

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/94 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510035005.9

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1725536A

[22] 申请日 2005.6.8

[21] 申请号 200510035005.9

[71] 申请人 广州市培源燃料电池有限公司

地址 510540 广东省广州市白云区太和镇广
州民营科技园 863 产业化促进中心 412
-414 室

共同申请人 中山大学

[72] 发明人 沈培康 曾 蓉 陈国庆

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 何淑珍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

自保湿质子交换膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于燃料电池的高含水率质子交换膜及其制备方法，是将呈溶液状态的纳米无机氧化物或该无机氧化物的前驱体与全氟磺酸树脂溶液共混，形成均匀液体，再用浇铸法成膜。在同等条件下，这样制备的膜的含水率与 Nafion 膜相比提高 15-25%，并且完全失水的温度较 Nafion 膜提高 10-20℃，具有自保湿的功能。本发明的制备方法工艺简单，无复杂设备要求，操作方便、快捷。

1、一种自保湿质子交换膜，其特征在于由无机氧化物与全氟磺酸树脂按 0.01 – 1 : 1 质量比组成，所述无机氧化物是指二氧化硅、二氧化钛、三氧化钨中的一种或一种以上混合物。

2、根据权利要求 1 所述的自保湿质子交换膜，其特征在于无机氧化物与全氟磺酸树脂质量比为 0.05 – 1 : 1。

3、根据权利要求 2 所述的自保湿质子交换膜，其特征在于无机氧化物与全氟磺酸树脂质量比为 0.1 – 1 : 1。

4、权利要求 1 所述的自保湿质子交换膜的制备方法，其特征在于由无机氧化物或无机氧化物的前驱体与全氟磺酸树脂溶液共混制成，所述无机氧化物的前驱体为硅溶胶、正硅酸乙酯、钨酸钠、氯化钛、钛酸丁酯中的一种或几种混合物；所述无机氧化物是指二氧化硅、二氧化钛、三氧化钨中的一种或一种以上混合物。

5、根据权利要求 4 所述的自保湿质子交换膜的制备方法，其特征在于无机氧化物的前驱体与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，采用原位溶胶-凝胶法成膜。

6、根据权利要求 4 所述的自保湿质子交换膜的制备方法，其特征在于无机氧化物的溶胶与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，利用浇铸法成膜。

7、根据权利要求 4 所述的自保湿质子交换膜的制备方法，其特征在于用溶剂分散纳米无机氧化物后，再与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，利用浇铸法成膜，所述溶剂是二甲基甲酰胺、乙醇、异丙醇、丙二醇、甲酰胺、三乙醇胺或乙酰丙酮。

自保湿质子交换膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及燃料电池领域，具体是一种具有保湿功能的自保湿质子交换膜。

本发明还涉及所述自保湿质子交换膜的制备方法。

技术背景

燃料电池是一种将氢或醇或甲烷等含氢燃料和空气中氧气的化学能通过电化学反应直接转换成电能的装置，具有发电效率高、污染低等突出优点，受到世界各国的普遍重视。与磷酸型燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池相比较，质子交换膜燃料电池（PEMFC，又名固体聚合物燃料电池）具有无腐蚀性、工作寿命长，重量轻、体积小、比功率大，工作条件相对温和，启动迅速，稳定性高和不怕振动等优点，是一种性能优异的电源。PEMFC用途广泛，既可作固定电站，也可做成家用电源、可移动电源等，同时还可作为航天、潜艇、电动汽车等的动力电源。

在采用质子交换膜作为电解质的PEMFC和直接甲醇燃料电池（DMFC）的研究中，质子交换膜一直以来都是研究的重要方面，质子交换膜需要具有高导电率，低溶胀性，低气体及燃料渗透率和良好的稳定性等特性，燃料电池对膜的这些要求是比较难同时达到的。目前主要从四个方面对膜材料进行改进：采用含多孔支撑体的全氟磺酸材料；碳氢聚合物的磺化处理；酸-碱复合物并混合过量的酸离子基团；无机和有机材料复合以提高质子交换膜的热稳定性和膜的保水能力。

由于 SiO_2 、 TiO_2 是性能优良的无机保湿材料，常被用于制备保湿材料。1996年日本的Watanabe工作小组报道利用 SiO_2 和 TiO_2 的保水性能，使膜电极能在无加湿的条件下工作，该工作小组在1996年后一直从事这方面的研究，在商品化的Nafion膜

(美国DuPont公司生产)中原位反应在膜中沉积TiO₂, 制备保湿膜, 这种对商品化膜的后加工方法无疑增加了膜的使用成本[M. Watanabe, et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143:3847-3852; H. Uchida, et al., J. Electrochem. Soc., 2003, 150:A57-A62]。2004年, 大连化物所报道了在膜内添加少量催化剂制备保湿膜的方法, 由于使用催化剂, 成本高。并且, 以上的工作均只在氢氧操作条件下获得了较好的结果。

以无机材料与有机材料共混形成的复合膜也被应用于使用阻醇特性膜的直接甲醇燃料电池中, 经常采用的无机氧化物有 Al₂O₃、Sb₂O₅、SiO₂、TiO₂、杂多酸、硅酸盐、磷酸锆、钨酸等。据报道, 无机/有机复合膜其甲醇渗透能低至 10⁻⁷cm²/s, 比 Nafion117 的甲醇渗透率 2.6X10⁻⁶cm²/s 低一个数量级左右, 然而, 其电导率只达到 10⁻⁴S/cm, 远比 Nafion 膜电导率低。Nafion/SiO₂ 复合膜用于 DMFC 也时有报道, 如 Jung 等曾报道 SiO₂ 改性 Nafion115 膜用于 DMFC 研究, 实验表明 12.4%SiO₂ 含量的膜在 60—125°C 范围内性能都很好[D. H. Jung, et al., J. Power Sources, 2002, 106:173-177]。

Li 等人采用 PVA 和磷钨酸共混后浇铸成膜, 得到的膜具有明显的阻醇效果, 但是长期工作时由于磷的流失, 造成其应用于直接甲醇燃料电池时的性能不稳定, 不能长期工作 [Li, et al., Materials Letters, 2003, 57:1406-1410]。Dimitrova 等人采用 Nafion 溶液和气相二氧化硅及磷钼酸共混, 然后浇铸成膜, 阻醇性有所提高, 但它在 DAFC 工作条件下的热稳定性不好 [Dimitrova, et al., Solid State Ionics, 2002, 150:115-122]。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有良好的保湿特性和导电性能是自保湿质子交换膜, 应用于没有外加湿系统的燃料电池, 如小功率电池、便携电源等动力电源, 提高其稳定性。

本发明的另一个目的是提供所述自保湿质子交换膜的制备方法。

本发明的自保湿质子交换膜由无机氧化物与全氟磺酸树脂按 0.01 – 1 : 1 质量

比组成；比较好的比例是 0.05 – 1 : 1 质量比，最佳是 0.1 – 1 : 1 质量比。

所述无机氧化物是指二氧化硅、二氧化钛、三氧化钨中的一种或一种以上混合物。

所述全氟磺酸树脂可以采用市售通用的产品，例如 DuPont 公司生产的 Nafion 树脂，或与其具有相同或不同的交换容量和分子量的其他全氟磺酸树脂。

本发明的自保湿质子交换膜可以采用通用的成膜方法，由无机氧化物或无机氧化物的前驱体与全氟磺酸树脂溶液共混制成，所述无机氧化物的前驱体为硅溶胶、正硅酸乙酯、钨酸钠、氯化钛、钛酸丁酯中的一种或几种混合物；所述无机氧化物是指二氧化硅、二氧化钛、三氧化钨中的一种或一种以上混合物。

本发明的自保湿质子交换膜的具体制备方法如下：

无机氧化物的前驱体与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，采用原位溶胶—凝胶法成膜；或者

无机氧化物的溶胶与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，利用浇铸法成膜；或者

用溶剂分散纳米无机氧化物后，再与全氟磺酸树脂溶液均匀共混，利用浇铸法成膜，所述溶剂是二甲基甲酰胺、乙醇、异丙醇、丙二醇、甲酰胺、三乙醇胺或乙酰丙酮等。

本发明方法的特点在于制备的有机/无机复合膜具有自保湿的特性，其含水率明显高于 Nafion 膜（全氟磺酸膜商品名，美国杜邦公司生产），并且，其完全失去液态水的温度也较 Nafion 膜提高了 5—15°C。本发明的制备方法工艺简单，无复杂设备要求，操作方便、快捷。膜的成本低于 Nafion 膜，易于产业化，可望能被广泛用于无增湿系统的燃料电池。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 所得到质子交换膜与 Nafion112 膜的 TG 比较图；

图 2 是本发明实施例 2 所得到质子交换膜与 Nafion112 膜的 TG 比较图；

图 3 是本发明实施例 3 所得到质子交换膜与 Nafion112 膜的 TG 比较图；

图 4 是本发明实施例 2 所得到质子交换膜与 Nafion112 膜的 FTIR 比较图。

具体实施方式

实施例 1

将在 DMF（二甲基甲酰胺）溶液中制备的 WO_3 纳米无机氧化物，与 12.2ml 10wt%全氟磺酸树脂溶液共混，超声搅拌 50 分钟，用浇铸法成膜，成膜温度 $120^{\circ}C$ ，成膜时间 3 小时，膜厚度 100 微米。 WO_3 纳米无机氧化物与全氟磺酸树脂的比例为 0.07:1 - 0.15:1。从图 1 可知当 WO_3 的加入量达 15%时，不仅膜的含水量大大增加，而且膜的失水温度从 $52^{\circ}C$ 提高到 $72^{\circ}C$ 。

实施例 2

将 SiO_2 溶胶与 6.1ml 10wt%全氟磺酸树脂溶液共混，超声搅拌 30 分钟，用浇铸法成膜，成膜温度 $120^{\circ}C$ ，成膜时间 24 小时，膜厚度 50 微米。其中 SiO_2 含量与全氟磺酸树脂的比例为 0.07:1 - 0.15:1。本实施例形成的膜的含水量增加了 17%，失水温度从 $69^{\circ}C$ 提高到 $83^{\circ}C$ （图 2）。红外光谱测试证明 SiO_2 复合在膜中（见图 4）。

实施例 3

将正硅酸乙酯与 2ml 无水乙醇混合均匀，与 30ml 10wt%全氟磺酸树脂溶液共混，超声搅拌 30 分钟，用浇铸法成膜，成膜温度 $120^{\circ}C$ ，成膜时间 24 小时，膜厚度 50 微米。其中 SiO_2 含量与全氟磺酸树脂的比例为 0.037:1 - 0.075:1。由本方法形成的膜的含水量提高了 25%以上，失水温度也提高到 $84^{\circ}C$ （图 3）。

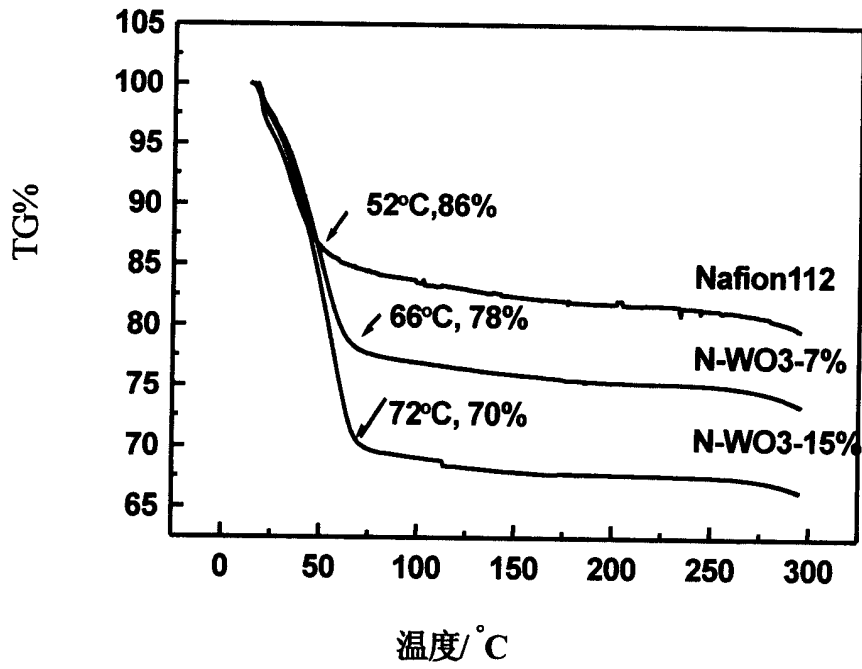


图 1

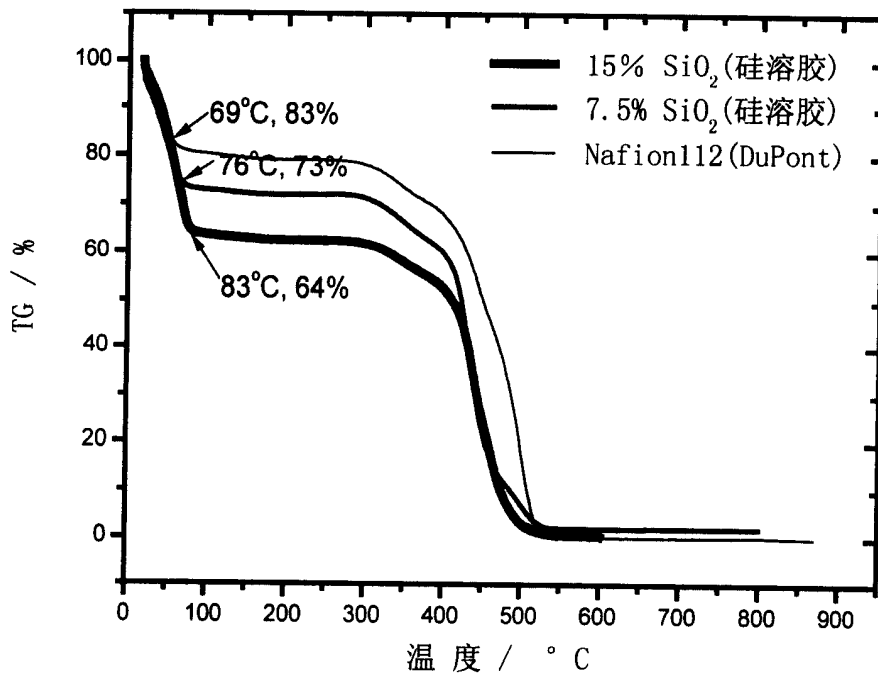


图 2

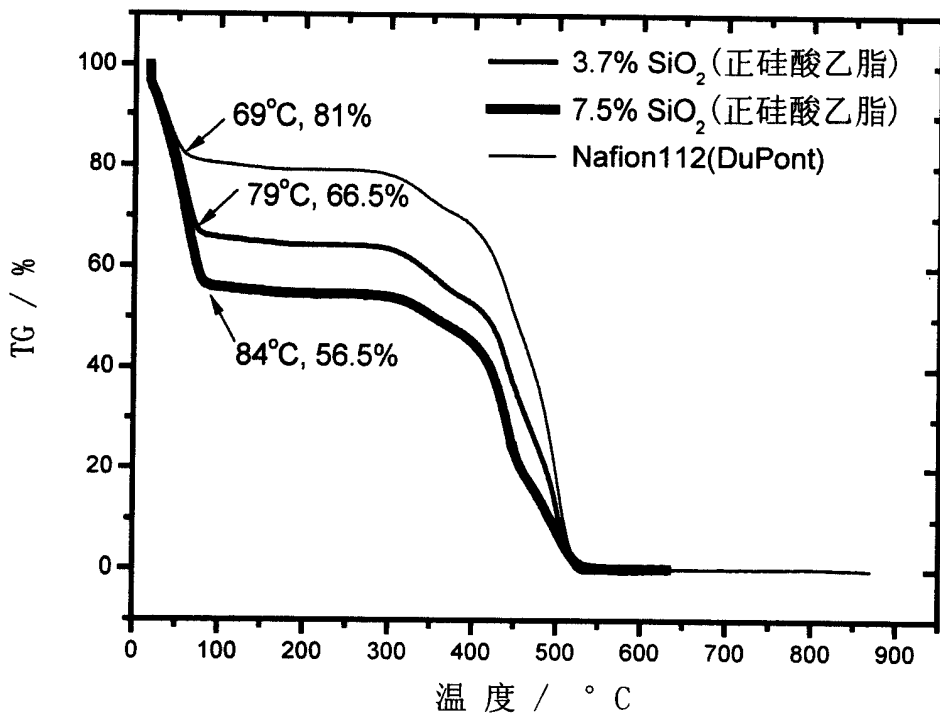


图 3

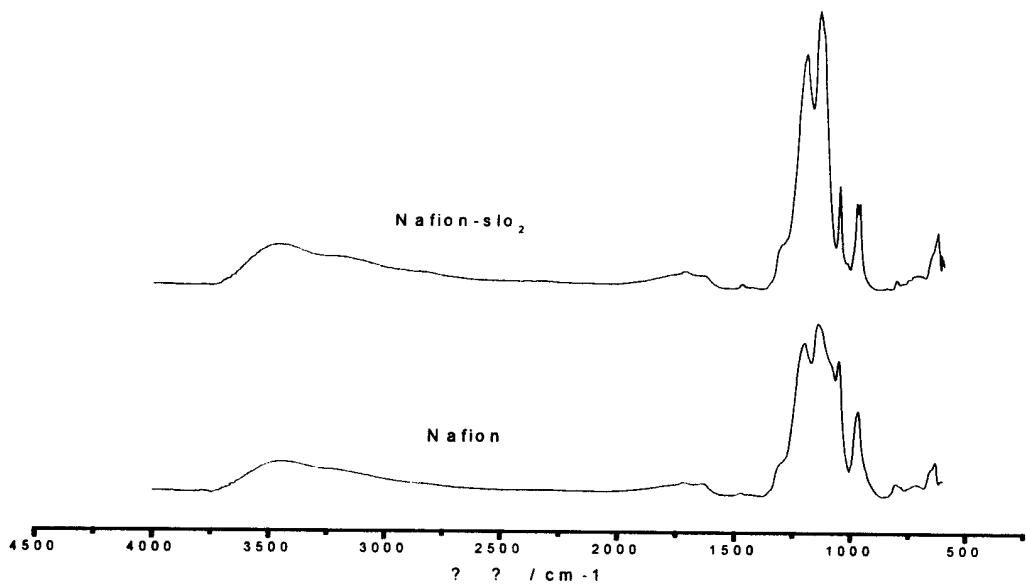


图 4