

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410055705.X

[51] Int. Cl.

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年4月30日

[11] 授权公告号 CN 100384925C

[22] 申请日 2004.7.29

[21] 申请号 200410055705.X

[30] 优先权

[32] 2003.7.30 [33] US [31] 60/491,005

[32] 2004.7.14 [33] US [31] 10/891,463

[73] 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 L·黑达利 I·德克尔

P·M·皮乔尼 H·E·阿莫特

S·R·加布洛尔 F·皮罗

[56] 参考文献

EP0240586A 1987.10.14

CN1362971A 2002.8.7

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 余 岚

权利要求书 1 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称

域尺寸小且导电性改进的含离子基团或可电离基团的树脂

[57] 摘要

公开了一种聚合物或共混物，它含有至少一种带有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂和至少一种附加聚合物。该聚合物相对于丙烯酸类树脂或乙烯基树脂具有小的域尺寸。该聚合物优选是形成的膜具有改进的导电性。该聚合物可用于各种用途，包括形成膜用于蓄电池和燃料电池等。还公开了制备该聚合物共混物的方法。

1. 一种聚电解质，它包含：
 - a) 至少一种含至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或丙烯酸类/乙烯基树脂，所述离子基团或可电离基团含有至少一个铵抗衡离子；和
 - b) 至少一种附加聚合物，所述至少一种附加聚合物是含氟聚合物，其中 a)和 b)不同，a)的域尺寸为 500nm 或更低。
2. 如权利要求 1 所述的聚电解质，其特征在于所述 a)的域尺寸为 100nm 或更低。
3. 如权利要求 1 所述的聚电解质，其特征在于当形成膜时，所述聚电解质的导电率为 20 mS/cm 或更大。
4. 如权利要求 3 所述的聚电解质，其特征在于所述聚电解质的导电率为 50-200 mS/cm。
5. 一种包括权利要求 1 所述的聚电解质膜的膜电极组件。
6. 一种包括权利要求 5 所述的膜电极组件的燃料电池。
7. 如权利要求 6 所述的燃料电池，其特征在于所述燃料电池用液态烃燃料工作。
8. 一种多层聚电解质膜，它包括两层或多层，其中至少一层包含：
 - a) 至少一种含至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或丙烯酸类/乙烯基树脂，所述离子基团或可电离基团含有至少一个铵抗衡离子；
 - b) 至少一种附加聚合物，所述至少一种附加聚合物是含氟聚合物，其中 a)和 b)不同，a)的域尺寸为 500nm 或更低，所述至少一种离子基团或可电离基团的存在量为 200-2,500 EW，所述膜的甲醇渗透率为 5×10^{-16} mol/cm²/s 或更低。

域尺寸小且导电性改进的含离子基团或可电离基团的树脂

本申请要求在先的美国临时专利申请 No. 60/491,005 (申请日为 2003 年 7 月 30 日)的优先权, 该申请全文引为参考。

发明领域

本发明涉及聚合物树脂, 例如更具体涉及含有离子基团或可电离基团的含氟聚合物和非全氟化聚合物树脂(也被称作“聚电解质(polyelectrolyte)”), 它们可用于多种产品, 例如聚电解质膜和其它热塑性制品。本发明还涉及这些树脂的制备方法及其用途。

背景技术

全氟碳离子交换膜提供了高度的阳离子迁移, 并已被广泛用作离子交换膜。聚合离子交换膜可称作固相聚合物电解质或聚合物交换膜(PEM)。由于燃料电池应用的严格要求, 最常用并可市购的膜由全氟磺化 Nafion[®]、Flemion[®] 和 Aciplex[®] 聚合物制得。但是据报道和文献记载, 这些膜虽然性能良好但是存在诸多局限性阻碍了该技术进一步商业化。此外, 这些聚合物膜用于气体燃料的性能优于用于液体燃料, 这主要是因为液体燃料渗透使电池性能下降。膜的耐化学性和机械强度对于燃料电池的应用来说是重要的性能。事实上, 膜通常要承受高压差、水合-脱水循环和其它苛刻的条件。而且, 当膜非常薄(例如厚度小于 50 微米)时, 机械强度变得尤为重要。另外, 如果应用于燃料电池或蓄电池, 膜需要处在温度可达 200°C 的强酸性介质中, 并由于金属离子(有时是溶剂)的存在而处于氧化和/或还原环境。该环境要求膜具备耐化学性、耐电化性以及热稳定性。

目前, 许多含氟膜具有下列的一个或多个缺点:

- i)液体和气体透过膜的高渗透率(crossover);
- ii)氟化聚合物和其它聚合物的非均相混合导致性能降低;
- iii)在某些液体燃料存在时耐化学性不足;

- iv) 耐电化学性差;
- v) 缺乏磺化基团的不均匀分布;
- vi) 机械性能差; 和/或
- vii) 热稳定性差。

de Nora 等的美国专利 4,295,952 涉及阳离子膜, 它具有苯乙烯、二乙烯基苯和选自 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和/或丙烯酸中的至少一种所形成的部分磺化的三元聚合物。

Enrenberg 等的美国专利 5,679,482 涉及包括含离子基团的离子导电膜的燃料电池。形成该膜的聚合物含有用磺化试剂磺化的苯乙烯。磺化可以在单体或聚合物上发生。

美国专利 5,795,668 描述了一种燃料电池, 它含有使用 Nafion® 类聚合物的增强聚合物离子交换膜(PEM)的 MEA。该 PEM 基于氟化多孔支承层和增强离子交换膜, 当量约为 500-2000, 优选的离子交换容量为 0.5-2 毫当量/克干树脂。该多孔支承层由某种 PTFE(聚四氟乙烯)和 PTFE 共聚物制成。该膜是侧链含有 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 的全氟聚合物。从文献中已知, Nafion® 类聚合物在甲醇燃料电池中会发生机械失效并有液体渗透的问题。

Rusch 的 WO 97/41168 涉及含有离子交换树脂的多层离子交换复合膜, 该树脂如氟化或非氟化的聚苯乙烯基的磺酸盐和磺化的聚四氟乙烯。

WO 98/20573 A1 描述一种燃料电池, 它含有高度氟化的锂离子交换聚合物电解质膜(PEM)。该 PEM 基于吸入非质子性溶剂的离子交换膜。

WO 98/22989 描述了含有聚苯乙烯磺酸和聚(偏二氟乙烯)的聚合膜, 它在直接甲醇燃料电池(DMFC)的应用中可降低甲醇渗透率(methanol crossover)。但是, 所述的聚合物混合方法不能提供可接受的共混物, 并且磺化步骤复杂。

Holmberg 等(J. Material Chem.(1996 6(8), 1309)描述了质子导电膜的制造方法, 它通过光照将苯乙烯接枝到 PVDF 薄膜上, 然后用氯磺酸磺化。该发明中, 因为磺化基团可用磺化单体引入, 所以不需要磺化步骤。

美国专利 6,252,000 涉及氟化离子交换/非官能聚合物的共混物。具体例子包括全氟化磺酰氟聚合物/(CTFE-全氟二氧戊环)共聚物的共混物。

WO99/67304 涉及芳族全氟化离聚物, 由磺化芳族全氟化单体与丙烯酸类单体共聚合制得。该磺化基团存在于聚合物的氟化芳族链中。

美国专利 6,025,092 涉及 VDF 单体与磺化单体聚合的全氟化离聚物。

Moore 等(J. Membrane Sci., 1992, 75, 7)描述了一种制备可熔融加工形式的全氟磺酸盐离聚物的方法, 该方法使用大体积的四丁铵抗衡离子作为内部增塑剂来获得所需的熔体流动性能。

Boucher-Sharma 等(J. Appl. Polym. Sci. 1999, 74, 47)描述了使用由磺化(2,6-二甲基-1,4-聚苯醚)聚合物涂覆的 PVDF 组成的复合薄膜的丁烯醇水溶液的全蒸发施用。然后, 使聚苯醚与具有多种链长的脂族取代基的季铵阳离子进行离子交换。

美国专利 6,011,074 涉及使用季铵阳离子来增强全氟化磺化离聚物的离子交换性能。

Berezina (Russian J. Electrochemistry, 2002, 38(8), 903)描述了四烷基铵盐对于包括 Nafion[®]-117 和 MF-4SK 的全氟化膜的传输参数和结构参数的影响。据发现, 有机离子的特定吸附使得聚合物的水簇分裂、侧链段的弹性减少, 从而显著地降低了聚合物膜的质子导电性。

Pasternac 等 (J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1991, 29 (6), 915)涉及 C₂-C₄ 烷烃的全蒸发膜的施用, 证实了当 Nafion[®]-117 用溴化四烷基铵处理时, 随着抗衡离子有机链长的增加分离因数也增加。

Smith 等的欧洲专利 143,605A2 描述了一种对膜用四烷基铵离子进行阳离子交换并通过干拉伸来扩张以得到电解用薄膜的方法。

Feldheim 等(J. Polym. Sci, B; Polym. Physics, 1993, 31(8), 953)表明 Nafion[®] 的热稳定性与抗衡离子的性质有着很密切的关系。该文献研究了金属盐和烷基铵盐, 发现膜的热稳定性随抗衡离子尺寸降低而提高。热稳定性与抗衡离子尺寸的这种逆关系是因为磺酸盐-抗衡离子相互作用的强度严重影响初始分解反应。

Moore 等在多篇文献中还研究了氢氧化四丁铵对 Nafion[®] 的中和作用。例如, 参见 Polymer Chemistry, 1992, 31(1), 1212; Polymer Chemistry, 1995, 36(2), 374, J. Polym. Sci. B: Polym. Physics, 1995, 33(7), 1065, and Macromolecules, 2000, 33, 6031。

此外, 还有文献记载磺化丙烯酸类聚合物或磺化乙烯基聚合物可用于例如超吸收剂、尿片和隐形眼镜。(参见 J. Mater. Chem., 1996, 6(a), 1309 和 Ionics, 1997, 3, 214。)然而, 这些文献并没有描述这些类型的产物可用作聚电解质膜等。所有上述专利、文献和专利申请的所有内容均引为参考, 并形成本申请的

一部分。

因此，需要克服一项或更多项这些局限性，并要开发能用于液体燃料电池的膜。更具体是，需要开发聚电解质能由水分散体或水溶液或者非水分散体或非水溶液直接制备膜。此外，还需要提供合成的组合物和方法以及含磺化或其它官能度聚电解质的水分散体或非水分散体的使用方法。此外，还需要提供更容易且对环境无害的方法。除此之外，本领域的技术人员更希望有一种耐化学性和机械强度更高的聚电解质膜。

发明内容

因此，本发明的一个目的是提供具有更高导电性的聚电解质。

本发明的另一个目的是提供一种聚电解质，其中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂均匀分布在第二聚合物(如含氟聚合物)中，以使得簇或域非常小，优选是几乎无法被检测。

本发明的另一个目的是提供具有离子官能团的聚电解质。

本发明的另一个目的是提供具有高耐化学性和/或机械强度的聚电解质膜。

本发明的另一个目的是提供能够作为一种组分形成聚电解质膜的聚合物，它能克服上述一个或多个缺点，例如避免透过膜的高液体渗透率。

本发明的另一个目的是提供可以由聚合物的分散体或溶液直接制备的膜。

本发明的另一个目的是提供无需单独的磺化步骤的聚电解质。

本发明的另一个目的是提供聚电解质膜和使用该膜的燃料电池，优选是显示降低的燃料渗透率和/或降低的区域电阻(areal resistance)。

本发明的另一个目的是提供厚度减少从而获得燃料渗透率降低和/或区域电阻降低等改进性能的膜。

为达到这些和其它优点，并根据本文所体现和描述的本发明目的，本发明涉及一种聚合物或聚合物共混物，它含有至少一种丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂，其中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂具有至少一种离子基团或可电离基团(如磺化基团)。聚合物或聚合物共混物中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的域尺寸(domain size)优选是 500nm 或更小。聚合物的当量(EW)优选约为 200-8,000。

本发明还涉及一种聚合物或聚合物共混物，它含有至少一种丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂，其中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂具有至少一种离子基团或可电离基团。该聚合物或聚合物共混物在形成薄膜时，较好是导电率为 20

mS/cm 或更大, 更好是电导率为 50 mS/cm 或更大, 例如 50-200 mS/cm。

本发明还涉及一种控制含氟聚合物基质中聚电解质相结节(nodule)尺寸的方法, 和/或通过在制备聚电解质中部分使用铵盐来控制膜的质子导电性的方法。铵盐的用量和类型会影响到聚电解质膜的形态及其均匀性。

本发明还涉及一种组合物, 它包括共混 a)至少一种具有丙烯酸类和/或乙烯基单元和至少一种离子基团或可电离基团的聚合物和 b)至少一种附加聚合物的聚合物产物, 其中聚合物 a)和聚合物 b)是不同的。附加聚合物可以是任何相容的聚合物, 例如热塑性聚合物(如热塑性的非全氟化聚合物或含氟聚合物)。聚合物或聚合物共混物中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的域尺寸优选约为 500nm 或更小。而且/或者, 当该组合物形成膜时, 其电导率为 20 mS/cm 或更大。

本发明还涉及一种组合物, 它包括 a)至少一种含有可聚合的丙烯酸类和/或乙烯基单体和至少一种包括至少一种离子基团或可电离基团或两者皆有的单体在分散介质存在下的聚合物产物。该聚合物优选是当量(EW)约为 200-8,000, 更好约为 900-1,400。该聚合物或聚合物共混物中的丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的域尺寸优选是 500nm 或更低。而且/或者, 当该组合物形成膜时, 其电导率为 20 mS/cm 或更大。

本发明还涉及制备上述组合物的较佳方法, 包括在分散介质中对至少一种含有可聚合的丙烯酸类和/或乙烯基单体和至少一种含至少一种离子基团或可电离基团的单体进行聚合反应。该方法包括: 使含丙烯酸类和/或乙烯基的聚合物与铵化合物或磷化合物接触以使铵或磷抗衡离子连接在离子基团或可电离基团上。该方法还包括使具有丙烯酸类和/或乙烯基单元和至少一种离子基团或可电离基团的聚合物与至少一种附加聚合物(优选是含氟聚合物)共混。用铵化合物(如铵盐)或磷化合物(如磷盐)进行处理可以在与附加聚合物共混之前、共混过程中, 和/或共混之后。在共混、用铵化合物或磷化合物的处理和成膜之后, 可以从离子基团或可电离基团除去铵或磷抗衡离子。接着, 使该薄膜进行交联, 以使得具有丙烯酸类和/或乙烯基单元和至少一种离子基团或可电离基团的聚合物与所述附加聚合物交联至任意交联度。如果使用交联的话, 最好是在除去铵或磷抗衡离子之前进行交联。

本发明还涉及一种聚合物或聚合物共混物, 它含有至少一种丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂, 其中丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂具有至少一种离子基团

或可电离基团,该基团具有至少一种铵或磷抗衡离子,例如烷基铵或烷基磷抗衡离子。优选是,还存在至少一种附加聚合物(如含氟聚合物或非氟化聚合物)来形成共混物。

本发明还涉及一种组合物,该组合物包括共混至少一种聚合物 a)和至少一种附加聚合物 b)的聚合物产物,聚合物 a)含有丙烯酸类和/或乙烯基单元和至少一种离子基团或可电离基团,该基团具有至少一种铵抗衡离子或磷抗衡离子,例如烷基铵抗衡离子,聚合物 a)和附加聚合物 b)是不同的。

此外,本发明还涉及一种聚电解质膜,它包括至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂或两者皆有,以及至少一种附加聚合物。所述离子基团或可电离基团的存在量优选是约 200-2,500 EW。该聚电解质膜的甲醇渗透率优选为 $5 \times 10^{-16} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 或更低,和/或具有区域电阻为 $0.3 \Omega\text{cm}^2$ 或更低。此外,聚电解质膜的厚度可以约为 10 密耳或更低,更优选是约为 0.5 至 5 密耳。

本发明还涉及含有本发明聚合物或组合物的聚电解质膜,还涉及含有本发明聚电解质膜的燃料电池、电池或其它装置。

此外,本发明涉及包括上述聚电解质膜的膜电极组件,涉及使用该膜电极组件的燃料电池。

附图说明

图 1 是具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂与至少一种热塑性含氟聚合物的聚合物共混物的 SEM 照片。该聚合物共混物通过现有工艺制得,其域尺寸在 1,000nm 以上。

图 2 是本发明一种聚合物共混物的 SEM 照片,显示的域尺寸低于 500nm,并且该域尺寸几乎无法检测。

发明的详细说明

全氟化聚电解质膜用来提供高度的阳离子迁移,被广泛用作离子交换膜。聚合物离子交换膜被称作固相聚合物电解质或聚合物交换膜(PEM)。

最常用的且可市购的膜是 Nafion®和 Aciplex®。然而,几乎没有文献提到非全氟化的聚电解质膜。这是因为膜的耐化学性、耐电化学性和机械强度都是燃料电池应用中非常重要的性能。事实上,膜通常会受到高压差。此外,当膜

非常薄(低于 50 微米)时机械强度变得更为重要。在用于燃料电池或蓄电池时,膜处于温度可达 200°C 的强酸性介质中,并且在金属离子、溶剂等的存在下,因此需要高度的耐化学性和耐电化学性。这些要求通常使用氟化基材料来满足,因为氟化材料固有耐化学和耐电化学性能。然而,这些膜也有许多局限之处,包括但不限于高温(70-200°C 的范围内)时的机械性能差,渗透问题,在水合-脱水反复循环之后机械失效。此外,制备全氟化聚电解质需要多个步骤,包括高成本的化学工艺。开发一种简单便宜的化学工艺将减少燃料电池的商业化障碍。

本发明对公开号为 US2003/0064267A1 的美国专利申请中所述的发明进行了改进,后者描述了一种聚合物共混物,它含有至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂以及至少一种热塑性含氟聚合物。此外,本发明还对申请日为 2003 年 3 月 6 日的美国专利申请 10/383,026 进行了改进,后者描述了一种聚合物共混物,它含有至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂以及至少一种非全氟化聚合物,该非全氟化聚合物可以包括部分氟化的聚合物或者根本不氟化的聚合物。这两篇申请在此均全文引为参考,形成本申请的一部分。尽管这两篇申请所描述的发明很有益并且提高了现有技术状态,但是在本领域中仍然需要提供一种更紧密的共混物以使各种聚合物的域尺寸(如丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的域尺寸)相当小以致于实际上无法检测。如图 1 所示,它是一种聚合物共混物的 SEM 照片,该共混物含有至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂以及一种热塑性含氟聚合物,在放大的情况下可以相当清楚地看到域尺寸,该域尺寸常常超过 1,000nm。为了尝试改进这一技术,本发明提供了一种聚合物共混物,它要紧密得多,聚合物共混物中丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的域尺寸低于 1,000nm,例如低于 500 nm,更好是低于 100 nm,再好是低于 50 nm。如本申请图 2 所示,使用本发明的技术,实际上无法检测域尺寸,因而对该项技术作出了显著的改进。此外,用本发明聚合物共混物形成的膜的导电率也有显著提高,这会在下文详细讨论。

本发明涉及一种聚电解质,它含有至少一种丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂或聚合物,这些树脂或聚合物具有至少一种离子基团或可电离基团,例如碘化和/或磷酸化基团。作为本发明的一部分,至少一种附加聚合物可与丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂共存,形成聚合物共混物。该附加聚合物可以是含氟聚合物

(全氟聚合物或非全氟化聚合物)或者非氟化聚合物。优选是, 该附加聚合物是至少一种热塑性含氟聚合物。在另一个实施方案中, 聚合物或其共混物不含任何全氟化聚合物, 或者作为一种选择也可以不含有含氟聚合物。在一个实施方案中, 聚电解质是非全氟化的, 不与其它聚合物共存(即不以共混物形式存在, 或者说, 非全氟化聚电解质单独使用)。在另一个实施方案中, 聚电解质是非全氟化的, 与一种或多种其它聚合物共存, 例如作为共混物, 例如可以是与热塑性非全氟化聚合物的共混物。“全氟(化)”应理解为与碳原子相连的所有氢原子全部被氟原子所取代。在本发明中, 可任选地, 一些氢原子被氟取代, 或者所有的氢原子被氟取代。因此, 可以是部分氟化或者根本不氟化。

本发明还涉及共混聚电解质 a)和至少一种附加聚合物 b)所得的产物, 聚电解质 a)具有丙烯酸类或乙烯基单元或两者皆有, 且具有至少一种离子基团或可电离基团, 所述聚电解质 a)和附加聚合物 b)互不相同。

本发明还涉及一种组合物, 它包括至少一种含有可聚合的乙烯基和/或丙烯酸类的单体和至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团或两者皆有的单体的聚合物产物, 该聚合反应优选是在水分散体中进行。

在上述实施方案以及本申请其它的实施方案中, 聚合物或聚合物共混物中的丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的域尺寸优选是大约为 500 nm 或更小, 更优选是 100 nm 或更小, 或者 75 nm 或更小, 特别优选是 50 nm 或更小。本文所述的域尺寸是指最大域尺寸和/或平均域尺寸。在一个较佳实施方案中, 所称的域尺寸是最大域尺寸, 但是也可以是平均域尺寸。其它合适的域尺寸范围包括但不限于: 约 1-500 nm, 约 1-100 nm, 约 1-75 nm, 约 1-50 nm, 约 10-100 nm, 约 10-75 nm, 或约 10-50 nm, 或约 1-25 nm, 或者在这些尺寸之间的任意值和范围。再说一次, 这些域尺寸是指最大域尺寸和/或平均域尺寸。这些域尺寸优选是共混物形成薄膜、层或膜的情形。而且/或者, 本发明的聚合物或聚合物共混物当形成膜时, 其导电率优选为 20 mS/cm 或更大, 更优选是 50 mS/cm 或更大, 再优选是 75 mS/cm 或更大, 或者 100 mS/cm 或更大, 或者约 20-300 mS/cm。其它导电率范围包括但不限于: 约 50-200 mS/cm, 约 75-200 mS/cm, 约 80-180 mS/cm, 约 90-175 mS/cm, 约 100-180 mS/cm, 以及位于这些含量之间的任意值或范围。如上所述, 本发明的聚合物或聚合物共混物可以只具有上述所需的导电率或者同时具有上述域尺寸。优选是, 本发明的聚合物或聚合物共混物同时具有优选的域尺寸和导电率。

本发明的聚合物共混物可以是上述或说明书全文所述的由两种聚合物形成的任何类型混合物。优选的聚合物共混物是两种聚合物的紧密共混物。例如，聚合物共混物可以是其中一种聚合物至少部分覆盖在另一种聚合物上的聚合物共混物。优选是，在乳液聚合或悬浮聚合中，含氟聚合物被丙烯酸类树脂或乙烯基树脂所覆盖，或者由至少一种含有可聚合的丙烯酸类或乙烯基的单体和至少一种含至少一种离子基团或可电离基团或者两者皆有的单体形成的聚合物作为外壳。如前所述，优选实施方式中丙烯酸类树脂或乙烯基树脂可部分覆盖或全部覆盖含氟聚合物。虽然除物理附着以外的附着(包括化学附着)也在本发明范围内，但丙烯酸类树脂和含氟聚合物间的附着优选是物理附着。在优选的实施方式中，颗粒的粒度一般约为 90-500 纳米，更优选为约 50-300 纳米，其中含氟聚合物量可以约为 5-95 重量%，丙烯酸类树脂或乙烯基树脂量约为 95-5 重量%。优选是，含氟聚合物的存在量约为 40-80 重量%，丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的量约为 20-60 重量%。

关于含氟聚合物，该含氟聚合物可以是均聚物或其它类型的聚合物，可以是数种含氟聚合物的混合物或者含氟聚合物和非氟化聚合物的混合物。优选使用热塑性含氟聚合物。优选地，该含氟聚合物或含氟聚合物的混合物可以是能和其它组分(包括存在的其它聚合物)形成聚合物共混物的任何含氟聚合物。优选的含氟聚合物是偏二氟乙烯聚合物，如偏二氟乙烯均聚物。含氟聚合物的其它例子包括但不限于：含有至少一个氟原子的聚烯烃，如聚六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、或它们的组合。更优选的含氟聚合物是含约 30-100 重量%偏二氟乙烯和 0-70 重量%的至少一种含至少一个氟原子的聚烯烃形成的聚合物组合物，所述聚烯烃例如是六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯(VF₃)、三氟氯乙烯和/或氟乙烯。可包括均聚物、共聚物、三元共聚物、低聚物和其它类型聚合物的含氟聚合物的分子量优选为约 80,000 至 1,000,000 MW，更优选为约 100,000-500,000 MW。含氟聚合物可用美国专利 3,051,677； 3,178,399； 3,475,396； 3,857,827 和 5,093,427 中所述的技术制备，在此全文引为参考。

关于丙烯酸类树脂或聚合物，该聚合物或树脂优选含有或带有一种或更多种离子基团或可电离基团。丙烯酸类树脂的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或者丙烯腈的聚合物(包括共聚物、三元共聚物、低聚物等)。丙烯酸类树脂还可含有其它重复单元和不同的丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯腈的组合。对本发明来说，丙烯酸类树脂可以

包括其它聚合单体，或者可以是两种或更多种不同丙烯酸类树脂的混合物，或还包括非丙烯酸类树脂，如乙烯基单体和苯乙烯单体。

可用于聚电解质的乙烯基单体的例子包括但不限于：苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、乙烯基酯(如 Shell 公司的 Veo Va 9 和 Veo Va 10)、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等，以及它们的组合。优选的是，至少一种乙烯基单体或树脂不包括芳基。换言之，优选的乙烯基单体、树脂或聚合物是非芳族的乙烯基树脂。因此，优选的乙烯基树脂不包括苯乙烯。

此外，聚电解质含有至少一种离子基团(如磺酸根或磷酸根)或可电离基团(如磺化基团或磷酸化基团或磺酰基)。可电离基团是能形成离子的基团，例如环氨基酸、磺内酯、马来酸酐、硫醇、硫化物、磷酸酯(phosphalanes)等。这些基团可以用任何方式成为聚电解质的一部分，例如在一种或多种含离子基团或可电离基团的单体的存在下混合丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂。或者，用于形成聚电解质的一种或多种单体可以含有离子基团或可电离基团。对本发明而言，离子基团或可电离基团不是丙烯酸或乙烯基树脂(如果使用的话)的酸性部分。离子基团或可电离基团是除可能存在的丙烯酸(尤其是来自上述丙烯酸类树脂或聚合物的丙烯酸)之外的基团。

除上述关于丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的组分以外，丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂还可含有一种或多种任选带有任何类型官能团的附加单体，或者还可在一种或多种任选带有任何类型官能团的附加单体的存在下形成，只要这些单体与丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的总体形成过程相容即可。

如前所述，优选的丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂是数种单体的聚合产物，其中一种单体含有离子基团或可电离基团，另一种单体含有丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂的丙烯酸类单元和/或乙烯基单元。更优选的是，丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂由下列物质聚合形成：(1)丙烯酸烷酯，(2)甲基丙烯酸烷酯，(3)一种或多种与(1)和(2)不同的可共聚单体，(4)一种或多种含有至少一个官能团的单体，(5)一种含有离子基团或可电离基团的单体，如磺化的或磷酸化的单体。

丙烯酸烷酯(1)的例子包括例如，丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸己酯、丙烯酸氟代烷基酯、和它们的组合。

可共聚单体(3)的例子包括例如，共轭二烯(如 1,3-丁二烯、异戊二烯)、芳香族烯基化合物(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化苯乙烯)、二乙烯基烃化合物

(如二乙烯基苯)、和它们的组合。

甲基丙烯酸烷酯(2)的例子包括例如：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸氟代烷酯、和它们的组合。

带官能团的单体(4)包括但不限于： α 、 β -不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸)；乙烯基酯化合物、酰胺化合物(如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰基甲酰胺、N-二烷基甲基丙烯酰胺、N-二烷基丙烯酰胺)；含有羟基的单体(如甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、二甘醇乙基醚丙烯酸酯)；含有环氧基团的单体(如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯)；含有硅烷醇的单体(如 γ -三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯、 γ -三乙氧基硅烷甲基丙烯酸酯)；含醛的单体(如丙烯醛)、烯基氰化物(如丙烯腈、甲基丙烯腈)。(4)中包括的单体能够发生交联。能发生交联的可共聚单体的例子包括：异丁基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、和三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯。交联对于改进机械性能和耐溶剂性是需要。

对于一些专门应用，可用低分子量的可共聚的聚合物或低聚物。而且，如果使用丙烯酸烷酯(1)和甲基丙烯酸烷酯(2)的混合物，应该将它们的比例适当调节至达到所需性能。

含有至少一种离子基团或可电离基团的单体(5)例子包括但不限于：磺基丙基丙烯酰胺(acrylamid propyl sulfonate)、乙烯基膦酸、乙烯基磺酸、甲基丙烯酸磺基丙酯、甲基丙烯酸磺基乙酯。这些单体优选以它们的酸形式使用或以它们的盐衍生物形式使用。例如，在接种乳液聚合反应中，磺化单体可在第一阶段或第二阶段掺入或两个阶段都掺入。离子基团的量优选为约 200-2500 EW，更优选为约 200-1100 EW，其中 EW 是当量，即每份磺化单元的聚合物克数。还可以使用其它的量。

本发明含有至少一种具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂或两者皆有的聚合物相对于丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的当量约为 200-8,000，例如 900-1,400。这一当量范围可提供较佳的成膜性能，并且无需再使用可任选的含氟聚合物。本发明的聚合物可任选地形成共混物。优选是，采用常规交联技术对本发明的聚合物进行交联。

交联可通过常规方法进行，包括但不限于：自缩合、添加辅助交联剂或者辐照交联。这些技术在文献中均有详细说明，并为本领域熟知。能够发生自缩合交联的单体的例子包括 N-羟甲基丙烯酰胺、异丁氧基丙烯酰胺、N-亚甲基双丙烯酰胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯。辅助添加剂的例子包括游离的和封端的异氰酸酯、蜜胺、环氧化物、羧化物、羧酸、烷氧基硅烷、硅氧烷、氮丙啶和碳二亚胺。可选择催化剂用于特定的交联工艺，催化剂包括有机锡、磺酸或胺。辐照交联的例子包括电子束、紫外线和 γ 射线。

含有可聚合的乙烯基和/或丙烯酸类的单体的混合物的聚合反应可单独进行，然后与一种或多种聚合物共混，或者在一种或多种聚合物的存在下聚合。含乙烯基和/或丙烯酸类的单体的聚合反应可用溶液聚合、本体聚合、乳液聚合、或其它已知的聚合方法进行。

如果含可聚合乙烯基和/或丙烯酸类离子的单体的混合物单独进行聚合，然后与一种或多种聚合物共混，该共混可用多种常规方法进行，包括但不限于：溶液共混、挤出共混、胶乳共混等。对于溶液共混，聚合物可溶解或分散在溶剂中。用于聚合物的溶剂可以与用于含丙烯酸类/乙烯基离子的聚合物的溶剂相同或不同。例如，共混可涉及两种溶剂的溶液/分散液，或者一种粉末加入到一种溶剂的溶液/分散液，或者两种聚合物在同一溶剂中，或其它的任意组合。所用的典型溶剂包括四氢呋喃、丙酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮。对于熔融挤出共混，一般挤出温度范围约在 100-300 $^{\circ}$ C 之间，优选约 150-250 $^{\circ}$ C。原料可挤出成粒料状或膜状。在胶乳共混的情况下，可用各种常规方法进行混合：可将丙烯酸类/乙烯基胶乳和聚合物胶乳混合，或者可将丙烯酸类/乙烯基聚合物分散或溶解在聚合物胶乳中，或用其它已知的混合方法。混合可涉及两种以上的胶乳。要将每种胶乳的用量和性质都调节到能获得所需的物理和化学性能，并得到所期望的 EW。在水中膜(如由胶乳直接制得)的情况下，可根据所需性能来调节一种或多种胶乳的粒度和含固量。

对于溶剂聚合，聚合可使用常规技术进行。在与另一种聚合物形成共混物的情况下，该聚合物共混物所用的溶剂可以与丙烯酸类/乙烯基聚合物所用溶剂相同或不同。例如，共混可涉及两种溶剂的溶液/分散液，或者一种粉末加入到一种溶剂的溶液/分散液，或者两种聚合物在同一溶剂中，或其它的任意组合。所用的典型溶剂包括二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、异丙醇、甲醇等。

乳液聚合可以在与常规乳液聚合相同的条件下进行。优选是向种子胶乳中加入表面活性剂、聚合引发剂、链转移剂、pH 调节剂，最后加入溶剂和螯合剂。在提供足够压力、温度和时间合适反应条件下进行反应，例如在大气压力下，通常于约 20-150℃(更优选约 40-80℃)进行反应约 0.5-6 小时。

在颗粒的情况下，颗粒的粒度可以约为 90nm 或更小至 500nm 或更高，更优选是约为 50-300nm，其中聚合物的量约为 5-95 重量%，丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的量约为 95-5 重量%。乳液聚合可以按照标准方法进行，这些标准方法是起初用单体分散体的间歇聚合；部分单体混合物连续或者分批加入的半连续聚合；反应过程中单体化合物连续或者分批加入到聚合物水分散体中的连续聚合。

表面活性剂可以是阴离子、阳离子、和/或非离子表面活性剂、和/或两性表面活性剂。表面活性剂可单独使用，或结合使用两种或更多种。阴离子表面活性剂的例子包括高级醇硫酸酯盐(例如烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、琥珀酸钠、琥珀酸二烷酯磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠)。阳离子表面活性剂的例子包括氯化烷基吡啶鎓或氯化烷基铵。非离子表面活性剂的例子包括聚氧乙烯基烷基苯基醚、聚氧乙烯基烷基酯、聚氧乙烯基烷基苯基酯、甘油酯、脱水山梨醇烷基酯、和它们的衍生物。两性表面活性剂的例子包括月桂基甜菜碱。也可用能与上述单体发生共聚的反应性乳化剂(例如，苯乙烯磺酸钠、烷基磺酸钠、芳基烷基磺酸钠等)。表面活性剂的通常用量为每 100 重量份聚合物颗粒总量中约 0.05-5 重量份，尽管也可用其它用量。

任何能在水介质中(优选是在约 20-100℃的温度范围内)产生适于自由基聚合反应的自由基的引发剂种类都优选用作聚合反应引发剂。它们可单独使用，也可和还原剂(如，亚硫酸氢钠(sodium hydrogenobisulfite)、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠(sodium hydrogensulfite))结合使用。例如，过硫酸盐和过氧化氢可用作水溶性引发剂，而异丙基苯氢过氧化物、过氧碳酸二异丙酯、过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮二甲基丁腈、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二环己烷-1-甲腈、异丙基苯氢过氧化物可用作油溶性引发剂。优选的引发剂包括 2,2'-偶氮二甲基丁腈和 1,1'-偶氮二环己烷-1-腈。油溶性引发剂优选溶解在单体混合物或少量溶剂中。引发剂的用量优选为每 100 重量份所加入的单体混合物中约 0.1-2 重量份。

任何合适类型的链转移剂都可用，优选是不会严重延缓反应的那种。可用的链转移剂包括例如：硫醇(如十二烷基硫醇、辛基硫醇)、卤代烃(如四氯化碳、

氯仿)、黄原酸酯(xanthogen)(如二硫代黄原酸二甲酯(dimethylxanthogen disulfide))等。链转移剂的用量通常为每 100 重量份所加单体混合物中约 0-5 重量份。

可使用任何合适的 pH 调节剂。可用的 pH 调节剂包括例如碳酸钠、碳酸钾和碳酸氢钠等。pH 调节剂的用量通常为每 100 重量份所加单体混合物中约 0-2 重量份。

在反应过程中可加入少量溶剂,例如,在使用了种子颗粒的情况下,用来帮助单体种子颗粒溶胀(并因此在分子水平增加混合),改进薄膜形成。溶剂的加入量应该在具有可加工性、对环境无害、生产安全,和/或不削弱防火性能的范围。所用的溶剂包括丙酮、甲乙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲苯、二甲基亚砷等。

本发明的一项优点是通过含离子基团或可电离基团的单体任选地与其它单体在聚合物水分散体的存在下共聚,来向聚合物引入至少一种离子或可电离部分,如磺化部分。因此,本发明中,离子或可电离官能度通过聚合反应以化学键连接到聚合物链上,因此避免了接枝技术。

另外,本发明可以使两种或更多种聚合物在分散体(如水分散体)中紧密共混,优选使用接种聚合法。因此,所得的树脂是至少一种聚合物和至少一种带离子基团或可电离基团的聚合物所形成的紧密共混物。因此,无需使用接枝技术和对环境不利的溶剂溶液。此外,由于单体上已带有离子基团或可电离基团(如磺化基团),所以无需用酸(如硫酸和磺酸或它们的衍生物)来进行树脂的后磺化。另外,由于单体上的离子基团或可电离基团优选是聚合的,它沿着聚合物链的分配易于用本领域已知的常规方法来控制,如注射加入、连续进料、后加入等。因此,所得的由聚合物共混物形成的薄膜中离子基团或可电离基团的分布比以前更易控制。因此,可以实现定制各种性质,例如均一性、无规性、不均一性等。

在以前的技术中,当含至少一种带至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂的聚合物共混物与至少一种聚合物(如热塑性含氟聚合物)共混时,丙烯酸类树脂或乙烯基树脂相不能很好地与含氟聚合物相容。结果,域尺寸通常是超过 1,000nm,这使得导电性也不理想。本发明的技术明显地降低了丙烯酸类树脂或乙烯基树脂在附加聚合物中的域尺寸,使得这些相可以相容到域尺寸小于 1,000nm,例如 500nm 或更低的程度,在许多情况下,域尺寸远小于 100nm 至域尺寸几乎无法检测到(如果可以检测的话)的程度,例如本发

明图 2 所示。

获得这一改进的一种方法是形成上述具有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂或乙烯基树脂，然后对该丙烯酸类树脂或乙烯基树脂进行处理以使铵抗衡离子和/或磷抗衡离子与离子基团或可电离基团发生缔合。在许多实施方案中，相对于丙烯酸类树脂或乙烯基树脂存在的离子基团或可电离基团是酸或盐的形式。为了实现一种类型的离子交换，酸被中和成盐。这通过加入铵化合物(如会产生铵离子的化合物)或磷化合物(如会产生磷离子的化合物)来实现，所述铵化合物或磷化合物例如下文将详细说明的那些。铵化合物或磷化合物的量可以是任何足以获得所需程度的离子交换或成盐的量。例如，可加入铵化合物或磷化合物以中和约 40 重量%或更低至约 100 重量%，更优选是 70 重量%至约 95 重量%的离子基团或可电离基团。铵化合物或磷化合物可以任何方式加入，例如在铵化合物或磷化合物中简单混入丙烯酸类树脂或乙烯基树脂。铵化合物或磷化合物可以是任何形式，优选是固态或液态，更优选是液态。离子交换或处理可以在与附加聚合物共混之前、期间和/或之后进行。一旦加入了铵化合物或磷化合物，就形成盐，在成膜之后，该盐可以被转化回到其初始状态，如上所述，在大多数情况下是酸的形式。这可通过向聚合物共混物中引入酸，优选强酸(如硫酸)来实现，该酸会导致重新形成酸(例如质子化酸)。可以使用碱金属、碱土金属氢氧化物、水溶液、稀 H_2SO_4 、稀 HCl 等来代替强酸。酸的重新形成可以进行至完全除去或基本上除去(例如除去 95 重量%或更高)铵盐或磷盐或者可以部分除去至所需程度。然后，可使用各种技术来洗涤膜，以除去铵化合物和/或磷化合物以及任何的酸残留物。可用水(例如去离子水)或其它类似物质简单地进行洗涤。在铵化合物或磷化合物(如盐)被除去之前或之后，可以对膜进行交联。膜优选是使用常规的交联技术进行交联，上文已详述。这一交联可有助于确保丙烯酸类树脂或乙烯基树脂能在聚合物共混物中锁定就位，从而改善了导电性并确保聚合物之间各相的相容性得以长期保持。除去铵和/或磷抗衡离子优选是在成膜之后进行。可使用任何具有相同效果的抗衡离子来代替这些抗衡离子。本发明能获得更为均匀的聚合物共混物的分散体，并提供如上所述显著提高的导电性和大为改进的较小的域尺寸。在本领域中，域尺寸有时也被称作簇或离子簇。在任一种情况下，本发明均能使这些域或簇的尺寸大大减少，约为 500nm 或更小，在较佳实施方案中优选是几乎无法察觉，如图 2 所示。

关于铵化合物,如上所述,铵化合物优选是形成离子基团或可电离基团的抗衡离子。该抗衡离子是铵抗衡离子,更优选是烷基铵抗衡离子,再优选是烷基季铵抗衡离子。铵抗衡离子的烷基优选是 C_1-C_6 烷基,尽管也可使用其它烷基铵。此外,可形成多于一种的不同类型的抗衡离子,例如两种或多种不同类型的铵抗衡离子。磷抗衡离子也是同样情况。可使用两种或多种不同的铵和/或磷材料以形成不同离子或者多种离子的混合物。

如上所述,仅作为一个例子,酸或盐形式的磺化或磷酸化树脂可以掺混铵化合物(如盐),例如有机季铵化合物,从而将该树脂转化成铵盐。这一步骤可重复数次,以实现令人满意的树脂到铵盐的转化率。合适的铵盐的例子包括:四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵、四戊基铵、四己基铵、苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、己烷双铵、癸烷双铵、十六烷基三甲基铵、癸基三甲基铵、十二烷基三甲基铵和甲基三丁基铵,或其组合。优选铵盐的分子量至少为186。该方法中可使用铵盐的混合物。铵盐可在季铵盐中含有有机基团,化学式为 $NR_1R_2R_3R_4^+$, 其中 R_1 至 R_4 各自选自 C_1-C_{30} 烷基、芳基、芳烷基或环烷基。铵盐抗衡离子是四烷基铵抗衡离子、四芳基铵抗衡离子、四芳烷基铵抗衡离子或环烷基铵抗衡离子。还可使用类似于铵盐的磷类似物,例如四甲基磷盐等。

如上所述,含有铵盐或磷盐的树脂可采用常规方法加工,以制得膜或聚合物膜。然后,优选是再对膜或聚合物膜进行处理以除去所有的或大部分铵和/或磷阳离子,将膜转化回到其初始形式(如酸或盐的形式)。这一步骤可以是将膜或聚合物膜置于碱金属或碱土金属氢氧化物溶液或者酸的水溶液(如硫酸或盐酸)。在一些情况下,可重复这一步骤以达到令人满意的铵盐或磷盐转化回到酸或盐形式或其它所需形式的转化率。

此外,由于上述种种优点,本发明的用途包括但不限于薄膜、膜、燃料电池、涂料、离子交换树脂、油回收、生物膜、蓄电池等。

可用本发明的聚合物制成聚合物离子膜或聚电解质膜。聚合物离子膜可以用常规的制膜方法来制备,这些方法例如是熔融挤出、溶剂浇注、胶乳浇注等。可用本发明的膜制得膜电极组件,可制得使用该膜电极组件的燃料电池。在使用本发明的聚合物成膜时,聚合物可以是任何当量,优选是相对于聚合物中存在的离子性丙烯酸类树脂或乙烯基树脂而言,当量为约200-8,000,更优选约200-1,500,再优选约200-1,400。

更具体而言,本发明的组合物特别适用于燃料电池、蓄电池等。燃料电池

和蓄电池中所用的设计和组件与常规的燃料电池和蓄电池相同，不同的是使用了本发明的组合物来形成聚合物离子交换膜。因此，本发明可使用如美国专利 5,795,668、EP 1 202 365A1、PCT 申请 WO 98/22989、WO02/075835 和 WO 98/20573 以及 Lin 等的 *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 121-127 (1998)中所述的燃料电池和蓄电池的设计和制备方式，这些参考文献于此全文引为参考。该膜可单独使用或者与常规填料(如二氧化硅等)一起使用。燃料电池可使用液体或气体燃料，例如液态烃，如甲醇。本发明的燃料电池能在较宽的工作条件下进行工作。本发明的燃料电池可具有多孔支承层和离子交换树脂，其中离子交换树脂支承在多孔支承层的至少一面上。本发明可用于直接甲醇燃料电池或者其它燃料电池。优选是，本发明的燃料电池具有低燃料渗透率、高导电率和/或高机械强度。膜的厚度可以是常规的，优选约 0.5-10 密耳，更优选约 1-5 密耳。另外，膜优选是当量约为 200-2500，更优选约 20-1400。多孔支承层可由任何常规材料制得，例如含氟聚合物或其它含烃聚合物(如聚烯烃)。多孔支承层在孔径、孔隙度和厚度方面具有常规的参数。本发明的燃料电池优选是具有优良的电性能和相对低的电阻。

某些全氟化聚合物离子交换膜在本领域中是为人熟知的，能提供高度的阳离子迁移、被广泛用于离子交换膜。聚合物离子交换膜被称作固态聚合物电解质或者聚合物交换膜(PEM)。

最常用且可市购的膜是 Nafion®和 Aciplex®。它们是全氟化的磺化离聚物，通常称作 PFSI。以 PFSI 膜为基的 PEM 通常具有下述缺点。

- i) 机械性能差，导致故障和破裂。
- ii) 电池工作的温度窗口有限，导致水管理、CO 中毒等问题。
- iii) 成本高。
- iv) 所允许的 EW 范围有限。
- v) 缺乏交联的可能性。

因为在 PFSI 中，离聚物和聚合物基质(PTFE)是共聚合的，由于离聚物用量的变化会直接影响到聚合物基质且反之亦然，因此可以达到的 EW 和机械性能的范围有限。通过共混离聚物和聚合物基质，能更大可能地独立于聚合物基质来实现宽范围的 EW。这样就可以获得低 EW 的膜且保持良好的机械性能。

当用于燃料电池或蓄电池时，膜置于可达 150°C 的强酸介质，并存在于电化学、溶剂等环境中，由此要求具有高度的耐化学性和耐电化学性。这些要求

通常在使用全氟化膜时得到满足，因为全氟化膜固有耐化学性和耐电化学性。然而，文献中几乎没有描述过能满足上述要求的非全氟化的聚合物电解质膜。

在燃料是液体燃料的应用中，膜对于该燃料的阻隔性能很关键。例如，在直接甲醇燃料电池中，燃料可以是稀释(1M 至 4M)的甲醇水溶液。几乎没有一种膜能满足所需的阻隔性能。

对于蓄电池、氯碱电池和燃料电池的应用而言，膜的机械强度是一项重要的性能。事实上，膜通常会受到高压差。此外，当膜非常薄(小于 100 微米)时机械强度变得更为关键。然而，市售的 PFSI 膜显示有限的机械性能，在电池工作期间经常会失效或破裂，导致不可逆的损坏。克服这一问题有许多方法。通过将该离聚物掺混入具有良好机械强度的聚合物基质中，可制得具有高质子导电率和良好总体机械性能的膜。

为了增强聚合物的机械和化学性能，一种简便且有效的方法是交联。然而，在 PFSI 中很难实现交联，原因是氟化单体和全氟化离聚物不易与非全氟化官能单体共聚合。并且，市场上没有或几乎没有全氟化的官能单体。本发明的聚合物共混物使得官能单体能够与离聚物共聚合，或者使得可交联聚合物或单体能加入到共混物中。这样，如果需要的话就能容易地进行交联。

文献中描述的用于 DMFC 的膜大多数面临着难以获得低甲醇渗透率和低区域电阻综合性能的问题。其中的大多数在具有低甲醇渗透率时显示高区域电阻，反之亦然。例如，向 Nafion 膜中加入诸如填料或 PTFE 小纤维等添加剂的确有助于降低甲醇渗透率，但是会导致区域电阻增加，因为添加剂不是质子导电性的。理想的是，需要获得低区域电阻(最高的质子迁移率)和低甲醇渗透率。以下基于公开文献数据的表格说明了这一点。由此可见，尽管甲醇渗透率得到显著降低，换来的却是更低的导电率。为了与本发明相比较，区域电阻用来自参考论文的数据进行计算。

表 1

部分磺化的聚苯乙烯膜的性能，来自于 N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, J. Memb. Sci., 166 (2000) 189.

膜	IEC eq/g	湿厚度 μm	$\sigma_{22^\circ\text{C}}$ mS/cm	D @ 22°C $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Nafion 117	0.90	216	75.9	1.30
SPS 15	1.24	105	1.5	0.027
SPS 18	1.34	233	32	0.52
SPS 20	1.41	338	50	0.52

* 得自于 V. Tricoli, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3798.

部分磺化的聚苯乙烯膜的性能，来自于 N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, J. Memb. Sci., 166 (2000) 189.

膜	IEC Meq/g	湿厚度 μm	$\sigma_{22^\circ\text{C}}$ mS/cm	R 22°C ^b Ω/cm^2	D 22°C $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	J ^b $10^{-16} \text{ mol}/\text{cm}^2/\text{s}$
Nafion 117 ^a	0.90	216	75.9	0.28	1.30	6.02
SPS 15	1.24	105	1.5	7.00	0.027	0.26
SPS 18	1.34	233	32	0.61	0.52	2.65
SPS 20	1.41	338	50	0.68	0.52	1.54

^a V. Tricoli, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3798.

^b 由 Carretta 等给出的值进行计算。

表 2

部分磺化的聚苯乙烯-乙烯丁烯无规共聚物-聚苯乙烯嵌段共聚物膜的性能，来自于 J. Kim, B. Kim, B. Jung, J. Memb. Sci., 166 (2000) 189

膜	湿厚度 μm	σ mS/cm	D $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Nafion 117	~220	30	2.60
15% SSEBS	313	1.3	0.021
22% SSEBS	287	18	0.65
34% SSEBS	274	32	0.12
47% SSEBS	342	45	0.26

部分磺化的聚苯乙烯-乙烯丁烯无规共聚物-聚苯乙烯嵌段共聚物膜的性能，来自于 J. Kim, B. Kim, B. Jung, J. Memb. Sci., 166 (2000) 189.

膜	湿厚度 μm	σ mS/cm	R^* Ω/cm^2	D $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	J^* $10^{-16} \text{ mol}/\text{cm}^2/\text{s}$
Nafion 117	~220	30	0.73	2.60	11.8
15% SSEBS	313	1.3	24	0.021	0.07
22% SSEBS	287	18	1.59	0.65	2.26
34% SSEBS	274	32	0.86	0.12	4.38
47% SSEBS	342	45	0.76	0.26	7.60

* 由 Kim 等给出的值计算得到。

最后，另一个障碍是对电池温度的限制。这主要是因为聚合物本身的化学结构，它是基于 TFE 与全氟化的磺化单体的共聚合。众所周知，PTFE 在高温时不具有良好的耐机械性。因为市售 PFSI 在高温时的机械性能不佳，目前的电池操作温度在 65-80°C 之间，这导致非常难以进行水管理的问题。为了获得无需高成本繁琐设备来管理水流的燃料电池，需要能够承受较高温度的膜。

为了克服上述局限性并开发一种可用于燃料电池的膜，合成一种新型的聚合物聚电解质膜成为焦点。在一个实施方案中，开发了一种新型的聚合物电解

质膜，其中：

- a) 离聚物(聚电解质)不是全氟化的。
- b) PEM 是聚合物和离聚物之间的共混物。
- c) 通过恰当地选择配对的聚合物/离聚物，可获得优异机械性能。所得聚电解质膜的机械强度高。
- d) 通过将离聚物恰当地分散在聚合物基质中，可获得优异的性能。
- e) 通过恰当地选择制膜中所用的抗衡离子的性质和用量可获得优异的性能。
- f) 通过制备多层膜可增强醇的选择性，尤其是甲醇选择性，同时保持所有其它的关键性能。
- g) 与大多数文献中所述膜不同，本发明的膜显示低甲醇渗透率和低区域电阻。这是使用本发明的聚电解质实现的。

通过恰当地选择非全氟化的离聚物树脂、含氟聚合物基质、制膜中所用的抗衡离子的性质，可优选获得能克服一个或多个 PFSI 缺点的膜。

本发明中，可以直接控制离子基团(如磺化基团)的位置(不同于接枝技术产生的磺化)，本发明可使用市售单体，由此避免了制备“磺化全氟化离聚物”的非常复杂的步骤。本发明的方法相对于制备全氟化磺化离聚物(如 Nafion®或 Aciplex®)的方法而言也是非常简单的。

在一个实施方案中，聚电解质膜由一种组合物形成，该组合物含有至少一种带有至少一种离子基团或可电离基团的丙烯酸类树脂和/或乙烯基树脂或两者皆有。优选是，至少一种铵抗衡离子和/或磷抗衡离子与至少一种离子基团或可电离基团共存。而且还存在至少一种附加聚合物。优选是，至少一种离子基团或可电离基团的存在量约为 200-2,500 EW。如上所述除去抗衡离子(例如转化回到酸形式)。在一个实施方案中，聚电解质膜尤其适用于燃料电池，包括直接燃料供能的燃料电池，例如直接甲醇燃料电池或者聚合物电解质燃料电池。本发明优选能使燃料渗透率(如甲醇渗透率)降低。而且/或者，本发明还提供一种低区域电阻的膜。此外，膜厚可通过本发明方法显著减少，同时获得低燃料渗透率和/或低区域电阻。

此外，可任选地，膜可具有一层或多层。各层可以与其它层相同或不同。通过使用多层膜可以获得各种程度的燃料(如甲醇)选择性和质子导电率。各层可具有相同或不同的化学组成、厚度，或者用不同用量和类型的铵和/或磷抗衡

离子来形成。通过使用多层膜结构，燃料渗透率可以进一步降低。

本发明的多层膜可以用多种方法制得。如上所述，可用常规浇注或其它成层技术先制得各层。然后再将这些层组合形成一多层膜结构。这些层可以粘合起来，或者通过形成层合结构的其它常用方法连接在一起。还可以形成一层，然后将第二层浇注在前一层上形成第二层，如此形成所需数目的层。本发明的多层结构可以是具有两层、三层、四层或更多层。多层聚电解质膜的各层可以用相同或不同方式制得。因此，多层聚电解质膜的各层可以由挤出、溶剂浇注、胶乳浇注或其它成膜技术制得。例如，一层可以是挤出的，而另一层可以是浇注的，等等。此外，可使用任何组合聚合物层的层合技术来形成各层。因此，任何成层技术的组合可用于本发明以形成多层结构。

本发明的多层聚电解质膜可具有一层或多层含有本发明聚电解质的层。另外，可任选地，该多层膜的一层或多层可含有其它市售聚电解质，例如 Nafion®、Flemion®和 Aciplex®聚合物或其它全氟化材料。对本发明而言，至少一层应含有本发明的聚电解质。

优选是，本发明的聚电解质膜在用于燃料电池时，甲醇渗透率为 5×10^{-16} mol/cm²/s 或更低，更好是 3×10^{-16} mol/cm²/s 或更低，最好是 1×10^{-16} mol/cm²/s 或更低。合适的范围可包括约 0.01×10^{-16} mol/cm²/s 至 3×10^{-16} mol/cm²/s，约 0.1×10^{-16} mol/cm²/s 至 3×10^{-16} mol/cm²/s。其它范围也是可以的。而且/或者，本发明的聚电解质膜用于燃料电池时，区域电阻约为 $0.3 \Omega/\text{cm}^2$ 或更低，优选约为 $0.1 \Omega/\text{cm}^2$ 或更低。合适的范围包括约 $0.1-0.3 \Omega/\text{cm}^2$ ，约 $0.05-0.3 \Omega/\text{cm}^2$ 。

如上所述，可使用包括膜状或其它形状的本发明聚电解质组合物的燃料电池、蓄电池等。

在所有的表格中，除非另外指出，单体和种子颗粒的量均是重量百分数。

质子导电率测量：

用 Gamry 仪(具有 PC4 750 稳压器和运行电化学阻抗谱的 EIS 300 系统)以 4 探针结构测量质子导电率。(在膜于水中煮沸 1 小时之后)在液态水中以不同温度进行测量。使用 EIS 测量确定的电阻 R，用下式计算导电率 σ ：

$$\sigma = \frac{d}{w \times t \times R},$$

式中，w 是膜的宽度，d 是内部电极之间的距离，R 是膜的电阻。

区域电阻：区域电阻用来表征每单位厚度的导电率，因此将膜电阻考虑在内。

区域电阻的单位是 Ωcm^2 。区域电阻 R_a 被表示为质子导电率 σ 和厚度 t 的函数：

$R_a = \frac{t}{\sigma}$ 。需要注意，该区域电阻不同于通常用于微电子或玻璃涂覆工业的表面

电阻 R ，后者表示为 $R_s = \frac{1}{\rho\sigma}$ ，单位是 Ω/cm^2 。

甲醇/乙醇渗透测量

用差示折射计 Waters 410 连续监控甲醇浓度。所用流量为 2ml/min。所用的甲醇水溶液浓度通常为 1mol/l。

渗透率系数 D:

用隔膜电池(E.L. Cussler, Diffusion, 第 2 版, Cambridge University Press, Cambridge, 1997)测量甲醇扩散系数。膜甲醇扩散系数表示为：

$$D = \frac{1}{\beta \times t} \times \ln \left(\frac{C_0^B - C_0^A}{C_t^B - C_t^A} \right) \quad (I)$$

式中， β (cm^{-2})是隔膜电池常数， $\beta = \frac{A}{\ell} \times \left(\frac{1}{V^A} - \frac{1}{V^B} \right)$ ， t 是时间(s)， C_0^A and C_0^B 是两个室(阳极室和阴极室)中的初始甲醇浓度(mol/l)， C_t^A and C_t^B 是两个室中 t 时的甲醇浓度(mol/l)， V^A and V^B 是两个电池室的体积(cm^3)。

甲醇通量:

穿过膜的甲醇通量 J 如下定义：

$$J = \frac{D}{\ell} \times (C_0 - C)$$

式中， D 是膜的甲醇扩散系数， ℓ 是膜厚， $(C_0 - C)$ 是通过膜的浓度梯度。

选择性:

在 DMFC 领域中，膜选择性 α 是用来衡量膜质量的一个关键指标。选择性定义为：

$$\alpha = \frac{\sigma}{D}$$

式中， σ 是膜导电性， D 是甲醇扩散系数。

本发明将用以下实施例来进一步说明，这些实施例只是对本发明的示例。

实施例

用以下材料和反应条件指标本发明的组合物。

离聚物的合成如 PCT 申请 WO01/60872 中所述,该文献在此全文引为参考。用刮膜器在玻璃底材上浇注膜,在温度为 150-200°C 的烘箱中固化 1-15 分钟。

原料

使用单体(ATOFINA Chemicals, Inc., Aldrich)、引发剂(Aldrich, DuPont)、表面活性剂(Aldrich)和缓冲剂(Aldrich),无需进一步提纯。

Desmodur BL-3175A 是 Bayer Corp 的产品,它是嵌段有甲乙酮肟的 1,6-己二异氰酸酯低聚物。

实施例 1

在配有恰当的入口和设备的反应器中加入 SEM/HEMA/MMA/苯乙烯(10.8 克)(EW= 278)在 NMP 中的离聚物溶液(25 重量%)、2.75 克 TBAOH(得自 Sachem)的 55%水溶液和 40.31 克 NMP 并混合。向 20.16 克该溶液中加入 2.36 克 Kynar 2801 (ATOFINA Chemicals)粉末,同时于 60°C 搅拌直至溶解。一旦获得均相溶液,加入 0.52 克 Desmodur BL3175A 异氰酸酯交联剂(Bayer) 和 0.02 克 DBTDL 催化剂并混合。将该溶液倒在玻璃板上,用刮刀铺展开,于 177°C 烘烤 7 分钟。于 65°C 用 1 摩尔氢氯酸(HCl)和硫酸(H₂SO₄)各处理 2 小时,对膜进行质子化,然后用去离子水洗涤。膜的质子导电率用 AC 阻抗测得,为 30 mS/cm, 25°C 的区域电阻为 0.15 Ω/cm²。

实施例 2-7:

按实施例 1 相同的制备方法。反应剂的用量和测试结果示于表 3、4 和 5。

实施例 8:

如下制备 TBA 形式的聚电解质的 NMP 溶液:向 6428 克聚电解质在 NMP 中的 25 重量%溶液中加入 2204 克 TBAOH (55%水溶液),除去水。然后,加入 4445 克 NMP。向 6051 克该溶液中加入 1878 克 Kynar 2801 和 7149 克 NMP,搅拌直至溶解。向 41.05 克上述聚电解质/Kynar 在 NMP 中的溶液中加入 0.39 克 Desmodur N3300 异氰酸酯交联剂(Bayer)并混合。将该溶液倒在玻璃板上,用刮刀铺展开,于 177

℃烘烤 7 分钟。于 65℃用 1 摩尔氢氯酸(HCl)和硫酸(H₂SO₄)各处理 2 小时，对膜进行质子化，然后用去离子水洗涤。膜的质子导电率用 AC 阻抗测得，为 60 mS/cm，25℃的区域电阻为 0.06 Ω/cm²。

实施例 9:

按实施例 8 进行，不同的是不加入异氰酸酯交联剂。膜的质子导电率用 AC 阻抗测得，为 60 mS/cm，25℃的区域电阻为 0.06 Ω/cm²。

实施例 10:

按实施例 8 相同的制备方法。反应剂的用量和测试结果示于表 3、4 和 5。

比较例 11:

向反应器中加入 SEM/HEMA/MMA/苯乙烯(5.62 克) (EW= 278)在 NMP 中的离聚物溶液(25 重量%)、0.39 克 NaOH 的 48%水溶液和 25.80 克 NMP 并混合。向该溶液中加入 3.65 克 Kynar 2801 (ATOFINA Chemicals)粉末，同时于 60℃搅拌直至溶解。一旦得到均相溶液，加入 0.80 克 Desmodur BL3175A 异氰酸酯交联剂(Bayer) 和 0.04 克 DBTDL 催化剂并混合。将该溶液倒在玻璃板上，用刮刀铺展开，于 177℃烘烤 7 分钟。于 65℃用 1 摩尔氢氯酸(HCl)和硫酸(H₂SO₄)各处理 2 小时，对膜进行质子化，然后用去离子水洗涤。膜的质子导电率用 AC 阻抗测得，为 6 mS/cm，25℃的区域电阻为 0.53 Ω/cm²。

实施例 12:

按实施例 1 相同的制备方法进行。一加入交联剂后，溶液变黑，制备停止。反应剂的用量示于表 3 和表 4。

比较例 13:

按实施例 1 相同的制备方法进行，但是不加入有机季铵盐。反应剂的用量和测试结果示于表 3、4 和 5。

表3 聚电解质溶液的制备

例#	聚电解质		抗衡离子			溶剂
	溶液浓度 (重量%)	加入量 (克)	阳离子 M+	溶液浓度 (重量%)	加入量 (克)	NMP (克)
1	25	10.80	TBAOH	55	2.75	40.31
2	25	5.63	TBAOH	55	1.87	25.77
3	15	98.01	TBAOH	55	19.86	0
4	15	98.01	TBAOH	55	19.86	0
5	15	98.01	TBAOH	55	19.86	0
6	15	98.01	TBAOH	55	19.86	0
7	25	10.83	TPAOH	40	3.93	38.99
8	25	8.76	TBAOH	55	3.00	24.17
9	25	8.76	TBAOH	55	3.00	24.17
10	25	9.01	TBAOH	55	3.04	6
11	25	5.62	NAOH	48	0.39	25.80
12	25	5.62	TBAOH	55	2.66	25.67
13	25	6.30	无	0	0	4.21

表 4: 聚电解质/含氟聚合物共混物溶液的制备
a = 粉末, b = 在 NMP 中的 15 重量%溶液

例 #	聚电解质溶液	Kynar		交联剂	催化剂
	(克)	(克)	形式	(克)	(克)
1	20.16	2.36	a	0.52	0.02
2	33.27	0.37	a	0.82	0.03
3	16.76	15.05	b	0.98	0.05
4	16.75	22.62	b	0.97	0.05
5	16.75	35.17	b	0.99	0.06
6	16.74	60.31	b	0.98	0.08
7	22.39	2.63	a	0.62	0.03
8	35.93	5.11	a	0.39	无
9	35.93	5.11	a	无	无
10	18.046	35	b	1.16	0.05
11	31.81	3.65	a	0.8	0.04
12	33.95	3.68	a	溶液变黑	
13	10.51	24.5	b	0.86	0.06

表 5: 聚电解质膜在 25 °C 的质子导电率

例	导电率 (mS/cm)	区域电阻 (欧姆/平方厘米)
1	30	0.15
2	30	0.12
3	90	0.07
4	90	0.06
5	50	0.12
6	40	0.11
7	50	0.08
8	60	0.06
9	60	0.06
10	42	0.09
11	6	0.53
13	8	0.51

试验

用电化学阻抗谱以四探针结构进行导电率测量。该测量用 Gamry 仪(稳压器-Galvanostat ZRIPC4/750 和 EIS 300 软件)在 5×10^{-5} 和 1Hz 之间进行测量。所示出的值是在室温下浸没条件下获得的。

图例

SEM	甲基丙烯酸磺乙酯
Kynar 2801	PVDF 共聚物
MMA	甲基丙烯酸甲酯
HEMA	甲基丙烯酸羟乙酯
TBAOH	氢氧化四丁基铵
TPAOH	氢氧化四丙基铵
NaOH	氢氧化钠
NMP	N-甲基吡咯烷酮
DBTDL	二月桂酸二丁锡

实施例 14

按实施例 8 所述进行，不同的是化学组成和用量示于下表 6。表 6 还示出了用相同方法获得的导电率测量值。

表 6

中和剂	中和 (%)	Kynar 含量 (占聚合物总量的重量%)	交联的 官能度率	导电率 (mS/cm)
TBAOH	80	60	0.7	170
TBAOH	80	60	0.9	169
TBAOH	80	60	1.1	140
TPAOH	95	65	0.7	152
TPAOH	95	65	0.9	142
TPAOH	95	65	1.1	133

由以上实施例可见，本发明聚电解质膜的导电率，例如实施例 1-10 和实施例 14 所示的导电率要远远高于比较例 11 和 13 中的导电率。此外，如表 3 和

表 4 所示，使用本发明技术和聚合物得到的电阻也大大地降低了。

实施例 15

在以下实施例中，交联剂是 Bayer 的 Desmodur BL3175A 异氰酸酯交联剂。
催化剂是 Atofina 的二月桂酸二丁锡 (DBTDL) 催化剂。

在制剂 F1 中，加入粉末状的 Kynar 2801 含氟聚合物。

制剂 F4 和 F5 由溶液 S4 和 S5 制得，它们与两种抗衡离子 TPAOH 和 TMAOH 的共混物交换。

制剂 F6 由溶液 S6 制得，它与两种抗衡离子 TBAOH 和 TPAOH 的共混物交换。

制剂 F9 由溶液 S9 制得，它与两种抗衡离子 TPAOH 和 TEAOH 的共混物交换。

制剂 F7 由溶液 S7 制得，它用与常用相同量的 TPAOH 中和，但以更高的含氟聚合物/聚电解质比进行制备。

制剂 F15 至 F18 分别由溶液 S15 至 S18 制得，用与常用相同量的 TPAOH 中和，但以不同的含氟聚合物/聚电解质比进行制备。

表 7 示出各种组分和用量。除另外指出，它们均遵循以前实施例中所述的不同方法。

表 7: 聚电解质溶液的制备

所有的聚电解质 P1、P2 和 P3 均以在 NMP 中的 25 重量%溶液加入，聚电解质 P1、P2 和 P3 具有相同组成，只是批次不同。

例#	聚电解质		抗衡离子			溶剂
	溶液浓度 (重量%)	加入量 (克)	阳离子 M+	溶液浓度 (重量%)	加入量 (克)	NMP (克)
S1	P1	6037	TBAOH	55%	1083	12981
S2	P2	20.02	TPAOH	40%	7.28	16.51
S3	P3	19.04	TPAOH	40%	6.99	15.07
S4	P2	20.01	TPAOH	40%	3.65	14.62
			TMAOH	25%	2.62	
S5	P3	10.00	TPAOH	40%	1.90	7.60
			TMAOH	25%	1.32	
S6	P2	12.00	TBAOH	55%	2.03	9.38
			TPAOH	40%	2.18	
S7	P2	15.13	TBAOH	55%	5.11	10.86
S8	P3	13.01	TPAOH	40%	4.73	9.76
S9	P2	12.06	TPAOH	40%	2.19	11.51
			TEAOH	25%	3.23	
S10	P3	35.02	TPAOH	40%	12.74	27.20
S11	P3	15.09	TMAOH	25%	3.92	10.74
S12	P3	15.01	TEAOH	20%	7.91	12.53
S13	P2	20.03	TEAOH	20%	10.63	17.03
S14	P2	20.05	TMAOH	25%	5.22	14.90
S15	P3	9.55	TPAOH	40%	3.46	7.00
S16	P3	25.04	TPAOH	40%	9.11	18.91
S17	P3	19.04	TPAOH	40%	6.99	15.07
S18	P3	25.05	TPAOH	40%	9.32	23.85

表 8 示出了用表 7 的溶液制备聚电解质。

表 8 聚电解质/含氟聚合物共混物溶液的制备

这些实施例中所用的含氟聚合物是 Kynar 2800 含氟聚合物, a = 粉末, b = 在 NMP 中的 15 重量%溶液

例#	聚电解质		含氟聚合物		交联剂	催化剂
	溶液	重量 (克)	(克)	形式	(克)	(克)
F1	S1	16789	1874	a	342	16
F2	S2	37.61	77.8	b	2.18	0.15
F3	S3	34.8	73.92	b	2.14	0.12
F4	S4	35.5	77.81	b	2.48	0.13
F5	S5	17.82	38.91	b	1.09	.017
F6	S6	22.19	46.76	b	1.26	0.08
F7	S7	28.10	100.05	b	1.64	0.15
F8	S8	23.60	86.70	b	1.42	0.12
F9	S9	21.69	46.72	b	1.26	0.08
F10	S10	63.46	136.12	b	3.80	0.23
F11	S11	25.15	58.37	b	1.70	0.09
F12	S12	26.74	58.35	b	1.63	0.10
F13	S13	37.59	77.83	b	2.27	0.12
F14	S14	34.77	77.80	b	2.15	0.14
F15	S15	17.31	89.85	b	1.08	0.12
F16	S16	45.56	62.55	b	2.69	0.12
F17	S17	34.8	73.92	b	2.14	0.12
F18	S18	45.62	10.45	b	2.74	0.08

表 9 示出了形成一层或多层膜的条件。

表 9: 实施例

所有膜(或层)的固化条件: 177°C 7 分钟, 气流=1800rpm, 不同的是对于 M1 和 M2: 127°C 6 分钟, 气流=1300rpm

第二层和第三层各自施涂在干膜上(湿涂在干膜的技术)

例#	膜层 1		膜层 2		膜层 3		最终膜
	共混物 溶液	辊隙(Gap) (μm)	共混物 溶液	辊隙 (μm)	共混物 溶液	辊隙 (μm)	干厚度
M1	F1	330	-	-	-	-	50
M2	F1	660	-	-	-	-	25
M3	F2	400	-	-	-	-	26
M4	F3	400	-	-	-	-	26
M5	F4	400	-	-	-	-	42
M6	F5	400	-	-	-	-	40
M7	F6	400	-	-	-	-	29
M8	F7	400	-	-	-	-	31
M9	F8	400	-	-	-	-	27
M10	F9	400	-	-	-	-	23
M11	F10	500	-	-	-	-	44
M12	F10	300	F11	110	-	-	25
M13	F2	200	F13	400	-	-	41
M14	F2	200	F2	250	-	-	25
M15	F10	300	F12	180	-	-	30
M16	F2	200	F13	250	-	-	30
M17	F2	200	F14	250	-	-	26
M18	F10	300	F12	110	-	-	26
M19	F10	300	F11	180	-	-	38
M20	F15	200	F16	250	-	-	31
M21	F17	100	F18	220	F17	150	42

表 10 示出了制得的膜的性能。

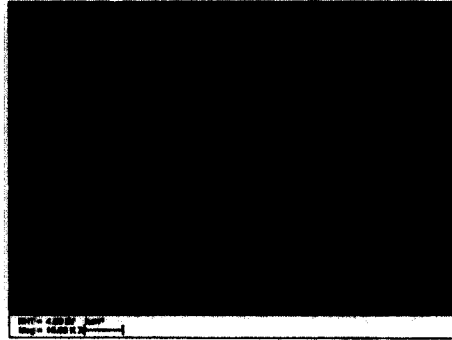
表 10: 膜性能

	膜	湿厚度	σ 25°C	R 25°C	D	J
		μm	mS/cm	Ω/cm^2	$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$10^{16} \text{ mol}/\text{cm}^2/\text{s}$
	Nafion 112	61	97	0.06	0.51	8.37
	Nafion 117	221	95	0.23	0.99	4.50
单层	M1	61	61	0.10	0.36	5.90
	M2	28	62	0.04	0.23	8.38
	M3	35	27	0.12	0.10	2.77
	M4	37	42	0.08	0.17	4.59
	M5	72	28	0.19	0.001	0.01
	M6	99	29	0.3	0.002	0.02
	M7	40	38	0.11	0.14	3.45
	M8	31	35	0.09	0.11	3.48
	M9	31	12	0.26	0.03	1.01
	M10	36	21	0.19	0.12	3.51
	M11	63	36	0.13	0.21	3.41
双层	M12	28	19	0.15	0.006	0.22
	M13	66	22	0.28	0.09	1.36
	M14	35	40	0.10	0.11	3.19
	M15	42	43	0.09	0.13	3.14
	M16	42	40	0.11	0.11	2.57
	M17	35	11	0.33	0.0007	0.02
	M18	34	33	0.10	0.09	2.56
	M19	42	40	0.09	0.005	0.10
	M20	40	44	0.09	0.04	0.97
三层	M21	68	72	0.10	0.47	6.40

如表 10 所示, 本发明制得了具有优异的低区域电阻和/或低渗透率的膜。考虑到本发明提供的这些性能, 可以在厚度、区域电阻和甲醇渗透率方面获得

优良的综合性能。由本发明的许多实施方案与市售 Nafion®形成的各种膜比较可见，本发明膜的甲醇渗透率低得多，且区域电阻可比。更值得考虑的是，本发明实施方案通常都是非全氟化的聚合物。

根据本说明书和其中揭示的本发明的实施，本发明的其它实施方式对本领域的技术人员来说是显而易见的。说明书和实施例仅用来作为示范，而下述权利要求确定了本发明的实际范围和主旨。



不使用铵抗衡离子
(导电率 = 17 mS/cm)

图 1



使用铵抗衡离子
(导电率 = 90 mS/cm)

图 2