

# 新能源汽车燃料电池用质子交换膜的制备及性能

陈 坤 兰江波 黄建庭 姚榕杰 韦生飞

上汽通用五菱汽车股份有限公司 广西柳州 545000

**摘要:** 随着科学技术的不断进步, 新能源燃料在各个领域, 以自身优势承载着汽车燃料的使用责任, 在经过降冰片烯湿后产生的共聚物经过多重连接, 得到了含量不同的交联型降冰片烯共聚物薄膜针对其性能进行深入研究, 保障薄膜具有安全性、稳固性、可靠性, 使其薄膜分解的温度得以有效控制。本文针对新能源汽车燃料电池用质子交换膜的制备和性能进行深入分析研究, 保障高交联度薄膜具有优质的传导性和甲醛, 渗透甲醇透过率等优质性能进行深入分析。

**关键词:** 降冰片烯共聚物; 交联; 质子交换膜; 燃料电池

## Preparation and performance of proton exchange membrane for fuel cell of new energy vehicle

Kun Chen, Jiangbo Lan, Jianting Huang, Rongjie Yao, Shengfei Wei

Saic-gm-wuling Automobile Co., LTD., Liuzhou 545000, Guangxi, China

**Abstract:** Along with the advance of science and technology, new energy fuel in various fields, with their own advantages is bearing the weight of the use of car fuel duty, after norbornadiene ene wet resulting copolymer after multiple connections, got the type crosslinked with different content of norbornadiene olefin copolymer film in-depth study on its performance, protection film has the security, stability, reliability, The temperature of film decomposition can be effectively controlled. This paper conducts in-depth analysis and research on the preparation and performance of proton exchange membrane for fuel cell of new energy vehicles, so as to ensure that the film with high cross-linking degree has high quality conductivity, formaldehyde and permeable methanol transmittance.

**Keywords:** Norbornene copolymer; Crosslinking; Proton exchange membrane; A fuel cell

本着低碳、环保、节能、减排的各项举措, 为了响应国家号召, 汽车工程正逐渐由原来的尾气排放等不良方式, 向着绿色化、环保化方向迈进, 使新能源汽车以电池为动力, 更加的绿色环保。推出新能源汽车电池的燃料由电池的种类进行划分, 电池种类分为燃料电池和锂电池, 甲醇燃料电池具有优质的环, 低碳, 环保, 绿色节能等特点, 质子交换膜是甲醇燃料中重要的组成部分, 在吸收电池的正负极同时防止甲醇渗透影响到质子交换膜, 正因如此, 甲醇燃料电池的质子交换膜, 通常根据力学的稳定性, 化学的优质性进行深入研究, 使甲醇燃料电池的质子交换膜材料有聚醚醚酮、甲醇燃料电池的质子交换膜材料有聚聚醚砜、甲醇燃料电池的质子交换膜材料有聚聚醚亚胺等。相对于以上材料来说, 环烯烃共聚物也是一种具有较高机械强度、较低介电常数

和优异化学稳定性的高分子材料。通过对环烯烃共聚物的结构优化, 可以进一步提高其耐热性、质子传导性等。若将环烯烃共聚物薄膜用作直接甲醇燃料电池的质子交换膜, 则能有望进一步提升其综合性能。本工作制备了一种降冰片烯共聚物, 经过接枝和交联, 得到了交联度和咪唑磷酸盐基团含量不同的交联型降冰片烯共聚物薄膜, 并将其用作直接甲醇燃料电池的质子交换膜, 研究了其结构与质子传导率、甲醇透过率的关系, 并对质子传导的机理进行了探讨。

### 一、实验部分

#### 1. 主要原料

降冰片烯共聚单体中, 与乙烯和第二共聚烯烃, 难点在于第二共聚烯烃, 目前主要为降冰片烯, 而降冰片烯的生产, 需要至少四个环节。通过裂解提双环戊二烯,

再通过双环戊二烯裂解制取环戊二烯, 再通过环戊二烯合成反应, 生产降冰片烯, 这期间有乙烯、双环戊二烯的多重反应过程。由于中间过程复杂, 并且多个环节存在严重的技术壁垒, 所以目前暂无降冰片烯生产企业。

## 2. 主要仪器与设备

主要仪器与设备进行研究时使用Prestige-21型傅里叶变换红外光谱仪, 在进行深入研究使CMT8502型万能试验机, 对Q50型热失重仪进一步的进行优化实验, 把CHI660型电化学工作站进行进一步的交联密度谱仪实验。

## 3. 降冰片烯共聚物的合成

降冰片烯共聚物多采用“顶端带帽”的方法来合成, 典型的反应就是将环戊基或者环己基三氯硅烷在丙酮的水溶液中水解制备得到, 然后再三乙胺的存在下加入另一种三氯硅烷, 进行关环反应, 得到闭合的笼型结构。碳基超级电容器具有充放电时间短、使用温度范围宽、循环寿命长、安全性能好等诸多优点, 是最具应用前景的新型储能装置之一。但是, 与二次电池相比, 其能量密度较低。在保持碳基超级电容器高比功率的前提下, 通过调控多孔碳电极材料的孔隙结构来提高其能量密度是该领域的研究重点。研究表明, 孔径与净电解液离子尺寸相当的超微孔碳拥有大比容量储能特性, 但介/大孔尺度的离子传输通道的缺乏影响其大倍率充放电性能。提出以具有分子内有机/无机杂化特点的多面体低聚倍半硅氧烷作为碳源和产生均匀微孔的自模板, 嵌段共聚物聚集体或者胶态晶体为产生有序介孔的软、硬模板, 合成出有序微/介分孔径碳。将反应瓶中的混合物倾倒自组成分级多孔碳的新方法, 将盐酸乙醇溶液中, 使聚合物充分沉淀, 由于分子中硅氧笼的分子尺度模板效应以及嵌段共聚物和所用的胺基功能化合物聚合物充分沉淀间良好的组装适应性, 所得碳既拥有十分均匀的微孔, 也拥有高度有序的介孔。通过简单地采用具有不同比的嵌段共聚物, 材料的介观对称性可以为二维六方和体心立方。另外, 为富含氮元素的碳源前驱体, 氮官能团也能自发掺杂到碳材料中, 由于能够显著减小电荷传递阻力, 该类分孔径碳与纯微孔碳相比表现出良好的倍率性能。

表1 降冰片烯共聚物的配方

配	方	NB用量/mmole	NBEA用量/mmole
1		18.0	2.0
2		16.0	4.0
3		14.0	6.0
4		12.0	8.0
5		10.0	10.0

## 4. 降冰片烯共聚物的接枝

降冰片烯共聚物在汽车制造行业中应用量最大, 此类产品的回收利用主要采用的工艺方法是: 先去掉产品表面的涂料-粉碎-清洗-再造粒-添加新料后生产新产品。这样在保险杠和仪表板生产中, 就能节约大量原材料取得较好的经济效益。在汽车轮胎行业中在大量用料的轮胎主体和胎面部位上无法推广使用, 只在内胎、白胎侧、胎条等部位少量, 具有优良的耐水性、耐热耐寒性和耐候性, 又有施工简便等特点, 电气和电子行业在电气和电子行业中主要利用降冰片烯的优良电绝缘性、耐候性和耐腐蚀性, 在许多电气部件中采用了此类橡胶在变压器绝缘垫、电子绝缘护套方面也大量采用降冰片烯制作。

## 5. 降冰片烯共聚物薄膜的制备

接枝共聚物是指聚合物主链的某些原子上接有与主链化学结构不同的聚合物链段的侧链的一种共聚物, 称为接枝共聚物, 如接枝氯丁橡胶、高抗冲聚苯乙烯。大分子链通过化学键与适当的支链或官能侧基结合的反应, 形成的产物称为接枝共聚物。接枝共聚物的性能取决于主链和支链的组成、结构、长度和支链数目, 长支链接枝类似共混物, 短支链接枝类似无规共聚物。通过共聚, 两种不同性质的聚合物可以接枝在一起, 形成具有特殊性质的接枝物。因此, 聚合物接枝改性已成为拓展聚合物应用领域、改善聚合物材料性能的一种简单有效的方法。吡啶功能化的PGMA/EVA-g-St接枝共聚物/EPR-g-PS接枝共聚物采用苯乙烯对乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)进行溶胀接枝悬浮聚合的工艺, 制备了EVA-苯乙烯(St)接枝共聚物, 其接枝链的粘均分子量为15万左右, 接枝度为25%-47%, 实验研究了不同EVA与苯乙烯的配比对接枝产物的分子量, 接枝率、材料的拉伸强度、断裂伸长率及电性能的影响。mPEG-b-聚(L-缬氨酸)(PEV)二嵌段聚合物是由L-缬氨酸n-羧酸酐(L-valNCA)开环聚合而成。通过改变左旋缬氨酸NCA的聚合度, 研究了多肽链长度与二级结构、自组装行为和水凝胶性能的关系。然后, 用纤维细胞NIH/3T3细胞研究合成的四种水凝胶聚合物的细胞毒性和三维细胞培养能力。

## 二、结果与讨论

### 1. 共聚物的结构

嵌段共聚物一是先进行一种单体的聚合反应, 所形成的活性的链段与另一种单体反应; 二是通过两种活性链段之间的反应自由基偶合、端基间化学反应形成嵌段共聚物。将聚苯乙烯和聚乙烯两种均聚物塑炼, 形成

带有自由基的两种链段, 两种链段偶合后会产生聚苯乙烯-聚乙烯嵌段共聚物, 接枝共聚物通过链转移反应使共聚物的主链上产生自由基, 然后引发另一单体的聚合反应, 产生另一单体构成的支链。共聚物的相分离应用水和油、溶液、纳米模板、纳米尺度分离、催化剂和半导体器件等。共聚物相分离后的结构存在球状相、六方柱状相、层状相和双连续回转状相、晶体点阵、胶束等结构

## 2. 共聚物的拉伸性能

薄膜的拉伸强度均处于较高水平, 对比熔融纺丝原理分析了熔喷工艺中溶体的细化历程, 将熔喷工艺模头下方分空间成挤出胀大区、向下拉伸区和气流拉伸区。薄膜的拉伸由于高聚物熔体具有松弛特性, 使得熔体从喷丝孔被挤出而没有被拉伸前, 熔体发生挤出胀大现象, 直径比喷丝孔直径大, 这个现象发生在距离很近且长度很小的区域内, 常常被人们所忽略, 薄膜的拉伸向下拉伸区是聚合物熔体主要细化的区域, 在该区域内, 聚合物熔体被空气射流快速拉伸细化成很细的纤维。

## 3. 聚合物的热稳定性

薄膜聚合物相对低的耐热性可以从热化学稳定性和热自持来说, 热化学稳定性差来自于分子中化学键相对不稳定, 毕竟还是有机物为绝对主体, 共价键在热作用下容易形成自由基, 也容易和主链上的活性基团发生作用。即便在自由基反应角度看来比较稳定的材料, 其主链基本结构键能不算高这一事实本身也是材料的大限, 温度高了至少会热裂解。热自持差是因为除去热固性聚合物外, 其他聚合物在分子层面用来维持宏观力学强度的机制是依靠分子间由于熵作用的缠结, 而不像其他无机物或小分子那样具有自己的离子晶体或者分子晶体结构。

表2 NB-NBE-polyBr 薄膜的热性能

试样	t5%/°C	t50%/°C	残炭率(w), %
1	320	424	3
2	322	440	8
3	379	447	10
4	392	451	23
5	405	455	26

## 4. 共聚物薄膜的质子传导率

当温度不变时, 由于温度增加, 外界能量的输入导

致分子链的平均内能增加, 链段活性增强, 势必会导致分子链之间的活动性增强; 在宏观上即体现为整块材料与温度相关的粘-弹性的连续变化, 以及玻璃化转变温度和脆切转变温度这两个代表温度。导电性差本来我是想拿能级说的, 不过考虑到既然是一整套分子, 而且还是聚合物这种带分子量分布的分子, 还是拿能带理论来套更合适一些。毕竟是有有机物, 不能电离也没有掺杂, 想导电得找载流子, 既然不能电离也没有掺杂, 那载流子只能靠电子活化来提供, 但聚合物本身一般禁带宽度都很大, 不是随随便便能导电。

## 5. 共聚物薄膜的甲醇透过率

随着交联度的增加, 气流拉伸区为远离模头的一个区域, 在该区域内, 聚合物熔体基本上停止细化达到直径相对稳定的状态, 纤维温度降低而逐渐发生固化, 薄膜的拉伸细化过程分为三个区域, 分别叫一区、二区和三区。

## 三、结论

聚合物的主要元素还是太高温肯定不行, 一定高温下分子链也会移动, 改变聚合物内部构造, 导电性的话首先要能够自由移动的电子, 然后需要可流通的结构, 类似共轭这样的聚合物挺多, 聚乙炔, 聚吡咯, 聚苯胺, 聚噻吩等, 耐热性可以从官能团的角度出发, 讨论温度高低对不同官能团的影响。导电性可以从单体聚合时是否有提供电子自由移动的诸如双键轨道, 讨论电子是否可以自由移动。

## 参考文献:

- [1]刘志祥, 钱伟, 郭建伟, 等. 质子交换膜燃料电池材料[J]. 化学进展, 2011, 23 (Z1): 487-500.
- [2]贺高红, 焉晓明, 吴雪梅, 等. 燃料电池非氟质子交换膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31 (3): 140-144.
- [3]付凤艳. 离子型聚合物在质子交换膜中的应用[J]. 化工新型材料, 2020, 48 (5): 63-66.
- [4]付凤艳, 程敬泉. 磺化聚磷腈类质子交换膜研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48 (8): 14-15.
- [5]付凤艳, 程敬泉. 静电纺丝纳米纤维在燃料电池质子交换膜中应用的研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37 (4): 405-415.