

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 7/18 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01M 4/94 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510007711.2

[45] 授权公告日 2008年8月20日

[11] 授权公告号 CN 100412116C

[22] 申请日 2005.2.7

[21] 申请号 200510007711.2

[73] 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 台湾省新竹县

[72] 发明人 陈振銓 施志哲 陈致源

[56] 参考文献

US6723758B2 2004.4.20

JP2004107461A 2004.4.8

US6607856B2 2003.8.19

EP1257348B1 2002.11.20

CN1479399A 2004.3.3

CN1385459A 2002.12.18

聚偏氟乙烯溶液法接枝苯乙烯磺酸膜的结构与形貌研究. 李文琼等. 功能高分子学报, 第17卷第3期. 2004

用于聚合物电解质膜燃料电池中的质子导电膜. 吴洪等. 高分子材料科学与工程, 第17卷第4期. 2001

审查员 金华

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

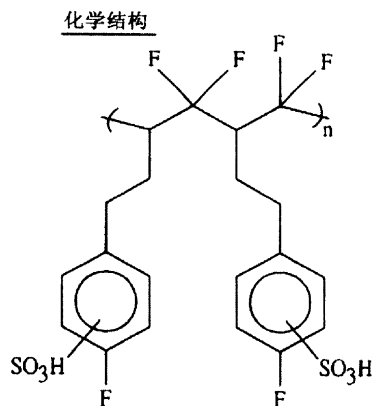
权利要求书3页 说明书7页 附图2页

[54] 发明名称

质子传导膜及其制法

[57] 摘要

一种低甲醇渗透性的质子传导膜及其制法, 是将含氟苯乙烯单体接枝(grafting)于高分子膜材上, 再将该接枝有含氟苯乙烯的高分子膜材成膜后, 即予酸化以令阳离子交换基取代于该含氟苯乙烯基的苯环上。该质子传导膜具有较现有者为低的甲醇渗透度, 可应用在直接甲醇进料型燃料电池或传统氢-氧燃料电池, 以降低燃料的穿透现象, 提高电池效能。



1. 一种质子传导膜，是由含氟苯乙烯单体接枝在分子膜材形成的，其特征在于，该接枝在分子膜材上的含氟苯乙烯基的苯环上取代有阳离子交换基，且该含氟苯乙烯基的氟取代苯环的对位或间位。

2. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，该质子传导膜的导电度是 1×10^{-3} 至 1×10^{-1} S/cm。

3. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，该质子传导膜的甲醇渗透率为 1×10^{-8} 至 2×10^{-6} cm²/sec。

4. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，该阳离子交换基是选自由磺酸基、羧基、磷酸基、亚酰胺基、磺亚酰胺基与磺酰胺基所成群组中的其中之一。

5. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，该阳离子交换基的当量至少为 0.1 mmol/g。

6. 如权利要求 5 所述的质子传导膜，其特征在于，该阳离子交换基的当量为 0.1 至 10mmol/g。

7. 如权利要求 6 所述的质子传导膜，其特征在于，该阳离子交换基的当量为 0.1 至 2.5mmol/g。

8. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，还包括由界面活性剂、可塑剂、膜平整剂及抗氧化剂所成群组中的其中之一。

9. 如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征在于，该含氟苯乙酰胺单体与分子膜材的接枝度为 10 至 100 重量%，其中，接枝度根据下式计算：

(接枝后总重-原始分子膜材重量)/原始分子膜材重量。

10.一种质子传导膜的制法，其特征在于，该制法包括下列步骤：
将含氟苯乙烯单体接枝在分子膜材上，该含氟苯乙烯基的氟取代苯环的对位或间位；

将接枝有含氟苯乙烯的高分子膜材成膜；以及

以具有阳离子交换基的酸液酸化该接枝有含氟苯乙烯的高分子膜材所成的膜，使阳离子交换基取代该含氟苯乙烯基的苯环。

11.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该质子传导膜的导电度为 1×10^{-3} 至 1×10^{-1} S/cm。

12.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该质子传导膜的甲醇渗透率为 1×10^{-8} 至 2×10^{-6} cm²/sec。

13.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该阳离子交换基是选自由磺酸基、羧基、磷酸基、亚酰胺基、磺亚酰胺基与磺酰胺基所成群组中的其中之一。

14.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该阳离子交换基的当量至少为 0.1 mmol/g。

15.如权利要求 14 所述的制法，其特征在于，该阳离子交换基的当量为 0.1 至 10mmol/g。

16.如权利要求 15 所述的制法，其特征在于，该阳离子交换基的当量为 0.1 至 2.5mmol/g。

17.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该高分子膜材是选自由聚二氟乙烯树脂、聚二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚二氟乙烯/一氯三氟乙烯共聚物、聚二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯三聚物及聚一氯三氟乙烯所成群组中的其中之一。

18.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，使该含氟苯乙烯单体接枝于高分子膜材的方式是通过 X-ray、电子束、 γ 射线或电浆的任一者照射由该高分子膜材与含氟苯乙烯单体混合而成的混合物实

施的。

19.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，适用于将该接枝有含氟苯乙烯基的高分子膜材成膜的方法是选自由热压法、滚绕薄膜法、旋转涂布法或挤压法所成组群中的其中之一。

20.如权利要求 10 所述的制法，其特征在于，该含氟苯乙酰单体与高分子膜材的接枝度为 10 至 100 重量%，其中，接枝度根据下式计算：

$$\text{(接枝后总重-原始高分子膜材重量)/原始高分子膜材重量。}$$

21.一种复合膜，其特征在于，是以如权利要求 10 所述制法制备的质子传导膜，与其它质子传导膜积层或掺混形成的。

22.如权利要求 21 所述的复合膜，其特征在于，该其它质子传导膜为含离子传导官能基的全氟或半氟高分子膜材。

23.如权利要求 21 所述的复合膜，其特征在于，该其它质子传导膜是 Nafion 及 PVDF-接枝-磺酸化苯乙烯中的至少一个。

质子传导膜及其制法

技术领域

本发明是关于一种质子传导膜及其制法，特别是关于一种以含氟阳离子交换基为质子传导基的高分子质子传导膜及其制法。

背景技术

直接甲醇进料型燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)是使用甲醇-水溶液作为电池的燃料(fuel)，经由阳极触媒反应产生电子和质子，电子进入外电路，质子则经由质子传导膜(proton exchange membrane, PEM)传送到阴极，与氧气及来自外电路的电子结合，再经由触媒反应生成水。

目前，存在于直接甲醇进料型燃料电池的质子传导膜的最大问题是，甲醇是与水高度兼容且易与质子形成错合物。氢离子(proton)是不含电的裸质子，由于其缺乏屏蔽原子核的电荷，质子会与其周围环境产生强烈交互作用形成共价键。因此，DMFC 使用的甲醇燃料容易在电池阳极与质子结合，经传导穿过 PEM，造成阳极燃料的流失，通过 PEM 的甲醇燃料会在阴极消耗触媒与氧气，毒化阴极触媒，进而降低电极活性，该现象一般是称为甲醇穿透(Methanol Crossover)，这是造成 DMFC 的效能不理想的重要原因之一。

一般而言，PEM 若需要具备高质子传导性，其化学结构会形成强烈的亲水性(Hydrophilic)环境，亲水性环境也是甲醇很容易与水发生反应的环境，使甲醇穿透现象会越发地明显。因此，解决方法之一是降低结构的亲水性，或减少 PEM 离子基高亲水团簇(cluster)的体积。然而，现有文献显示，当 PEM 结构的亲水性降低时，会伴随质子的导电度下降。因此，一个理想的质子传导膜必须同时具备高效率的质子传导能力，且对小分子甲醇具有高选择性。但就化学结构而言，降低甲醇穿透现象与提高质子导电度是相互矛盾的，现有的单一材料无法满足适用于直接甲醇进料型燃料电池的质子传导膜的要求。

目前市售商品中以杜邦 (Du Pont)公司开发的 Nafion(r)(全氟磺酸聚合物)，是目前较具实用性的质子交换材料。它是借由高分子亲/疏水相分离结构形成的纳米微相空间，该空间中的磺酸根集结形成的团簇

结构借由吸收水分形成水通路，由所包括的水分子带动质子进行传导。这一高分子结构虽为燃料电池电解质研究带来突破性的发展，但在直接甲醇进料型燃料电池的应用上却发现燃料大量渗透流失(Methanol Crossover)。而且 Nafion(r)的价格昂贵(\$800-1000/m²)，使甲醇进料型燃料电池即使大量生产也无法有效降低制造成本。因此，极需要开发适用于直接甲醇进料型电池系统，同时具备低甲醇渗透性与高质子传导能力，且能以低成本大量制造的质子传导膜。

除了以上所述，针对 DMFC 中 PEM 的改进，目前尚有多种不同的方案提出。其中之一是着眼于 PEM 中离子基浓度的降低。PEM 中离子基的浓度(Ion Exchange Capacity)是决定 PEM 质子导电度的重要因素。然而，高离子基浓度的 PEM 也容易在其结构中形成亲水团簇(hydrophilic cluster)，造成甲醇渗透 PEM 的现象。因此有利用不同离子基浓度的 PEM 做成积层结构，或利用含苯环的高分子加以磺酸化，控制系统中离子基的浓度降低甲醇渗透 PEM 的技术提出。例如，美国专利第 5525436 号、第 5716727 号、第 6025085 号、第 6099988 号、第 6124060 号及第 5599639 号等揭示的利用咪唑化合物的杂环提供质子传导性；第 6444343 号美国专利等揭示的以聚磺酸苯乙烯(Polystyrene Sulfonic Acid, PSSA)与聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)交联反应形成薄膜；又美国专利第 6365294 号等揭示的以聚磷腈(polyphosphazene)为基材的 PEM。上述美国专利的技术虽以降低 PEM 材料的离子基浓度或选用其它 PEM 替代材料，使形成的 PEM 的甲醇渗透率降低，但上述技术的实施大多需要在高温或无水的环境下操作才会有较佳的质子导电度，且其质子导电度会随着甲醇渗透率的降低而降低。

部分针对 PEM 材料改质的专利，是着眼于提高 PEM 在高温使用的饱水性，或降低氢氧气的渗透现象。研究利用简单的合成反应将无机金属氧化物填充在 PEM 材料的团簇(cluster)中，或直接与 PEM 材料掺混，期望借此增强 PEM 在高温环境中质子的导电稳定性或降低燃料的渗透率。例如，美国专利第 5849428 号等揭示出在聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene; PTFE)与氧化锆磷(ZrOP)的多孔膜中加入无机氧化物的技术；美国专利第 5849428 号等揭示的在 PEM 中沉积 ZrOP 的方法；美国专利第 5919583 号等揭示的在 PEM 中加入无机质子导体的方法；美国专利第 6059943 号、第 6387230 号等揭示的以溶胶-凝胶方法使 PEM 在高温下与 ZrOP 结合，提高其导电度；美国专利第 5795496 号等揭示的以聚醚醚酮(poly(ether ether ketone); s-PEEK)、聚

醚砜(poly(ether sulfone); s-PES)与沸石(H-zeolite), 利用高性能工程塑料的磺酸化, 使高分子薄膜具有质子导电度, 并加入沸石降低甲醇穿透率。然而上述方法虽能缩减传统 PEM 材料的亲水团簇(cluster)的体积, 部分降低 PEM 的甲醇穿透率, 但通常并未能有效改善, 且因为降低 PEM 材料中亲水团簇的体积, 也会同时减少质子的传导路径, 造成导电度的下降。

另一改善方案在于改变质子传导的方式。改变质子传导的方式, 是将质子从原来在 PEM 中以离子基形态进行传导的方式, 改为利用无机物固态酸基的质子跳跃机制(Hopping Mechanism)进行传导。例如, 美国专利第 4594297 号等提出的以聚乙烯醇(PVA)与杂多酸(Heteropoly acid)在气相中反应时, 改变质子传递方式; 美国专利第 4380575 号提示的以杂多酸固体电解质于气相使用; WO 9852243 号专利等提示出完全以沸石作为电解质。然而, 碍于有机材料较难具备此特性, 而无机材料在成膜加工性上有其先天限制, 同时, 室温下具有高质子导电度的无机材料有限且多为溶于水, 因此该方法应用在 PEM 的改善, 目前并无突破性的进展。

发明内容

为克服上述现有技术的缺点, 本发明的主要目的在于提供适用于直接甲醇进料燃料电池的低甲醇穿透性的质子传导膜及其制法。

为达成上述及其它目的, 本发明提供的质子传导膜的制法是先含氟苯乙烯单体接枝在含氟高分子膜材, 再将已接枝有含氟苯乙烯基的高分子膜材成膜, 然后以含阳离子交换基的酸液酸化该膜, 将该阳离子交换基取代于该含氟苯乙烯的苯环上。本发明并提供一种用上述制法制成的质子传导膜。

具体而言, 本发明的质子传导膜的制法是用不同接枝位置的含氟苯乙烯单体接枝在如聚二氟乙烯树脂(PVDF)的偏氟系高分子膜材上, 再经酸化后, 使阳离子交换基取代于含氟苯乙烯基的苯环上制得本发明的质子传导膜。

在较佳具体例中, 本发明是以含氟磺酸化聚苯乙烯接枝到聚二氟乙烯树脂(PVDF-g-PS-F)为质子传导膜的主成份。

本发明将含氟苯乙烯单体接枝在如聚二氟乙烯树脂的偏氟系高分子膜材的制造, 只要不影响反应的进行, 可采用任何一种现有的物理或化学方法。最好是以下述两种方法进行: 其一是先用 X-ray、电子束、 γ 射线或电浆等照射如聚二氟乙烯树脂的高分子膜材, 接着将含氟苯

乙烯(fluoro-styrene)单体接枝到经活化的烯系高分子膜材上制得氟苯乙烯基接枝的聚二氟乙烯树脂；另一种方法是用自由基聚合法将含氟苯乙烯单体直接接枝到如聚二氟乙烯树脂的高分子膜材上，制得含氟苯乙烯基接枝的高分子膜材。

在上述照射法中，控制照射剂量与单体的使用量可改变接枝度，适当的接枝度可使树脂保留原有的机械性能，并有适合的溶剂溶解性，这种溶解性有利于膜的制造或是后续改质过程的进行。在自由基聚合法中则可以起始剂的种类、添加量、单体的使用量及这项技术领域熟知的聚合条件等来控制接枝度。

无论用何种方法制备接枝有含氟苯乙烯基的偏氟系高分子膜材，含氟苯乙烯基的接枝度以 10 至 100wt%((接枝后总重-原始高分子膜材重量)/原始高分子膜材重量)为宜，在这种接枝度下得到的接枝产物及酸化后的离子聚合物有较佳的机械性质。

本发明的含氟苯乙烯单体上的氟原子可接枝在苯环上的任意位置，其中以接枝于对位(para)或间位(meta)为佳。举例而言，本发明的以含氟苯乙烯单体接枝的如聚二氟乙烯树脂的偏氟系高分子膜材较佳实例是对位-氟-聚苯乙烯基接枝的聚二氟乙烯树脂(PVDF-g-PS-p-F 或 PVDF-g-PS-4-F) 或 间位-氟-聚苯乙烯基接枝的聚二氟乙烯树脂(PVDF-g-PS-m-F 或 PVDF-g-PS-3-F)。

上述用含氟聚苯乙烯单体接枝的高分子膜材随后是用适当的阳离子化试剂或含阳离子交换基的酸液处理，制得具有阳离子交换基的含氟苯乙烯接枝的高分子膜材。适用于本发明的阳离子基可以是磺酸基、羧基、磷酸基、亚酰胺基、磺亚酰胺基或磺酰胺基等，其中以解离度及酸度较佳的磺酸酯基为佳(PVDF-g-SPS-4-F)。该阳离子化试剂的选择，可依反应所需加以适当选择，以磺酸酯基化试剂为例，可使用的包括例如浓硫酸、氯磺酸、三氧化硫、发烟硫酸、乙酰磺酸盐等。而所形成的具有阳离子交换基的含氟苯乙烯接枝的偏氟系高分子膜材中，阳离子交换当量至少为 0.1mmol/g，较佳是 0.1 至 10mmol/g，尤以 0.1 至 2.5mmol/g 为更佳。

为了进一步提升膜的抗化性、耐热性与机械性质，本发明的质子传导膜内也可添加其它树脂成分或结合其它电子传导膜形成复合膜。该其它树脂成分可以是含氟树脂或不含氟树脂。含氟树脂可以是单聚物或共聚物，例如聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯/一氯三氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯三聚物或聚一氯三氟乙烯等。碳氢类树脂可例如是聚丙烯酸酯

(polyacrylate)、聚酯(polyester)、聚醚醚酮(polyether ether ketone)、聚磺酸酯(polysulfonate)、聚醚(polyether)、聚酰胺(polyamide)、聚苯醚(polyphenylene oxide)及聚环氧乙烷(polyethylene oxide)等传统熟知的碳氢树脂。上述其它树脂成分的添加量以具阳离子交换基的含氟苯乙烯接枝的偏氟系高分子膜材的重量计算为 0 至 50 重量%间较佳(添加树脂的重量除以具阳离子交换基的含氟苯乙烯接枝的偏氟系高分子膜材与树脂的重量和)。

膜的制造中使用的溶剂可以是非质子溶剂, 如二甲基甲酰胺(Dimethylformamide)、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidone)或二甲亚砜(Dimethylsulfoxide)等, 也可添加少量的质子性溶剂, 如醇类溶剂等。将含氟苯乙烯接枝的偏氟系高分子膜材及其它添加剂等成份的混合物溶解后, 即能以刮刀涂布方式成膜。除溶剂法外, 制膜的方式也可以任何传统熟知的方式, 如热压法、滚绕薄膜法、旋转涂布法或挤压法等来制造。

膜的成份内也可添加如表面活性剂、可塑剂、膜平整剂、抗氧化剂等成份来改善膜的加工性与其它性能。这种复合膜具有良好的耐热性、耐酸碱性、机械性与可挠曲性, 该膜在 pH 值 1 至 14 范围内长期储存时也无分解现象。

根据本发明制得的质子传导膜, 其质子导电度至少为 1×10^{-3} 至 1×10^{-1} S/cm, 且其甲醇渗透率为 1×10^{-8} 至 2×10^{-6} cm²/sec。

附图说明

图 1(a)是本发明实施例 1 的质子传导膜(PVDF-g-SPS-p-F)的化学结构图;

图 1(b)是本发明实施例 1 的质子传导膜(PVDF-g-SPS-p-F)的 IR 分析结果图;

图 2 是本发明实施例 2 的质子传导膜(PVDF-g-SPS-p-F)的化学结构图。

具体实施方式

实施例 1

将 20g 对位-氟苯乙烯(p-fluoro-styrene)单体(纯度 99.8%)加入 40g 聚二氟乙烯树脂(PVDF)中, 搅拌均匀后, 以 Co-60 进行辐射照射进行接枝反应, 照射剂量是控制在 25gGy。所得的 PVDF-g-PS-p-F 粗产物以乙酸乙酯进行索氏萃取(S Soxhlet extraction), 除去未反应的单体及苯

乙烯均聚物。产物在室温或加热干燥下得到白色的 PVDF-g-PS 产物，接枝重量百分比为 38.5 重量%。将 PVDF-g-PS-p-F 与 10mg 氟素表面活性剂 FC-430 一起加入 1-甲基-2-吡咯烷酮 20ml 中(固体含量 3 至 50wt%)，接着以刮刀涂布法在加热下(120℃)成膜。之后，该膜以氯磺酸在 25℃下进行磺酸化反应，反应时间为 8 小时。磺酸化后的膜先后用四氢呋喃及水清洗，接着在 80℃在真空条件下干燥 6 小时，即制得本发明的质子传导膜。制得的质子传导膜的化学结构见图 1(a)，其 IR 分析结果见图 1(b)。以 AC 交流阻抗方法测试该质子传导膜的质子导电度为 $1.3 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 。

实施例 2

将 20g 间位-氟苯乙烯(m-fluoro-styrene)单体(纯度 99.8%)加入 40g 聚二氟乙烯树脂(PVDF)中，搅拌均匀后，以 Co-60 进行辐射照射以产生接枝反应，照射剂量是控制在 25gGy。所得的 PVDF-g-PS-m-F 粗产物以乙酸乙酯进行索氏萃取(S Soxhlet extraction)，除去未反应的单体及苯乙烯均聚物。产物在室温或加热干燥下得到白色的 PVDF-g-PS 产物，接枝重量百分比为 32.5 重量%。将 PVDF-g-PS-3-F 与 10mg 氟素表面活性剂 FC-430 一起加入 1-甲基-2-吡咯烷酮 20ml 中(固体含量 3 至 50wt%)，接着以刮刀涂布法在加热下(130℃)成膜。之后，此膜以氯磺酸在 25℃下进行磺酸化反应，反应时间为 8 小时。磺酸化后的膜先后用四氢呋喃及水清洗，接着在 80℃真空条件下干燥 6 小时，即制得本发明的质子传导膜。制得的质子传导膜的化学结构见图 2。以 AC 交流阻抗方法测试该质子传导膜的质子导电度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

吸水率分析

将干燥的具有磺酸基的聚苯乙烯接枝的聚二氟乙烯树脂制成的质子传导膜在沸水(或甲醇)中煮 30 分钟后，将其取出并用拭镜纸将膜表面的水滴擦干，随即将擦干的质子传导膜称重，将膜所吸收水的重量除以具有磺酸基的聚苯乙烯接枝的聚二氟乙烯树脂制成干膜的重量，即得到膜的吸水率。

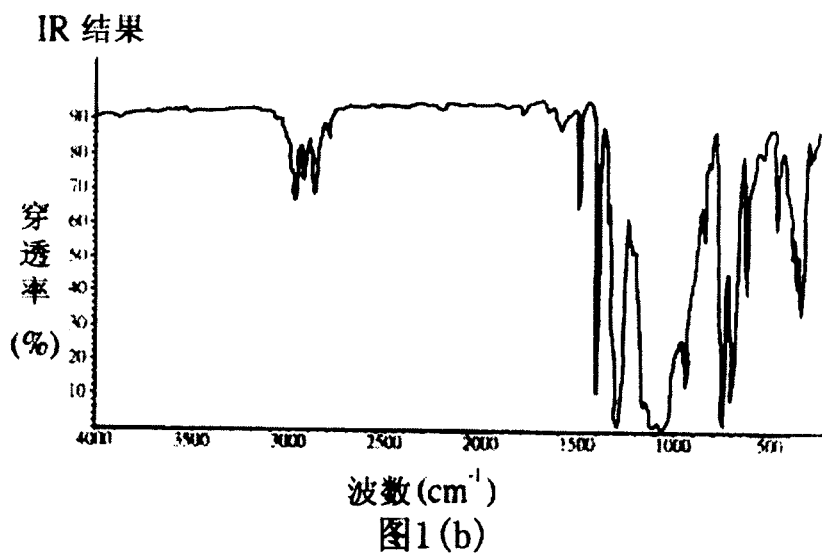
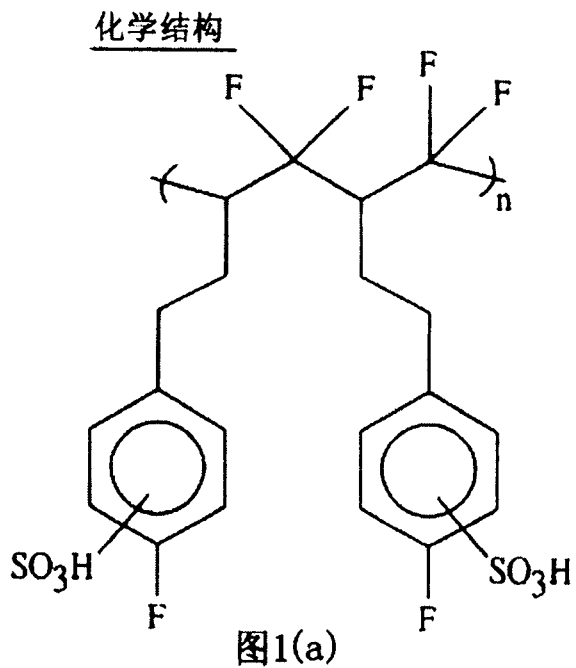
比较试验

以市售的 Nafion117 与本发明实施例 1 制得的质子传导膜进行导电度、甲醇穿透(methanol crossover)、吸水率及甲醇吸收率的比较试验，其结果见表 1。

表 1

样品	导电度 (S/cm)	甲醇穿透率 (cm ² /s)	吸水率 (重量%)	溶剂吸收率 (重量%)
Nafion117	6×10^{-2}	2.6×10^{-6}	23	100
实施例 1	1×10^{-2}	2.2×10^{-7}	26	23

由表 1 结果可知，本发明的质子传导膜在导电度不受实质影响的情况下，具有较市售产品更低的甲醇穿透率、更低的吸水率及甲醇吸收率。也就是本发明的质子传导膜应用在直接甲醇进料型燃料电池中，可降低膜材的甲醇燃料电池中的膨润性并明显降低其甲醇的穿透。



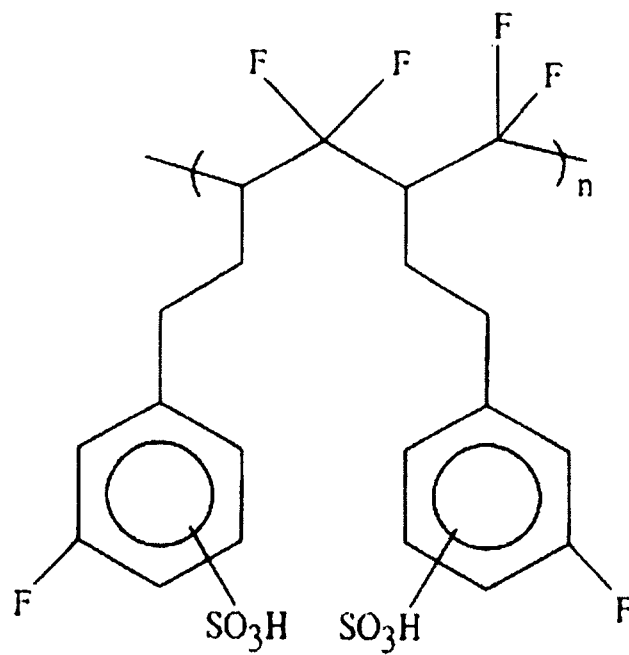
化学结构

图2