阳极催化剂层一;

[0065] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚800 μ m、供料压力0.08bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道C加热,形成溶剂含量为30%的阳极催化剂层二;

[0066] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚450 μ m、供料压力0.04bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道D加热,形成溶剂含量为35%的梯度式多层阳极催化剂层;

[0067] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用涂布速度5m/min、涂布湿厚150 μ m、供料压力0.01bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料5涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道E干燥形成溶剂含量为40%的凝胶态;

[0068] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离,并将未涂有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合,经过5MPa压力辊压压合,接着通过80 $^{\circ}$ C的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0069] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在100 $^{\circ}$ C下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0070] 对比例1:

[0071] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂,加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液、1.6g介孔氮化硅,再加入1600g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料1;

[0072] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂,加入800g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料2;

[0073] 称取10g铱载量60%的Ir/C催化剂,加入350g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入400g乙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料3;

[0074] 称取10g铱载量80%的Ir/C催化剂,加入80g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料4;

[0075] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道A加热,得到溶剂含量为35%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0076] 3、将支撑基膜聚乙烯膜(PE)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过90 $^{\circ}$ C的烘道B加热,形成溶剂含量为20%的阳极催化剂层一;

[0077] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚800 μ m、供料压力0.08bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道C加热,形成溶剂含量为40%的阳极催化剂层二;

[0078] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚450 μ m、供料压力0.04bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道D加热,形成溶剂含量为40%的梯度式多层阳极催化剂层;

[0079] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离,并将未涂有催化剂层的一侧与其阳极催化剂层一的另一侧表面贴合,经过5MPa压力辊压压合,接着通过80 $^{\circ}$ C的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0080] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在100 $^{\circ}$ C下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0081] 对比例2:

[0082] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂,加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入1600g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料1;

[0083] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂,加入800g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料2;

[0084] 称取10g铱载量60%的Ir/C催化剂,加入350g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入400g乙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料3;

[0085] 称取10g铱载量80%的Ir/C催化剂,加入80g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料4;

[0086] 称取50g 15%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液,加入1200g正醇,室温超声搅拌5h,得到分散颗粒的粒径为100nm、质量浓度0.6%的高传质粘结剂浆料5;

[0087] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道A加热,得到溶剂含量为35%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0088] 3、将支撑基膜聚乙烯膜(PE)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过90 $^{\circ}$ C的烘道B加热,形成溶剂含量为25%的阳极催化剂层一;

[0089] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚800 μ m、供料压力0.08bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道C加热,形成溶剂含量为35%的阳极催化剂层二;

[0090] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚450 μ m、供料压力0.04bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过70 $^{\circ}$ C的烘道D加热,形成溶剂含量

为30%的梯度式多层阳极催化剂层；

[0091] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离，并采用涂布速度5m/min、涂布湿厚150 μ m、供料压力0.01bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料5涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面，经过70 $^{\circ}$ C的烘道E干燥形成溶剂含量为25%的凝胶态；

[0092] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离，并将未涂有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合，经过5MPa压力辊压压合，接着通过80 $^{\circ}$ C的烘道F干燥至无溶剂状态，得到CCM；

[0093] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在100 $^{\circ}$ C下热压成型，制成PEM水电解膜电极。

[0094] 对比例3：

[0095] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂，加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液、1.6g介孔氮化硅，再加入1600g正丙醇，室温超声搅拌5h，得到催化剂浆料1；

[0096] 称取10g铱载量80%的Ir/C催化剂，加入80g 10%的全氟磺酸树脂溶液，再加入500g正丙醇，室温超声搅拌5h，得到催化剂浆料2；

[0097] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上，采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面，经过70 $^{\circ}$ C的烘道A加热，得到溶剂含量为38%的多孔结构的阴极催化剂层；

[0098] 3、将步骤2制备的一侧涂有阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离，在另一侧采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在表面，经过90 $^{\circ}$ C的烘道B加热，形成阳极催化剂层，再经过80 $^{\circ}$ C的烘道C干燥至无溶剂状态，得到CCM；

[0099] 4、将步骤3制备CCM、碳纸及塑料边框在100 $^{\circ}$ C下热压成型，制成PEM水电解膜电极。

[0100] 对比例4：

[0101] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂，加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液、1.6g介孔氮化硅，再加入1600g正丙醇，室温超声搅拌5h，得到催化剂浆料1；

[0102] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂，加入700g 10%的全氟磺酸树脂溶液，再加入500g正丙醇，室温超声搅拌5h，得到催化剂浆料2；

[0103] 称取50g 15%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液，加入1200g正醇，室温超声搅拌5h，得到分散颗粒的粒径为100nm、质量浓度0.6%的高传质粘结剂浆料3；

[0104] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上，采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面，经过70 $^{\circ}$ C的烘道A加热，得到溶剂含量为35%的多孔结构的阴极催化剂层；

[0105] 3、将支撑基膜聚乙烯膜(PE)铺设在卷对卷连续涂布设备上，采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面，经过90 $^{\circ}$ C的烘道B加热，形成溶剂含量为20%的阳极催化剂层一；

[0106] 4、将步骤3制备的阳极催化剂层从支撑基膜上剥离，并采用涂布速度5m/min、涂布湿厚150 μ m、供料压力0.01bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料3涂布在剥离后的阳极催化剂层反面，经过70 $^{\circ}$ C的烘道E干燥形成溶剂含量为35%的凝胶态；

[0107] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离，并将未涂

有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合,经过5MPa压力辊压压合,接着通过80℃的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0108] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在100℃下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0109] 对比例5:

[0110] 1、称取20g铂载量50%的Pt/C催化剂,加入60g 10%的全氟磺酸树脂溶液、1.6g介孔氮化硅,再加入1600g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料1;

[0111] 称取10g铱载量30%的Ir/C催化剂,加入1100g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料2;

[0112] 称取10g铱载量60%的Ir/C催化剂,加入510g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入400g乙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料3;

[0113] 称取10g铱载量80%的Ir/C催化剂,加入120g 10%的全氟磺酸树脂溶液,再加入500g正丙醇,室温超声搅拌5h,得到催化剂浆料4;

[0114] 称取50g 15%的高传质短侧链全氟磺酸树脂液,加入1200g正醇,室温超声搅拌5h,得到分散颗粒的粒径为100nm、质量浓度0.6%的高传质粘结剂浆料5;

[0115] 2、将带有保护膜的质子交换膜铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚300 μ m、供料压力0.03bar的第一涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料1涂布在质子交换膜表面,经过70℃的烘道A加热,得到溶剂含量为35%的多孔结构的阴极催化剂层;

[0116] 3、将支撑基膜聚乙烯膜(PE)铺设在卷对卷连续涂布设备上,采用涂布速度5m/min、涂布湿厚1000 μ m、供料压力0.1bar的第二涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料2涂布在支撑基膜表面,经过90℃的烘道B加热,形成溶剂含量为20%的阳极催化剂层一;

[0117] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚800 μ m、供料压力0.08bar的第三涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料3涂布在阳极催化剂层一表面,经过70℃的烘道C加热,形成溶剂含量为30%的阳极催化剂层二;

[0118] 接着采用涂布速度5m/min、涂布湿厚450 μ m、供料压力0.04bar的第四涂布工艺将步骤1中的催化剂浆料4涂布在阳极催化剂层二表面,经过70℃的烘道D加热,形成梯度式溶剂含量为32%的多层阳极催化剂层;

[0119] 4、将步骤3制备的梯度式多层阳极催化剂层从支撑基膜上剥离,并采用涂布速度5m/min、涂布湿厚150 μ m、供料压力0.01bar第五涂布工艺步骤1制备的高传质粘结剂浆料5涂布在剥离后的阳极催化剂层一反面,经过70℃的烘道E干燥形成溶剂含量为28%的凝胶态;

[0120] 接着将步骤2制备的多孔阴极催化剂层的质子交换膜从保护膜上剥离,并将未涂有催化剂层的一侧和烘道E出来的凝胶态表面贴合,经过5MPa压力辊压压合,接着通过80℃的烘道F干燥至无溶剂状态,得到CCM;

[0121] 5、将步骤4制备CCM、碳纸及塑料边框在100℃下热压成型,制成PEM水电解膜电极。

[0122] 由表1可知,本发明水电解膜电极制备工艺制备的膜电极电化学活性优良,在2.0V的电解电压下,其电流密度均在2100mA/cm²以上;而对比例2只在阴极侧催化剂层中未加入致孔剂,其在2.0V电压下的电流密度仅次于实施例,达到1900mA/cm²以上,对比例1中,膜电极制备过程未加入高传质短侧链全氟磺酸树脂,其电化学性能较差,而在对比例3中,直接在质子交换膜两侧进行涂布,制备的膜电极电化学性能最差,这是由于在撕掉保护膜后,涂

布阳极催化剂层时引起质子交换膜的溶胀,导致催化剂层部分脱落所致。本发明制备的CCM,催化剂层和质子交换膜接触较好,电解过程中传质极化较小,减小了极化损失和传质损失,故电化学性能更好。

[0123] 对比例4与实施例3的区别在于,阳极催化剂层为单层结构,由实验数据可以看出,其电化学性能明显低于多层结构催化剂层,这是因为单层结构的孔隙率较低,影响气体传输效率,此外单层结构中,树脂会对催化剂的活性位点有一定的遮掩,影响其催化性能。

[0124] 对比例5与实施例3的区别在于,阳极三层催化剂层中,各层催化剂与树脂含量不在本发明的限定范围内,由实验数据可以看出,其电化学性能较实施例3较低,这是由于高的树脂含量会遮掩催化剂的活性位点,各成分的高含量也会增加电池的厚度,增加内阻。

[0125] 表1膜电极电解电流密度表

[0126]

实施例	电流密度mA/cm ² @1.8V	电流密度mA/cm ² @2.0V
1	1754	2231
2	1689	2143
3	1729	2198
对比例1	1280	1632
对比例2	1600	1964
对比例3	1031	1123
对比例4	983	1032
对比例5	1321	1476

[0127] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。