

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050985.3

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101320815A

[22] 申请日 2008.7.21

[21] 申请号 200810050985.3

[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5625号

[72] 发明人 林驭寒 李海东 刘桂华 薛彦虎
聂伟 姬相玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书10页

[54] 发明名称

Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的制备方法

[57] 摘要

本发明提供 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的制备方法。利用原位浸涂的方法，将含有表面活性剂的硅源溶胶通过提拉的方法涂覆在 Nafion 膜表面，得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。通过改变表面活性剂的种类，表面活性剂的浓度，浸涂提拉的速率和次数，多次浸涂提拉间隔的时间来控制杂化膜的阻醇性能以及质子导电性能。所得到的复合膜表面具有纳米级的介孔二氧化硅的网络结构，可以有效地阻挡甲醇透过，同时由于介孔二氧化硅网络的亲水性能，复合膜的质子电导率仍然保持与 Nafion 膜相当甚至比 Nafion 膜更高。上述特点使得复合膜应用于直接甲醇燃料电池的前景十分广阔。

1. Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的制备方法，其特征在于其步骤和条件为：

将表面活性剂加入到 0.5 mol/L 的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，调节 pH 值为 2-3，然后超声振荡 30 分钟，得到硅源溶胶；采用的表面活性剂为：Pluronic P123、Pluronic F127、Pluronic L121、Brij-56、Brij-58 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)；表面活性剂与四乙氧基硅烷的摩尔比从 10⁻¹ 到 1-100；

Nafion 膜以恒定的速率浸入上述硅源溶胶中，所述的恒定的速率的范围为 30 mm/s-120 mm/s，然后以该速率拉出硅源溶胶，此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 膜表面，待涂覆了硅源溶胶的 Nafion 膜在空气中 10℃-30℃陈化 2-6 小时之后，用乙醇清洗复合膜，除去表面活性剂，得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜；Nafion 膜的浸涂提拉的速率范围为 30 mm/s-120 mm/s，浸涂提拉的次数为 1 次-5 次，(即介孔二氧化硅为 1 层-5 层)，多次浸涂提拉间隔的时间为 0 分钟-60 分钟；采用的 Nafion 膜种类为 Nafion117、Nafion115 或 Nafion112。

Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的制备方法

技术领域

本发明涉及 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的制备方法。

背景技术

能源是人类社会生存与发展的必要条件之一，矿物能源面临枯竭，以氢能为代表的清洁能源时代已经到来。清洁能源的概念主要是建立在燃料电池技术的基础上的。直接甲醇燃料电池（Direct Methanol Fuel Cells, DMFC）直接利用甲醇的水溶液作为燃料，利用氧气或空气作为氧化剂，一般在20℃-80℃范围内工作，具有高效、安全、相对体积较小、无噪音、无污染等优点。上述特点使得直接甲醇燃料电池受到广泛关注。直接甲醇燃料电池的核心组成部分是固体质子交换膜（Proton Exchange Membrane, PEM），也称为电解质膜。它不仅是一种隔膜材料，还是电解质和电极活性物质的基底，膜的性质直接决定着燃料电池的性能。因此成为各国科学家研究的热点。一般要求质子交换膜有较高的离子活性和优良的质子电导，有较高的水合能力，足够的热稳定性和较长的使用寿命。研究表明，全氟磺酸型膜是目前商品化的最好的电解质膜。例如：美国DuPont公司的Nafion系列膜，如Nafion117。这类膜的优点是膜厚一般在50-175 μm，质子传导率高（含水量较大），而且在强酸，强碱，强的氧化还原中，膜的化学性能，机械性能都比较稳定。但是这类膜的缺点也很突出。由于该类膜的质子传导依赖于水，当燃料电池的工作温度接近于80℃或

者更高时，膜中水分蒸发率提高，导致质子传导率下降，从而导致膜电阻升高以及电池内阻升高，电池效率降低。另外，这类膜的甲醇渗透率很高，温度较高时尤为突出。而甲醇渗透会导致阴极催化剂中毒。这些缺点都会降低直接甲醇燃料电池的性能。因此人们需要开发导电性能优良、甲醇渗透率低的新质子交换膜。

目前研究的热点之一就是现有的 Nafion 膜进行改性。Jia 等在 Nafion 膜表面聚合生成一层聚 1-甲基吡咯，可降低 90% 的甲醇渗透，但同时明显降低了电解质膜的质子传导能力 (Jia N., *et al.* Modification of Nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 2000, 3(12): 529 - 531)。Uchida 等将铂铵络合物浸渍到 Nafion 膜中，并经还原使纳米级的铂粒子分散在 Nafion 膜中，可以起到一定的阻醇效果 (Uchida H., *et al.* Suppression of methanol crossover and distribution of ohmic resistance in Pt-dispersed PEMs under DMFC operation, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(6): A682 - A687)。但铂是贵金属，它使改性膜的成本显著提高。而且当甲醇浓度较高时甲醇渗透依然比较严重。研究表明二氧化硅 (SiO_2) 可起到良好的改性 Nafion 的作用。Miyake 等采用掺杂 SiO_2 的方法增强了 Nafion 膜的吸水能力。当 SiO_2 含量约为 20 % (质量百分含量) 时，甲醇渗透速率明显降低 (Miyake N., *et al.* Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel

cell applications (II). Methanol uptake and methanol permeability, *J Electrochem Soc*, 2001, 148 (8): A905 - A909)。
Pereira等采用有机硅源凝胶和Nafion112的乙醇溶液共混形成杂化的Nafion-有机硅溶液, 然后重浇注的方法得到含有介孔SiO₂的Nafion112膜。他们认为这种杂化的膜比商品的Nafion112膜更加适合在高温燃料电池中使用。(F. Pereira, *et al.* Advanced mesostructured hybrid silica-nafion membranes for high-performance PEM fuel cell, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1710-1718)。

到目前为止, 多种利用纳米二氧化硅改性Nafion系列膜的方法制备的杂化膜, 纳米颗粒都是沉积在质子交换膜中, 而不是有目的地阻隔在甲醇通道里。这些方法处理的质子交换膜很难使甲醇透过率下降超过50%, 而且还会显著降低膜的电导率。而采用简单的原位浸涂法在Nafion膜表面形成纳米级的介孔二氧化硅的网络结构, 可以有效的阻挡甲醇透过, 同时由于介孔二氧化硅网络的亲水性能, 复合膜的质子电导率仍然保持与Nafion膜相当甚至比Nafion膜更高。从实际应用的角度考察, 原位浸涂法更有利于得到的复合膜在直接甲醇燃料电池中的应用。

发明内容

为了解决商品 Nafion 质子交换膜的甲醇渗透高, 以及在温度区间为 20℃-80℃时, 质子电导率较低, 以及传统的改性 Nafion 膜的方法复杂, 改性效果不佳的缺点。本发明的目的是提供 Nafion/介孔

二氧化硅复合质子交换膜的制备方法。

本发明利用原位浸涂的优势，将所制备的含有表面活性剂的硅源溶胶通过提拉的方法涂覆在 Nafion 膜表面。在空气中常温陈化 2-6 小时之后，用乙醇清洗复合膜 3 次，以除去表面活性剂。得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。通过改变表面活性剂的种类，表面活性剂的浓度，浸涂提拉的速率，浸涂提拉的次数（即介孔二氧化硅的层数），多次浸涂提拉间隔的时间来控制杂化膜的性能。

本发明方法的步骤和条件为：

将表面活性剂加入到 0.5 mol/L 的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，调节 pH 值为 2-3，然后超声振荡 30 分钟，得到硅源溶胶；采用的表面活性剂为：Pluronic P123、Pluronic F127、Pluronic L121、Brij-56、Brij-58 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)；表面活性剂与四乙氧基硅烷的摩尔比从 10⁻¹ 到 1-100；

Nafion 膜以恒定的速率浸入上述硅源溶胶中，所述的恒定的速率的范围为 30 mm/s-120 mm/s，然后以该速率拉出硅源溶胶，此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 膜表面，待涂覆了硅源溶胶的 Nafion 膜在空气中 10℃-30℃陈化 2-6 小时之后，用乙醇清洗复合膜，除去表面活性剂，得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜；Nafion 膜的浸涂提拉的速率范围为 30 mm/s-120 mm/s，浸涂提拉的次数为 1 次-5 次，（即介孔二氧化硅为 1 层-5 层），多次浸涂提拉间隔的时间为 0 分钟-60 分钟；采用的 Nafion 膜种类为 Nafion117、Nafion115

或 Nafion112。

有益效果:本发明制备 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜的方法具有反应条件温和,方法简便易行的特点,且制备周期短,因而易于放大制备。所得到的复合膜表面具有纳米级的介孔二氧化硅的网络结构,可以有效地阻挡甲醇透过,同时由于介孔二氧化硅网络的亲水性能,复合膜的质子电导率仍然保持与 Nafion 膜相当甚至比 Nafion 膜更高。上述特点使得复合膜应用于直接甲醇燃料电池的前景十分广阔。

具体实施方式

实施例1: 将0.5mol的 Pluronic P123加入到 100 ml的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中,四乙氧基硅烷的浓度为0.5 mol/L,调节pH值为2,然后超声30分钟。Nafion 117膜以30 mm/s的速率浸入上述硅源溶胶中,然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于Nafion 117膜表面。待涂覆了硅源溶胶的膜在10℃条件,空气中陈化2-6小时之后,用乙醇清洗复合膜3次,除去表面活性剂。得到Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有一层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。可以有效的阻挡甲醇透过。复合膜的质子电导率仍然保持与Nafion 膜在同一个数量级。

实施例2: 将0.005mol的 Pluronic F127 加入到 1000 ml的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中,四乙氧基硅烷的浓度为0.5 mol/L,调节pH值为2,然后超声30分钟。Nafion 115膜以100 mm/s的速率浸入上述

硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 112膜表面。此后分别间隔5分钟后重复上述的浸入提拉过程，一共重复4次。待涂覆了硅源溶胶的膜在15℃条件，空气中空气中常温陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有五层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低10倍，而质子电导率仍然保持与Nafion 膜在同一个数量级。

实施例3 将0.01mol的 CTAB 加入到 200 ml的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，四乙氧基硅烷的浓度为 0.5 mol/L，调节pH值为3，然后超声30分钟。Nafion 112膜以120 mm/s的速率浸入上述硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于Nafion 112膜表面。此后分别间隔60分钟后重复上述的浸入提拉过程，一共重复2次。待涂覆了硅源溶胶的膜在空气中25℃陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有三层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低2倍，而质子电导率仍然保持与Nafion 膜相当。

实施例4: 将0.01mol的 Pluronic L121 加入到 130 ml的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，四乙氧基硅烷的浓度为 0.5 mol/L，调节pH值为3，然后超声30分钟。Nafion 117膜以60 mm/s的速率浸入上述硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于

Nafion 117膜表面。此后间隔35分钟后重复上述的浸入提拉过程1次。待涂覆了硅源溶胶的膜在空气中30℃陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有二层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低3倍，而质子电导率仍然保持与Nafion 膜在同一个数量级。

实施例5: 将0.01mol的 Pluronic P123 加入到 80 ml的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，四乙氧基硅烷的浓度为 0.5 mol/L，调节PH值为3，然后超声30分钟。Nafion 112膜以90 mm/s的速率浸入上述硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于Nafion 117膜表面。此后间隔25分钟后重复上述的浸入提拉过程2次。待涂覆了硅源溶胶的膜在空气中20℃陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有三层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低5倍，而质子电导率仍然保持与Nafion 膜在同一个数量级。

实施例 6: 将 0.001mol 的 Brij-56 加入到 600 ml 的四乙氧基硅烷将表面活性剂加入到 0.5 mol/L 的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，调节 pH 值为 2-3，然后超声振荡 30 分钟，得到硅源溶胶；采用的表面活性剂为：Pluronic P123、Pluronic F127、Pluronic L121、Brij-56、Brij-58 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)；表面活性剂与四乙氧基硅烷的摩尔比从 10⁻¹ 到 1-100；

Nafion 膜以恒定的速率浸入上述硅源溶胶中，所述的恒定的速率的范围为 30 mm/s-120 mm/s，然后以该速率拉出硅源溶胶，此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 膜表面，待涂覆了硅源溶胶的 Nafion 膜在空气中 10℃-30℃陈化 2-6 小时之后，用乙醇清洗复合膜，除去表面活性剂，得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜；Nafion 膜的浸涂提拉的速率范围为 30 mm/s-120 mm/s，浸涂提拉的次数为 1 次-5 次，（即介孔二氧化硅为 1 层-5 层），多次浸涂提拉间隔的时间为 0 分钟-60 分钟；采用的 Nafion 膜种类为 Nafion117、Nafion115 或 Nafion112。

烷的乙醇溶液中，四乙氧基硅烷的浓度为 0.5 mol/L，调节PH值为3，然后超声30分钟。Nafion 112膜以120 mm/s的速率浸入上述硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于Nafion 117膜表面。此后间隔55分钟后重复上述的浸入提拉过程3次。待涂覆了硅源溶胶的膜在空气中23℃陈化陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有四层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低4倍，而质子电导率仍然保持与Nafion 膜在同一个数量级。

实施例 7: 将 0.03mol 的 Brij-58 加入到 100 ml 的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，四乙氧基硅烷的浓度为 0.5 mol/L，调节 PH 值为 2，然后超声 30 分钟。Nafion 115 膜以 90 mm/s 的速率浸入

上述硅源溶胶中，然后以该速率拉出硅源溶胶。此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 117 膜表面。此后间隔 35 分钟后重复上述的浸入提拉过程 2 次。待涂覆了硅源溶胶的膜在空气中 26℃陈化将表面活性剂加入到 0.5 mol/L 的四乙氧基硅烷的乙醇溶液中，调节 pH 值为 2-3，然后超声振荡 30 分钟，得到硅源溶胶；采用的表面活性剂为：Pluronic P123、Pluronic F127、Pluronic L121、Brij-56、Brij-58 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)；表面活性剂与四乙氧基硅烷的摩尔比从 10⁻¹ 到 1-100；

Nafion 膜以恒定的速率浸入上述硅源溶胶中，所述的恒定的速率的范围为 30 mm/s-120 mm/s，然后以该速率拉出硅源溶胶，此时硅源溶胶即吸附于 Nafion 膜表面，待涂覆了硅源溶胶的 Nafion 膜在空气中 10℃-30℃陈化 2-6 小时之后，用乙醇清洗复合膜，除去表面活性剂，得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜；Nafion 膜的浸涂提拉的速率范围为 30 mm/s-120 mm/s，浸涂提拉的次数为 1 次-5 次，（即介孔二氧化硅为 1 层-5 层），多次浸涂提拉间隔的时间为 0 分钟-60 分钟；采用的 Nafion 膜种类为 Nafion117、Nafion115 或 Nafion112。

陈化2-6小时之后，用乙醇清洗复合膜3次，除去表面活性剂。得到 Nafion/介孔二氧化硅复合质子交换膜。所得到的复合膜表面具有三层纳米级的介孔二氧化硅的网络结构。复合膜的甲醇透过比未经过改性的膜的甲醇透过低3倍，而质子电导率仍然保持与 Nafion 膜在同一

个数量级。