

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 5/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812093.0

[45] 授权公告日 2006年2月1日

[11] 授权公告号 CN 1239581C

[22] 申请日 2002.6.19 [21] 申请号 02812093.0

[30] 优先权

[32] 2001.6.19 [33] DE [31] 10129458.1

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006773 2002.6.19

[87] 国际公布 WO2002/102881 德 2002.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.16

[71] 专利权人 佩密斯股份有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 约阿基姆·基弗 厄默尔·尤恩萨尔

约亨·博尔迈斯特 弗劳克·约尔特

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚唑-基聚合物膜

[57] 摘要

本发明涉及聚合物薄膜，以及由它们生产的改进机械性能分布的聚合物膜和分离膜，并涉及它们的生产方法及应用。本发明的聚合物薄膜、聚合物膜和分离膜由选定的聚合物原料生产，并具有优良的化学、热和机械性能，例如适合用于 PEM 燃料电池的聚合物电隔膜 (PEM) 或用于过滤和/或分离气体和/或液体或反渗透设备的优良性能。

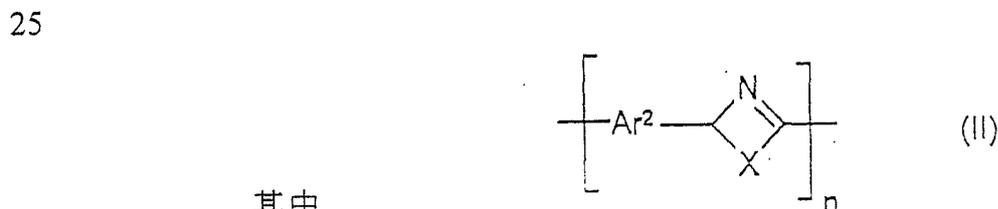
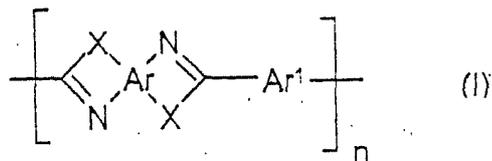
1. 聚唑-基的聚合物薄膜，该薄膜是由包括下述步骤的方法获得的：
 A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂，
 5 B) 用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜，
 C) 干燥步骤 B) 得到的膜，直到此膜成为自承性的，
 其中步骤 A) 所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。

10 2. 权利要求 1 的聚合物薄膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1250\ \mu\text{m}$ 范围内。

3. 权利要求 1 的聚合物薄膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。

15 4. 权利要求 1 的聚合物薄膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $500\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。

20 5. 权利要求 1 或 2 的聚合物薄膜，其中所用的聚唑-基聚合物是含有式 (I) 和 / 或式 (II) 唑类重复单元的聚合物：



其中

Ar 相同或不同，各自是四价的单环或多环芳族或杂芳族基团，
 30 Ar¹ 相同或不同，各自是二价的单环或多环芳族或杂芳族基团，

Ar^2 相同或不同, 各自是三价的单环或多环芳族或杂芳族基团,
X 相同或不同, 各自是氧、硫或带有下述基团的氨基: 氢原子或
具有 1-20 个碳原子的基团,

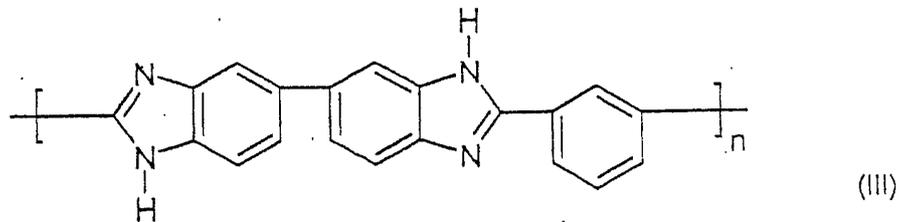
其中 $n \geq 10$ 。

5

6. 权利要求 5 的聚合物薄膜, 其中所述的 1-20 个碳原子的基团
是直链或支链的烷基、烷氧基或芳基。

10

7. 权利要求 5 的聚合物薄膜, 其中所用的聚唑-基聚合物是含有
式 (III) 唑类重复单元的聚合物:



15

其中 n 是大于或等于 10 的整数。

8. 权利要求 7 的聚合物薄膜, 其中 n 大于或等于 100。

20

9. 权利要求 1-7 任意一项的聚合物薄膜, 其中步骤 C) 中膜的干
燥在室温至 300°C 的范围内进行。

10. 权利要求 1-7 任意一项的聚合物薄膜, 其中步骤 C) 中膜的
干燥进行 10 秒-24 小时。

25

11. 一种聚唑-基的掺杂聚合物膜, 该膜是由包括下述步骤的方法
获得的:

A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂,

B) 用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜,

30

C) 干燥步骤 B) 得到的薄膜, 直到此膜成为自承性的,

D) 用掺杂剂使步骤 C) 得到的聚合物薄膜掺入杂质,
其中步骤 A) 所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。

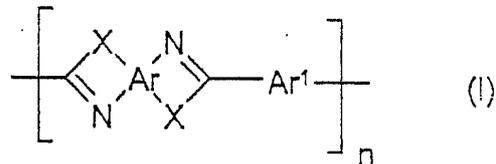
5 12. 权利要求 11 的聚合物膜, 其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1250\ \mu\text{m}$ 范围内。

13. 权利要求 11 的聚合物膜, 其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。

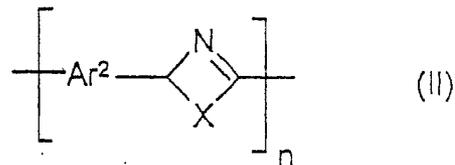
10

14. 权利要求 11 的聚合物膜, 其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $500\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。

15 15. 权利要求 11 或 12 的聚合物膜, 其中所用的聚唑-基聚合物是含有式 (I) 和 / 或式 (II) 重复唑类单元的聚合物:



20



其中

25

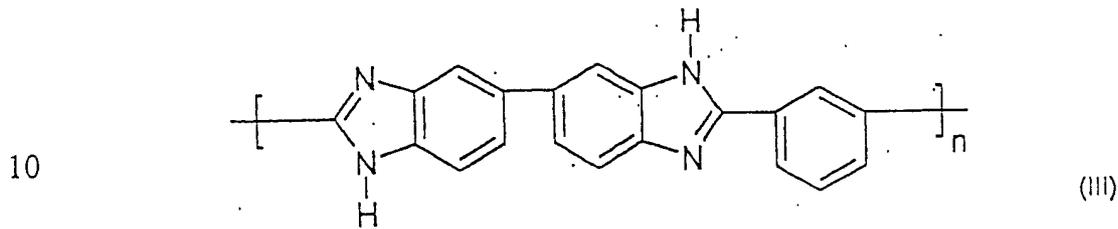
Ar 相同或不同, 各自是四价的单环或多环芳族或杂芳族基团,
Ar¹ 相同或不同, 各自是二价的单环或多环芳族或杂芳族基团,
Ar² 相同或不同, 各自是三价的单环或多环芳族或杂芳族基团,
X 相同或不同, 各自是氧、硫或带有下述基团的氨基: 氢原子或具有 1-20 个碳原子的基团,

30

其中 $n \geq 10$ 。

16. 权利要求 15 的聚合物薄膜，其中所述的 1-20 个碳原子的基团优选直链或支链的烷基、烷氧基或是芳基基团。

5 17. 权利要求 11 的聚合物膜，其中所用的聚唑-基聚合物是含有式 (III) 苯并咪唑类重复单元的聚合物：



其中 n 是大于或等于 10 的整数。

18. 权利要求 17 的聚合物膜， n 大于或等于 100。

15

19. 权利要求 11-17 任意一项的聚合物膜，其中步骤 C) 中膜的干燥在室温至 300°C 的范围内进行。

20. 权利要求 11-17 任意一项的聚合物膜，其中步骤 C) 中膜的干燥进行 10 秒-24 小时。

20

21. 权利要求 11-17 任意一项的聚合物膜，其中的掺杂步骤进行 5 分钟-96 小时。

25 22. 权利要求 11-17 任意一项的聚合物膜，其中掺杂度为每摩尔聚合物的重复单元掺杂 3-15 摩尔酸。

23. 权利要求 11-22 任意一项的聚合物膜，其中所用的掺杂剂是硫酸或磷酸。

30

24. 一种膜-电极单元，其中至少包括一种权利要求 11-23 任意一项要求保护的聚合物膜，和至少一个电极。
25. 一种聚合物电解燃料电池，其中至少含有一种权利要求 24
5 要求保护的膜-电极单元。
26. 聚唑-基分离膜，该膜是由包括下述步骤的方法获得的：
A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂，
B) 用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜，
10 C) 将所述的薄膜浸渍在沉淀浴中，
其中步骤 A) 所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。
27. 权利要求 26 的分离膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1250\ \mu\text{m}$ 范围内。
15
28. 权利要求 26 的分离膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。
29. 权利要求 26 的分离膜，其中所用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $500\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。
20
30. 权利要求 27 的分离膜在过滤和/或分离气体和/或液体或反渗透中的应用。
25
31. 过滤和/或分离气体和/或液体的设备，其中包括至少一种权利要求 26 要求保护的分离膜。
32. 反渗透设备，其中包括至少一种权利要求 26 要求保护的分离膜。
30

聚唑-基聚合物膜

5 技术领域

本发明涉及聚合物薄膜 (film)，以及由此生产的改进机械性能分布的聚合物膜 (membrane)，并涉及它们的生产方法及应用。

背景技术

10 由于下文所述的掺酸聚合物膜 (acid-doped polymer) 具有良好的化学、热和机械性能，它们具有广泛的应用，特别适用于在 PEM 燃料电池中作为聚合物电解膜 (PEM)。

15 用于 PEM 燃料电池的掺酸聚唑膜是已知的。在碱性聚唑膜中掺入浓磷酸或硫酸，在聚合物电解膜 (PEM) 燃料电池 (PEM 燃料电池) 中作为质子导体和隔离物。

20 在此应用中，用催化剂涂布的电极用于掺酸聚唑聚合物膜的两侧，以形成膜电极单元 (MEE)。然后，将多个这种膜电极单元与偶极板顺序连接在一起形成堆积的燃料电池。

25 这种序列结构的结果是，所述堆积电池的电压和电力依赖于膜-电极单元的数目。这些膜-电极单元的单一单元的缺陷会导致电路中断，并会使整个燃料电池被破坏。为此，对所有的组件的机械稳定性都有极高的要求。在此链条中，薄的，通常厚度 $< 100 \mu\text{m}$ 的聚合物膜常常是最薄弱的环节。该膜具有两个基本任务，第一，它必须具有高质子传导性，以便能够传导富氢燃料在由正极到负极发生的氧化过程中所形成的质子。此时，用氧还原，优选由空气还原，而发生形成水的反应。第二，该膜的功能是作为分离器，它对所存在的燃料应该
30 只有非常低的渗透性，特别是在使用氢或氧时，必须防止两种气体混

合。基于这一理由，该聚合物膜在操作中不能失败，即使在高温下也是如此。

5 由于掺入酸而产生高质子传导性，使薄的（通常是 $<0.2\text{mm}$ ）聚合物膜的机械稳定性降低。为了使所述电池在操作温度 $>100^\circ\text{C}$ 时能够长时间承受应力，必须使用有极大抗力的聚合物。

10 由于聚唑聚合物的优良性能，将聚唑为基的聚合物电解膜转化成膜-电极单元（MEE）可用于燃料电池，该电池可在高于 100°C ，特别是高于 120°C 的操作温度下长时间使用。这种高的长期操作温度使以贵金属为基的催化剂的活性提高，所述贵金属存在于膜-电极单元（MEE）。特别是在使用由烃重整得到的产品时，在重整的气体中存在大量的一氧化碳，必须通过用昂贵的气体精制或气体纯化把它们除去。提高操作温度可大大提高在长时间内可承受较高浓度CO杂质的能力。

15 首先，以聚唑为基的聚合物电解膜的使用可部分地省略昂贵的气体精制或气体纯化，第二，在膜电极单元中催化剂的量减少。对于PEM燃料电池的广泛应用而言，这些是不可缺少的先决条件，因为PEM
20 燃料电池系统的价格太高。

迄今为止，已知的聚唑-基的聚合物膜显示出良好的性质。但是，由于对PEM燃料电池应用的研究，特别是在汽车和固定装置中的应用的研究，需要对其进行整体的改进。

25 因此，对上述应用而言已知的聚唑-基的聚合物膜在掺酸之后显示出的机械性能仍然不够满意。由于低的弹性模量、低的极限拉伸强度和低的断裂韧性而显示出机械的不稳定性。

30 发明内容

本发明的目的是提供以聚唑为基的掺酸聚合物膜，首先该膜具有改进的机械性能，第二保持了以聚唑为基的聚合物膜的优点，使其在高于 100℃的操作温度下不会在燃料气体中引入湿气。

5 当选择聚唑为原料生产聚合物薄膜时，我们发现以聚唑为基的聚合物膜在掺酸之后其机械稳定性显著改进。

本发明提供了聚唑-基的聚合物薄膜，该膜是由包括下述步骤的方法获得的：

10 A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂，
B) 用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜，
C) 干燥步骤 B) 得到的膜，直到此膜成为自承性的，
其中步骤 A) 使用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 300 μ m-1500 μ m 范围内。

15 本发明使用的颗粒大小在 300 μ m-1500 μ m 范围内的聚唑聚合物粉由可以购买到聚唑聚合物过筛后获得。聚唑聚合物，例如以聚苯并咪唑为基的聚合物是商业上可以买到的，并可以商品名称 Celazole® 买到（来源于 Celanese Advanced Materials, Inc. Rock Hill, South
20 Carolina）。

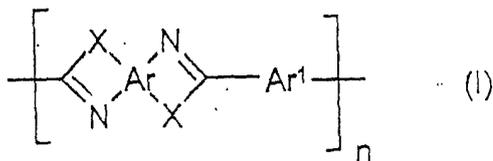
商业上可购买到的聚唑（Celazole，PBI 聚合物）可以筛分成为各种不同颗粒大小的级份。如文献中所描述的，筛分时应避免络合物分级，见 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 548 (1999), p313-323。出乎
25 意料的是，筛分后获得的小颗粒有低的断裂韧性。由于小颗粒的表面积 SA 与体积 V 之比高，因此，这是出人意料的。但是，当聚唑被用做例如制备 PBI 的缩聚方法时，聚合度应随 SA/V 比的增加而增加。在筛分时选择适当的目标部分可大大改进其机械性能。

30 在本发明的一个优选实施方案中，所用聚唑聚合物粉的颗粒大小

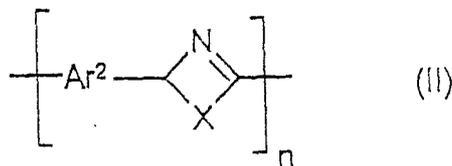
在 300 μm -1250 μm 范围内，特别是在 300 μm -1000 μm 范围内，特别优选在 500 μm -1000 μm 范围内。

5 在步骤 A) 中以聚唑为基的聚合物溶液的制备在现有技术中已有描述。EP-A-0816415 描述了用 N,N-二甲基乙酰胺作为极性、质子惰性的溶剂，在高于 260°C 的温度下溶解以聚唑为基的聚合物的方法。制备基于聚唑的溶液的基本上是较为温和的方法公开在德国专利申请 10052237.8。

10 作为以聚唑为基的聚合物，优选的是含有式 (I) 和 / 或式 (II) 重复唑类单元的聚合物：



15



20

其中

Ar 相同或不同，各自是单环或多环的四价芳族或杂芳族基团，
Ar¹ 相同或不同，各自是单环或多环的二价芳族或杂芳族基团，
Ar² 相同或不同，各自是单环或多环的三价芳族或杂芳族基团，
X 相同或不同，各自是氧、硫或带有下述基团的氨基：氢原子、
25 具有 1-20 个碳原子的基团，优选直链或支链的烷基或烷氧基，或还可以是芳基基团。

30 优选的芳基或杂芳基基团衍生自苯、萘、联苯、二苯醚、二苯基甲烷、二苯基二甲基甲烷、二苯酮、二苯砜、喹啉、吡啶、二吡啶、葱和菲，它们各自可以被取代。

Ar¹ 可以有任何类型的取代基；例如在亚苯基的情况下，Ar¹ 可以是邻、间和对亚苯基。特别优选的基团衍生自苯和联苯，它们各自可以被取代。

5

优选的烷基基团是具有 1—4 个碳原子的短链烷基，如甲基、乙基、正丙基或异丙基和叔丁基基团。

优选的芳基基团是苯基或萘基。烷基基团和芳基基团可以被取代。

10

优选的取代基是卤原子如氟，氨基基团或短链的烷基，如甲基或乙基。

如果在本发明中使用了具有式 (I) 的重复单元的聚唑，在重复单元中的 X 基团应该相同。

本发明使用的聚唑原则上也可以具有不同的重复单元，例如其中的 X 不同。但是，只优选重复单元中的 X 相同的情况。

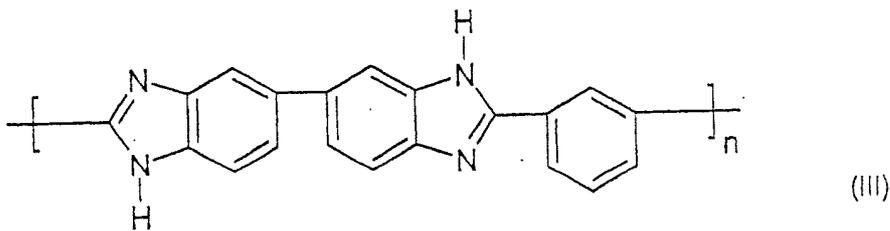
20 在本发明优选的实施方案中，所述含有重复唑单元的聚合物是含有至少二种相互不同的式 (I) 和 / 或式 (II) 单元的共聚物。

在本发明优选的实施方案中，含有重复唑单元的聚合物是只含有式 (I) 和 / 或式 (II) 单元的聚唑。

25

在聚合物中，重复唑单元的数目优选大于或等于 10。特别优选的聚合物至少含有 100 个重复唑单元。

30 为了实现本发明的目的，优选使用含有重复咪唑单元的聚合物。极好的聚合物的实例含有相应于式 (III) 的重复咪唑单元：



5

其中 n 是大于或等于 10 的整数，优选大于或等于 100。

由步骤 A) 制备的聚合物溶液铸塑聚合物薄膜 (步骤 B) 可用现有技术已知的方法进行。

10

步骤 C) 薄膜的干燥可在室温至 300°C 的范围内进行。干燥可在大气压下或在减压的情况下进行。干燥时间取决于膜的厚度，并且在 10 秒-24 小时的范围内。在步骤 C) 干燥之后的膜是自承性的，并可进一步加工。干燥步骤可按照膜工业中的常规干燥方法进行。

15

步骤 C) 干燥的结果是，很大一部分极性、质子惰性的有机溶剂被除去，残留的极性、质子惰性的有机溶剂的量通常在 10-23%。将残留的溶剂量进一步减少到低于 2wt% 可通过提高干燥温度和时间来实现，但是，这会大大延长后续的，例如将磷酸掺入膜的步骤。为了减少掺酸的时间，残留溶剂量为 5-15% 较好。

20

在一个改变的方法中，也可以将干燥与洗涤步骤结合。特别温和的后处理和除去残留溶剂的方法公开在德国专利申请 10109829.4 中。

25

本发明的聚合物膜显示出极好的机械稳定性，如高弹性模量和高拉伸强度、高断裂伸长和高断裂韧性的结合所说明的。

本发明的聚合物膜的弹性模量至少是 2870Mpa，断裂韧性大于 2300kJ/m²，优选大于 2320kJ/m²，以及断裂伸长至少是 44%。

30

本发明进一步提供了致密的或多孔的聚唑-基分离膜，该膜是由包括下述步骤的方法获得的：

A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂，

B)用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜，

5 C)将此膜在沉淀浴中浸渍，

其中步骤 A) 使用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。

10 在这些分离膜中，优选所用聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1250\ \mu\text{m}$ 范围内，特别是在 $300\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内，特别优选在 $500\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。

在这些分离膜中，优选的式 (I) 和式 (II) 的聚合物也是优选的。

15 关于聚唑基分离膜，更多的资料可见于专业文献中，特别是专利 WO98/14505;US-A-4693815;US-A-4693824;US-A-375262;US-A-3737042;US-A-4512894;US-A-448687;US-A-3841492。上述文献公开了分离膜的结构和生产，这些文献被引入本申请作为本发明公开的一部分。具体地说，这些分离膜可以平板膜或中空纤维膜的形式生产。

20

根据所需分离膜的规格，所形成的聚合物薄膜可在步骤 B) 之后，和在引入沉淀浴（步骤 C) 之前进行干燥。干燥可使聚合物薄膜更便于操作。另外，可以通过干燥调节所述膜的形态。为了使聚合物薄膜更容易操作，在 B) 步骤可使其形成于载体上。所形成的聚合物膜通常不是自承性的，然后再将其引入沉淀浴。用此方法例如可能制备不

25 对称结构。

以聚唑为基的分离膜除了已知的优点，例如高的热稳定性和耐化学试剂性以外，本发明的分离膜的较高分子量还改进了机械性能，，

30 因此而导致长期的稳定性和较长的寿命，并改进了分离性能。

5 这些分离膜可以生产成致密的聚合物薄膜、多孔的中空纤维膜或多孔的、开孔聚合物膜，如果需要致密的剩余层（surplus layer），可将其浸入沉淀浴。沉淀浴含有一种或多种聚唑的非溶剂，如果需要，还可以有一种或多种溶剂。聚唑的非溶剂的非限制性实例例如是水、丙酮、二醇、醇，优选甲醇或苯甲醇，以及其它不溶解于水的液体。聚唑溶剂的非限制性实例是 DMAc、NMP、DMF、DMSO 和强酸例如硫酸、甲磺酸或三氟乙酸。

10 为了生产多孔膜，由步骤 A) 得到的聚合物溶液也可以包括非溶剂或成孔剂如二醇。在步骤 C) 的沉淀中发生溶剂交换，从而导致形成已知的多孔结构。通过选择沉淀的组成而获得分离膜的不同形态。作为分离应用，优选下面的结构：i) 对称性，多孔结构，ii) 非对称性的多孔结构，由聚合物对膜表面密封。这种特别适用的聚苯并咪唑膜结构的扫描电子显微镜分析公开在 *Journal of Membrane Science*,
15 Vol.20, 1984, p147-66。

20 这些反向膜和结构是本领域技术人员已知的。具有对称多孔结构的膜用作空气或气体的分离或过滤膜，或用于液体的微量过滤或超滤。具有非对称多孔结构的膜可用于各种反渗透应用，特别是用于水的脱盐，气体的透析或纯化。

25 特别有利的应用是与多孔金属载体结合由气体混合物中分离氢和二氧化碳。由于聚合物膜低的热稳定性，分离二氧化碳的其它技术需要将气体冷却到 150°C，这会降低效率。本发明的聚唑-基分离膜可在高达 400°C 的温度下连续操作，并可使产率提高，成本降低。

通过适当的掺入杂质可使本发明的聚合物薄膜是质子传导的。

30 相应地，本发明进一步提供了掺入杂质的聚唑-基的聚合物膜，

该膜是由包括下述步骤的方法获得的：

- A) 将聚唑聚合物溶于极性的、质子惰性的有机溶剂，
 - B) 用步骤 A) 得到的溶液铸塑聚合物薄膜，
 - C) 干燥步骤 B) 得到的薄膜，直到此膜成为自承性的，
 - 5 D) 用掺杂剂使步骤 C) 得到的聚合物膜掺入杂质，
- 其中步骤 A) 使用的聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 范围内。

在本发明的优选实施方案中，聚唑聚合物粉的颗粒大小在 $300\ \mu\text{m}$ - $1250\ \mu\text{m}$ 范围内，特别是在 $300\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内，特别优选在 $500\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。

优选的式 (I) 和 / 或式 (II) 结构对掺杂的聚合物膜也是优选的。

15

在步骤 D) 中使步骤 C) 得到的聚合物薄膜掺入杂质。为此，将所述的薄膜用掺杂剂湿润，或将其放于后者之中。用于本发明聚合物膜的掺杂剂是酸，优选已知的路易斯酸和布朗斯台德酸，特别是无机的路易斯酸和布朗斯台德酸。除了所提到的酸以外，还可以使用多酸，特别是同多酸和杂多酸，以及各种酸的混合物。为此，同多酸是具有至少二种中心原子的无机多酸和是弱酸的部分混合酸酐，金属（优选 Cr、Mo、V、W）和非金属（优选 As、I、P、Se、Si、Te）的多元（polybasic）氧代酸，其中包括 12-磷钼酸或 12-磷钨酸。

25

用于步骤 D) 的聚合物薄膜也可以是包括本发明聚唑的分离膜。如在 WO98/14505 中，于多孔性的提高，减少了掺杂的时间，提高了酸负载量，和进一步改进了电导率。

按照本发明，特别优选的是掺杂剂是硫酸和磷酸，更特别优选的掺杂剂是磷酸（ H_3PO_4 ）。

30

本发明的聚合物膜是掺入杂质的。为此，与未掺杂的聚合物膜相比，掺杂后的聚合物膜由于在聚合物膜中存在掺杂剂而显示出质子传导性增加。

5

生产掺杂聚合物膜的方法是已知的。在本发明的优选实施方案中，通过将膜用相关的浓酸在室温-100℃的温度下，在大气压或高于大气压的情况下湿润适当的时间，优选5分钟-96小时，特别优选1-72小时，优选的酸是高浓度的磷酸。

10

本发明聚合物膜的电导率性受掺杂程度的影响。随掺杂剂浓度的提高电导率提高，直至达到最大值。按照本发明，掺杂的程度以每摩尔聚合物的重复单元中酸的摩尔数表示。对本发明的目的而言，优选掺杂度为3-15，特别是6-12。

15

与现有的以可买到的聚唑为基的已知掺杂聚合物膜相比，本发明的聚合物膜的材料性能得到改进，特别是它们具有非常好的机械性能。

20

具体地，当使用颗粒大小在 $500\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 范围的聚唑聚合物粉时，掺酸聚合物膜的断裂伸长大大改善，至少是40%，优选40-65%。

其中，掺杂聚合物膜的可能应用包括用于燃料电池、用于电解、电容器和电池系统。由于它们的性能，掺杂聚合物膜优选用于燃料电池。

25

本发明还提供了其中至少包括一种本发明聚合物膜的膜电极单元。关于膜电极单元的进一步的资料可在专业文献中找到，特别是专利文献US-A-4,191,618、US-A-4,212,714和US-A-4,333,805。本文将上述文献（US-A-4,191,618、US-A-4,212,714和US-A-4,333,805）中公开的膜电极单元的结构以及生产方法引入本发明说明书作为参考。

30

下面通过实施例和比较实施例对本发明进行说明，但不会构成对本发明的限制。

5 实施例：

用层叠式筛将商购的聚合物粉（Celazole，PBI 聚合物）筛分为各种大小的级分，筛分的结果见表 1。过筛得到的各种级份分别进行干燥。使筛分后的级份中的水含量迅速达到 $<0.1\%$ ，按照现有技术已知的方法将其与二甲基乙酰胺混合制备溶液。现已发现当颗粒大小 $>1500\mu\text{m}$ 时，不可能形成完全的溶液。为此，颗粒大小 $>1500\mu\text{m}$ 时不能用于制备溶液。然后，用筛分的各级份制备的溶液采用常规的工业铸膜工艺或采用手工刮刀技术制备薄膜。用此方法制得的膜通过在室温下将其在 $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 中浸渍 72 小时掺入杂质。

15 结果：

表 1：商购 PBI 聚合物筛分的结果

筛分级份	比例（重量百分数）
$<200\mu\text{m}$	6
$200-300\mu\text{m}$	15
$300-500\mu\text{m}$	43
$500-750\mu\text{m}$	15
$750-1000\mu\text{m}$	11
$1000-1500\mu\text{m}$	7
$>1500\mu\text{m}$	3

商购 PBI 膜的机械性能

为了测定机械性能，1B 型的实验样品按照 ISO527-3 由薄膜上取样，并用 Zwick 通用实验机 S100 型进行单轴拉伸实验。形变速度 $5\text{mm}/\text{min}$ ，实验温度设定为 160°C ，这相应于燃料电池的典型使用温度。每个样品组成至少进行 5 次拉伸实验，测定其统计平均值。对每一筛分级份制备的薄膜进行的拉伸实验实施例的曲线见图 1。由此方法得到的数据综合于表 2。由此看出，断裂韧性特别依赖于筛分的级份。具体地，用 $300-1000\mu\text{m}$ 的筛分级份制备的膜可达到高断裂韧性。

表 2: 各筛分级份制成的膜的拉伸实验结果

聚合物级份	未分级聚合物	<200 μm	300-500 μm	500-750 μm	750-1000 μm	1000-1500 μm
测量数	6	5	5	5	5	6
弹性模量 [MPa]	2850	2910	2870	2875	2661	2780
拉伸强度 [MPa]	147	139	141	148	149	123
断裂伸长 [%]	42	20	44	49	61	30
断裂韧性 [kJ/m^2]	2268	892	2320	2528	2910	1281

掺酸膜的机械性能

- 5 在掺酸 15 分钟后，制备宽度 15mm，长度 120mm 条状样品，并在 $T=100^\circ\text{C}$ ，拉伸率 50mm/min 进行拉伸实验，拉伸实验实施例的曲线见图 3，由此分析得到的数据综合于表 3。

- 10 筛分级分 <200 μm 和 200-300 μm 的样品其机械性能非常不稳定，在很低应力时即断裂。只有在使用这些细级分时才形成这种不能令人满意的机械性能。由这些膜还可以看出，用 300-1000 μm 范围的粉制备的膜显示出最好的机械性能。同样出人意料地发现，用大于 1000 μm 的颗粒制膜可导致机械性能变坏。

15 表 3: 由各筛分级份制成的掺酸 PBI 膜的拉伸实验结果

聚合物级份	未分级聚合物	<200 μm	200-300 μm	300-500 μm	500-750 μm	750-1000 μm	1000-1500 μm
测量数	5	3	5	5	5	5	5
弹性模量 [MPa]	8.2	5	5.1	3	5.2	4.2	5.3
拉伸强度 [MPa]	1.2	<0.5	0.2	0.9	1.2	1.6	0.5
断裂伸长 [%]	26	<5	5	40	48	65	11
断裂韧性 [kJ/m^2]	21.6	<1	0.6	19.4	20.5	56	3.1

1) 在较小的作用力下断裂的和不能被检出的样品数

通过阻抗光度计在恒电势模式下用铂电极（丝，0.25mm 直径）在 4-极排列中测量比电导率。电流收集极之间的距离是 2cm。评价由平行排列的欧姆电阻和电容器组成的简单模型得到的谱图。在装配样品之前即刻测定掺杂磷酸膜的样品横截面。为了测定对温度的依赖性，将要测定的电池放入所需温度的炉内，通过放置于样品附近的 Pt-100 阻抗温度计调节温度。在达到所述的温度后，在测量开始前使样品在此温度下保持 10 分钟。

我们出人意料地发现，特别是在大于 100°C 的温度范围内，用筛分级份制成的膜比用未筛分聚合物制成的膜具有更高的电导率。

表 4: 由各筛分级份制成, 并掺杂磷酸的 PBI 膜的比电导率 (S/cm)

T (°C)	未筛分 聚合物	<200 μm	200-300 μm	300-500 μm	500-750 μm	750-1000 μm	1000-1500 μm
25	0.053	0.073	0.051	0.049	0.050	0.048	0.037
40		0.066	0.069	0.062	0.064	0.050	0.054
60	0.040	0.052	0.059	0.060	0.061	0.042	0.051
80	0.043	0.058	0.062	0.056	0.057	0.051	0.053
100	0.062	0.077	0.084	0.069	0.070	0.071	0.068
120	0.077	0.089	0.103	0.091	0.089	0.091	0.088
140	0.075	0.090	0.109	0.097	0.091	0.092	0.091
160	0.073	0.089	0.105	0.099	0.085	0.090	0.090

实施例 2 (本发明)

通过筛分由商购的 PBI 聚合物 (Celazole) 分离出细粉 (<300 μm) 和粗材料 (>1250 μm)，然后将此聚合物干燥并制成溶液。用常规的方法由该溶液制备薄膜。接着将该薄膜在 85% H_3PO_4 中浸渍 72 小时掺入磷酸而制备成膜。

通过图 3 的对比可知，这些膜的机械性能与实施例 1 中最好的膜基本相同，最大的电导率 0.09S/cm 同样是在 120℃ 的温度下测得的。

图1

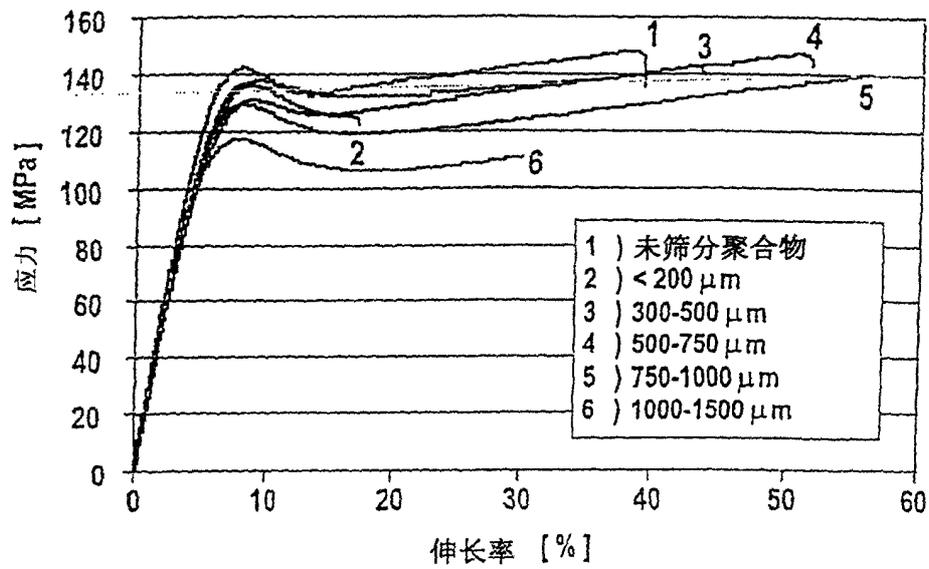


图2

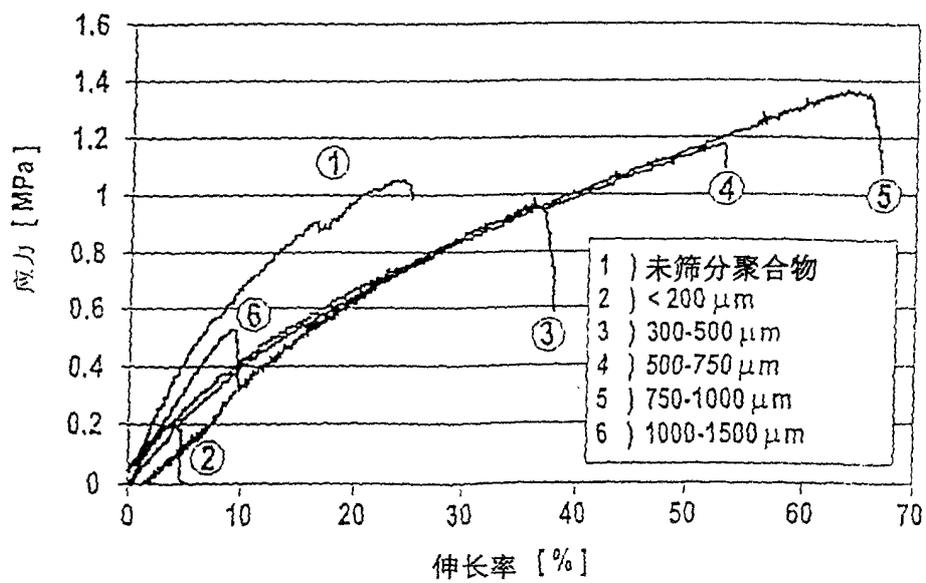


图3

