

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 8/10

H01M 8/22 B01D 71/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133255.7

[43] 公开日 2002 年 6 月 19 日

[11] 公开号 CN 1354532A

[22] 申请日 2001.9.17 [21] 申请号 01133255.7  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
[72] 发明人 邢 巍 杜荣兵 陆天虹

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属于低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法。该方法通过离子交换和还原方法,将不透甲醇的 Pd, Pt, Au 等金属纳米离子嵌入 Nafion 膜中,在不降低 Nafion 膜质子电导率的前提下,减少该膜的甲醇透过率。经过该方法处理后得到的复合膜甲醇透过率大幅度减少。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法，其特征在于以氯钨酸、氯铂酸、氯金酸或氯化钨水溶液为原料，浓度范围为 0.01-1M，加入 Nafion 膜进行离子交换 5—70 小时；然后取出 Nafion 膜，用硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ )、氢气 ( $\text{H}_2$ ) 或甲酸作为还原剂，硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ )、甲酸浓度为 0.01M，氢气 ( $\text{H}_2$ ) 纯度为 99%，还原后将膜取出，浸入浓度范围为 0.1M-10M 的酸溶液中 1-24 小时，最后，将膜放入蒸馏水中浸泡备用。

2. 如权利要求 1 所述的低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法，其特征在于所述酸为硫酸、盐酸、硝酸或磷酸。

# 说 明 书

---

## 低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法

技术领域: 本发明属于低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制备方法。

背景技术: 燃料电池是一种安静, 清洁, 灵活, 可靠, 高效的发电技术。由于人类生产、生活及科研的需要和燃料电池自身的特点, 越来越受到重视, 具有广阔的应用前景。如可作为空间电源, 用于军事设施, 建成电站, 便携式发电机组, 作为汽车的电源等等。60年代美国 Du Pont 公司研制出性能优良的全氟磺酸膜 (Nafion 系列) 被广泛应用于燃料电池, 使得燃料电池的性能有了很大提高。最初研究的燃料电池多以  $H_2$  为燃料, 但  $H_2$  无论是制备, 还是储存和运输都有诸多不便, 用甲醇代替  $H_2$  是解决的办法之一。用甲醇直接作燃料的 PEMFC 称为甲醇燃料电池, 它不需要重整器, 甲醇直接在阳极上发生催化氧化反应。甲醇作为燃料具有来源丰富, 价格便宜, 易携带和储存等优点。直接甲醇燃料电池 (DMFC) 虽然具有很多优点, 但是在实际应用中, 由于甲醇渗过电解质膜, 使氧电极中毒和极化, 导致电池性能降低, 燃料利用率低。

Cong Pu, Wenhua, Kevin L. Ley, and Eugene S. Smotkin 公开了题为: 不透甲醇的质子导体复合膜电解质体系 [J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 7, July 1995]。该体系为三层电解质结构, 将致密的不透甲醇的质子导体夹在两层电解质膜中间形成三明治状复合结构。一般采用的质子导体为 Pd 或 Pt。该复合体系的甲醇透过率小。

但是该制作方法复杂，制作要求苛刻。

Won Choon Choi, Ju Dam Kim, Seong Ihl Woo 公开了题为：修饰质子导体膜减小直接甲醇燃料电池的甲醇透过 [ Journal of Power Sources 2001, 96:2:411-414]。通过修饰电解质膜的方法来减小甲醇透过，即在 Nafion 膜表面溅射一层金属 Pd。但是由于 Nafion 膜表面光滑，Pd 在 Nafion 膜表面附着力小，容易脱落。因此必须先对 Nafion 膜表面进行刻蚀处理。

发明内容：本发明的目的是提供一种低甲醇透过质子导体复合电解质膜的制作方法。该方法通过离子交换和还原方法，将不透甲醇的 Pd, Pt, Au 等金属纳米离子嵌入 Nafion 膜中，在不降低 Nafion 膜质子电导率的前提下，减少该膜的甲醇透过率。经过该方法处理后得到的复合膜甲醇透过率大幅度减少。

本发明以氯钯酸、氯铂酸、氯金酸或氯化钌水溶液为原料，浓度范围为 0.01-1M，加入 Nafion 膜进行离子交换 5—70 小时。然后取出 Nafion 膜，用硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ )、氢气 ( $\text{H}_2$ ) 或甲酸作为还原剂，硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ )、甲酸浓度为 0.01M，氢气 ( $\text{H}_2$ ) 纯度为 99%，还原后将膜取出，浸入浓度范围为 0.1M-10M 的酸溶液中 1-24 小时；酸主要为硫酸、盐酸、硝酸或磷酸。最后，将膜放入蒸馏水中浸泡备用。

本发明将贵金属离子与 Nafion 膜内  $\text{H}^+$  离子进行交换，然后再还原。由于离子交换后贵金属离子以离子簇的形式均匀分布于 Nafion 膜内，因此还原后的金属颗粒呈纳米粒子。实验表明，该方法处理后得到的 Nafion 复合膜甲醇透过率低，质子电导率高，应用于 DMFC，电池性能明显增加。

本发明处理 Nafion 膜的过程方便，操作简单易行，无需特殊设备。处理后 Nafion 膜的质子电导率增加，甲醇透过率降低。

具体实施方式：

实施例 1：将  $4\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.01\text{M}$  氯钯酸溶液中，5 小时以后，取出洗净表面，放入  $20\text{ml}$  的  $0.01\text{M}$   $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原，2 个小时后取出，洗净后浸泡于  $0.1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 1 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 2：将  $9\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.05\text{M}$  氯钯酸溶液中，10 小时以后，取出洗净表面，放入  $45\text{ml}$  的  $0.01\text{M}$  甲酸溶液中进行还原，2 个小时后取出，洗净后浸泡于  $0.2\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 2 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 3：将  $16\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.08\text{M}$  氯钯酸溶液中，24 小时以后，取出洗净表面，将离子交换处理后的干膜安装在一不锈钢槽中间，接着向槽的高压室通入氢气 ( $10\text{atm}$ )，在  $110^\circ\text{C}$  下透过膜层 3 小时后，取出膜浸泡于  $0.5\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 4 小时。然后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 4：将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.1\text{M}$  氯钯酸溶液中，30 小时以后，取出洗净表面，放入  $125\text{ml}$  的  $0.01\text{M}$   $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原，2 个小时后取出，洗净后浸泡于  $0.8\text{M}$   $\text{HCl}$  溶液中 6 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 5：将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.2\text{M}$  氯钯酸溶液中，40 小时以后，取出洗净表面，放入  $125\text{ml}$  的  $0.01\text{M}$   $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原，2 个小时后取出，洗净后浸泡于  $1\text{M}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中 8 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 6：将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入  $0.8\text{M}$  氯钯酸溶液中，50 小时以后，取出洗净表面，放入  $125\text{ml}$  的  $0.01\text{M}$   $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原，2 个小时后取出，洗净后浸泡于  $5\text{M}$   $\text{HNO}_3$  溶液中 12 小时。取出后浸入蒸

馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 7: 将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入 1M 氯钯酸溶液中, 70 小时以后, 取出洗净表面, 放入 125ml 的 0.01M 甲醇溶液中进行还原, 2 个小时后取出, 洗净后浸泡于 8M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 24 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 8: 将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入 0.1M 氯化钨溶液中, 24 小时以后, 取出洗净表面, 放入 125ml 的 0.01M  $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原, 2 个小时后取出, 洗净后浸泡于 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 24 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 9: 将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入 0.8M 氯化钨溶液中, 30 小时以后, 取出洗净表面, 放入 125ml 的 0.01M  $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原, 2 个小时后取出, 洗净后浸泡于 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 24 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pd-Nafion 复合膜。

实施例 10: 将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入 0.2M 氯铂酸溶液中, 24 小时以后, 取出洗净表面, 放入 125ml 的 0.01M 甲醇溶液中进行还原, 2 个小时后取出, 洗净后浸泡于 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 24 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Pt-Nafion 复合膜。

实施例 11: 将  $25\text{cm}^2$  的 Nafion117 膜浸入 0.2M 氯金酸溶液中, 24 小时以后, 取出洗净表面, 放入 125ml 的 0.01M  $\text{NaBH}_4$  溶液中进行还原, 2 个小时后取出, 洗净后浸泡于 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 24 小时。取出后浸入蒸馏水中备用。得到 Au-Nafion 复合膜。