



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106549171 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201611117445.3

H01M 8/0239(2016.01)

(22)申请日 2016.12.07

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106549171 A

CN 102336911 A,2012.02.01,

CN 106750441 A,2017.05.31,

CN 104485467 A,2015.04.01,

CN 105895943 A,2016.08.24,

CN 103050719 A,2013.04.17,

(43)申请公布日 2017.03.29

(73)专利权人 黄河科技学院

地址 450063 河南省郑州市二七区连云路123号

Mousumi Hazarika 等.《Proton Exchange Membrane Developed from Novel Blends of Polybenzimidazole and Poly(vinyl-1,2,4-triazole)》.《ACS Applied Materials & Interfaces》.2012,第4卷第5256-5265页.

(72)发明人 于书淳 张燕燕 何春霞 郭会娟 李慧

(74)专利代理机构 青岛致嘉知识产权代理事务所(普通合伙) 37236

代理人 庞庆芳

审查员 雷杰

(51)Int.Cl.

H01M 8/02(2016.01)

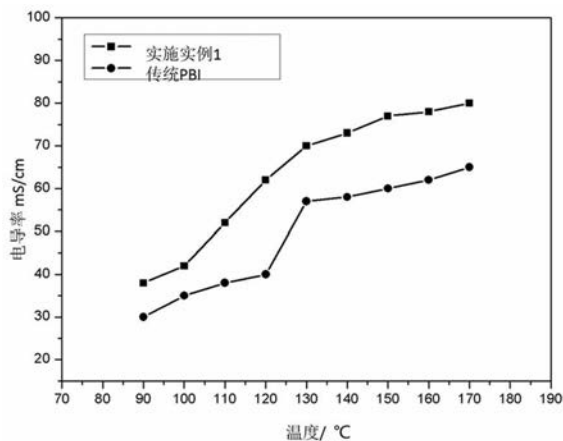
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法,所述的交联膜以聚苯并咪唑为聚合物骨架,通过聚合反应,利用乙烯基膦酸与乙烯基三氮唑为交联剂,在膜内形成交联的网状结构,并在膜中掺杂具有提高膜抗氧化性能的自由基淬灭剂,制备具有高抗氧化性能与高电导率的高温质子交换膜。本发明提出的交联型高温质子交换膜在不增湿条件下即具有较好的质子电导能力及优异的尺寸稳定性,并具有高抗氧化性能,彻底解决聚苯并咪唑/磷酸膜的磷酸流失问题,以及聚合物膜受自由基攻击而降解的瓶颈,可以应用于高温质子交换膜燃料电池、直接醇类燃料电池、电化学传感器或其它电化学装置中作为质子交换膜使用。



1. 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将0.5~2 g 1-乙烯基-1,2,4-三氮唑溶于10~20 mL高沸点溶剂中, 再加入链引发剂偶氮二异丁腈, 其中链引发剂的质量含量为高沸点溶剂的20%~50%, 放入油浴中, 反应24~48 h, 反应温度为50~80 °C, 得到溶液;

(2) 将(1)中得到的溶液中加入0.2~1 g聚苯并咪唑, 搅拌溶解后, 再加入乙烯基膦酸, 搅拌溶解后, 加入偶氮二异丁腈, 室温搅拌1~2 h, 氮气保护, 气体流量为100 mL/min, 得到溶液;

(3) 将(2)中得到的溶液放入油浴中, 50~100 °C下搅拌, 反应12~48 h, 得到溶液;

(4) 将(3)中得到的溶液中继续加入5~10 mL高沸点溶剂, 搅拌30 min后, 加入自由基淬灭剂, 超声搅拌30 min, 倒入铸膜板中, 60~80 °C下将溶剂蒸干, 将得到的高温质子交换膜小心揭下, 浸泡在乙醇中洗涤后干燥;

(5) 将干燥后的交联型高温质子交换膜浸泡在磷酸溶液中, 60~120 °C下浸渍24~48 h后取出, 得到高温质子交换膜。

2. 根据权利要求1所述的一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)、(2)中所述的乙烯基膦酸的加入量为1-乙烯基-1,2,4-三氮唑摩尔质量的100%~300%; 偶氮二异丁腈的加入量为1-乙烯基-1,2,4-三氮唑摩尔质量的1%~5%。

3. 根据权利要求1所述的一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)、(4)中所述高沸点溶剂为N,N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

4. 根据权利要求1所述的一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法, 其特征在于: 所述的自由基淬灭剂为二氧化铈、二氧化硅、二氧化锰的一种, 其加入量为聚苯并咪唑质量的0.1%~0.9%。

5. 根据权利要求1所述的一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法, 其特征在于: 步骤(5)中所述磷酸溶液中磷酸的质量分数为50%~85%。

6. 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜, 其特征在于: 所述具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜是通过权利要求1至5任一项权利要求所述的方法制备得到的。

一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池材料技术领域,具体涉及一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种高效、清洁、环境友好的发电装置,是电动汽车的理想动力源,亦可作为分散电站、潜艇及航天器等军用电源或便携式电源等,具有十分广阔的应用前景。然而目前广泛使用的是以Nafion®为代表的全氟型磺酸膜燃料电池,但这类质子交换膜的质子导电能力受膜内水含量和温度的影响极大,阻醇性能差,PEMFC的工作温度不能超过80℃。由于PEMFC受工作温度的限制,使得它在实际应用时面临CO耐受性差、系统的水热管理困难等问题。因此将PEMFC运行温度提高到100℃以上,就能有效地克服传统Nafion基PEMFC的上述问题,这一类型的燃料电池(FC)通常称之为高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC),是PEMFC技术的一个重要的发展方向。

[0003] HT-PEMFC系统有如下优点:1)电化学反应速率提高,有效降低了阴极电化学极化过电位,允许降低催化剂担量,允许使用非铂催化剂;2)对反应气体的增湿要求降低;3)电池内水以气相存在简化了水热管理;此外,HT-PEMFC在一定程度上简化了FC冷却系统。鉴于HT-PEMFC诱人的发展前景,国内外广泛开展了HT-PEMFC关键材料的研制,包括高温质子交换膜、催化剂和载体等,并取得了较好的初步结果,其中高温质子交换膜是研究的热点之一。

[0004] 目前对于HT-PEMFC质子交换膜的研究主要集中在聚苯并咪唑(PBI)上,它于1959年在美国专利上首次被报道,1988年美国Hoechst Celanese公司将PBI膜产品推向市场。如今,PBI作为工程热塑性塑料里最为出众的聚合物基材料,在用作HT-PEMFC的高温质子交换膜方面展现出巨大的有效性和可行性。但是PBI型膜材料在高温运行时($T \geq 150^\circ\text{C}$),会不可避免地发生降解。

[0005] 研究发现,燃料电池运行过程中,氧气经过膜渗透到阳极侧,在阳极Pt及微量过渡金属离子的催化作用下,形成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HOO}\cdot$ 等自由基, $\cdot\text{OH}$ 自由基进攻PBI主链上的含氮基团, $\text{HOO}\cdot$ 自由基攻击苯环上的碳氢键,使PBI主链断裂;同时高温氧化环境还容易使PBI主链上的两个端氨基氧化,端羧基发生脱羧反应产生亚苯基自由基。产生的这些自由基会加剧PBI膜的降解,导致电池性能大幅下降。房建华等采用环氧化物(CN 200710171866.9)、二卤(多卤)烷烃(CN 200710171865.4)和马来酸酐(CN 200710171867.3)对PBI主链上的一个端氨基进行交联保护,从而减缓膜的降解;李忠芳等人采用尿素(CN 101768270 A),作为端氨基的保护性试剂对PBI进行了改性。变价金属类自由基淬灭剂(如 CeO_2 、 MnO_2 等)、或者改变聚合物结构可以有效淬灭HT-PEMFC运行过程中产生的自由基,从而减缓PBI膜的降解。

[0006] 综上所述,目前得到该类质子交换膜聚合物基底容易受自由基攻击而降解等难题制约其商业化的应用,通过将膜内添加自由基淬灭剂、在膜内构建交联结构,可以有效的避

免自由基攻击而降解,提升膜的使用寿命,并提高膜的尺寸稳定性。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法,通过以聚苯并咪唑为聚合物骨架,通过聚合反应,利用乙烯基磷酸与乙烯基三氮唑为交联剂,在膜内形成交联的网状结构,并在膜中掺杂具有提高膜抗氧化性能的自由基淬灭剂,制备具有高抗氧化性能与高电导率的高温质子交换膜。本发明提出的交联型高温质子交换膜在不增湿条件下即具有较好的质子电导能力及优异的尺寸稳定性,并具有高抗氧化性能,彻底解决聚苯并咪唑/磷酸膜的磷酸流失问题,以及聚合物骨架受自由基攻击而降解的瓶颈。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0009] 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)将0.5~2 g 1-乙烯基-1,2,4-三氮唑溶于10~20 mL高沸点溶剂中,再加入链引发剂偶氮二异丁腈,其中链引发剂的质量含量为高沸点溶剂的20~50%,放入油浴中,反应24~48 h,反应温度为50~80 °C;

[0011] (2)将溶液中加入0.2~1 g聚苯并咪唑,搅拌溶解后,再加入乙烯基磷酸,搅拌溶解后,加入偶氮二异丁腈,室温搅拌1~2 h,氮气保护,气体流量为100 mL/min;

[0012] (3)将溶液放入油浴中,50~100 °C下搅拌,反应12~48 h;

[0013] (4)将溶液中继续加入5~10 mL高沸点溶剂,搅拌30 min后,加入自由基淬灭剂,超声搅拌30 min,倒入铸膜板中,60~80 °C下将溶剂蒸干,将得到的高温质子交换膜小心揭下,浸泡在乙醇中,洗涤后干燥;

[0014] (5)将干燥后的交联型高温质子交换膜浸泡在磷酸溶液中,60~120 °C下浸渍24~48 h后取出,得到高温质子交换膜。

[0015] 优选地,步骤(2)中所述的乙烯基磷酸的加入量为1-乙烯基-1,2,4-三氮唑摩尔质量的100%~300%;偶氮二异丁腈的加入量为1-乙烯基-1,2,4-三氮唑摩尔质量的1~5%;

[0016] 优选地,步骤(1)、(4)中所述高沸点溶剂为N,N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

[0017] 优选地,所述的自由基淬灭剂为二氧化铈、二氧化硅、二氧化锰的一种,其加入量为聚苯并咪唑质量的0.1%~0.9%;

[0018] 优选地,步骤(5)中所述磷酸溶液中磷酸的质量分数为50%~85%。

[0019] 采用上述制备方法得到的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜。

[0020] 本发明提供的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及其制备方法,与现有技术相比具有以下有益效果:

[0021] 1. 本发明分别采用聚苯并咪唑为聚合物骨架,通过聚合反应,利用乙烯基磷酸与乙烯基三氮唑为交联剂,在膜内形成交联的网状结构,并在膜中掺杂具有提高膜抗氧化性能的自由基淬灭剂,通过自交联制得的复合膜结构均匀,适用于无水体系,工作温度120~200 °C的高温质子交换膜燃料电池。

[0022] 2. 本发明提出的交联型高温质子交换膜在不增湿条件下即具有较好的质子电导

能力及优异的尺寸稳定性,并具有高抗氧化性能,彻底解决聚苯并咪唑/磷酸膜的磷酸流失问题,以及聚合物估计受自由基攻击而降解的瓶颈。

[0023] 3. 本发明所采用的交联剂中的聚乙烯膦酸以及三氮唑,可以有效吸附磷酸分子,提高膜在电池运行过程中电导率的长期稳定性。

[0024] 4. 本发明提出的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜可以应用于高温质子交换膜燃料电池、直接醇类燃料电池、电化学传感器或其它电化学装置中作为质子交换膜使用。

附图说明

[0025] 图1 是实施例1制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜与传统PBI复合膜的电导率随温度的变化图;

[0026] 图2 是实施例2制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜与传统PBI复合膜的电池极化曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面实施例中所用聚苯并咪唑(PBI,CAS: 25928-81-8)购自FuMA-Tech公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,CAS: 127-19-5)、N-甲基吡咯烷酮(NMP,CAS: 872-50-4)购自天津市大茂化学试剂公司;1-乙基-1,2,4-三唑(CAS: 2764-83-2)购自上海源叶生物科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,CAS: 78-67-1)购自天津市大茂化学试剂公司;乙烯基膦酸(CAS: 1746-03-8)购自成都化夏化学试剂有限公司;二氧化铈、二氧化锰、二氧化硅、磷酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

[0028] 实施例1

[0029] 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0030] (1)将2 g 1-乙基-1,2,4-三氮唑溶于20 mL N-甲基吡咯烷酮中,再加入链引发剂偶氮二异丁腈,其中链引发剂的质量含量为高沸点溶剂的25%;放入油浴中,反应48 h,反应温度为50 °C;

[0031] (2)将溶液中加入1 g 聚苯并咪唑,搅拌溶解后,再加入乙烯基膦酸,搅拌溶解后,加入偶氮二异丁腈,室温搅拌2 h,氮气保护,气体流量为100 mL/min;

[0032] (3)将溶液放入油浴中,100 °C下搅拌,反应48 h;

[0033] (4)将溶液中继续加10 mL N-甲基吡咯烷酮,搅拌30 min后,加入自由基淬灭剂二氧化锰,超声搅拌30 min,倒入铸模板中,80 °C下将溶剂蒸干,将得到的高温质子交换膜小心揭下,浸泡在乙醇中,洗涤后干燥;

[0034] (5)将干燥后的交联型高温质子交换膜浸泡在磷酸溶液中,120 °C下浸渍48 h后取出,得到高温质子交换膜。

[0035] 为了与上述制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜进行对比,采用溶液浇铸法制备厚度为50 μm的PBI膜,再浸渍磷酸,制得PBI/磷酸膜,具体制备步骤为:将PBI的N-甲基吡咯烷酮溶液倒在玻璃模具中,于80 °C下真空干燥25 h,得到PBI膜;将PBI膜浸没于60 °C的磷酸中60 h,取出并在80 °C干燥24 h,记作传统PBI复

合膜;其中,PBI的N-甲基吡咯烷酮溶液中PBI的质量分数为2%,磷酸的浓度为70 wt%。

[0036] 实施例1制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及传统PBI复合膜,测试电导率随温度的变化图。将实施例1制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及传统PBI复合膜均裁成尺寸为40 mm×10 mm的矩形片,然后将实施例1制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及传统PBI复合膜分别置于电导率夹具中,将夹具放于真空干燥箱中,在90 °C下保持3 h,然后温度从90 °C升至170 °C,每隔10 °C测试下膜的电导率,结果如图1所示。

[0037] 从图1可以看出,实施例1制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜与传统PBI复合膜相比,电导率大幅提升,这是由于交联结构中三氮唑的存在,提供了更多的磷酸吸附位点,从而提升了膜的电导率。

[0038] 实施例2

[0039] 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1)将1.5 g 1-乙烯基-1,2,4-三氮唑溶于15 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂中,再加入链引发剂偶氮二异丁腈,其中链引发剂的质量含量为高沸点溶剂的38%,放入油浴中,反应28 h,反应温度为80 °C;

[0041] (2)将溶液中加入0.8 g聚苯并咪唑,搅拌溶解后,再加入乙烯基膦酸,搅拌溶解后,加入偶氮二异丁腈,室温搅拌2 h,氮气保护,气体流量为100 mL/min;

[0042] (3)将溶液放入油浴中,50 °C下搅拌,反应48 h;

[0043] (4)将溶液中继续加入8 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂,搅拌30 min后,加入自由基淬灭剂二氧化铈,超声搅拌30 min,倒入铸模板中,70 °C下将溶剂蒸干,将得到的高温质子交换膜小心揭下,浸泡在乙醇中,洗涤后干燥;

[0044] (5)将干燥后的交联型高温质子交换膜浸泡在磷酸溶液中,80 °C下浸渍24 h,后取出,得到高温质子交换膜。

[0045] 为了与上述制得的交联型聚苯并咪唑/聚乙烯三氮唑高温质子交换膜进行对比,采用溶液浇铸法制备厚度为50 μm的PBI膜,再浸渍磷酸,制得PBI/磷酸膜,具体制备步骤为:将PBI的N-甲基吡咯烷酮溶液倒在玻璃模具中,于80 °C下真空干燥25 h,得到PBI膜;将PBI膜浸没于60 °C的磷酸中60 h,取出并在80 °C干燥24 h,记作传统PBI复合膜;其中,PBI的N-甲基吡咯烷酮溶液中PBI的质量分数为2%,磷酸的浓度为70 wt%。

[0046] 将实施例2制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜及传统PBI复合膜,在单电池评价装置上测试其不同温度下的电池性能。其中,电池负极采用碳(C)载镍(Ni)催化剂与PBI溶液混合均匀后涂抹于碳纸上制得(采用专利CN02127802.4中公开的制备方法),Ni占C/Ni催化剂的质量百分比为40%,C/Ni与PBI的质量比为1:1;电池正极采用碳(C)载铂(Pt)催化剂与PBI溶液混合均匀后涂抹于碳纸上制得(采用专利CN02127802.4中公开的制备方法),Pt占C/Pt催化剂的质量百分比为70%,正极中Pt载量为0.5 mg/cm²;电池操作环境分别设定为:电池温度为150 °C;氢气及氧气流速分别为50 mL/min、100 mL/min,气体无增湿,压强为0.05 MPa,测试结果如图2所示。

[0047] 从图2可以看出,实施例2制得的具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜与传统PBI复合膜相比,由于电导率的提升,降低了电池的反应内阻,使得

电池放电性能也大为提升,最高功率密度可达1000 mW/cm²。

[0048] 实施例3

[0049] 一种具有高抗氧化性能高电导率的交联型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1)将0.8 g 1-乙烯基-1,2,4-三氮唑溶于10 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂中,再加入链引发剂偶氮二异丁腈,其中链引发剂的质量含量为高沸点溶剂的30%,放入油浴中,反应36 h,反应温度为70 °C;

[0051] (2)将溶液中加入0.5 g 聚苯并咪唑,搅拌溶解后,再加入乙烯基膦酸,搅拌溶解后,加入偶氮二异丁腈,室温搅拌1.5 h,氮气保护,气体流量为100 mL/min;

[0052] (3)将溶液放入油浴中,80 °C下搅拌,反应24 h;

[0053] (4)将溶液中继续加入5 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂,搅拌30 min后,加入自由基淬灭剂二氧化铈,超声搅拌30 min,倒入铸膜板中,65 °C下将溶剂蒸干,将得到的高温质子交换膜小心揭下,浸泡在乙醇中洗涤,后干燥;

[0054] (5)将干燥后的交联型高温质子交换膜浸泡在磷酸溶液中,100 °C下浸渍42 h,后取出,得到高温质子交换膜。

[0055] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,本领域普通技术人员对本发明的技术方案所做的其他修改或者等同替换,只要不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

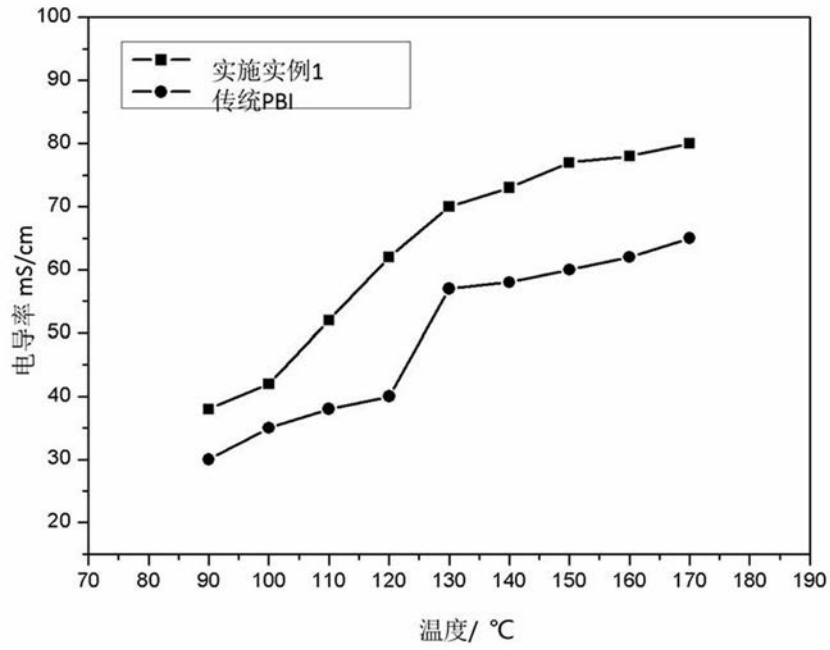


图1

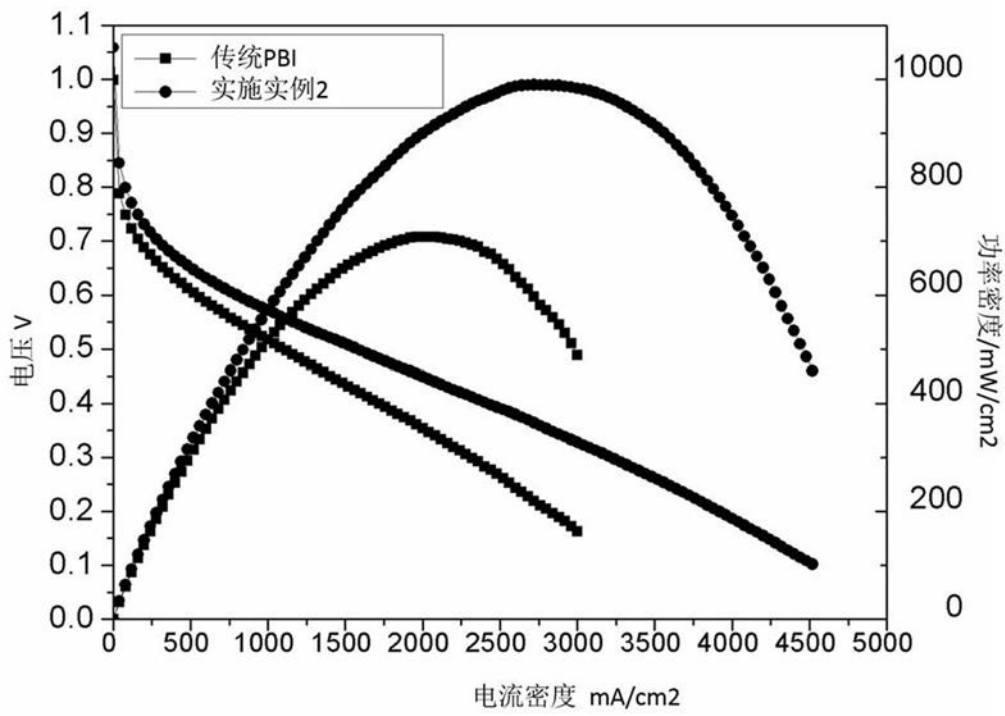


图2