

[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 200910178238.2

[51] Int. Cl.

*B01D 71/32 (2006.01)*

*B01D 67/00 (2006.01)*

*B01D 69/12 (2006.01)*

*C08J 5/22 (2006.01)*

*H01M 4/94 (2006.01)*

*H01M 8/10 (2006.01)*

[43] 公开日 2010 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 101670246A

[22] 申请日 2008.7.22

[21] 申请号 200910178238.2

分案原申请号 200810138429.1

[71] 申请人 山东东岳神舟新材料有限公司

地址 256401 山东省桓台县唐山镇

[72] 发明人 张永明 王军 唐军柯 王汉利

[74] 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

代理人 赵会祥

权利要求书 3 页 说明书 15 页

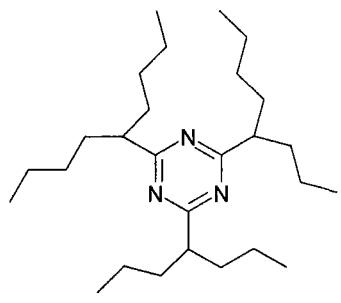
[54] 发明名称

一种微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜  
及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜及其制备方法。该膜以 EW 值为 600 ~ 1300 的含氟离子交换树脂形成 2 ~ 40 层膜，总厚度 10 ~ 300 μm，至少有 1 层膜具有交联网状结构，至少有 1 层膜添加具有保水功能或者质子交换功能的无机掺杂物，至少有 1 层膜是以微孔膜作为增强物的多孔增强膜。在本发明微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜提高了离子膜的机械强度，增加了膜在长宽厚等方向的稳定性，具有高离子交换能力和高电导率，用于燃料电池的生产。

1、一种微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是：以EW值为600~1300含氟离子交换树脂形成2~40层膜，总厚度10~300μm，至少有1层膜具有交联网状结构，至少有1层膜添加具有保水功能或者质子交换功能的无机掺杂物，至少有1层膜是以微孔膜作为增强物的多孔增强膜；电导率40~150mS/cm，拉伸强度10~60MPa；所述无机掺杂物与含氟离子交换树脂的质量比为0.1~100:100，所述交联网状结构如下式(V)所示：

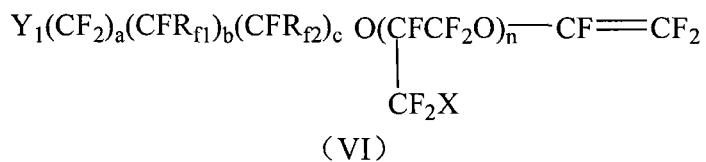


(V)

所述含氟离子交换树脂是由含氟烯烃、一种或几种含功能基团的含氟烯单体和一种或几种含交联位点的含氟烯单体共聚形成，或上述共聚物的混合物；

所述含氟烯烃选自：四氟乙烯，三氟氯乙烯，三氟乙烯，六氟丙烯或偏氟乙烯中的一种或几种；

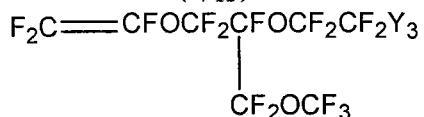
所述含功能基团的含氟烯单体选自如下式(VI)、(VII)或(VIII)所示的结构中的一种或几种：



(VI)



(VII)



(VIII)

其中，a，b，c为0~1的整数，但不可同时为零；n为0或1；X选自F，Cl，Br或I；

d为0~5的整数

R<sub>f1</sub>，R<sub>f2</sub>和R<sub>f3</sub>分别选自全氟烷基或氟氯烷基；

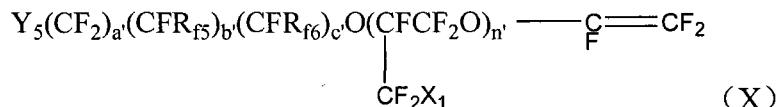
Y<sub>1</sub>，Y<sub>2</sub>，Y<sub>3</sub>选自SO<sub>2</sub>M、COOR<sub>3</sub>或PO(OR<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OR<sub>5</sub>)，其中：

M选自Br、F、Cl、OR或NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>；所述R选自甲基、乙基或丙基，H、Na、Li、K或铵根；R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>分别选自H、甲基、乙基或丙基；R<sub>3</sub>选自H、Na、Li、K、铵根、甲基、乙基或丙基；

R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub>分别选自H、Na、Li、K、铵根，甲基、乙基或丙基；

所述的含交联位点的含氟烯单体选自如下式(IX)或(X)所示的结构中的一种或几种：





其中， $Y_4, Y_5$  可以分别选自 Cl、Br、I 或 CN；

$a', b', c'$  分别为 0 或 1，但  $a'+b'+c' \neq 0$ ；

$X_1$  选自 F、Cl、Br 或 I；

$n'$  为 0 或 1；

$R_{f4}, R_{f5}, R_{f6}$  分别选自全氟烷基。

2、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述无机掺杂物选自：氧化物，正磷酸盐或缩聚磷酸盐，多酸、多酸盐及其水合物，硅酸盐，硫酸盐，亚硒酸盐或砷化物之一或组合；其中优选氧化物、正磷酸盐或缩聚磷酸盐、多酸、多酸盐，进一步优选氧化物、正磷酸盐或缩聚磷酸盐。

3、如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述无机掺杂物是  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $BPO_4$ 、 $Zr_3(PO_4)_4$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $HZr_2(PO_4)_3$ 、 $Ti(HPO_4)_2$  或  $Zr_2H(P_3O_{10})_2$  中的一种或几种。

4、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述无机掺杂物与含氟离子交换树脂的质量比为 0.5~50: 100，进一步优选 1~25: 100；所述的无机掺杂物的粒径为 0.005~50 $\mu m$ 。

5、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述含氟离子交换树脂中含氟烯烃选自四氟乙烯或三氟氯乙烯。

6、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述的微孔膜是有机微孔膜或无机微孔膜，其中优选聚合物膜，超薄陶瓷膜、超薄分子筛膜；特别优选氟碳聚合物膜、超薄  $SiO_2$  膜、 $TiO_2$  膜、 $ZrO_2$  膜或多孔玻璃膜。

7、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，所述微孔膜的孔径为 0.1~1 $\mu m$ ，厚度为 5~100 $\mu m$ ，孔隙率 30~99%，优选 70~97%。

8、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，其特征是，该膜中的含氟离子交换树脂在微孔膜的表面交联或在微孔膜的空隙内交联。

9、如权利要求 1 所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 微孔膜增强的多层含氟交联离子膜中的各层可用含氟离子交换树脂和无机掺杂物的溶液或熔融物通过浇铸、挤出、热压、旋涂、流延、丝网印刷工艺、喷涂或浸渍工艺制成，也可同时与微孔膜复合成膜；

(2) 多层膜的制备可以通过(1)中制备的单层膜复合制成，也可以在单层膜或已制得多层膜的基础利用(1)中所述的溶液或熔融物通过浇铸、挤出、热压、旋涂、流延、丝网印刷工艺、喷涂或浸渍工艺制成，同样可以通过多层膜与单层膜或多层膜与多层膜复合制成；

(3) 当需要加入交联剂和/或引发剂时，交联剂和/或引发剂可以在进行步骤(1)和/或(2)时加入，也可以将交联剂和/或引发剂分散于溶剂中通过膜在溶剂中溶胀的方式进入膜中；

(4) 将(2)、(3)处理的膜按下述交联结构形成的方法进行处理，形成所述的式(V)所示的交联结构：

形成(V)交联结构的方法是含腈基位点的含氟磺酸树脂、含腈基位点的含氟磺酰氟树脂、含腈基位点的含磺酰氯树脂或含腈基位点的含磺酰溴树脂在热或酸的作用下形成；所述的酸为强的质子酸或路易斯酸；其中质子酸选自H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H或H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>；路易斯酸选自ZnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、有机锡、有机锑或有机碲；

(5) 步骤(4)所得产物再依次经碱液、酸液处理得到微孔膜增强的交联含氟离子交换膜。

10、如权利要求9所述的微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜的制备方法，其特征在于步骤(1)使用浇铸、旋涂、流延、丝网印刷工艺或喷涂或浸渍工艺时，溶剂是如下溶剂的一种或组合：二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N—甲基吡咯烷酮、六甲基磷酸胺、丙酮、水、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇；使所制备的树脂溶液中的固含量为1~80%wt，成膜时要在30~300℃的温度下热处理10~100分钟。

## 一种微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜及其制备方法

本申请是 200810138429.1 专利申请的分案申请。

### 技术领域

本发明属于功能高分子复合材料领域，涉及一种微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜及其制备方法。

### 背景技术

质子交换膜燃料电池是一种通过电化学方式直接将化学能转化为电能的发电装置，被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术。质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)是质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)的关键材料。

现在使用的全氟磺酸质子交换膜虽然已经应用多年，但仍然存在不足达不到商业化要求，如高温质子导电率低、尺寸稳定性差，机械强度不高。尤其是尺寸稳定性方面，膜在不同湿度下因吸水率不同溶胀率也不同。另外，全氟磺酸交换膜在较高的温度下工作时，由于膜的迅速失水导致膜的质子传导性急剧下降，从而使燃料电池的效率大大下降。但高的工作温度(高于 90℃)可以大大提高燃料电池催化剂的耐一氧化碳性。另外，现有的全氟磺酸膜有一定的氢气或甲醇渗透性，尤其是在直接甲醇燃料电池中，甲醇渗透率十分大，成为致命的问题。因此，如何提高全氟磺酸质子交换膜的强度、尺寸稳定性，降低工作介质的渗透性等是燃料电池工业所面临的重大课题。

目前人们已经提出了一些方法来解决这些问题。如 W. L. Gore 公司开发的 Gore-Select 系列复合膜液采用多孔特氟隆填充 Nafion 离子导电液的方法(US5547551, US5635041, US5599614)，这种膜具有高的质子导电性和较大的尺寸稳定性，但在高温下特氟隆蠕变很大，导致性能下降。日本专利 JP-B-7-68377 还提出过一种方法，用质子交换树脂填充聚烯烃制成的多孔介质，但是其化学耐久性不足，因而长期稳定性方面存在问题。

此外，日本专利 JP-A-6-231779 提出了另一种增强方法，是使用氟树脂纤维。其采用原纤维形式的氟烃聚合物增强材料增强的离子交换膜。但这种方法必须加入相对大量的增强材料，这种情况下，薄膜的加工趋于困难，并且很可能发生膜电阻增大。美国专利 US5834523 中，Ballard 公司把磺化的  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -三氟苯乙烯磺酸与间-三氟甲基- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -三氟苯乙烯共聚物的甲醇/丙醇溶液浸渍在溶胀的多孔 PTFE 膜的孔中，然后在 50℃ 条件下晾干，得到复合膜。但是需要重复多次才能使聚合物充分填充到 PTFE 微孔膜的孔中。

在 WO98/51733 中，把 25μm 厚的磺酰氟型的膜与 Gore 公司的 PTFE 膜通过在 310℃ 真空状态下热压在一起。然后把膜在二甲基亚砜的 KOH 溶液中水解，使膜中的-SO<sub>2</sub>F 基团转变为-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>。最后在多孔 PTFE 膜的一面涂三遍 5% 的磺酸树脂溶液，在 150℃ 真空烘箱中使膜成为一个整体。这种方法太费时，而且微孔膜很难被磺酸树脂填充满。

交联可以提高聚合物的热稳定性，减少溶剂的溶胀，提高聚合物的机械强度，已经广泛用于分离吸附及各种橡胶弹性体等领域。目前，为解决全氟磺酸质子交换膜所存在的问题，很多交联技术也被探索。如 US20070031715 描述了磺酰氯交联生成磺酰酐的交联方法，在该方法中所形成的磺酰酐交联结构可以有效的提高膜的机械强度，但是该交联结构有明显的缺点是磺酰酐单元对碱是不稳定的。而 US20030032739 则通过在高分子链上的磺酰基在分子链间烷基连接达到交联的目的。该交联可以很好的降低膜的溶剂溶胀性。但是

为得到该交联结构需要很多的步骤不适宜工业化过程。US6733914 公开的将熔融挤出的全氟磺酰氟型膜在氨水中浸泡形成磺酰亚胺交联结构的质子交换膜，这样处理的全氟磺酸膜具有好的机械强度和尺寸稳定性。但是利用该专利所得到的膜将是不均匀的膜，因为氨气通过渗透的方法进入薄膜，在渗透的过程中氨气会和磺酰氟发生反应，反应的磺酰氟将阻止氨气进一步向膜内部的扩散，从而在膜的表面形成很高的交联密度，而膜的内部几乎没有发生交联。表面大的交联使得膜的电导率急剧下降。

US7259208 和 CN101029144(申请号 200710013624.7)分别公开的含有三嗪环交联结构全氟磺酸膜，同样具有好的机械强度和尺寸稳定性。

为解决含氟磺酸膜的高温质子传导行为，很多具有高温保水能力的无机添加物被加入到含氟磺酸交换膜中。选取无机保水粒子要求这些无机保水机必须具有：(1)粒子具有较好的保水能力，也就是有较高的失水温度；(2)与质子交换树脂具有较好的相溶性；(3)粒子具有一定的传导质子能力；(4)易于获得纳米级粒子；(5)粒子结构稳定性好，在吸、脱水过程中不伴明显的结构变化；(6)有利于保持或提高质子交换膜的力学强度或物理尺寸稳定性。通常采用的无机保水粒子是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  或  $\text{ZrO}_2$  粒子，杂多酸或固体酸粒子，沸石族矿物粒子，蒙脱石等层型粘土矿物及其插层粘土矿物等。

例如中国专利 CN1862857 公开了向含氟磺酸树脂中加入  $\text{SiO}_2$  等无机保水剂可以以提高质子交换膜的高温导电性能。

J. Electrochem. Soc.(V154, 2007, p. B288-B295)描述了 Nafion 树脂和磷酸锆复合成膜。该膜在相对湿度小于 13% 仍然有很高的电导性。

但以上各专利及文献仅仅改善了膜的一个方面的性能，没能同时提高膜的尺寸稳定性及高温低湿下的电导。用于燃料电池的全氟磺酸离子膜需要满足要求：稳定、高电导率、高机械强度。一般而言，当离子交换能力升高时，全氟聚合物的当量值下降(当量值 EW 值减小，离子交换容量  $\text{IEC}=1000/\text{EW}$ )同时膜的强度也降低。因此，制备具有高离子交换能力，同时能够维持机械强度及高的质子传导能力的离子膜是工业上十分需要的。

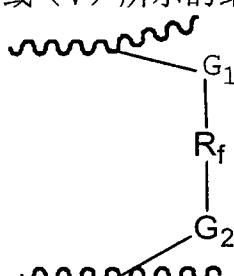
## 发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜及制备方法。

本发明的技术方案如下：

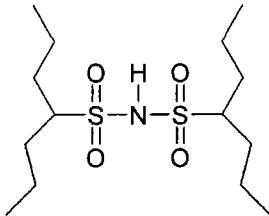
一种微孔膜增强的多层交联掺杂含氟离子膜，以 EW 值为 600~1300 的含氟离子交换树脂为基体的 2~40 层膜，总厚度 10~300 $\mu\text{m}$ ，至少有 1 层膜具有交联网状结构，至少有 1 层膜添加具有保水功能或者质子交换功能的无机掺杂物，至少有 1 层膜是以微孔膜作为增强物的多孔增强膜；电导率 40~150 $\text{mS}/\text{cm}$ ，拉伸强度 10~60Mpa；

所述无机掺杂物与含氟离子交换树脂的质量比为 0.1~100:100，所述交联网状结构选自如下式(I)、(II)、(III)、(IV)、和/或(V)所示的结构中的一种或几种：

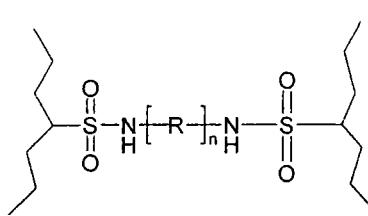


(I)

其中， $G_1=CF_2$  或  $O$ ， $G_2=CF_2$  或  $O$ ， $R_f$  是 C2-C10 全氟碳链或含氯的全氟碳链；

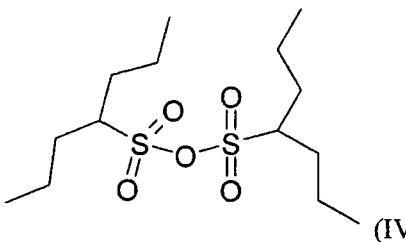


(II)

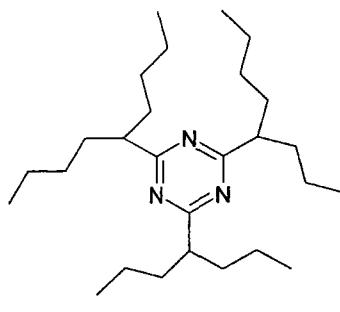


(III)

其中， $R$  为亚甲基或全氟亚甲基， $n$  为  $0 \sim 10$  的整数；



(IV)



(V)

优选的，多层膜的层数为 2-20 层，总厚度为  $10 \sim 100 \mu m$ 。

所述无机掺杂物选自：氧化物，正磷酸盐或缩聚磷酸盐，多酸、多酸盐及其水合物，硅酸盐，硫酸盐，亚硒酸盐和砷化物之一或组合；其中优选氧化物、正磷酸盐或缩聚磷酸盐、多酸、多酸盐，进一步优选氧化物、正磷酸盐或缩聚磷酸盐。

下面对以上各种无机掺杂物详细进一步说明：

(1) 氧化物，如通式所示： $QO_{e/2}$ 。 $e=1 \sim 8$ ；其中  $Q$  可为第二、三、四、五主族元素和过渡元素  $e=1 \sim 8$  如： $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $OsO_4$ ；

(2) 磷酸盐，包括第一、二、三、四、五主族元素、过渡元素的各种形式的正磷酸盐和缩聚磷酸盐。如： $BPO_4$ 、 $Zr_3(PO_4)_4$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $HZr_2(PO_4)_3$ 、 $Ce(HPO_4)_2$ 、 $Ti(HPO_4)_2$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $NaH_2PO_4$ 、 $LiH_2PO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $CsH_2PO_4$ 、 $CaHPO_4$ 、 $MgHPO_4$ 、 $HSbP_2O_8$ 、 $HSb_3P_2O_{14}$ 、 $H_5Sb_5P_2O_{20}$ ； $Zr_5(P_3O_{10})_4$ 、 $Zr_2H(P_3O_{10})_2$ ；

(3) 多酸、多酸盐、及其水合物，如通式所示： $A_iB_jC_kO_l \cdot mH_2O$ 。其中  $A$  可为第一、二、三、四、五主族元素、过渡元素或一、二、三、四、五价基团； $B$ 、 $C$  可为第二、三、四、五、六、七主族元素、过渡元素； $i=1 \sim 10$ ， $j=0 \sim 50$ ， $k=0 \sim 50$ ， $l=2 \sim 100$ ， $m=0 \sim 50$ 。如： $H_3PW_{12}O_{40} \cdot \alpha H_2O$  ( $\alpha=21 \sim 29$ )、 $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot \beta H_2O$  ( $\beta=21 \sim 29$ )、 $H_xWO_3$ 、 $HSbWO_6$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_2Sb_4O_{11}$ 、 $HTaWO_6$ 、 $HNbO_3$ 、 $HTiNbO_5$ 、 $HTiTaO_5$ 、 $HSbTeO_6$ 、 $H_5Ti_4O_9$ 、 $HSbO_3$ 、 $H_2MoO_4$ ；

(4) 硅酸盐，包括沸石、沸石( $NH_4^+$ )、层状硅酸盐、网状硅酸盐、H-钠沸石、H-丝光沸石、 $NH_4$ -方沸石、 $NH_4$ -方钠石、 $NH_4$ -镓酸盐、或 H-蒙脱石；

(5) 硫酸盐，如通式所示： $D_oH_pS_qO_r$ 。其中  $D$  可为第一、二、三、四、五主族元素、过渡元素或一、二、三、四、五价基团； $o=1 \sim 10$ ， $p=0 \sim 10$ ， $q=1 \sim 5$ ， $r=2 \sim 50$ 。如： $CsHSO_4$ 、 $Fe(SO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 、 $LiHSO_4$ 、 $NaHSO_4$ 、 $KHSO_4$ 、 $RbSO_4$ 、 $LiN_2H_5SO_4$ 、 $NH_4HSO_4$ ；

(6) 亚硒酸盐和砷化物，如通式所示： $E_sH_tF_uO_v$ 。其中  $A$  可为第一、二、三、四、五主族元素、过渡元素或一、二、三、四、五价基团； $F$  可为 As 或 Se； $s=1 \sim 10$ ， $t=0 \sim 10$ ， $u=1 \sim 5$ ，

$v=2\sim50$ 。如:  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 $KH_2AsO_4$ 、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ 、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ 。

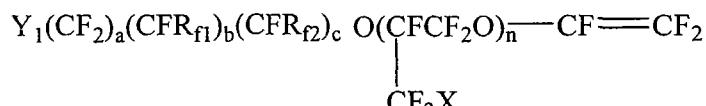
综上,本发明中具体优选的无机掺杂物是  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $BPO_4$ 、 $Zr_3(PO_4)_4$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $HZr_2(PO_4)_3$ 、 $Ti(HPO_4)_2$  或  $Zr_2H(P_3O_{10})_2$  中的一种或几种。

优选的,所述无机掺杂物质与含氟离子交换树脂的质量比为  $0.5\sim50:100$ ,进一步优选  $1\sim25:100$ ;所述的无机掺杂物的粒径为  $0.005\sim50\mu m$ 。

优选的,所述含氟离子交换树脂是由含氟烯烃、一种或几种含功能基团的含氟烯单体和一种或几种含交联位点的含氟烯单体共聚形成,也可以是上述共聚物的混合物,EW值为  $600\sim1300$ ,优选  $700\sim1200$ 。

所述含氟烯烃选自:四氟乙烯,三氟氯乙烯,三氟乙烯,六氟丙烯,和/或偏氟乙烯中的一种或几种,优选的,含氟烯烃选自四氟乙烯或三氟氯乙烯。

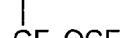
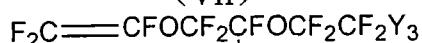
所述含功能基团的含氟烯单体选自如下式(VI)、(VII)、和/或(VIII)所示的结构中的一种或几种:



(VI)



(VII)



(VIII)

其中,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  为  $0\sim1$  的整数,但不可同时为零;  $n$  为 0 或 1;  $X$  选自 F、Cl、Br 或 I;  $d$  为  $0\sim5$  的整数

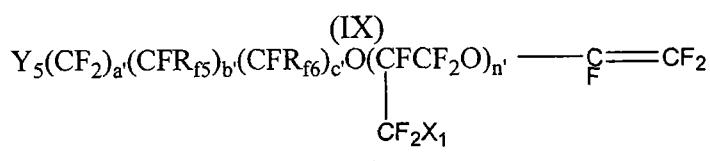
$R_{f1}$ 、 $R_{f2}$  和  $R_{f3}$  分别选自全氟烷基或氟氯烷基;

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  选自  $SO_2M$ 、 $COOR_3$ 、或  $PO(OR_4)(OR_5)$ , 其中:

$M$  选自 Br、F、Cl、OR、或  $NR_1R_2$ 、 $R$  选自甲基、乙基或丙基, H、Na、Li、K 或铵根;  $R_1$  和  $R_2$  分别选自 H、甲基、乙基或丙基;  $R_3$  选自 H、Na、Li、K、铵根、甲基、乙基、或丙基;

$R_4$ 、 $R_5$  选自 H、Na、Li、K、铵根, 甲基、乙基、或丙基。

所述的含交联位点的含氟烯单体选自如下式(IX)和/或(X)所示的结构中的一种或几种:



(X)

其中,  $Y_4$ 、 $Y_5$  可以分别选自 Cl、Br、I、或 CN;

$a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  分别为 0 或 1, 但  $a'+b'+c'\neq0$ ;

$X_1$  选自 F、Cl、Br, 或 I;

$n'$  为 0 或 1;

$R_{f4}, R_{f5}, R_{f6}$  分别选自全氟烷基。

本发明中增强用的微孔膜是有机微孔膜或无机微孔膜，其中优选聚合物膜，超薄陶瓷膜、超薄分子筛膜。特别优选氟碳聚合物膜、超薄  $\text{SiO}_2$  膜、 $\text{TiO}_2$  膜、 $\text{ZrO}_2$  膜、多孔玻璃膜等。所使用的微孔膜最好进行表面硅酸、磺化、硫酸化、磷酸化、亲水化改性。具体改性方法可参照现有技术。本发明提供以下微孔膜表面改性方法：

如对氟碳聚合物膜，表面进行硅酸、磺化、硫酸化、磷酸化等。现有的对于聚四氟乙烯的表面改性方法都适合于对氟碳聚合物膜的改性，包括钠萘溶液的还原改性、激光辐射改性、等离子改性和硅酸活化法。其中硅酸活化法为首选的方法，因为它可以在氟碳聚合物膜表面直接沉积上保水的二氧化硅。通过改性后氟碳聚合物膜表面有了亲水的基团，但最好在此基础上再进一步的改性如将改性的纤维在正硅酸乙酯、 $\text{ZrOCl}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$  或 钛酸酯等中进一步的改性。

对于无机微孔膜的表面改性这可以将这些无机微孔膜直接放置于正硅酸乙酯、 $\text{ZrOCl}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$  或钛酸酯、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等中进行改性，也可在合成无机微孔膜时加入改性剂直接生成改性无机微孔膜，如将磷酸酯和正硅酸乙酯混合，用碱凝胶成改性膜。例如二氧化硅改性的多孔聚四氟乙烯膜的具体方法就是将多孔聚四氟乙烯膜放置在  $\text{SiCl}_4$  气氛中 1 个小时后升温到 110℃ 保持 1 小时，再冷却到 60℃ 后，喷水处理得到二氧化硅改性的多孔聚四氟乙烯膜。

二氧化钛改性的多孔玻璃膜方法为将多孔玻璃膜置于  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  水混合体系中搅拌下加入浓氨水水解静止得到二氧化钛修饰的多孔玻璃膜。

也可以将无机超薄膜如  $\text{TiO}_2$  膜、 $\text{ZrO}_2$  膜直接在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等无机酸中浸泡表面改性。

还有一种共同析出的改性无机超薄膜的方法如磷酸三乙酯与正硅酸乙酯(1:100 质量比)混合加入水及浓氨水静止凝胶 12 小时，然后利用表面活性剂如十六烷基三甲基氯化铵作膜板，凝胶磷酸改性超薄二氧化硅膜。

微孔膜的孔径为 0.1~1 $\mu\text{m}$ ，厚度为 5~100 $\mu\text{m}$ ，孔隙率 30~99%，优选 70~97%。

本发明的微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜中的含氟离子交换树脂可以在微孔膜的表面交联，也可以在微孔膜的空隙内交联。

本发明的微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜的制备方法，包括如下步骤：

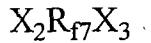
(1) 微孔膜增强的多层含氟交联离子膜中的各层可用含氟离子交换树脂和无机掺杂物的溶液或熔融物通过浇铸、挤出、热压、旋涂、流延、丝网印刷工艺、喷涂或浸渍工艺制成，也可同时与微孔膜复合成膜；

(2) 多层膜的制备可以通过(1)中制备的单层膜复合制成，也可以在单层膜或已制得多层膜的基础利用(1)中所述的溶液或熔融物通过浇铸、挤出、热压、旋涂、流延、丝网印刷工艺、喷涂或浸渍工艺制成，同样可以通过多层膜与单层膜或多层膜与多层膜复合制成；

(3) 当需要加入交联剂和/或引发剂时，交联剂和/或引发剂可以在进行步骤(1)和/或(2)时加入，也可以将交联剂和/或引发剂分散于溶剂中通过膜在溶剂中溶胀的方式进入膜中；

(4) 将(2)、(3)处理的膜按下述交联结构形成的方法进行处理，形成所述的式(I)、(II)、(III)、(IV)和/或(V)所示的交联结构；

形成式(I)所示的交联结构的方法包括热、光、电子辐射、等离子体、X射线、或自由基引发剂，也可以在一种或几种交联剂存在时通过热、光、电子辐射、等离子体、X射线、或自由基引发剂的作用形成交联结构。其中所使用的交联剂的结构如下式(XI)所示：



(XI)

$X_2$ 、 $X_3$ 选自Cl、Br、或I； $R_{f7}$ 选自全氟烷基或氟氯烷基，

所述的自由基引发剂为有机过氧化物、或偶氮类引发剂；优选的，引发剂为有机过氧化物引发剂；更优选的，引发剂为全氟有机过氧化物；

形成(II)、(III)交联结构的方法是：利用磺酰氟、磺酰氯、或磺酰溴型树脂与氨、肼、有机二胺或能够经化学处理释放出氨，肼、有机二胺的物质反应得到；所述的有机二胺为C1~C10的烷基或含氟烷基二胺；所述的能够经化学处理释放出氨、肼、有机二胺的物质包括但不限于氨，肼、或有机二胺的有机或无机酸酸盐、尿素、或胍；

形成(IV)交联结构的方法是含氟磺酸树脂利用氯磺酸处理得到；

形成(V)交联结构的方法是含腈基位点的含氟磺酸树脂、含腈基位点的含氟磺酰氟树脂、含腈基位点的含磺酰氯树脂、或含腈基位点的含磺酰溴树脂在热或酸的作用下形成；所述的酸为强的质子酸或路易斯酸；其中质子酸选自H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、或H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>；路易斯酸选自ZnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、有机锡、有机锑、或有机碲；

(5) 步骤(4)所得产物再依次经碱液，酸液处理得到微孔膜增强的交联含氟离子交换膜。

步骤(5)所述酸为盐酸、硫酸、或硝酸；所述碱为LiOH、NaOH、或KOH；所述碱液和酸液均为水溶液。

在以上制备方法中，使用浇铸、旋涂、流延、丝网印刷工艺、喷涂或浸渍等工艺时，溶剂可以是但不仅限于如下溶剂的一种或组合：二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N—甲基吡咯烷酮、六甲基磷酸胺、丙酮、水、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或几种。所制备的树脂溶液中的固含量为1~80%，重量比。成膜时要在30~300℃的温度下热处理10~100分钟，更优选的，成膜时要在80~250℃的温度下热处理20~60分钟。

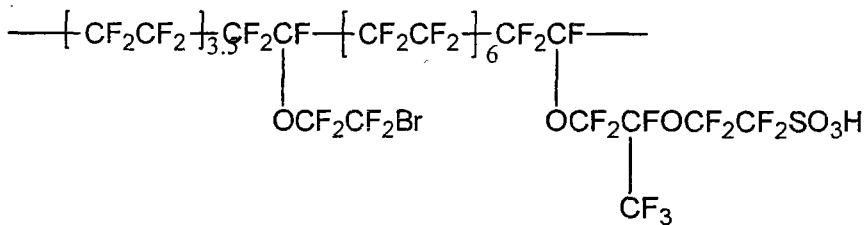
在本发明微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜使用微孔膜和交联两种手段同时作用提高了离子膜的机械强度。我们还发现两种手段的同时使用不仅仅大大增加了膜在长宽方向的尺寸稳定性，而且还使膜在厚度方向的稳定性大大增加。这一点在以往的所不曾发现的，根据我们重复试验表明，单一增强手段在一定程度上虽然可以增加膜在长宽方向的稳定性，在这种稳定性增加的同时经常会使膜的厚度增加的很大，甚至再将膜脱水都无法恢复到原有厚度。我们的发明改善了这一状况。一般微孔膜增强的离子交换膜具有很高的燃料渗透率，这是因为总是有一些微孔不能被树脂填满，但我们还可以发现膜的燃料渗透率比以往各种技术的结果大大下降，这因该归结于1多层膜结构使得燃料的渗透受到界面的阻力，另外多层膜也消除了未填满的微孔，2交联结构使得传导燃料的离子簇被限制在很

小的空间增加了燃料渗透的阻力。另外，界面结构的存在还使的膜中的水分因界面阻力而变得不易流失，再加上保水功能无机掺杂物的存在使得所获的膜的高温或低湿度下的导电性远远高于一般的离子交换膜。

### 具体实施方式

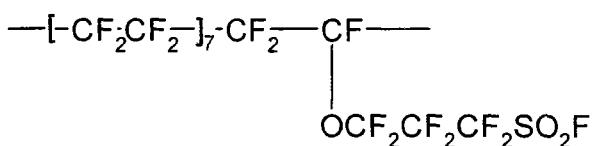
以下通过实施例对本发明进行进一步说明，但本发明并不局限于此。

#### 实施例 1：将重复单元为



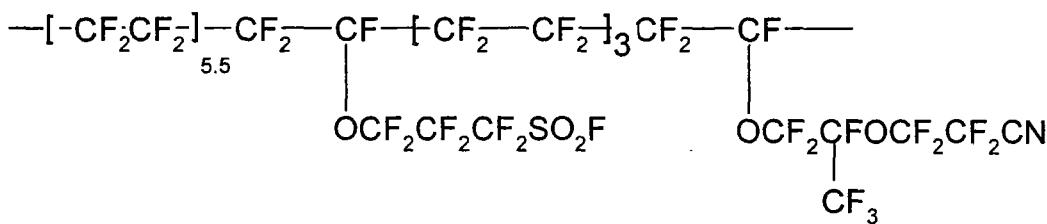
EW=1000 的聚合物和粒度为  $0.005\mu\text{m}$  的  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  与树脂的质量比为 3:100) 制成 5wt% 的丙醇水溶液，然后配置于浓度为 5% 的过氧化全氟丙二酰 DMF 溶液，将  $30\mu\text{m}$  厚的膨体聚四氟乙烯薄膜（孔隙率 70%）置于上述溶液中浸泡约 1 小时，然后将浸泡过的膜在加热板上进行干燥，其间用胶辊对膜进行滚压。再将上述溶液浇铸到水平放置的聚四氟乙烯铸模内，经过  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 12 小时后，将膜剥离，在摩尔浓度为 0.5M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中煮沸 1 小时，并用去离子水洗涤。加热处理后将膜依次用  $\text{NaOH}$  溶液、硫酸溶液处理得到各单层全氟磺酸交联为第 (I) 种的掺杂离子膜（单层膜 1#）。将上述两张的单层全氟交联掺杂离子膜叠置进行热压，制得双层微孔膜增强全氟交联离子膜（多层膜 101#）。

#### 实施例 2：将重复单元为



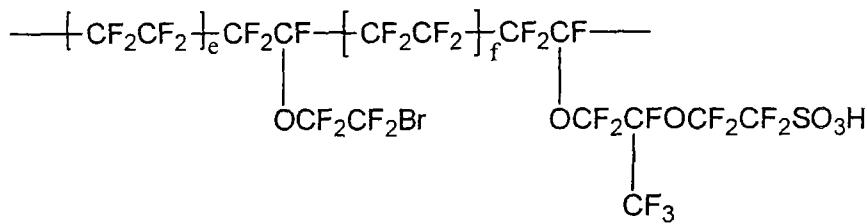
EW=800 的聚合物和粒度为  $0.03\mu\text{mSiO}_2$  ( $\text{SiO}_2$  与全氟磺酸树脂的质量比为 5:100)，挤出得到厚度为  $30\mu\text{m}$  的膜再与  $12\mu\text{m}$  二氧化硅改性多孔六氟丙烯膜（孔隙率 90%）通过在  $310^\circ\text{C}$  真空状态下热压在一起，然后在  $150^\circ\text{C}$  真空烘箱中 1 小时浸泡于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的 DMF 溶液中 5 小时。然后将浸泡的膜在  $200^\circ\text{C}$  置于三乙胺中 2 小时，得交联的膜。将该膜依次用  $\text{KOH}$  溶液、盐酸溶液处理的交联结构为 (II) 的离子交换膜（单层膜 2#）。

#### 将重复单元为



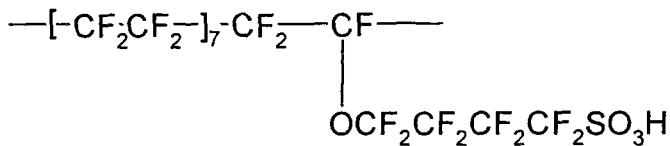
EW=1200 的聚合物与四苯基锡用双螺杆挤出机挤出成  $50\mu\text{m}$  的膜，然后将膜加热到  $230^\circ\text{C}$  10 小时得交联结构为第 (V) 种的膜。将该膜依次用  $\text{LiOH}$ ，硝酸溶液处理得到交联离子膜。（单层膜 3#）将单层膜 2#，3#重叠、热压，得到的交联两层掺杂微孔膜增强离子交换膜（多层膜 102#），厚度为  $80\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 3：将重复单元为



EW=1100 的聚合物与 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 按 100:1 的比例制成 3% 的聚合物溶液, 将多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 (孔隙率 50%) 浸入上述溶液中, 30 分钟后将膜取出干燥, 然后将此膜经 50KGy 辐射交联得到 20μm 交联结构为第 (I) 种的离子膜。(单层膜 4#)

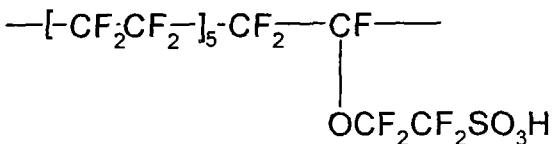
将重复单元为



EW=940 的聚合物与 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 按聚合物与 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 质量比 100:20 的比例制成 30% 的 DMSO 溶液, 通过浇铸的方法在 170℃, 60min 制得 10μm 的膜 (单层膜 5#)。

将单层膜 2#, 4, 5# 全氟磺酸离子膜叠置进行热压, 然后与多层膜 102# 热压, 得到 60μm 微孔膜增强三层交联掺杂离子膜 (多层膜 103#)。

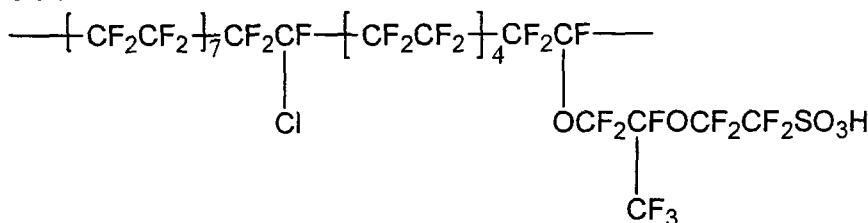
**实施例 4:** 将重复单元为



EW=700 的聚合物和 CsHSO<sub>4</sub> 按 100:40 的质量比例混合, 然后溶解于 DMF 中制的 20% (重量) 的溶液, 50μm 厚的多孔四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物薄膜 (孔隙率 95%) 置于上述溶液中浸泡约 1 小时 120℃ 处理 10min 得 50μm 微孔膜增强的单层全氟磺酸离子膜。将该离子交换膜浸渍于氯磺酸中得交联结构为式 (IV) 的膜 (单层膜 6#)。

将上述离子膜再次置于实施例 1 的聚合物和过氧化全氟月桂二酰, 1, 4-二碘八氟丁烷的 DMF 溶液中浸泡 0.5 小时, 然后将膜取出干燥, 重复上述步骤, 将膜在 120℃ 下处理 300min。将上述的两张膜热压成交联六层掺杂膜 (多层膜 104#)。

**实施例 5:** 将重复单元为

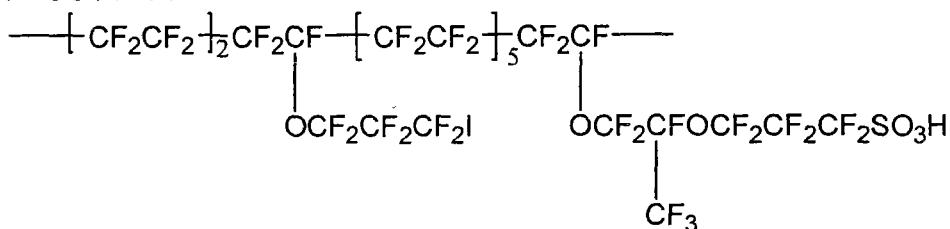


EW=1300 的聚合物与 0.8 μm ZrO<sub>2</sub> (与树脂的质量比为 2:100), 偶氮二异戊腈, 1, 4-二碘八氟丁烷溶解于 DMF 中, 磷酸改性得 ZrO<sub>2</sub> 微孔膜 (孔隙率 80%, 20μm) 浸泡 30min 在 170℃, 60min 制得 20μm 的膜。再使用实施例 4 中的全氟磺酸树脂和 5μm H-丝光沸石粉末 (H-丝光沸石及树脂的质量比为 1:1), 混合于 N-甲基吡咯烷酮在上述膜的两边旋涂成 30μm 的膜, 制备得到三层全氟离子交换膜 (多层膜 105#)。将膜在 69℃ 下处理 2.4h。得到三层的交联结构为式 (I) 的全氟磺酸膜。

将上述离子膜再次置于上述聚合物、 $10\mu\text{m}$ H-蒙脱石（与树脂的质量比为 0.5:100）、偶氮二异戊腈，1, 4-二碘八氟丁烷的 DMF 溶液中浸泡 0.5 小时，然后将膜取出干燥，重复上述步骤，将膜在  $120^\circ\text{C}$  下处理 300min，得到的五层微孔膜增强全氟磺酸交联离子膜（多层膜 106#）。

将多层膜 105, 106#进行热压，制得十层微孔膜增强全氟磺酸交联离子掺杂膜（多层膜 107#）。

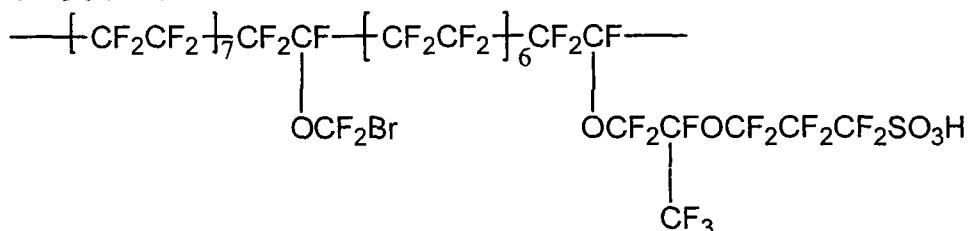
**实施例 6：**将重复单元为



$\text{EW}=1300$  的聚合物溶解于六甲基磷酸胺，然后加入  $0.7\mu\text{m}$  H-蒙脱石（H-蒙脱石与树脂的质量比为 10:100）混合后，通过在真空中喷涂工艺方法在硫酸改性得  $\text{ZrO}_2$  微孔膜（孔隙率 80%，  $20\mu\text{m}$ ），得到厚度为  $20\mu\text{m}$  的膜。将膜在  $230^\circ\text{C}$  下处理 100min。得到交联结构为式 (I) 的单层全氟磺酸膜（单层膜 7#）。

在交联的全氟磺酸膜的两侧再次通过喷涂工艺方法，制得  $60\mu\text{m}$  的交联的三层全氟磺酸膜。在其两侧热压单层膜 7#，制得交联五层全氟磺酸掺杂膜（多层膜 108#）。

**实施例 7：**将重复单元为

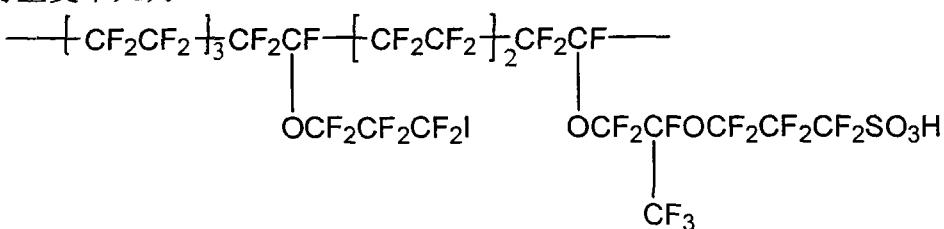


$\text{EW}=1300$  的聚合物，过氧化苯甲酰，1, 14-二碘二十氟十烷溶解于二甲基亚砜中，再和  $3\mu\text{m}$  $\text{TiO}_2$ （与树脂的质量比为 15:100）混合，再将磷酸酯与硅酸酯共凝胶得到的  $30\mu\text{m}$  厚孔隙率 60% 的改性二氧化硅微孔膜浸泡再上述溶液，将膜在  $160^\circ\text{C}$  下处理 3min。得到交联的  $30\mu\text{m}$  无机掺杂微孔膜增强全氟磺酸膜。（单层膜 8#）

将上述离子膜再次置于式同一聚合物，沸石和过氧化苯甲酰，1, 14-二碘二十氟十烷的二甲基亚砜溶液中浸泡 0.5 小时，然后将膜取出干燥，重复上述步骤，将膜在  $120^\circ\text{C}$  下处理 300min，得到三层全氟磺酸交联掺杂离子膜（多层膜 109#）。

将多层膜 9#三张叠置进行热压，制得增强的九层微孔膜增强全氟磺酸交联掺杂离子膜（多层膜 110#）。

**实施例 8：**将重复单元为

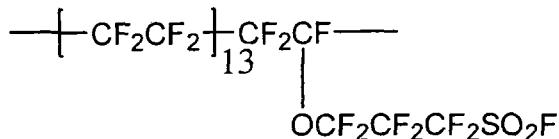


$\text{EW}=1250$  聚合物与  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  按 100:20（重量比）混合，然后溶解于六甲基磷酸胺中得

到 30% 的溶液，将 10 $\mu\text{m}$  厚孔隙率为 89% 的多孔四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物薄膜置于上述溶液中浸泡约 1 小时，得到厚度为 10 $\mu\text{m}$  的膜。将膜在 230°C 下处理 100min，得到交联的单层微孔增强掺杂全氟磺酸膜（单层膜 9#）。

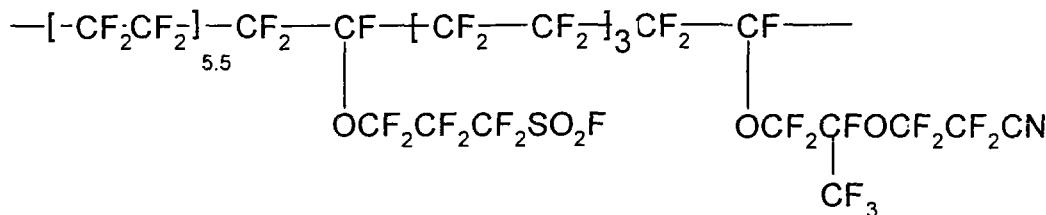
在交联的掺杂全氟磺酸膜的两侧再次通过喷涂工艺方法，制得 60 $\mu\text{m}$  的交联的三层掺杂全氟磺酸膜。在其两侧热压单层膜 9#，制得交联五层微孔增强掺杂全氟磺酸膜（多层膜 111#）。

**实施例 9：** 将重复单元为



EW=900 的聚合物和 0.03 $\mu\text{m}$  SiO<sub>2</sub>（与全氟磺酸树脂的质量比为 5:100）与厚度为 30 $\mu\text{m}$  的孔隙率为 50% 膨胀体聚四氟乙烯热压成膜。浸泡与 NH<sub>3</sub> 的 DMF 溶液中 5 小时。在 200 °C 得第 (II) 种交联结构的膜。将该膜用碱液，酸液处理的交联膜（单层膜 10#）。

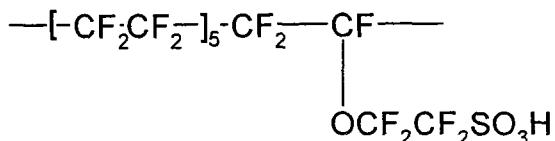
将重复单元结构为



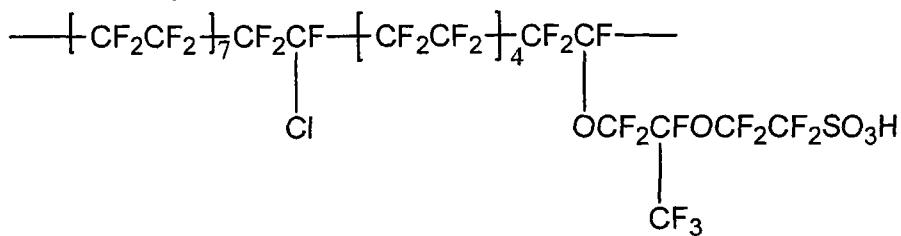
EW=1200 的聚合物与四苯基锡用双螺杆挤出机混合再与 50 $\mu\text{m}$  的膜孔隙率 80% TiO<sub>2</sub> 微孔膜热压复合，然后将膜加热到 230°C 10 小时得到第 (V) 种交联结构的膜。再将该膜置于 35% 的水合肼种 10 个小时，取出后加热 5 个小时得到同时有第(V)种交联结构和第(III)种交联结构的膜，该膜用碱液，酸液处理的交联膜（单层膜 11#）。

将单层膜 10, 11# 与多层膜 11# 及多层膜 7# 膜重叠热压交联微孔膜增强十六层膜（多层膜 112#），厚度为 300 $\mu\text{m}$

**实施例 10：** 将重复单元为



EW=700 的聚合物和重复单元为

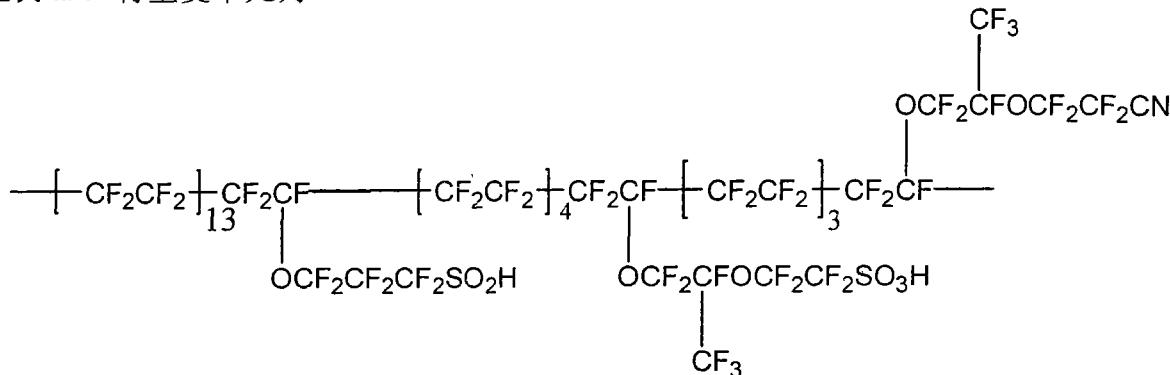


EW=1300 的聚合物（树脂质量比为 1:0.2）与 10nm ZrO<sub>2</sub>（与聚合物的质量比为 2:100）及偶氮二异戊腈混合溶解于 DMF 中制的 20% 的溶液混合，然后用厚度为 50 $\mu\text{m}$  孔隙率为 75% 的微孔玻璃膜薄膜置于上述溶液中浸泡约 3 小时，加热得厚度为 50 $\mu\text{m}$  的单层全氟磺酸含有第 (I) 种交联结构，再将该离子交换膜放于氯磺酸中再得到第 (IV) 交联结构的膜

(单层膜 12#)。

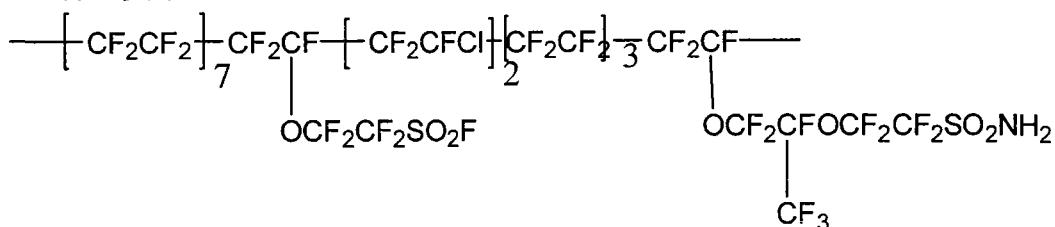
将单层膜 12#与多层膜 102#热压，制得五层全氟磺酸微孔增强交联离子膜（多层膜 113#）。

**实施例 11：**将重复单元为



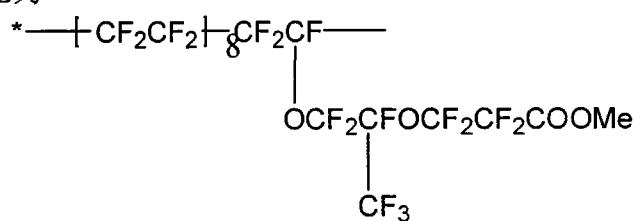
EW=1200 的聚合物与三苯基氢氧化锡及  $8\mu\text{m}$  $\text{ZrO}_2$ （与树脂的质量比为 2:100），分散于 DMF 中，将  $20\mu\text{m}$  厚的多孔聚酰亚胺薄膜置于上述溶液中浸泡约半小时，在  $170^\circ\text{C}$ ，60min 制得  $20\mu\text{m}$  的具有第 (V) 种交联结构的膜。再使用实施例 4 中的全氟磺酸树脂和  $5\mu\text{m}$  H-丝光沸石粉末(H-丝光沸石及树脂的质量比为 1:1)混合于 N—甲基吡咯烷酮在上述膜的两边旋涂成  $30\mu\text{m}$  的膜，制备得到三层微孔增强全氟离子交换膜。将膜在  $190^\circ\text{C}$  下处理 2.4h。得到三层的交联微孔增强全氟磺酸膜（多层膜 114#）。

**实施例 12：**将重复单元为

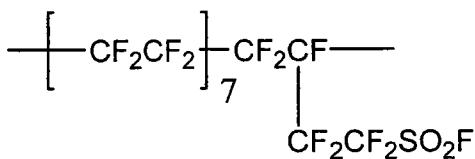


EW=1200 的聚合物与 0.02 微米的  $\text{TiO}_2$  混合（质量比为：100: 3）用熔融挤出的方法制备单层膜，然后将该膜在高温下处理 3 个小时得到交联结构为式 II 的单层膜 13#。在单层膜 13#的两面叠上多层膜 112#并在  $120^\circ\text{C}$  热压处理，然后水解酸化得到三十三层交联全氟磺酸微孔增强膜（多层膜 115#）。

**实施例 13：**将重复单元为

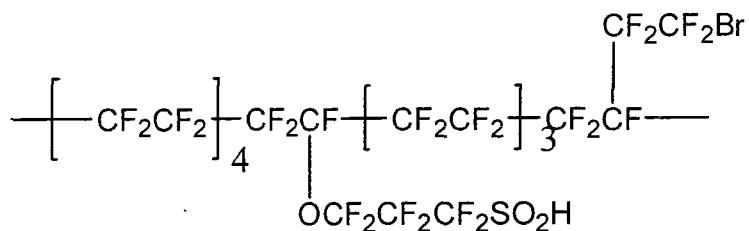


的聚合物与重复单元为：



的聚合物以质量比为 2:3 的比例混合后加入  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ （粒径为 0.05 微米，占总重量的 12%）在罗杆挤出机中混合熔融挤出得到厚度为 50 微米的膜（单层膜 14#）。

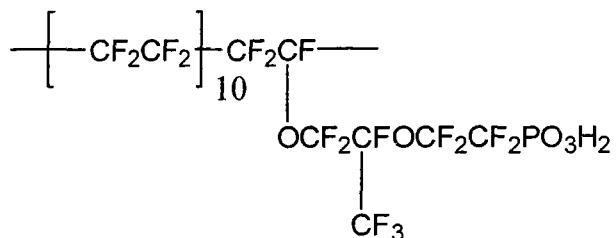
将重复单元为



的聚合物和 Ce(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(粒度为 0.5 微米), HTaWO<sub>6</sub>(聚合物: Ce(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: HTaWO<sub>6</sub>=100:4:8, 重量比), 分散于六甲基磷酸胺中形成固含量为 50% 的分散体系. 通过流延的方法在 150℃ 制的单层膜. 将该膜置于过氧化全氟羧酸的 DMF 溶液中浸泡加热得到形成式(I)的交联结构单层膜 15#.

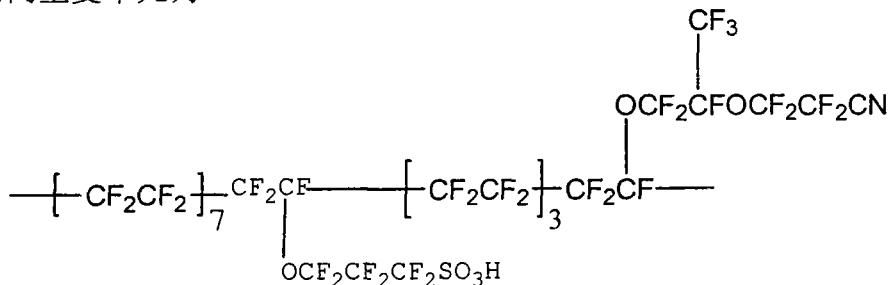
将单层膜 14# 置于两张单层膜 7# 之间再和两张单层膜 15# 复合热压后水解酸化, 得到多层膜 116#.

**实施例 14:** 将重复单元为



的聚合物与 ZrO<sub>2</sub>(粒径 0.01 微米)按质量比为 100:9 混合后分散于 N-甲基吡咯烷酮中形成固含量为 30% 的分散液. 将 80 μm 厚的孔隙率 65% 膨胀聚四氟乙烯薄膜置于上述溶液中浸泡约半小时, 190℃ 成膜.(单层膜 16#).

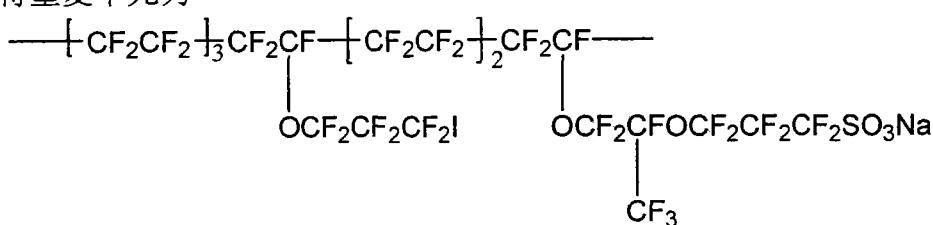
将上述聚合物同重复单元为



的聚合物按质量比为 1:5 的比例混合后分散于 DMSO 中, 再向上述混合液中加入粒径为 0.05 微米的 Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 其中树脂:Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>=100:12. 再加入少量的有机锑催化剂后通过流延法成膜并将膜在 230℃ 形成三嗪交联环. (单层膜 17#).

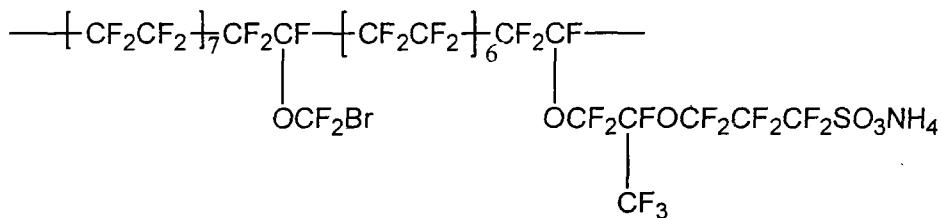
将单层膜 16# 及单层膜 17# 交替叠放热压复合得到厚度为 300 微米的 15 层膜(多层膜 117#).

**实施例 15:** 将重复单元为



EW=1250 聚合物与粒径为 10 微米的 BPO<sub>4</sub> 按 100:12(重量比) 混合, 然后分散于六甲基磷酸胺中得到 19% 的溶液, 将 40μm 厚的孔隙率 45% 分子筛薄膜置于上述溶液中浸泡约 10min, 100℃ 成膜, 再与多层膜 114# 热压复合。将复合膜在紫外光的照射下处理 300min, 得到交联结构为 I 的多层微孔膜增强掺杂全氟磺酸膜(多层膜 118#)。

**实施例 16:** 将重复单元为

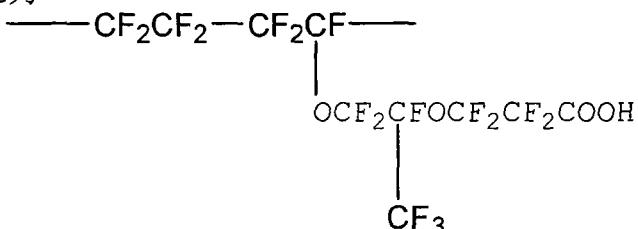


的聚合物, 过氧化叔丁醇, 1, 4-二碘八氟丁溶解于丙三醇中与 0.03μmSiO<sub>2</sub>(与聚合物质量比为 11: 100) 混合, 将 25μm 厚的孔隙率 85% 膨胀四氟乙烯薄膜置于上述溶液中浸泡约 80min, 210℃ 成膜, 得到厚度为 25μm 的交联的微孔膜增强无机掺杂全氟磺酸膜。(单层膜 18#)

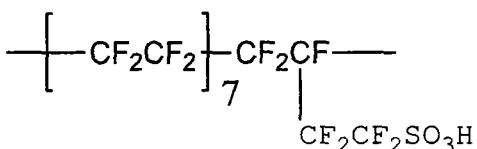
将上述离子膜再次置于同一聚合物, 沸石和过氧化苯甲酰, 1, 14-二碘二十氟十烷的二甲基亚砜溶液中浸泡 0.5 小时, 然后将膜取出干燥, 重复上述步骤, 将膜在 120℃ 下处理 300min, 得到增强的三层全氟磺酸交联掺杂离子膜。

将上述三张纤维增强的单层全氟磺酸交联离子膜叠置进行热压, 制得微孔膜增强的九层全氟磺酸交联掺杂离子膜(多层膜 119#)。

**实施例 17:** 将重复单元为



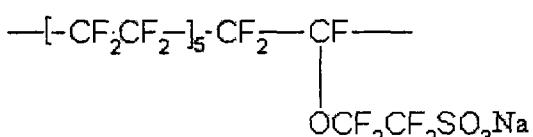
的聚合物与重复单元为:



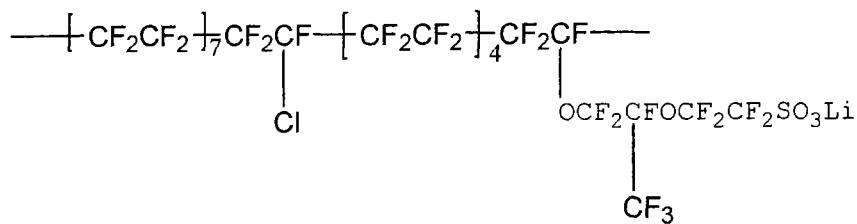
的聚合物以质量比为 1: 4 的比例混合后加入 CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (占总重量的 7%) 后分散于 NMP 中形成 22% 的溶液, 经流延出得到厚度为 50 微米的膜(单层膜 19#)。

将单层膜 19# 置于两张单层膜 7# 之间再和两张单层膜 14# 复合热压后得钠型多层离子交换膜(多层膜 120#)。

**实施例 18:** 将重复单元为



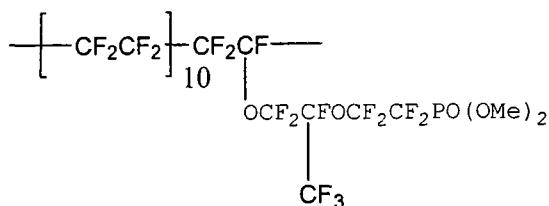
EW=700 的聚合物和重复单元为



EW=1300 的聚合物（树脂质量比为 1:0.5）与 50μmTiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>:聚合物 2:100 质量比) 分散于 DMF 中制的 22% 的溶液，然后经流延，加热并 X 射线处理得厚度为 45μm 的单层全氟磺酸含有第 (I) 种交联结构，再将该离子交换膜放于氯磺酸中再得到第 (IV) 交联结构的膜（单层膜 20#）。

将单层膜 20#与多层膜 2#热压，制得五层全氟磺酸交联离子膜（多层膜 121#）。

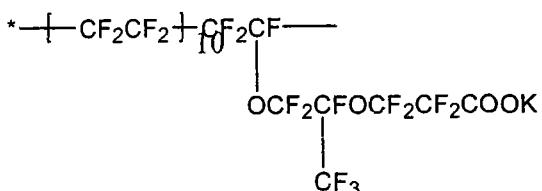
**实施例 19：**将重复单元为



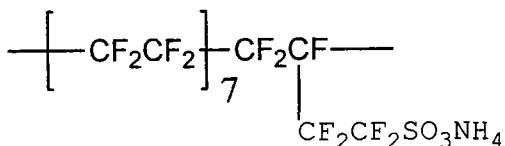
的聚合物与 ZrO<sub>2</sub>(粒径 0.01 微米)按质量比为 100:6.7 混合熔融挤出。(单层膜 21#).

将单层膜 18#及单层膜 21#交替叠放热压复合得到厚度为 100 微米的 5 层膜并将该膜在酸中水解得多层膜(多层膜 122#).

**实施例 20：**将重复单元为



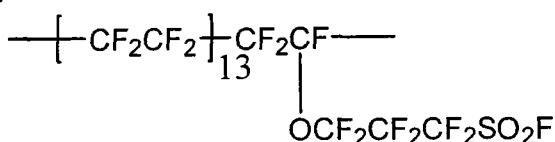
的聚合物与重复单元为：



的聚合物以质量比为 0.5: 5 的比例混合后加入 H-丝光沸石(粒径 5 微米)(占总重量的 5.7%) 后分散于 NMP 中形成 24% 的溶液,经流延出得到厚度为 50 微米的膜 (单层膜 22#)。

将单层膜 22#置于两张单层膜 7#之间再和两张单层膜 14#复合热压后酸化得多层离子交换膜(多层膜 123#).

**实施例 21：**将重复单元为



EW=900 的聚合物和 3μmSiO<sub>2</sub> (与全氟磺酸树脂的质量比为 5:100)，挤出得到厚度为 50μm 的膜。浸泡与 1,2-乙二胺的 DMF 溶液中 5 小时。在 200°C 得第 (III) 种交联结构的膜。将该膜用碱液，酸液处理的交联膜 (单层膜 23#)。

将单层膜 23, 11#与多层膜 111#及多层膜 7#膜重叠热压的交联十六层膜(多层膜 124#), 厚度为 300μm

**比较例 22:** 利用 10% nafion<sup>®</sup>DMF 溶液将 30μm 厚的膨体聚四氟乙烯薄膜(孔隙率 70%)置于上述溶液中浸泡约 1 小时, 然后将浸泡过的膜在加热板上进行干燥 170℃处理得到 30 微米厚的聚四氟乙烯薄膜增强离子交换膜。

### 实验例 23

对各种膜的性能进行表征, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 微孔膜增强的多层含氟交联掺杂离子膜的 100℃电导率、拉伸强度、氢气渗透电流, 尺寸变化率等性能均优于普通的聚四氟乙烯薄膜增强离子交换膜。

表 1 各种膜表征

	编号	测试条件	测试结果
电导率 (S/cm)	比较例	T=100℃ 饱和湿度下/T=25℃干燥器干燥两天	0.0982/0.0381
	实施例 1		0.1082/0.0572
	实施例 2		0.1075/0.0546
	实施例 3		0.1100/0.0531
	多层膜 9		0.1004/0.0598
拉伸强度 (MPa)	比较例	国标	35
	实施例 1		43
	实施例 2		47
	实施例 3		51
	多层膜 9		54
氢气渗透电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	比较例	电化学方法	>3
	实施例 1		0.75
	实施例 2		0.81
	实施例 3		0.69
	多层膜 9		0.79
尺寸变化率 (%)	比较例	长度 (25℃50%RH) 长度 (100℃水浸泡 1H)	92
	实施例 1		96
	实施例 2		97
	实施例 3		98
	多层膜 9		95