

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95139097

※申請日期：95.10.24

※IPC 分類：H01M8/10
H01M2/14**一、發明名稱：**

一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜及其製造方法

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：元智大學

代表人：彭宗平

住居所或營業所地址：桃園縣中壢市遠東路 135 號

國籍：中華民國

三、發明人：(共5人)

姓名：1. 孫一明

2. 鄭香福

3. 蘇郁蕙

4. 賴君義

5. 劉英麟

國籍：1-5 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：95年7月20日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜及其製造方法，特別是指一種利用質子交換膜表面改質技術，來製造用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的方法及其成品。

【先前技術】

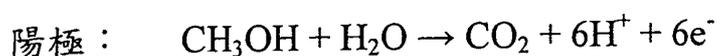
我國現有的發電方式係有火力、水力、核能等方式，主要以火力與核能發電為主，但兩者都有環境污染的疑慮，且再過數年核電廠的使用年限已到，是否延役仍是個未知數，再加上近年來環保意識的提升，因此替代能源的開發已成為一個重要的課題。

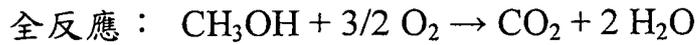
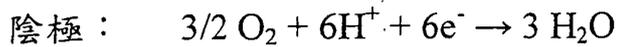
目前第四代發電技術-燃料電池-已廣泛地被研究開發，燃料電池(Fuel Cell, FC)是一種電化學的發電裝置，不同於傳統常見的電池，燃料電池等溫地按電化學方式直接將化學能轉化為電能。它不經過熱機過程，因此不受卡諾循環的限制，能量轉化效率高(40~60%)；環境衝擊小，幾乎不排放氮氧化物和硫氧化物；二氧化碳的排放量也比傳統發電廠減少 40%以上，由於燃料電池發電不經燃燒，因此發電效率比一般傳統發電的效率高；再加上使用外來燃料當作能量，所以不會有電力衰竭與充放電的問題，且具備低污染、噪音小、體積小等優點，是種優越的替代能源。由於這些突出的優越性，燃料電池技術的研究和開發備受各國政府與大公司的重視，被認為是 21 世紀首選的潔淨、高效率的發電技術。依據電解質種類可將燃料電池區分為以下五大類：

- (1) 鹼性燃料電池(alkaline fuel cell, AFC)-以氫氧化鉀為電解質；
- (2) 磷酸燃料電池(phosphoric acid fuel cell, PAFC)-以磷酸溶液為電解質；
- (3) 質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)-包含所謂直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)，係直接使用液態甲醇為燃料供給來源，而不需透過重組器重組甲醇、汽油及天然氣等再取出氫以供發電；
- (4) 熔融碳酸鹽燃料電池(molten carbonate fuel cell, MCFC)-將碳酸物溶解後作為電解質；
- (5) 固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)-主要以二氧化銦為電解質。

上述五種燃料電池以質子交換膜燃料電池(PEMFC)的發展最受重視，特別是直接甲醇燃料電池，其具有低溫生電、燃料成分危險性低、生電結構簡單、低腐蝕性、體積小、質輕、攜帶方便等優點，並具有商業化的價值而為各界所注目。

直接甲醇燃料電池的結構與一般電化學電池相似，也是由陰、陽兩個電極與電解質所組成，其電解質為離子交換膜，甲醇溶液透過陽極進入燃料電池，氧氣則由陰極進入燃料電池，經由觸媒的作用使得甲醇所含的氫原子(hydrogen)裂解成質子(proton)與電子(electron)，其中質子被氧吸引到離子交換膜的另一邊，電子則經由外電路形成電流後到達陰極，與氧(O₂)形成水(H₂O)。直接甲醇燃料電池的反應式如下：





質子交換膜(Proton exchange membrane, PEM)為離子交換膜的一種，是直接甲醇燃料電池的關鍵元件；依高分子電解質燃料電池的需求，離子交換膜必須具有高的質子(H^+)傳導能力、良好的機械強度、熱與化學穩定性、適度的吸水膨潤性、尺寸安定性，而其中參與反應之氣體或甲醇的滲透性和擴散性必須要低。

美國杜邦(DuPont)公司於 1962 年所研製成功的全氟磺酸型質子交換膜，於 1966 年開始用於燃料電池，至今各國製備質子交換膜燃料電池(PEMFC)所用的質子交換膜仍以杜邦公司生產、銷售之全氟磺酸型質子交換膜為主，其商業品名為 Nafion[®]。然而，該膜材價格過高，且甲醇會從陽極端滲透到陰極端，造成電池系統效能降低、燃料損失，因此有必要尋求一種能抑制甲醇滲透、但質子傳導度與電池效能不低於 Nafion[®]之新膜材。

目前用於燃料電池之質子交換膜表面的改質技術多利用電漿或電子束處理，利用所形成的自由基接上所要的氣體分子，所形成的結構能有效改善甲醇溢流的問題，但對於質子傳導的能力卻有條件之限制(Meier-Haack, J., and M. Muller, 2002, "Use of polyelectrolyte multilayer systems for membrane modification" Macromol. Symp., 188 : 91-103.)。

由此可見，上述習用物品仍有諸多缺失，實非一良善之設計者，而亟待加以改良。

本案發明人鑑於上述習用用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜所衍生

的各項缺點，乃亟思加以改良創新，並經多年苦心孤詣潛心研究後，終於成功研發完成本件一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜及其製造方法。

【發明內容】

本發明之目的即在於提供一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，該質子交換膜的甲醇滲透量較習用者少，可有效阻隔甲醇分子通過，以解決習用質子交換膜甲醇溢流之問題。

本發明之次一目的係在於提供一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，該質子交換膜的質子傳導性比習用質子交換膜更好，能提高 H^+ 質子傳導能力。

本發明之另一目的係在於提供一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，該製造方法步驟簡單，不需特殊儀器設備即可使市售習用質子交換膜改質為低滲透質子交換膜。

可達成上述發明目的之一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜及其製造方法，係利用陰、陽離子聚電解質本身具有之靜電吸引力，以逐步靜電吸附技術(layer-by-layer electrostatic self assembly, LBLESA)將高電荷密度之陽離子聚電解質與陰離子聚電解質所形成之聚電解質多層膜，吸附在習用質子交換膜上，使質子交換膜表面形成一聚電解質多層膜，利用此結構阻擋甲醇分子通過，但能讓一定的水分子通過，避免甲醇溢流的現象發生。

請參閱圖一，本發明所提供之一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，包括有：

一質子交換膜 1，該質子交換膜 1 具有第一表面 11 及第二表面 12；

其特徵在於該質子交換膜之第一表面 11 及第二表面 12 上各具有一聚電解質多層膜 2、3，該聚電解質多層膜 2、3 係由至少一層以上之陽離子聚電解質層 21、31，與至少一層以上之陰離子聚電解質層 22、32 交錯排列而組成。

其中該陽離子聚電解質層為聚丙烯胺溴化氫 (poly(allyamine hydrochloride), PAH)、聚二烯丙基二甲基氯化銨 (poly(diallyl-dimethyl ammonium chloride), PDADMAC)、聚醯醯亞胺 (Poly(ethylenimine), PEI)、殼聚醣 (Chitosan) 等。

其中該陰離子聚電解質層為聚丙烯酸 (poly(acrylic acid), PAA)、藻酸 (Alginic acid, Alg)、聚苯磺酸 (poly(styrene sulfonic acid), PSS) 等。

其中該陽離子聚電解質層之層數為 1-4 層。

其中該陰離子聚電解質層之層數為 1-4 層。

本發明所提供之一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，包括下列步驟：

步驟 1 清洗一質子交換膜；

步驟 2 將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陽離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後；清洗該質子交換膜表面後取出；

步驟 3 將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陰離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後，清洗該質子交換膜表面後取出；

步驟 4 重複步驟 2 及步驟 3 數次，最後得到一用於直接甲醇燃料電池

之質子交換膜。

在該步驟 1 中，係分別使用 H_2O_2 及 H_2SO_4 水溶液清洗質子交換膜，以去除該質子交換膜上的有機雜質及無機金屬離子，再以去離子水清洗該質子交換膜。

其中該陽離子聚電解質溶液為聚丙烯胺溴化氫 (poly(allyamine hydrochloride), PAH)、聚二烯丙基二甲基氯化銨 (poly(diallyl-dimethyl ammonium chloride), PDADMAC)、聚醯醯亞胺 (Poly(ethylenimine), PEI)、殼聚醣 (Chitosan) 等。

其中該陽離子聚電解質溶液之濃度為 0.001-0.2 M。

在該步驟 2 中，質子交換膜浸泡於陽離子聚電解質溶液的時間為 0.5-250 分鐘。

在該步驟 2 中，以去離子水清洗該質子交換膜表面。

其中該陰離子聚電解質溶液為聚丙烯酸 (poly(acrylic acid), PAA)、藻酸 (Alginic acid, Alg)、聚苯磺酸 (poly(styrene sulfonic acid), PSS) 等。

其中該陰離子聚電解質溶液之濃度為 0.001-0.2 M。

在該步驟 3 中，質子交換膜浸泡於陰離子聚電解質溶液的時間為 0.5-250 分鐘。

在該步驟 3 中，以去離子水清洗該質子交換膜表面。

在該步驟 4 中，重複步驟 2 及步驟 3 之數次為 0 至 3 次。

【實施方式】

實施例一 製造一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜

於本實施例中，以質子交換膜 Nafion-117 為例，以逐步靜電吸附技術 (LBLESA) 於膜材表面吸附上聚電解質多層膜，以製造一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜。

I. 膜材清洗

1. 分別以去離子水配製 3% H_2O_2 及 0.5 N H_2SO_4 水溶液。
2. 將質子交換膜 Nafion-117 置於 80°C H_2O_2 水溶液中處理 60 分鐘，以除掉有機雜質，再以去離子水清洗膜材。
3. 再將質子交換膜 Nafion-117 置於 80°C H_2SO_4 水溶液中處理 60 分鐘，以去除無機金屬離子，再以去離子水清洗膜材，置於去離子水中備用。

II. 多層聚電解質之吸附

1. 配製濃度 0.02 mM 聚丙烯胺氯化氫 (poly(allyamine hydrochloride), PAH) 溶液並調整其 pH 值至 7，之後注入塑膠培養皿中，再將已清洗之質子交換膜 Nafion-117 浸入溶液中，靜置 20 分鐘使聚丙烯胺氯化氫 (PAH) 吸附於該質子交換膜 Nafion-117 表面。
2. 以去離子水 (同聚電解質溶液之 pH 值，即 pH 值為 7) 清洗該質子交換膜 Nafion-117 表面，移除未吸附或吸附較弱的聚丙烯胺氯化氫 (PAH)。
3. 配製濃度 0.02 mM 聚丙烯酸 (poly(acrylic acid), PAA) 溶液並調整其 pH 值至 7，之後注入另一塑膠培養皿中，再將步驟 2 之質子交換膜 Nafion-117 浸入溶液中，靜置 20 分鐘使聚丙烯酸 (PAA) 吸附於該質子交換膜

Nafion-117 的聚丙烯胺溴化氫(PAH)層上。

4. 以去離子水(同聚電解質溶液之 pH 值，即 pH 值為 7)清洗基材表面，移除未吸附或吸附較弱的聚丙烯酸(PAA)。
5. 重複步驟 1-4 共 0 至 3 次，以逐層吸附(layer-by-layer, LBL)方式在該質子交換膜 Nafion-117 上形成多層聚電解質，每重複步驟 1-4 一次，即在質子交換膜上形成一層正電聚電解質層及一層負電聚電解質層，最後各產生具有 2、4、6、8 層聚電解質層的用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜。

實施例二 全反射紅外光光譜分析實驗(ATR-FTIR)

於本實施例中，利用全反射霍式紅外光光譜對實施例一所產生之質子交換膜表面作官能基定性分析，以分析改質前後之質子交換膜表面的官能基是否不同。

在全反射紅外光光譜分析實驗(Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared, ATR-FTIR)中，由於紅外光入射的能量部分穿透晶片，其特定頻率的波長被待測物表面官能基所吸收，於 $4000\sim 700\text{cm}^{-1}$ 波段形成不同吸收峰之紅外線光譜圖，利用此一性質來鑑定待測物表面官能基種類，並可藉由改變實驗的環境，如入射光的角度或跟換不同之 ATR 晶片(也稱 IRE 晶片)，以改變對待測物之穿透深度。實驗步驟如下：

1. 剪取 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 大小的薄膜與 $\text{Ge-}60^\circ$ (偵測深度約 $1\ \mu\text{m}$) 之平行六面體 IRE 晶片，利用螺旋鉗以 28 oz-in 的扭力，將晶片與待測物緊密的接觸在一起。

- 將其放置於 ATR 配件上，入射角度為 60° 、入射能量 4300 eV 以上，靜置 20 分鐘，待系統穩定之後再進行測試。
- 設定光譜解析度為 4 cm^{-1} ，波數範圍 $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ，掃描 300 次並得到樣品光譜圖。

測試結果如圖二所示，在 1152 cm^{-1} 和 1219 cm^{-1} 之波峰 (peak) 為 Nafion-117 膜材上 SO_3^- 官能基之吸收，另外在 1550 cm^{-1} 至 1485 cm^{-1} 區域之波峰為聚丙酰胺溴化氫 (PAH) 電解質 NH_3^+ 官能基之吸收， 1400 cm^{-1} 至 1300 cm^{-1} 區域之波峰則為聚丙酸 (PAA) 聚電解質 COO^- 官能基之吸收。以未經處理之質子交換膜 Nafion-117 作為對照組 (以 ML0 為代號，如圖二(a)所示)，與由實施例一所產生之各具有 2、4、6、8 層聚電解質層的質子交換膜 (各以 ML2、ML4、ML6、ML8 為代號，各如圖二(b)、(c)、(d)、(e)所示) 比較；如圖二(a)至(c)所示，ML0、ML2、ML4 的光譜上無法明顯觀測出 NH_3^+ 官能基與 COO^- 官能基的波峰，可能與照射深度過深，所照射之範圍皆為質子交換膜 Nafion-117 膜材所在處有關；當聚電解質層之吸附達 6 層時 (即 ML6)，聚電解質層厚度可達 240 nm 左右，如圖(d)所示，可由圖譜中觀察到所吸附之聚電解質官能基的波峰；當聚電解質層之吸附達 8 層時 (即 ML8)， NH_3^+ 官能基及 COO^- 官能基的波峰最為明顯，如圖二(e)所示；此結果可證明膜材改質後表面含有聚丙酰胺溴化氫 (PAH) 與聚丙酸 (PAA) 物質。

實施例三 接觸角實驗

在本實施例中，利用改質前後之質子交換膜表面對水的接觸角關係，以分析由實施例一所得之各質子交換膜表面的親疏水性，來驗證質子交換

膜表面之改質成功與否。實驗步驟如下：

1. 將待測物放入靜態接觸角儀器平板上，滴上一滴純水後觀測水珠接觸膜表面角度。
2. 分別重複操作五次以取平均角度。
3. 比較改質前後和改質面與未改質面對純水接觸角度變化，以瞭解膜表面親疏水性。

結果如圖三所示，未經改質之質子交換膜 Nafion-117 的接觸角約為 85° ，在吸附上第一層聚丙烯胺溴化氫(PAH)後，質子交換膜表面接觸角變化不大(約 83°)，當再吸附上第一層聚丙烯酸(PAA)層後，質子交換膜表面即從原先疏水表面(約 83°)變的較為親水(約 75.5°)，隨著聚電解質吸附層數增加，表面靜態接觸角也會規則性地上下改變，且角度下降幅度增大，此與吸附層數多，表面所含親水基增加有關；由此結果即可間接證明，基材在在逐步浸泡(dipping)的過程中，其表面性質也會隨著改變，意即聚電解質的確會逐層吸附於基材，而且從每一量測樣本的數據中可觀察出，其靜態接觸角的標準偏差值均低於 5%，表示此種方式所改質過的質子交換膜表面性質具一致(uniform)性。

實施例四 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測

在本實施例中，利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)觀察改質過的質子交換膜截面結構，並估算每一層聚電解質層的厚度。實驗步驟如下：

1. 再將欲測試的待測物剪成適當大小，取少量的包埋劑置於膠囊中，將試

- 樣放置膠囊底部，再加入適當的包埋劑於膠囊中，去除膠囊內之氣泡，放置 80°C 烘箱中 8 小時，待包埋劑固化，即可以超薄切片機進行切片。
2. 以超薄切片機進行切片，首先以玻璃刀進行待測物之修片，先將待測物修成 2~5 mm 大小之梯形，再以鑽石刀進行細切片，切片之厚度為 50~100 nm。
 3. 將切片完成之樣品利用醋酸鉛染色，以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察待測物截面結構。

結果如圖四所示，質子交換膜 Nafion-117 的厚度約為 185 μm ；圖四(a)與圖四(b)則分別為表面吸附上 4 層與 6 層聚電解質之質子交換膜的 TEM 截面圖，經由醋酸鉛對於陽離子聚電解質層染色後，可明顯看出表面吸附的聚電解質層，但因為陰陽離子形成相互交錯之結構，所以無法有效得到陰陽聚電解質分層之結構，其聚電解質層厚度分別為 120 與 270 nm 左右，可推算出單層聚電解質層厚度為約 30~50 nm。

實施例五 滲透蒸發實驗

由於習用直接甲醇燃料電池系統中，陽極進料甲醇水溶液會透過膜材滲透至陰極而有滲透溢流(crossover)的現象，因此本實施例利用滲透蒸發實驗，以探討甲醇水溶液透過由實施例一所得之各質子交換膜的量，進而評估改質過的質子交換膜對甲醇燃料電池效能是否有影響。

滲透蒸發裝置如圖五所示，將質子交換膜裝於滲透測試裝置 5 中(permeation cell)，置於恆溫烘箱 55 中，接上所需的管線與收集瓶後，再接上真空幫浦 57 採連續式的操作進行實驗，實驗中所用的質子交換膜有效面

積為 $1.76 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ，系統中下游壓力維持在 3 mmHg 以下，待穩定後下游滲透物用液態氮冷凝收集，並以氣體層析儀進行組成分析。實驗步驟如下：

1. 裁下所需的待測膜 4，並利用數位膜厚度量測膜厚。
2. 將待測膜 4 裝於滲透測試室 54 中，接上管線並檢查是否有漏氣現象，並且設定恆溫烘箱 55 溫度在 30-70°C。
3. 將已知組成的 3M 甲醇水溶液由漏斗 51 倒入，轉動轉閥 581 使甲醇水溶液進入儲存桶 52，之後轉動轉閥 581 至甲醇水溶液可在管線內循環之位置。
4. 開啟高壓幫浦 53，並調整流速為最大，讓甲醇水溶液在上游循環。
5. 同時，開啟轉閥 583、轉閥 585，關閉轉閥 584、轉閥 586，以液態氮冷凝裝置 56 收集後，開啟真空幫浦 57 將下游管線抽真空。
6. 待系統穩定後，開啟轉閥 582 並開始計時。
7. 固定時間之後更換液態氮冷凝裝置 56 之收集瓶，關閉轉閥 583、轉閥 585，開啟轉閥 584、轉閥 586，繼續收集下游滲透物。
8. 連續更換液態氮冷凝裝置 56 之收集瓶，以此連續方式重複操作，待通量與滲透物組成不變為止。
9. 將液態氮冷凝裝置 56 所收集的滲透物秤重計算重量，並以氣相層析儀 (GC) 分析其組成。
10. 實驗完畢後，關閉轉閥 582，將儲存桶 52 和管線內的甲醇水溶液回收，並用蒸餾水重複清洗管線。
11. 接著使用氣相層析儀 (GC) HP5890GC 分析收集的滲透物，經由積分軟

體分析各波峰(peak)面積比率，以計算滲透物的組成；實驗條件以氫氣當附載氣體(carrier gas)，分析管柱為毛細管柱(HP Plot-U)，烘箱溫度設定為 120°C，注射口溫度為 135°C，TCD 偵檢器溫度為 145°C，數據處理系統為宏濬 HW2000 層析積分處理軟體。

滲透蒸發實驗的系統類似於直接甲醇燃料電池系統，上游端為甲醇進料端，下游為甲醇溶液的透過側；圖六為滲透蒸發通量的結果，隨著聚電解質層數的增加，甲醇溶液的通量隨之遞減，此現象與聚電解質層數增加，質子交換膜厚度增大，甲醇進料通過阻力增大而影響甲醇通量有關；圖七為滲透端甲醇濃度與質子交換膜聚電解質層數之關係圖，由圖七可得知，隨著聚電解質層數增加，滲透端甲醇濃度減少，當質子交換膜聚電解質層數達到 6 層時滲透端甲醇濃度最低，對於甲醇的阻隔效果最佳。

實施例六 膜材膨潤性實驗

在直接甲醇燃料電池中，質子交換膜的含水量會影響到膜材的離子傳導性，含水量太少，膜材的質子傳導速率低，含水量太多，則會造成膜材的尺寸安定性差，膜材可能溶解，因此選擇含水量適當的質子交換膜甚為重要；是以，本實施例利用膜材膨潤性實驗，以分析由實施例一所得之各質子交換膜的含水量(即膨潤度)。實驗步驟如下：

1. 利用直徑 2.5 cm 的裁膜器裁下所需的待測膜。
2. 將裁好的待測膜放置真空乾燥器皿中抽真空一天，以除去多餘的水分。
3. 將乾燥後的待測膜分別稱重，之後將待測膜放入去離子水中，並利用瓶蓋將瓶子鎖緊避免溶劑蒸發。

4. 將瓶子放在設定好溫度(20°C、40°C、60°C、80°C)的恆溫水槽中，每隔一段時間取出待測膜，利用濾紙擦拭待測膜表面水份，並稱重。
5. 利用公式 1 求得待測膜的膨潤度(DS)大小，膨潤度定義如下：

$$DS(\%) = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100\% \quad (\text{公式 1})$$

其中， W_D 代表待測膜乾燥時的重量(g)， W_s 代表待測膜膨潤後的重量(g)。

結果如圖八所示，隨著溫度上升，待測膜的含水量(膨潤度)上升，可能因為高分子鏈在高溫時具有較好之伸展性，有利於水分子之進入；而電解質層數越多之質子交換膜，在同一溫度下的含水量(膨潤度)越高，因為改質後之質子交換膜表面具有較好之親水性，有助於水分子進入膜材內，而所形成之聚電解質結構能有效將水分子留在內部，因此聚電解質層數越多含水量越高。

實施例七 質子傳導性分析

交流阻抗法(AC Impedance)為探討高分子電解質質子導電度最常使用方法。外界提供一交流電壓給系統，並由高頻率掃描至低頻率，對於此訊號系統會有一對應之電流響應，並以正弦波的形式出現，因此可以分析高分子電解質與界面間的電阻，經過運算後可比較改質前後之質子交換膜的傳導度。

質子傳導性分析系統裝置如圖九所示，實驗前先將待測之質子交換膜 87 放置蒸餾水中使其完全膨潤，操作條件為 20 至 80°C，設定相對溼度在

95%下測量其質子傳導率。測量方法如下：

1. 將各待測之質子交換膜 87 置於室溫之水中，浸泡兩天使膜材膨潤。
2. 將各待測之質子交換膜 87 裁成直徑 3.5 cm 圓片，放入恆溫恆濕箱 83 內平台上的測試艙 84 中，該測試艙 84 為開放式裝置，可以接收來自外界環境的濕氣。
3. 於待測之質子交換膜 87 兩端以不銹鋼導電極盤 841、842 旋緊，並以螺絲控制所施加之壓力，以增加待測之質子交換膜 87 與不銹鋼導電極盤 841、842 間之接觸，形狀如同三明治夾法。
4. 兩端電極分別接上工作電極(working electrode)與輔助電極(counter electrode)，並連接測試裝置到交流阻抗儀(Solartron SI 1287) 82 上進行分析。
5. 交流阻抗儀 82 設定固定振幅為 10 mV，掃描頻率 106 Hz ~ 0.1 Hz。
6. 操作不同溫度(20-80°C)與相對溼度 95%下實驗所得之交流阻抗圖譜，並求取此膜阻抗值，溼度的操作吻合直接甲醇燃料電池系統中使用中狀態。
7. 將膜阻抗數據代入公式 2 以求取質子傳導度：

$$\sigma = \frac{l}{R_b \times A} \quad (\text{公式 2})$$

其中， σ 代表導電度(S/cm)， l 代表膜厚(cm)， R_b 代表膜阻抗值(Ω)， A 代表電極面積(cm^2)。

8. 其中導電度為一溫度的函數，一般可藉由 Arrhenius 方程式(公式 3)表示：

$$\sigma = A_0 \exp\left[\frac{-E_a}{k \cdot T}\right] \quad (\text{公式 3})$$

其中， σ 代表導電度(S/cm)， A_0 代表頻率因子， E_a 代表活化能(eV)， k 代表波茲曼常數(8.625×10^{-5} eV/K)， T 代表溫度(K)。

9. 對公式 3 兩側取對數可得

$$\ln\sigma = \ln A_0 - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (\text{公式 4})$$

10. 若將導電度之對數相對 $1000/T$ 作圖可得到一直線，其斜率再代入公式 5 可得其活化能 (KJ/mol)：

$$E_a = -(\text{slope} \cdot k) \times 1000 \quad (\text{公式 5})$$

結果如圖十所示，由實施例六及本實施例可知，各待測之質子交換膜隨著溫度增加，其質子傳導率隨之增加，由於質子交換膜在高溫下可保持良好的含水率，因此有助於質子之傳導，且溫度高可增快高分子鏈結與質子的移動性，而讓質子的傳導速率增加；其中，以具有 6 層聚電解質層之質子交換膜(以 ML6 為代號)的質子傳導率最佳。在高溫 80°C 下(即圖九 X 軸座標中 $1000/T$ 為 2.8 處)，改質後之質子交換膜的質子傳導能力都較未改質前的質子交換膜 Nafion-117(以 ML0 為代號)高，最高可達到 0.2 S/cm，比一般文獻所報導的質子交換膜 Nafion-117 之質子傳導率 0.1 S/cm 值高，因此，本發明所提供之質子交換膜將有助於直接甲醇燃料電池在高溫下操作。

本發明所提供之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜及其製造方法，與前述引證案及其他習用技術相互比較時，更具有下列之優點：

1. 本發明所提供之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法步驟簡單，不需特殊儀器設備即可使市售習用質子交換膜改質為低滲透質子交換膜。

2. 由接觸角實驗可知，本發明所提供之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜表面具有一致性。

3. 由滲透蒸發實驗可知，本發明之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的甲醇滲透量較習用者少，可有效阻隔甲醇分子通過，解決習用質子交換膜甲醇溢流之問題。

4. 由質子傳導性分析可知，本發明之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的質子傳導性比習用質子交換膜更好，能提高 H^+ 質子傳導能力。

上列詳細說明係針對本發明之一可行實施例之具體說明，惟該實施例並非用以限制本發明之專利範圍，凡未脫離本發明技藝精神所為之等效實施或變更，例如：使用不同廠牌及型號之質子交換膜、使用不同的聚電解質溶液、浸泡處理時間的長短等變化之等效性實施例，均應包含於本案之專利範圍中。

綜上所述，本案不但在直接甲醇燃料電池的質子交換膜之表面處理上確屬創新，並能較習用物品增進上述多項功效，應已充分符合新穎性及進步性之法定發明專利要件，爰依法提出申請，懇請 貴局核准本件發明專利申請案，以勵發明，至感德便。

【圖式簡單說明】

圖一為本發明低滲透質子交換膜之剖面圖；

圖二為全反射紅外光光譜分析實驗(ATR-FTIR)分析光譜(a)ML0 (對照組)；(b)ML2 (具有 2 層具電解質層的質子交換膜)；(c)ML4 (具有 4 層具電解質層的質子交換膜)；(d) ML6 (具有 6 層具電解質層的質子交換膜)；(e) ML8 (具有 8 層具電解質層的質子交換膜)；

圖三為吸附不同層數聚電解質層之質子交換膜表面的靜態接觸角分析；

圖四(a)為具有 4 層聚電解質層的質子交換膜(ML4)之穿透式電子顯微鏡(TEM) 截面圖；

圖四(b)為具有 6 層聚電解質層的質子交換膜(ML6)之穿透式電子顯微鏡(TEM) 截面圖；

圖五為滲透蒸發實驗裝置圖；

圖六為滲透蒸發實驗中，進料為 3M 甲醇水溶液時，滲透端通量與溫度之關係圖；

圖七為滲透蒸發實驗中，進料為 3M 甲醇水溶液時，滲透端甲醇濃度與溫度關係圖；

圖八為具有不同層數聚電解質之質子交換膜的膨潤度與溫度變化的關係圖；

圖九為質子傳導性分析實驗裝置系統簡圖；以及

圖十為在相對溼度 95%條件下，具有不同層數聚電解質之質子交換膜

的質子傳導率與溫度之 Arrhenius 關係圖。

【主要元件符號說明】

- 1 質子交換膜
- 11 第一表面
- 12 第二表面
- 2 聚電解質多層膜
- 21 陽離子聚電解質層
- 22 陰離子聚電解質層
- 3 聚電解質多層膜
- 31 陽離子聚電解質層
- 32 陰離子聚電解質層
- 4 待測膜
- 5 滲透測試裝置
- 51 漏斗
- 52 儲存桶
- 53 高壓幫浦
- 54 滲透測試室
- 55 恆溫烘箱
- 56 液態氮冷凝裝置
- 57 真空幫浦
- 581 轉閥
- 582 轉閥
- 583 轉閥
- 584 轉閥
- 585 轉閥
- 586 轉閥
- 81 電腦
- 82 交流阻抗儀
- 83 恆溫恆濕箱
- 84 測試艙
- 841 不銹鋼導電極盤

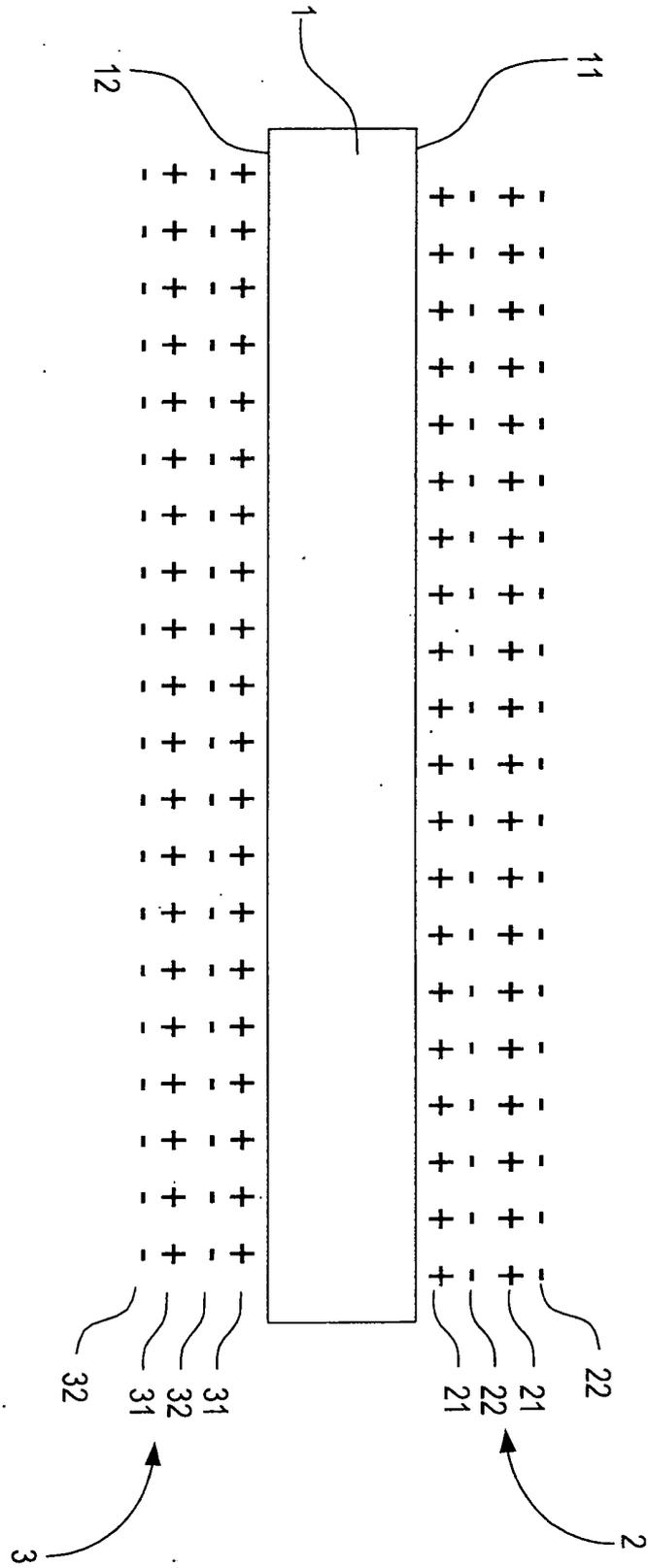
- 842 不銹鋼導電極盤
- 85 溫度控制器
- 86 濕度控制器
- 87 待測之質子交換膜

五、中文發明摘要：

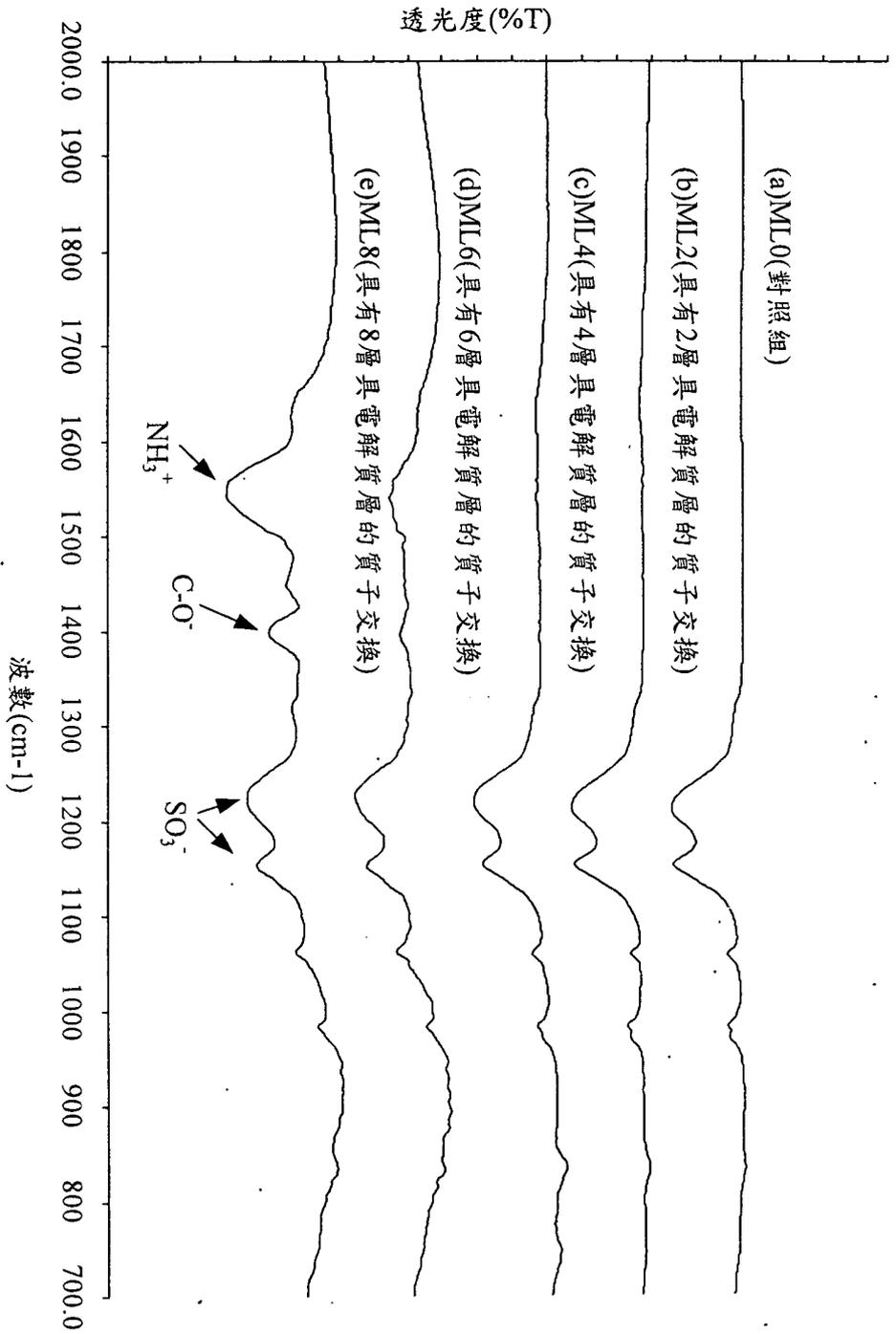
一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，包括有一質子交換膜，該質子交換膜具有第一表面及第二表面，該表面上各具有一聚電解質多層膜，該聚電解質多層膜係由至少一層以上之陽離子聚電解質層，與至少一層以上之陰離子聚電解質層交錯排列而組成；該用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，包含下列步驟：(1)清洗一質子交換膜；(2)將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陽離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後，清洗該質子交換膜表面後取出；(3)將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陰離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後，清洗該質子交換膜表面後取出；(4)重複(2)及(3)數次，最後得到一用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

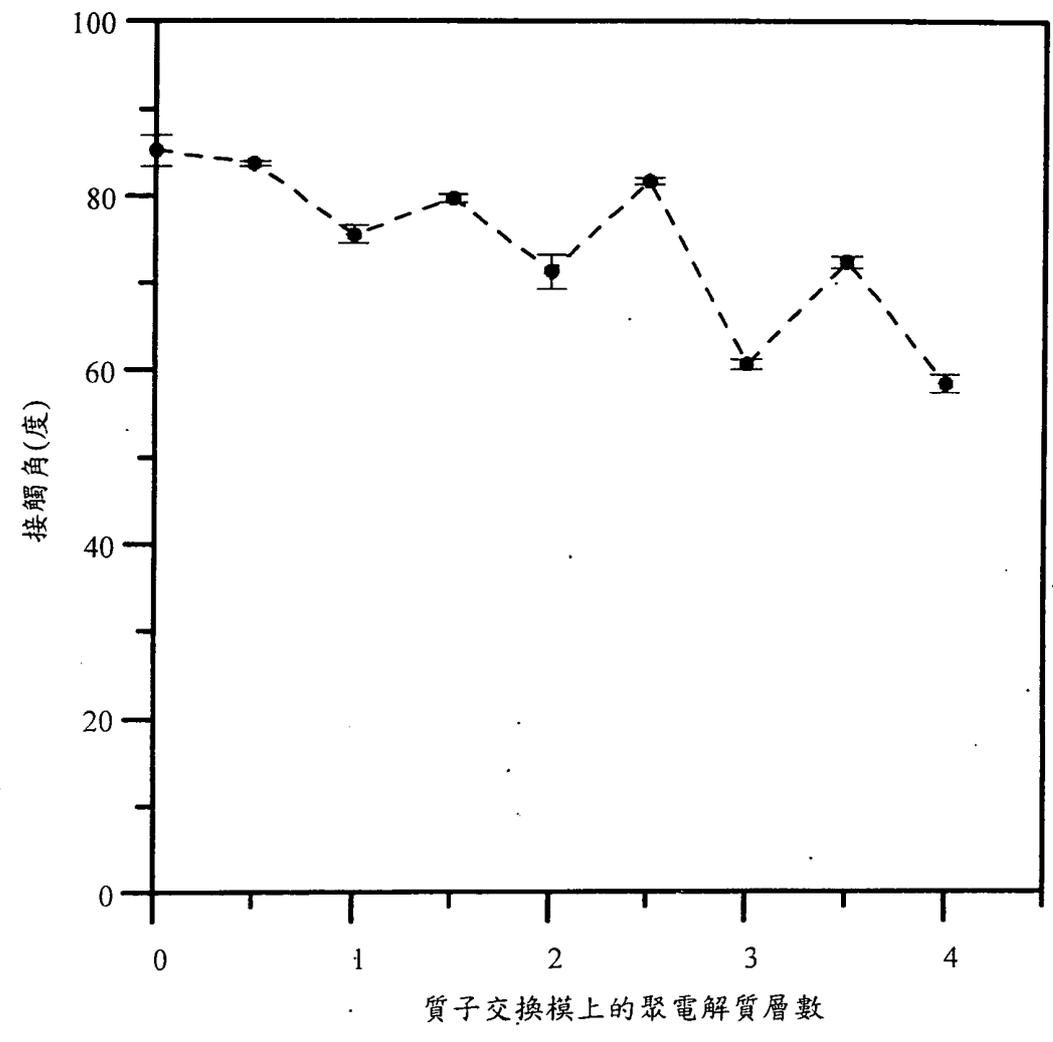


十一、圖式：



圖二

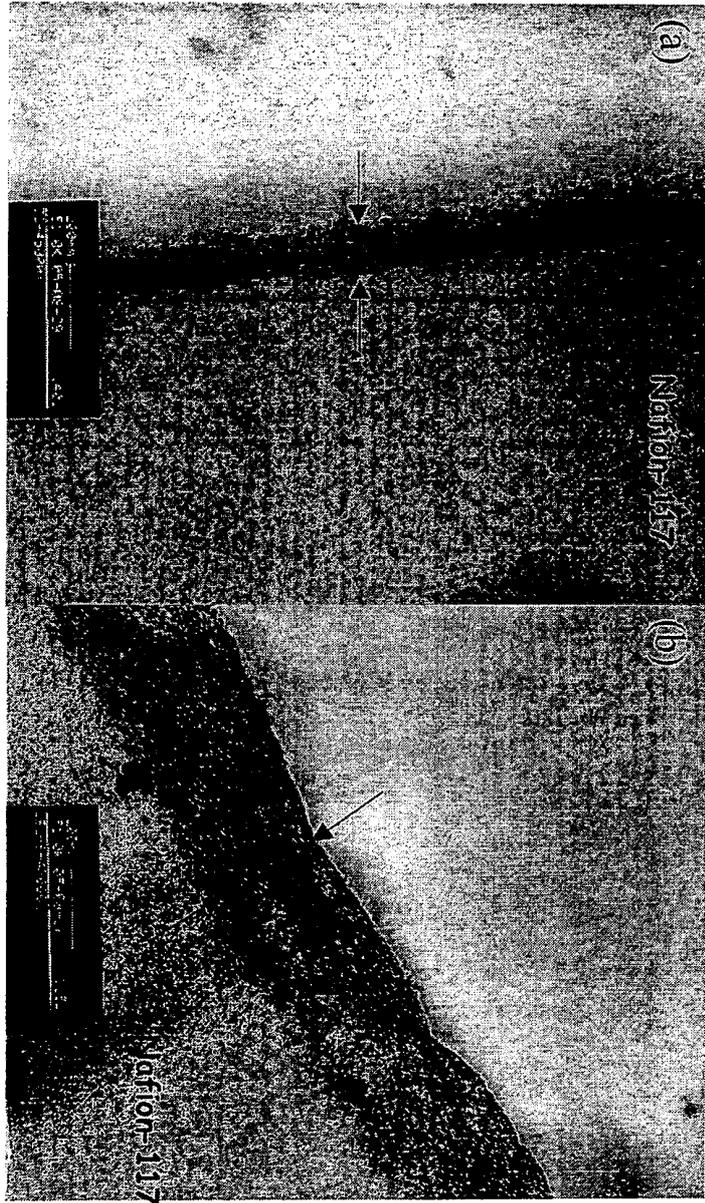
十一、圖式：



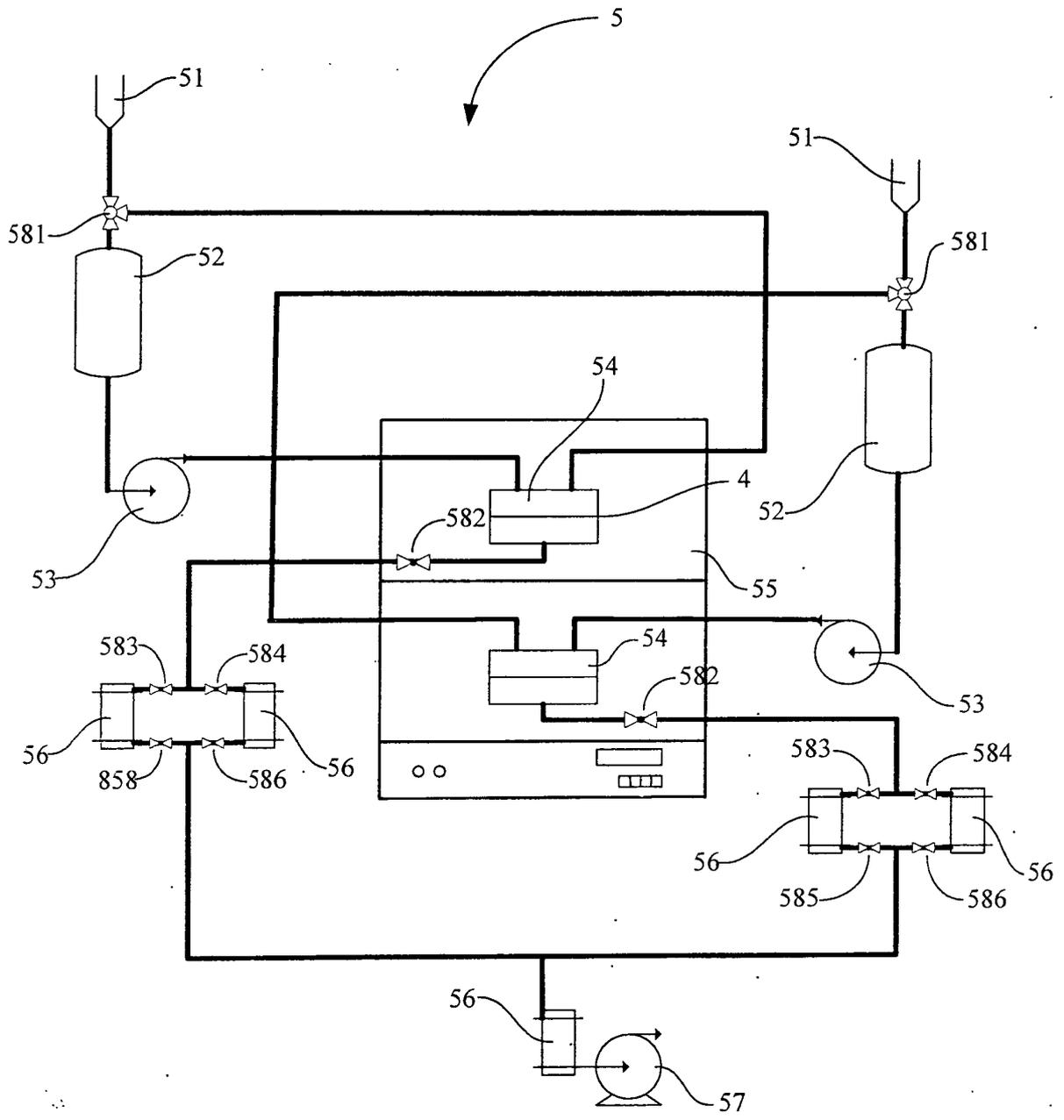
圖三

十一、圖式：

圖四

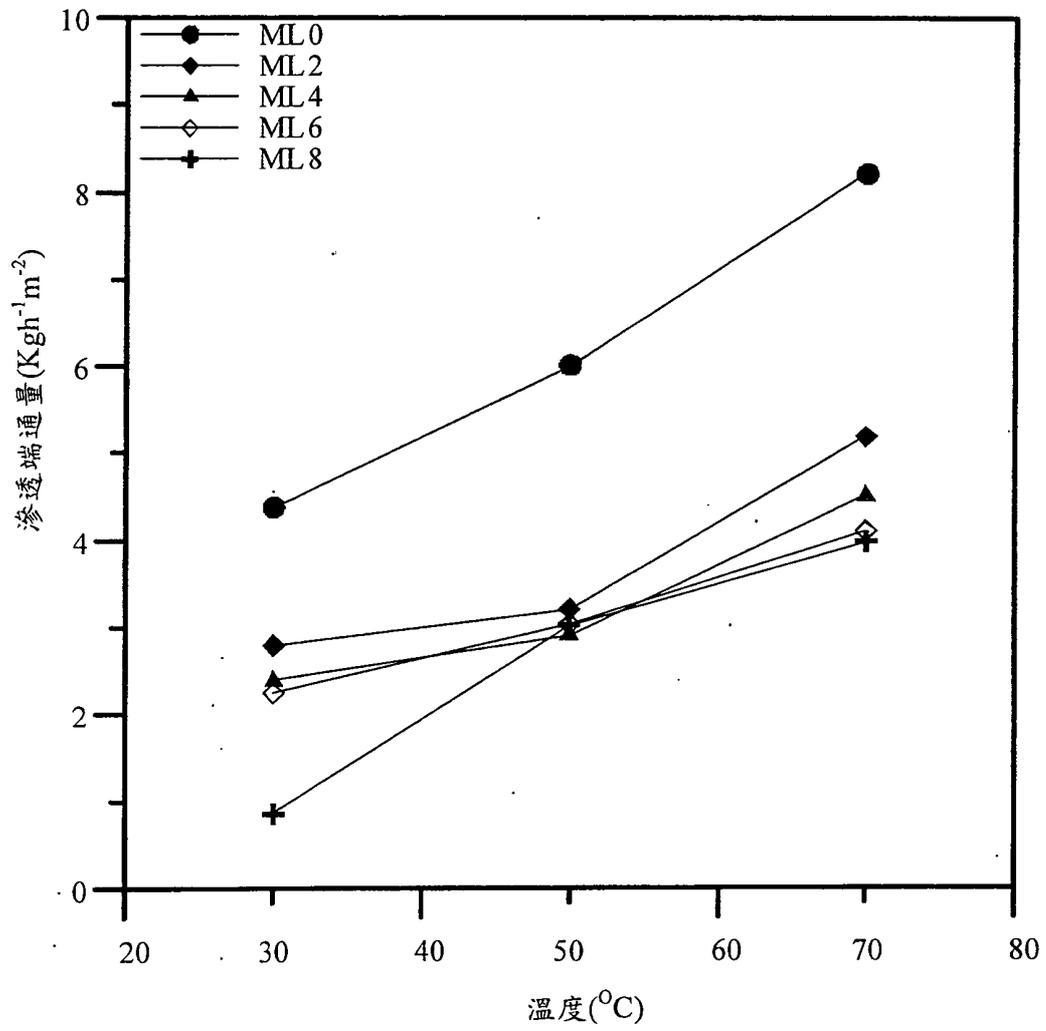


十一、圖式：



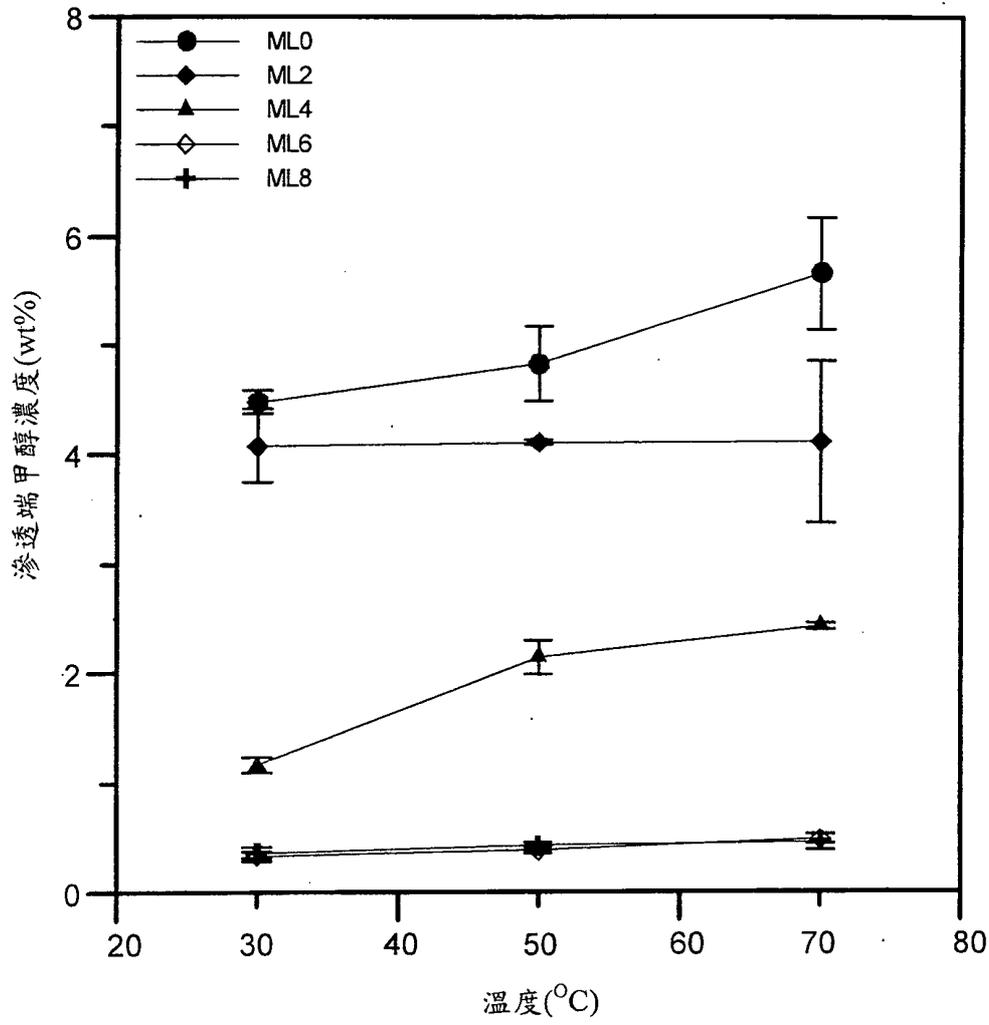
圖五

十一、圖式：



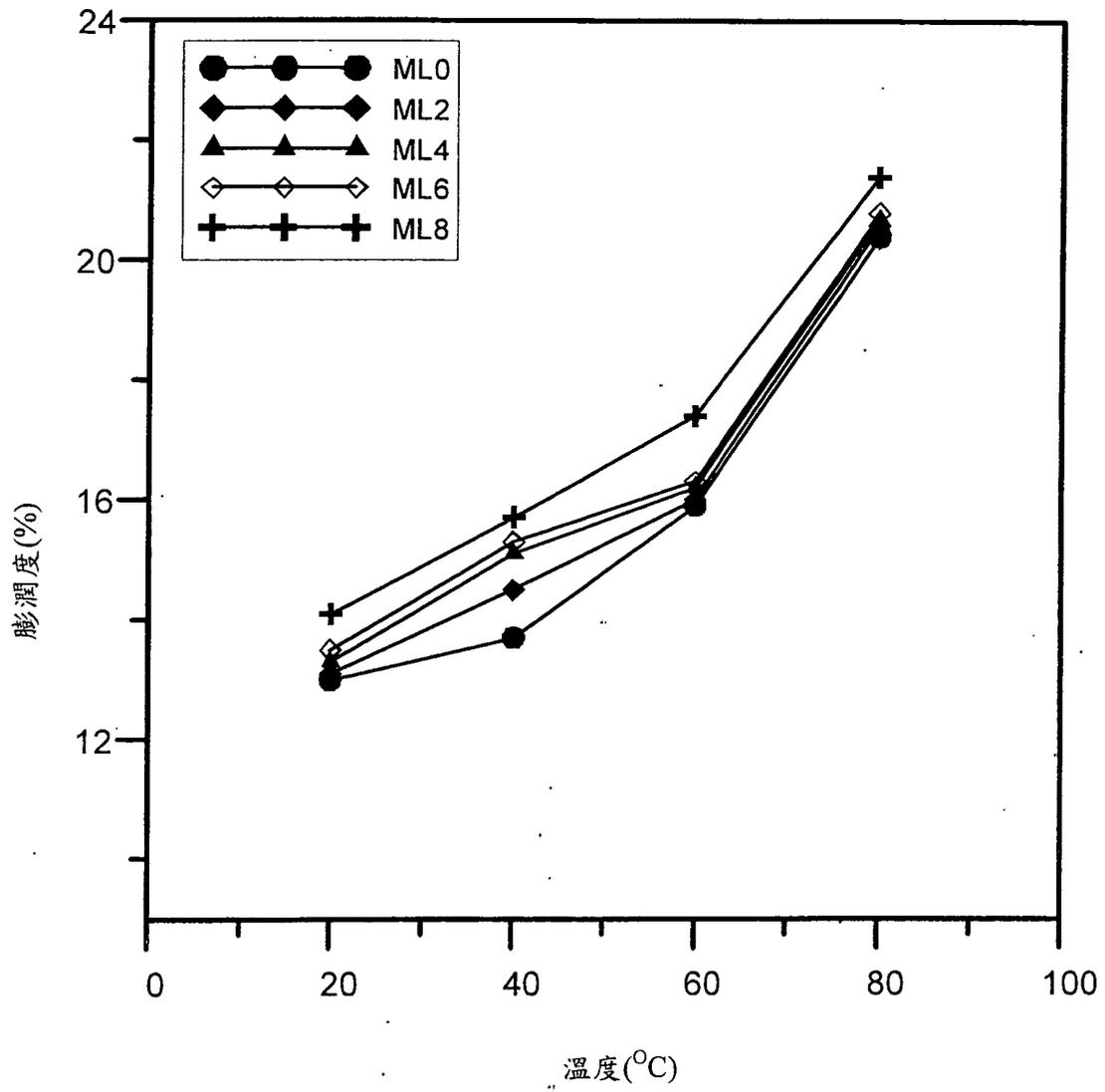
圖六

十一、圖式：



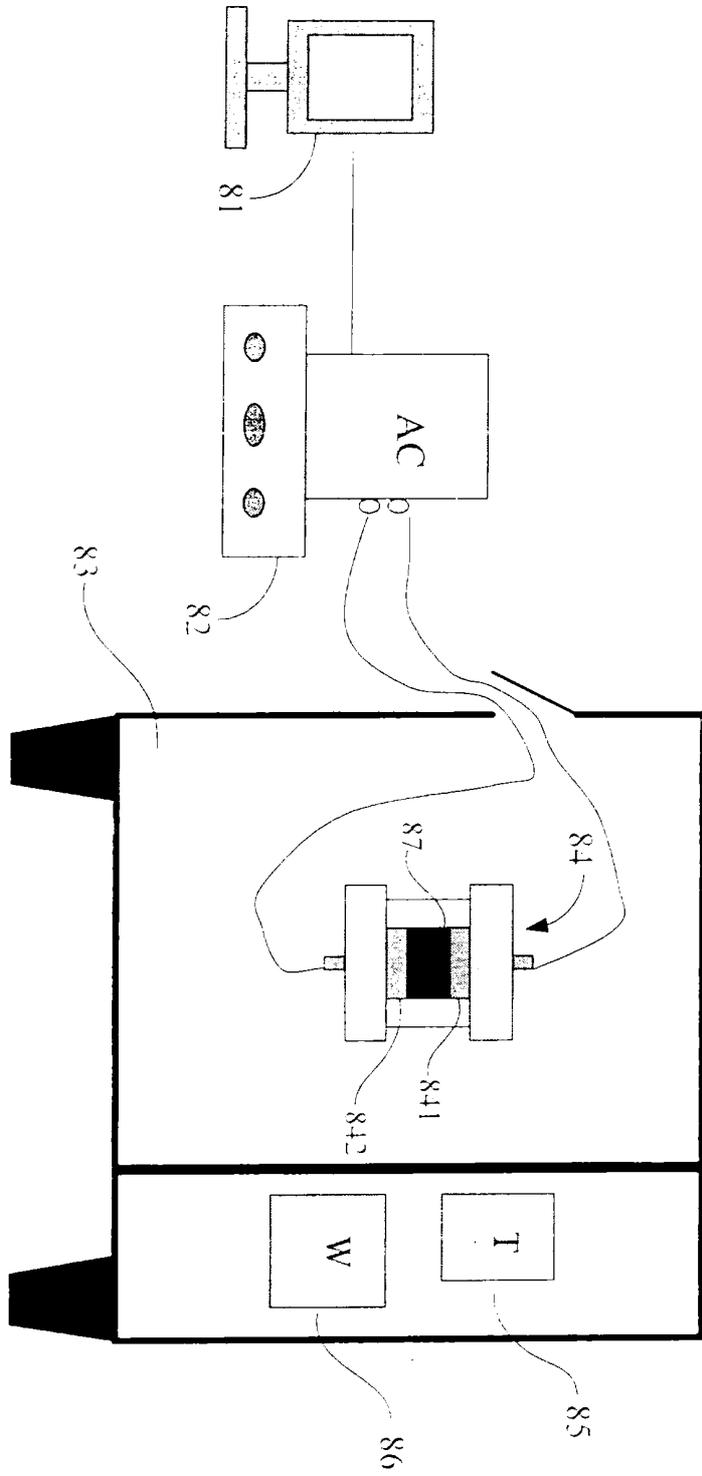
圖七

十一、圖式：



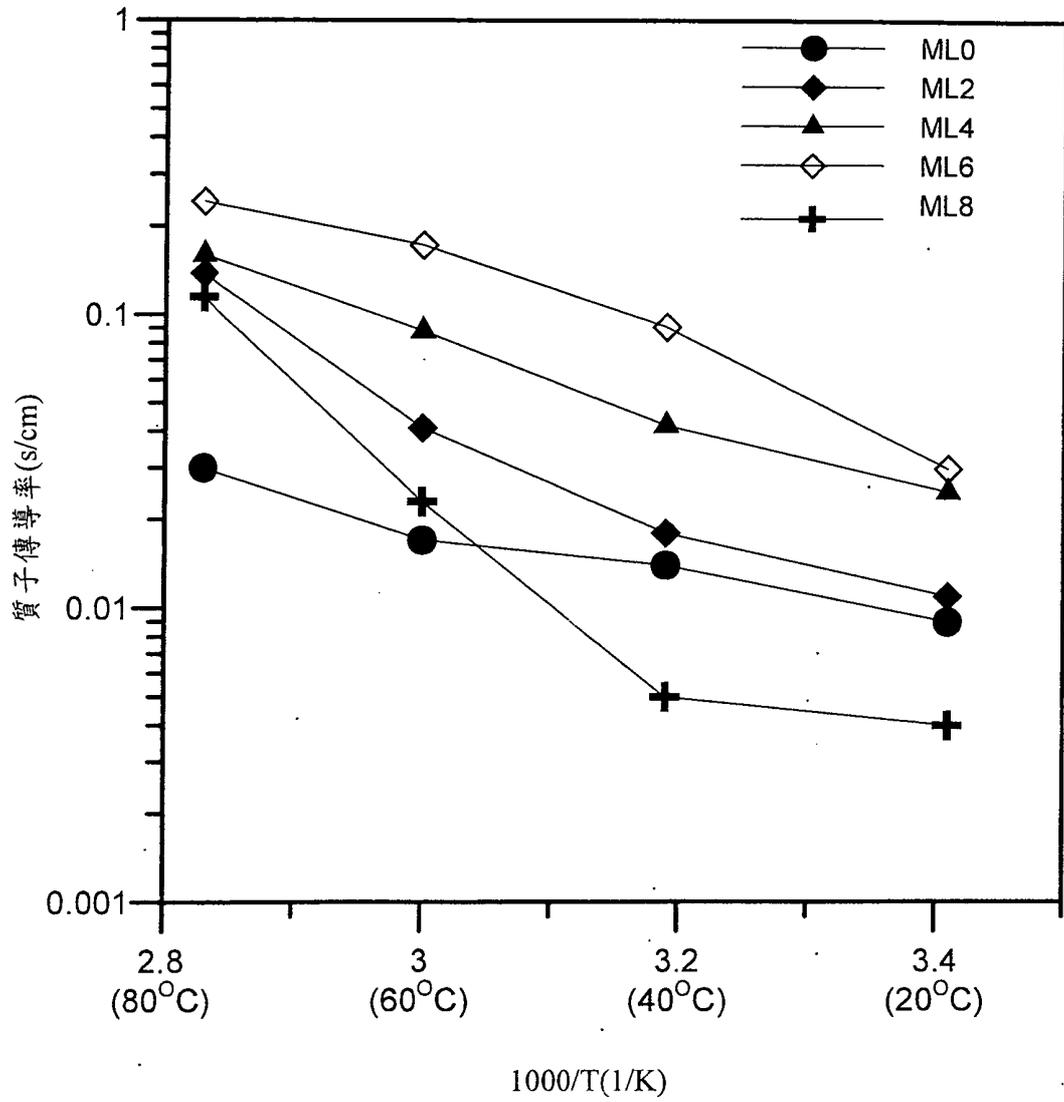
圖八

十一、圖式：



圖九

十一、圖式：



圖十

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 質子交換膜
- 11 第一表面
- 12 第二表面
- 2 聚電解質多層膜
- 21 陽離子聚電解質層
- 22 陰離子聚電解質層
- 3 聚電解質多層膜
- 31 陽離子聚電解質層
- 32 陰離子聚電解質層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1. 一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，包括：

一質子交換膜，其中該質子交換膜具有第一表面及第二表面，而且該質子交換膜為一種氟烯磺酸的聚合物所構成；

其特徵在於該質子交換膜之第一表面及第二表面上各具有至少一個聚電解質雙層膜，其中該聚電解質雙層膜係由一組之一陽離子聚電解質層和一陰離子聚電解質層而組成，其中該陽離子聚電解質層和該陰離子聚電解質層為相互鄰近；

其中該陽離子聚電解質層為一具有胺基之化學物所構成；

其中該陰離子聚電解質層為一具有酸基之化學物所構成。

2. 如申請專利範圍第1項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，其中該陽離子聚電解質層選自於下列化學物之一：聚丙烯胺溴化氫(poly(allyamine hydrochloride), PAH)、聚二烯丙基二甲基氯化銨(poly(diallyl - dimethyl ammonium chloride), PDADMAC)、聚醯醯亞胺(poly(ethylenimine), PEI)、和殼聚糖(chitosan)。
3. 如申請專利範圍第1項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，其中該陰離子聚電解質層選自於下列化學物之一：聚丙烯酸(poly(acrylic acid), PAA)、藻酸(alginic acid, Alg)、和聚苯磺酸(poly(styrene sulfonic acid), PSS)。
4. 如申請專利範圍第1項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜，其中在該第一表面上之該聚電解質雙層膜之層數為2-4層。
5. 如申請專利範圍第1項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子

交換膜，其中在該第二表面上之該聚電解質雙層膜之層數為2—4層。

6. 一種用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，包括下列步驟：
 - 步驟 1 清洗一質子交換膜；
 - 步驟 2 將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陽離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後，清洗該質子交換膜表面後取出；
 - 步驟 3 將該質子交換膜浸泡於一適當濃度之陰離子聚電解質溶液中，待浸泡一定時間後，清洗該質子交換膜表面後取出；
 - 步驟 4 重複步驟 2 及步驟 3 數次，最後得到一用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該步驟 1 中，係分別使用 H_2O_2 及 H_2SO_4 水溶液清洗質子交換膜，以去除該質子交換膜上的有機雜質及無機金屬離子，再以去離子水清洗該質子交換膜。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該陽離子聚電解質溶液為聚丙烯胺溴化氫(poly(allyamine hydrochloride, PAH)、聚二烯丙基二甲基氯化銨(poly(diallyl - dimethyl ammonium chloride), PDADMAC)、聚醯醯亞胺(poly(ethylenimine), PEI)、殼聚糖(chitosan)。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該陽離子聚電解質溶液之濃度為 0.001—0.2 M。
10. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質

子交換膜的製造方法，其中該步驟 2 中，質子交換膜浸泡於陽離子聚電解質溶液的時間為 0.5—250 分鐘。

11. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該步驟 2 中，以去離子水清洗該質子交換膜表面。
12. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該陰離子聚電解質溶液為聚丙烯酸(poly(acrylic acid), PAA)、藻酸(alginic acid, Alg)、聚苯磺酸(poly(styrenesulfonic acid), PSS)。
13. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該陰離子聚電解質溶液之濃度為 0.001—0.2 M。
14. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該步驟 3 中，質子交換膜浸泡於陰離子聚電解質溶液的時間為 0.5—250 分鐘。
15. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該步驟 3 中，以去離子水清洗該質子交換膜表面。
16. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於直接甲醇燃料電池之質子交換膜的製造方法，其中該步驟 4 中，重複步驟 2 及步驟 3 之數次為 1 至 3 次。