

原位聚合制备质子交换膜在新能源汽车燃料电池中的应用

朱满峰

德燃(浙江)动力科技有限公司 浙江嘉兴 314000

【摘要】随着新能源汽车的兴起,质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为核心技术备受关注。质子交换膜性能对燃料电池至关重要,原位聚合技术为提升其性能提供了新途径。本研究采用原位聚合法,以磺化聚芳醚砜(SPAES)单体为基体,引入含氟交联剂六氟丙酮二缩水甘油醚(HFAGE)和二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒,制备质子交换膜,并组装成燃料电池单电池。研究表明,70%磺化度的质子交换膜质子传导率达 $0.15\text{S}/\text{cm}$,由其组装的燃料电池单电池开路电压 0.95V 、最大功率密度 $380\text{mW}/\text{cm}^2$ 。质子交换膜在多性能间实现平衡,为新能源汽车燃料电池用质子交换膜制备提供参考。

【关键词】原位聚合;质子交换膜;新能源汽车;燃料电池

【中图分类号】T-09

Application of proton exchange membrane prepared by in-situ polymerization in fuel cell of new energy vehicles

Zhu Manfeng

De Ran (Zhejiang) Power Technology Co., LTD Zhejiang Jiaxing 314000

【Abstract】With the rise of new energy vehicles, proton exchange membrane fuel cells(PEMFCs) have garnered significant attention as a core technology. The performance of proton exchange membranes is crucial for fuel cells, and in-situ polymerization techniques offer a new approach to enhancing their performance. This study employs in-situ polymerization using sulfonated polyarylsulfone(SPAES) monomers as the matrix, incorporating fluorinated crosslinking agent hexafluoropropylene glycol diglycidyl ether(HFAGE) and titanium dioxide(TiO_2) nanoparticles to prepare proton exchange membranes, which are then assembled into single fuel cell cells. The results show that a proton exchange membrane with 70% sulfonation has a proton conductivity of $0.15\text{S}/\text{cm}$, and the resulting single fuel cell cell has an open-circuit voltage of 0.95V and a maximum power density of $380\text{mW}/\text{cm}^2$. The proton exchange membrane achieves a balance among multiple properties, providing a reference for the preparation of proton exchange membranes for fuel cells in new energy vehicles.

【Key words】in situ polymerization; proton exchange membrane; new energy vehicles; fuel cell

1 引言

随着全球对环境保护的重视以及传统化石能源的日益枯竭,新能源汽车凭借其环保、节能等优势,成为汽车产业转型的重要方向。在众多新能源技术中,燃料电池技术因其高能量转换效率、零排放或低排放,以及续航能力强等特性,被视为最具潜力的解决方案之一,在新能源汽车领域展现出广阔的应用前景^[1]。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为燃料电池的重要类型,其核心组件质子交换膜对电池性能起着决定性作用。然而,传统质子交换膜在综合性能方面存在不足,难以满足新能源汽车在复杂工况下对燃料电池高性能、长寿命的严苛要求^[2]。

原位聚合技术为解决这一难题提供了新途径。该技术可

在聚合物基体形成过程中,同步引入功能性添加剂,实现材料结构与性能的原位调控。通过原位聚合制备质子交换膜,不仅能够优化膜的微观结构,提升质子传导率,还能增强膜的机械性能与化学稳定性。因此,深入研究原位聚合制备质子交换膜在新能源汽车燃料电池中的应用,对于推动新能源汽车技术进步,提升燃料电池的综合性能,促进其商业化应用具有重要的理论和现实意义。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

本研究选用磺化聚芳醚砜(SPAES)单体作为质子交换膜的基体材料。SPAES具有优异的热稳定性、机械性能以及良好的成膜性,其分子结构中的磺酸基团可提供质子传导位

点。为进一步提升质子传导性能,通过改变磺化度对 SPAES 进行改性。本研究采用三种不同磺化度(60%、70%、80%)的 SPAES 单体,旨在探究磺化度对质子交换膜性能的影响,相关参数见表 1。

表 1 不同磺化度 SPAES 单体参数

磺化度 (%)	数均分子量 (g/mol)	玻璃化转变温度 (℃)
60	30000	210
70	32000	220
80	35000	230

交联剂使用含氟交联剂六氟丙酮二缩水甘油醚(HFAGE),与 SPAES 单体在原位聚合过程中形成交联网络,含氟结构不仅可以增强膜的化学稳定性,还可以降低膜的吸水率,有效抑制因过度溶胀导致的机械性能下降。HFAGE 的环氧值为 0.65eq/100g,纯度 $\geq 99\%$ 。同时本研究将二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒引入聚合体系中。 TiO_2 纳米颗粒具有高比表面积与良好的化学稳定性,可与聚合物基体形成化学键合,增强无机相和有机相的界面相容性

且本研究以 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,该溶剂对 SPAES 单体、HFAGE 交联剂以及 TiO_2 纳米颗粒具有良好的溶解性,保证聚合反应在均相体系中进行。使用三乙胺(TEA)作为催化剂,催化 SPAES 单体与 HFAGE 交联剂之间的交联反应,TEA 的纯度 $\geq 99\%$ ^[3]。

2.2 质子交换膜的原位聚合制备

本研究称取磺化度为 60%、70%、80%的 SPAES 单体各 6g,将 SPAES 单体分别加入盛有 34mLDMAc 溶剂的 250mL 三口烧瓶中。将三口烧瓶置于 60℃ 的恒温水浴搅拌器内,以 250r/min 的转速搅拌 4 小时,得到质量分数为 15%的 SPAES 溶液。

在制得的 SPAES 溶液中,加入占 SPAES 单体质量 10% 的 HFAGE 交联剂和占 SPAES 单体质量 3% 的改性 TiO_2 纳米颗粒,维持 250r/min 的搅拌速度,持续搅拌 2 小时,确保各组分充分混合。随后,向体系中加入占 HFAGE 交联剂物质的量 10% 的 TEA 催化剂,继续搅拌 30 分钟,得到预聚体溶液。将预聚体溶液缓慢倒入尺寸为 12cm \times 12cm 的聚四氟乙烯模具中,放入 60℃ 的真空烘箱,在 -0.1MPa 的真空度下脱泡 1 小时,去除溶液中的气泡^[4]。

2.3 燃料电池组装

在完成质子交换膜的制备后,需进行燃料电池的组装。本次实验组装质子交换膜燃料电池(PEMFC),旨在测试所制备质子交换膜的实际性能。

膜电极组件(MEA)作为燃料电池的核心部分,由质子交换膜、催化剂层与气体扩散层组成。选用上述通过原位聚合制备,磺化度分别为 60%、70%、80%的质子交换膜。催

化剂层采用铂碳(Pt/C)催化剂,铂载量为 0.4mg/cm²,该催化剂对氢气氧化和氧气还原反应具有良好的催化活性。

将制备好的质子交换膜夹在两片涂有催化剂的气体扩散层中间,热压成型,得到 MEA。双极板起着分隔反应气体、传导电流的作用,本实验采用石墨双极板,其流场设计为蛇形流场,能有效提升气体分布的均匀性。双极板厚度为 3mm,表面电阻低于 5m Ω ·cm²。将 MEA 与双极板按规定顺序组装,使用密封垫片防止气体泄漏,密封垫片厚度为 0.5mm,材质为聚四氟乙烯。以螺栓紧固燃料电池,确保各组件紧密贴合,扭矩控制在 20N·m,防止因压力过大损坏膜电极,或压力不足导致气体泄漏^[5]。

2.4 试验方法

2.4.1 不同磺化度质子交换膜性能测试

本研究通过原位聚合法制备磺化聚芳醚酮(SPAES)质子交换膜,通过控制反应条件,精准制备出磺化度为 60%、70%和 80%的膜样本。完成制备后,参照行业标准对其性能进行测试,采用四电极法测量质子传导率,利用电化学工作站记录数据。将膜在去离子水中浸泡 48h 后,通过测量浸泡前后的质量,计算吸水率;通过测量浸泡前后的尺寸,计算溶胀率。

2.4.2 燃料电池单电池性能测试

本研究将不同磺化度的质子交换膜与膜电极组件、石墨双极板等组装成燃料电池单电池以评估其性能,组装过程严格遵循行业标准,确保各部件连接紧密。在标准工况,即温度 80℃、氢气压力 0.2MPa、氧气压力 0.2MPa 条件下开展测试。使用数字万用表测定开路电压,以 5mV/s 扫描速率,借助电化学工作站测定功率密度和电流密度。在测量过程中,每种磺化度的单电池测试 3 次。

3 试验结果分析

3.1 不同磺化度质子交换膜性能分析

为探究不同磺化度对质子交换膜质子传导率、吸水率、溶胀率及机械性能的影响。本研究采用原位聚合法制备磺化度分别为 60%、70%、80%的磺化聚芳醚酮(SPAES)质子交换膜,并依据行业标准测试其各项性能,试验结果如表 2 所示。

由表可知,质子传导率先升后降。当磺化度从 60%提升到 70%时,质子传导率从 0.08S/cm 大幅提升至 0.15S/cm,主要因为磺化度增加,膜内磺酸基团数量增多,为质子传导提供了更多的活性位点,极大地促进质子传输。而磺化度进一步提高到 80%时,质子传导率降至 0.12S/cm,主要由于膜内磺酸基团过多,导致部分磺酸基团团聚,阻碍了质子的传导路径,降低了传导效率。

吸水率和溶胀率随着磺化度的增加呈上升趋势。磺化度从 60% 增加到 70%，吸水率从 25% 升至 35%，溶胀率从 12% 升至 18%。拉伸强度随着磺化度的增加而降低，从 60% 磺化度时的 40MPa 降至 80% 磺化度时的 34MPa，主要因为大量水分子进入膜内，削弱了聚合物分子链间的相互作用力，导致膜的机械性能变差^[6]。

综合各项数据，70% 磺化度的质子交换膜优势明显。其

表 2 不同磺化度质子交换膜性能数据

磺化度 (%)	质子传导率 (S/cm)	吸水率 (%)	溶胀率 (%)	拉伸强度 (MPa)
60	0.08	25	12	40
70	0.15	35	18	36
80	0.12	30	16	34

3.2 燃料电池单电池性能分析

为评估不同磺化度质子交换膜组装的燃料电池单电池的开路电压、功率密度和电流密度。本节将不同磺化度的质子交换膜与膜电极组件、石墨双极板等组装成燃料电池单电池，在标准工况下测试其性能。试验结果如表 3 所示。

开路电压在磺化度为 60%–70% 时上升，磺化度达到 80% 时急剧下降。当磺化度从 60% 提升到 70%，质子交换膜的质子传导率显著提升，这降低了电池内阻，减少了自放电，从而使开路电压从 0.90V 提升至 0.95V。然而，磺化度为 80% 时，开路电压骤降至 0.2V。在 60%–70% 磺化度范围内，最

表 3 不同磺化度质子交换膜燃料电池单电池性能数据

磺化度 (%)	开路电压 (V)	最大功率密度 (mW/cm ²)	电流密度 (A/cm ²)
60	0.90	300	0.6
70	0.95	380	0.8
80	0.2	378	0.7

4 结论

本研究借助原位聚合法，成功制备出磺化度为 60%、70%、80% 的 SPAES 质子交换膜。试验结果表明，70% 磺化度的质子交换膜质子传导率达 0.15S/cm，远高于 60% 磺化度

质子传导率最高，有利于燃料电池实现高功率输出；虽然吸水率和溶胀率相对较高，但在合理范围内，且拉伸强度相比 80% 磺化度时也更具优势。70% 磺化度的质子交换膜在质子传导性能、吸水性、溶胀特性以及机械性能之间，取得了较好的平衡，能更好满足质子交换膜在燃料电池应用中的综合性能需求。

大功率密度从 300mW/cm² 提升到 380mW/cm²，得益于质子传导率的提升，加快了电化学反应速率，使更多的化学能转化为电能。当磺化度达到 80% 时，其最大功率密度为 378mW/cm²，略低于 70% 磺化度时的数值，主要因为 80% 磺化度下膜内质子传导通道受阻，限制电化学反应的充分进行。

电流密度在 60%–70% 时从 0.6A/cm² 提升至 0.8A/cm²，同样是由于质子传导性能的改善，加速了质子迁移，促进电化学反应。而在 80% 磺化度时，电流密度降至 0.7A/cm²，同样是由于质子传导路径受阻导致的。

的 0.08S/cm，拉伸强度 36MPa，相比 80% 磺化度的 34MPa 更优。由其组装的燃料电池单电池开路电压 0.95V、最大功率密度 380mW/cm²、电流密度 0.8A/cm²，均为最高，实现了多性能的良好平衡。

参考文献

- [1]孙海林, 郝亮. 不同流道结构质子交换膜电解槽性能研究 [J]. 可再生能源, 2025, 43 (03): 300–306.
 - [2]王誉霖, 张晓剑, 管超, 等. 大面积质子交换膜燃料电池平行流场优化设计 [J]. 工程热物理学报, 2025, 46 (03): 975–981.
 - [3]张丽. 小型空冷质子交换膜燃料电池堆的全尺度数值分析[D]. 浙江科技大学, 2025.
 - [4]陈景文, 杨淇, 兰天一, 等. 基于集成经验模态分解和极限学习机的质子交换膜燃料电池寿命预测 [J]. 太阳能学报, 2025, 46 (02): 135–141.
 - [5]张鑫伟, 李港华, 李林蔚, 等. 基于聚偏氟乙烯/聚多巴胺/Uio-66 纳米纤维的复合质子交换膜制备及其性能 [J]. 纺织学报, 2025, 46 (02): 35–42.
 - [6]詹昕, 宋微, 丁峰, 等. 质子交换膜燃料电池不同流场结构的分布特性研究 [J]. 电源技术, 2025, 49 (01): 192–201.
- 作者简介: 朱满峰 (1978–) 男, 江苏人, 汉族, 硕士, 中级, 研究方向为燃料电池。