

# 质子交换膜燃料电池用全氟磺酸 复合膜性能研究

张海林 岳瑞娟 耿东森 赵敏丽 李培金  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**以醇和水为混合溶剂,在高温高压下制得了全氟磺酸树脂回收液,并用 FYPFSA 溶液改善了回收液的成膜性能,然后以 PTFE 多孔膜为增强材料,制成全氟磺酸/PTFE 复合膜用于质子交换膜燃料电池,对复合膜的物理化学性能和电化学性能进行了测定。在 41.5℃、 $p(\text{H}_2) = 0.03 \text{ MPa}$ 、 $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ MPa}$  条件下用复合膜 CM1 组装的电池最大功率密度达到 0.4 W/cm<sup>2</sup>。

**关键词:**质子交换膜燃料电池;FYPFSA 溶液;PTFE;复合膜

中图分类号:TM911.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0171-03

## Research on perfluorsulfonic acid composite membrane for proton exchange membrane fuel cell

ZHANG Hai-ling, YUE Rui-juan, GENG Dong-sen, ZHAO Min-li, LI Pei-jin

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The scrap perfluorsulfonic acid ion exchange membrane was dissolved in the combined solvent of water and alcohol at high temperature and high pressure, and the reclaimed perfluorsulfonic acid resin solution was so obtained. FYPFSA solution was introduced to improve the film forming property of the reclaimed perfluorsulfonic acid resin solution. A perfluorsulfonic acid composite membrane was prepared with mixed perfluorsulfonic acid resin solution and PTFE as a substrate. The chemical performance and electrochemical performance of the composite membrane were also studied. One of the composite films (named CM1) has a max power density of 0.4 w/cm<sup>2</sup> at 41.5℃ when  $p(\text{H}_2) = 0.03 \text{ MPa}$  and  $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ MPa}$ .

**Key words:** PEMFC; FYPFSA solution; PTFE; composite membrane

燃料电池尤其是质子交换膜燃料电池(PEMFC)以其高功率密度、高能量转换效率、可低温启动、环境友好等突出优点而受到瞩目<sup>[1]</sup>。质子交换膜是 PEMFC 的核心组成部件之一,目前在 PEMFC 中得到广泛应用的质子交换膜是 Nafion 膜,该膜的制备工艺复杂,成本较高(600~800 美元/m<sup>2</sup>),按照目前国际市场价格,质子交换膜的成本约占电池总成本的 20%~30%,已成为阻碍 PEMFC 商业化进程的重要因素<sup>[2]</sup>,因此,寻求新型质子交换膜的研究开发成为研究的热点<sup>[3-4]</sup>。鉴于全氟磺酸树脂在电化学性能和化学稳定性方面具有其他材料不可比拟的优势,许多文献<sup>[5-11]</sup>对全氟磺酸与聚四氟乙烯(PTFE)复合膜进行了报道,但所用树脂溶液多为 Nafion 溶液,增强材料多是采用 Gore-Tex(W. L. Gore and Associates)的多孔膜。笔者对实验过程中废弃的全氟磺酸离子交换膜边角料进行溶解回收,制得全氟磺酸树脂回收液,以富源公司提供的全氟磺酸树脂溶液对

其性能进行改善,然后以国产 PTFE 多孔膜为支撑体,制成全氟磺酸/PTFE 复合膜用于质子交换膜燃料电池,并对复合膜的相关性能进行了研究。用基于回收料的复合膜用于燃料电池有利于节约材料,降低成本,这对推动 PEMFC 的商业化具有现实意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

表 1 实验原料、规格及来源

原料名称	规格	来源
全氟磺酸树脂回收液	3.23%	自制
FYPFSA 溶液	15%	北京富源先锋新能源材料有限公司
Nafion 溶液	5%	杜邦公司
PTFE	20 μm	上海新纶纺织助剂有限公司

### 1.2 全氟磺酸离子交换膜的溶解

首先将全氟磺酸离子交换膜边角料剪成小块,用含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数 5% 的双氧水在 80℃ 浸泡 60

收稿日期:2003-11-05

作者简介:张海林(1977-),男,硕士生;李培金(1953-),男,高级工程师,主要从事燃料电池质子交换膜的制备研究,通讯联系人,010-64434855, lipj@mail.buct.edu.cn。

min,以除去有机杂质,再用 0.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液在 80℃ 时浸泡 60 min,以除去膜中的金属污染物。将处理后的膜用 1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 24 h,使膜完全转化为  $Na^+$  型,然后将其置于溶料釜中,以醇和水为溶剂,在一定温度和压力下制得回收料溶液,并通过离子交换柱将回收料溶液由  $Na^+$  型转化为  $H^+$  型。

### 1.3 全氟磺酸/PTFE 复合膜的制备

通过实验发现,回收液在成膜过程中易于发生龟裂现象,为改善回收液的成膜性能,笔者尝试在回收液中加入 FYPFSA (FuYuan's perfluorsulfonic acid solution, FYPFSA solution) 溶液以改善其成膜性能,并拟定了下列配方以考察 FYPFSA 溶液对复合膜各项性能的影响。配方 FYPFSA 溶液:回收液的体积比为 2:1、1:1、1:3、1:5、1:7,相应的复合膜依次编号为 CM1、CM2、CM3、CM4、CM5。制备复合膜之前,为改善 PTFE 多孔膜的润湿性,首先将多孔 PTFE 预浸在无水乙醇中,去除膜表面的有机物并使其适当溶胀。然后将其放在 FYPFSA 溶液与回收液的混合溶液中浸泡一定时间,取出置于平整、光洁的玻璃板上用混合液滴定浸润成膜,经干燥成型,取下置于去离子水中保存备用。

### 1.4 测定

复合膜离子交换当量的测定:精确称取一片经过预处理的膜(约 1.5 g 左右),将其置于 250 mL 锥形瓶中,加入 1 mol/L 氯化钠溶液 50 mL,静置 24 h,以酚酞为指示剂,用 1 mol/L 氢氧化钠标准液滴定至粉红色为终点。

复合膜含水率的测定:将制得的全氟磺酸/PTFE 复合膜在去离子水中(25℃)保存数天后,将复合膜浸泡在 100℃ 去离子水中保温 1 h,取出,放入 25℃ 的水中浸泡 15 min,然后用滤纸吸去膜表面的水分,室温下称量。然后将膜放在 80℃ 真空烘箱中,24h 后取出,再称量。膜中所含水分由两者的质量差求得。

扫描电镜(SEM)测定:用 SEM(S250MK3, Cambridge)观察多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜表面和全氟磺酸/PTFE 复合膜的表面、断面形态,从而确定全氟磺酸树脂浸入到 PTFE 膜的情况。

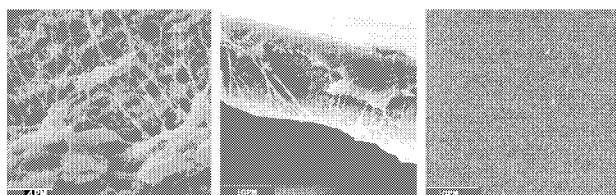
膜电极(MEA)三合一制备:MEA 是 PEMFC 的核心组件之一,通常采用热压工艺制备,笔者则采用直接法涂覆法制作了 MEA。首先将质量分数 5% 的 Nafion 溶液、Pt/C 催化剂,异丙醇经超声振荡充分混合均匀,制成电极浆料,然后将该浆料直接涂敷在经预处理过的复合膜两侧,于真空烘箱中烘干后,置于去离子水中备用。

电池性能的测定:将膜电极三合一从去离子水中取出来,按膜电极、炭纸、双极板的顺序依次组装单电池,然后用燃料电池测试仪(FICY-5C,北京世纪富源燃料电池有限公司)对电池性能进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜表面和横断面的扫描电镜照片

图 1 为复合膜 CM5 和 PTFE 的 SEM 照片。从图 1(a)可以看出,PTFE 多孔膜的表面是粗糙多孔表面,而图 1(b)显示复合膜表面是一平滑表面,没有明显的孔存在,可见 FYPFSA 溶液显著改善了回收液的成膜性能,并且可以推断出已有一层均匀的薄全氟磺酸树脂存在于多孔膜表面。从复合膜的断面照片(c)来看,PTFE 的孔完全被全氟磺酸树脂填充,全氟磺酸树脂均匀分布在 PTFE 膜中。



(a)PTFE 多孔膜表面 (b)复合膜表面 (c)复合膜横断面

图 1 PTFE 多孔膜和复合膜的扫描电镜照片

### 2.2 复合膜的离子交换当量

质子交换膜的交换当量( $E_w$ )是影响膜的各种

(上接第 170 页)

涂层电阻更大,高达  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,比 AMZT 涂层高出一个数量级,对介质的隔离屏蔽能力极强。

### 参考文献

[1] Felius S, Barajas R. [J]. Journal of Coatings Technology, 1998, 61

(775):63.

[2] 万平玉,孙丽娜,刘小光.[J].化工机械,2001,28(3):141-143.

[3] Shao J, Wan P, Liu X, et al. [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1995, 46: 33-38.

[4] 吴辅丰.[J].中国涂料,2002,(4):19-21.

[5] van Vliet C H. [J]. Progress in Organic Coatings, 1998, (34):220-226.

[6] Vecera M, Mleziva J. [J]. Progress in Organic Coatings, 1995, (26): 251-263. ■

性能的重要参数,一般来说离子交换当量小的膜导电性能好,内电阻小,由其组装的燃料电池性能较高。混合溶液中 FYPFSA 溶液与复合膜  $E_w$  值的关系如图 2 所示。从图可以看出,随着 FYPFSA 溶液百分含量的增加,复合膜的离子交换当量呈明显下降趋势。这一现象的出现主要是由于质子交换膜在回收溶解过程中,发生了部分磺酸基团的损失<sup>[12]</sup>,从而使回收液所成膜的  $E_w$  值较高,通过在回收液中加入 FYPFSA 溶液可以显著提高单位质量复合膜中磺酸基团的含量,从而使得复合膜的离子交换当量保持在一个较低的水平。由于复合膜用树脂溶液为回收料与 FYPFSA 溶液,复合膜的离子交换当量相对较高。从曲线可以看出,复合膜的离子交换当量在 1 290 ~ 1 460 g/mol 之间变化,与 Nafion 112 膜 ( $E_w = 1 100$  g/mol) 相比稍大一些,其中复合膜 CM1 的离子交换当量 ( $E_w = 1 290$  g/mol) 与 Nafion 112 膜比较接近(由于在复合膜中引入 PTFE,据离子交换容量的计算式,复合膜的离子交换当量相对于均相膜其测定值偏大,即复合膜的离子交换当量与 Nafion 膜比较不在同一层面上)。

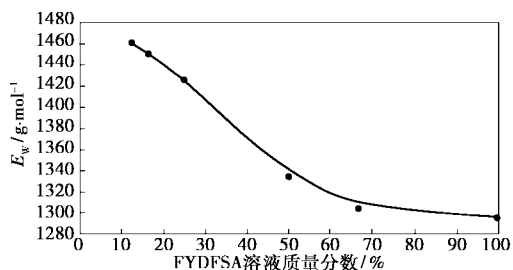


图 2 复合膜  $E_w$  值与 FYPFSA 溶液质量分数的关系图

### 2.3 复合膜的含水率

质子交换膜的含水率与膜的水化性能密切相关。膜的含水率影响质子传导率的原因有 2 方面:一是水分子对膜中的质子的固定磺酸根间的相互作用的影响;二是在不同含水量时,膜的簇团结构发生变化,当高水化度时,离子簇体积,簇间距尺寸变大,有利于质子在膜中传递。从图 3 可以看出,随着 FYPFSA 溶液质量分数的增加,复合膜的含水率呈现明显的上升趋势,这主要是由于随着 FYPFSA 溶液的加入,复合膜中对水具有吸附作用的磺酸基团的含量得到了相应提高,从而使膜的含水率也随之增大。通过实验发现当 FYPFSA 溶液质量分数达到 40% 以上时,复合膜的含水率已超过 40%,与 Nafion 112 膜的含水率(50%)接近。

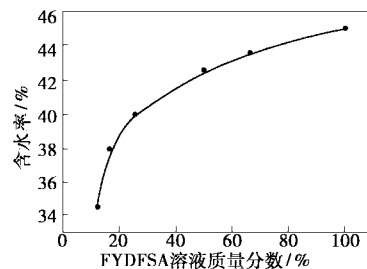
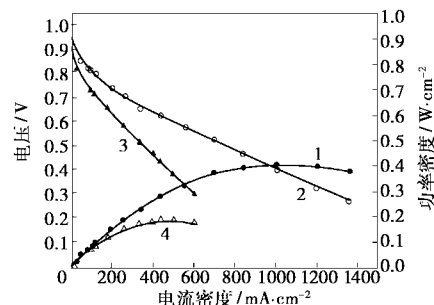


图 3 FYPFSA 溶液质量分数与复合膜含水率的关系

### 2.4 复合膜的电池性能

图 4 为用不同配比的复合膜组装的 PEMFC 单电池于 41.5℃ 的极化曲线图(氧压 0.2 MPa, 氢压 0.03 MPa, 电池温度 41.5℃)。从极化曲线可以看出,复合膜电压降主要集中在第一段和第三段,对不同配比的复合膜而言,CM1 复合膜的电池开路电压与 CM5 复合膜接近,均为 0.95 V 左右。但是由于 CM5 其含水率,离子交换容量较低,由其组装的电池有较大的欧姆电阻,使得其电池性能要明显低于 CM1。例如,对复合膜 CM5,在电压达到 0.4 V 时,功率密度仅为 0.17 W/cm<sup>2</sup>,而对复合膜 CM1,当电压为 0.4 V 时,其电流密度达到 1 000 mA/cm<sup>2</sup> 时,功率密度达到 0.4 W/cm<sup>2</sup>,这一数值与大连化物所用 Nafion 112 组装的单电池在温度 40℃,操作压力氢压 0.31 MPa、氧压 0.45 MPa 下得到的最大功率密度值 0.55 W/cm<sup>2</sup><sup>[13]</sup> 相比要小,但对以回收料为原料的复合膜 CM1 而言,由于具有成本上的优势,如果对其性能进一步加以改进,其还是很有希望应用于质子交换膜燃料电池。

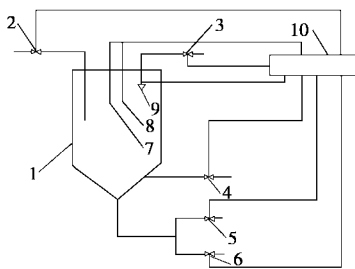


1—(CM1) P-I; 2—(CM1) V-I; 3—(CM5) V-I; 4—(CM5) P-I

图 4 复合膜电池性能曲线

### 3 结论

在全氟磺酸回收液中加入一定量的 FYPFSA 溶液能显著改善回收液的成膜性能。复合膜的含水率 (下转第 175 页)



1—反应器主体;2—进水阀;3—出水阀;4—排泥阀;5—空气阀;  
6—氮气阀;7—DO仪;8—pH计;9—水位计;10—中控器

图1 反应装置示意图

### 1.3 实验方法

**污泥的驯化:**将污泥用生理盐水洗涤后曝气24 h,按补加废水,充氮气5 min后厌氧2 h,开始曝气,好氧4 h,静置排水,为一周期驯化污泥。循环多个周期,驯化污泥2个月。

**厌氧-好氧过程 PHAs 的积累:**驯化后的污泥置于SBR反应器中,控制MLSS(活性污泥)浓度约为5 000 mg/L。加入模拟废水按厌氧2 h每隔0.5 h取样,好氧4 h每隔1 h取样,测定上清液的COD和 $\text{PO}_4^{3-}$ 、污泥总磷、PHAs的含量。

**厌氧条件下培养 PHAs:**驯化后的剩余污泥在葡萄糖8 g/L的模拟废水中厌氧培养2 h,提取PHAs后称其质量及检测结构。

**PHAs的提取<sup>[7]</sup>:**将活性污泥静置30 min后取沉降物于室温下4 000 r/min离心20 min,将沉淀物于80℃下烘制36 h后得到干细胞,用搅拌机将其打碎

(上接第173页)

在34%~45%之间;离子交换当量在1 290~1 460 g/mol之间。总的说来,与Nafion膜相比尚有一定差距。但复合膜CM1的含水率与离子交换当量与Nafion膜较接近。随着混合液中FYPFSA溶液质量分数的增加,含水率、离子交换容量、电池性能相应提高,CM1电池性能要明显好于CM5。当外接电压为0.4 V时,用复合膜CM1组装的电池功率密度达到0.4 W/cm<sup>2</sup>,距离燃料电池的应用要求还有一定距离。但由于复合膜CM1具有成本上的优势,如果对其性能进一步加以改进,很有希望应用于质子交换膜燃料电池。

### 参考文献

[1] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 6-9.  
[2] 荆丹敏, 刘富强, 于景荣, 等. [J]. 膜科学与技术, 2002, 22(5):

成细微的颗粒或粉末。称取8 g粉末状的干细胞于三角瓶中,加入100 mL氯仿和100 mL次氯酸钠(NaClO饱和溶液与水的体积比为3:10)溶液,盖上木塞,于30℃下水浴200 r/min振摇90 min后,将溶液全部移入200 mL离心管中,于8℃下5 000 r/min离心30 min吸取最下层的氯仿在80℃下蒸发至约5 mL,加入25 mL甲醇,将溶液转移到锥形瓶中振荡10 min放置过夜。溶液经滤纸抽滤后将沉淀干燥即为细胞内含物,准确称量其质量。

### 1.4 分析方法

化学耗氧量(COD)采用重铬酸钾法;总磷(TP)采用硝酸-高氯酸法消解,钼锑抗分光光度法分析;可溶性磷酸盐使用钼锑抗分光光度法<sup>[8]</sup>。

**PHAs<sup>[9]</sup>的含量:**取一定量的污泥(含PHAs为5~50 μg的范围),用次氯酸钠-热氯仿法萃取PHAs(PHAs在氯仿层),蒸走氯仿,加入10 mL的浓硫酸,100℃下反应10 min,冷至室温,235 nm下紫外分光光度计测定吸光度,再根据工作曲线确定PHAs的含量。

PHAs的结构测定使用<sup>1</sup>H核磁共振(<sup>1</sup>HNMR,使用AdvanceDRX-400型超导核磁共振仪,德国Bruker公司)和傅立叶变换红外(FT-IR)光谱测试(样品用KBr压片,Vector33型,德国Bruker公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性污泥驯化前后的污泥指数、含磷率比较

经过近2个月的驯化,污泥的颜色由棕黑色渐

12-16.  
[3] 卢婷利,梁国正,辛文利,等. [J]. 化工新型材料, 2002, 30(4): 6-12.  
[4] Kerres J A. [J]. J Membr Sci, 2001, 185: 3-27.  
[5] Nouel K M, Fedkiw P S. [J]. J Electrochim Acta, 1997, (43): 2381.  
[6] Joongpyo Shim, Heung Yong Ha, et al. [J]. J Power Sources, 2002, (109): 412-417.  
[7] W I Gore & Associates Inc. Ultra-thin integral composite membrane [P]. US 5547551, 1996-08-20.  
[8] E I Du Pont de Nemours and Company. Method for making reinforced ion exchange membranes [P]. US 5447636, 1995-09-05.  
[9] Foster-Miller Inc. Composite solid polymer electrolyte membranes [P]. US 6248469, 2001-7-19.  
[10] Johnson Matthey Public Co Ltd. Composite membranes [P]. US 6042958, 2000-3-28.  
[11] 刘富强, 荆丹敏, 于景荣, 等. [J]. 电化学, 2002, (1): 86-92.  
[12] 陈凯平, 张杰, 刘兰香. [J]. 氯碱工业, 2001, (1): 15-18.  
[13] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 240. ■