公告本

I239358

| | |
|---|---|
| 申請日期 | 91.4.10 |
| 案　　號 | 91107184 |
| 類　　別 | C25B 13/00 |

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

# 發明 ~~新型~~ 專利說明書

| | | |
|---|---|---|
| 一、發明 ~~新型~~ 名稱 | 中　文 | 聚合物電解質膜及其製法 |
| | 英　文 | POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND METHOD OF FABRICATION |
| 二、發明 ~~創作~~ 人 | 姓　名 | 艾莉森 M. 費雪爾<br>ALLISON M. FISHER |
| | 國　籍 | 美國 U.S.A. |
| | 住、居所 | 美國亞歷桑納州查德爾市南140街21433號<br>21433 SOUTH 140TH STREET, CHANDLER, ARIZONA 85249 U.S.A. |
| 三、申請人 | 姓　名<br>（名　稱） | 美商摩托羅拉公司<br>MOTOROLA INC. |
| | 國　籍 | 美國 U.S.A. |
| | 住、居所<br>（事務所） | 美國伊利諾州史堪伯市東阿崗崑路1303號<br>1303 E. ALGONQUIN ROAD, SCHAUMBURG, IL 60196, U.S.A. |
| | 代表人<br>姓　名 | 派翠西亞 S. 高達 PATRICIA S. GODDARD |



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

| （由本局填寫） | |
|---|---|
| 承辦人代碼： | A6<br>B6 |
| 大　　類： | |
| ＩＰＣ分類： | |

本案已向：

| 國（地區） | 申請專利，申請日期： | 案號： | ，□有 □無主張優先權 |
|---|---|---|---|
| 美國 | 2001年04月23日 | 09/797,557 | ☑有 □無 主張優先權 |

有關微生物已寄存於：　　寄存日期：　　，寄存號碼：



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 1 ）

發明領域

本發明是關於聚合物電解質膜，且更特定言之是一種用於聚合物電解質燃料電池及相關應用的膜。

發明背景

燃料電池技術提供用於氫之質子與從空氣中或作為純氣體之氧氣的結合。該方法的達成是利用一種質子交換膜(PEM)夾層於兩極之間，亦即陽極及陰極。通常用於聚合物電解質膜燃料電池(PEMFCs)之膜材料是耐弗龍®之過氟磺醯聚合物，一般相信過氟磺醯聚合物會進行微相分離，此相分離指的是親水磺醯官能基連結成與過氟碳氫聚合物骨架分離的區域，該骨架區域是疏水性的，且不能物理交聯的，此意指鏈運動性並非嚴重地受到限制。當膜水合時，水分子會進入親水區域而增加他們的大小及形狀與膜之離子導電度。這些動力結果的影響是用於燃料電池最大效能之普通窄的操作窗口。在水合程度低時(換言之，低溼度及超過80°C的溫度)，耐弗龍®之質子導電度下降地很明顯，耐弗龍®膜的其他問題是高成本、水的高滲透拉力及高甲醇滲透性。

耐弗龍作為燃料電池膜的其中之一的強處是它可以在膜形成時而形成一種微相分離的結構。特定言之，膜是由親水(喜愛水)離子"簇"或"隧道"分散於疏水母體而組成的，在此同時，因為缺乏共價交聯，所以用於最佳效能之最佳結構無法固定，換言之，質子導電度、隧道大小及水合程度是動力的，且會隨著操作狀況而改變的。耐弗龍®膜的另一



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（2　）

問題是質子需要水或其他類似官能基以便於能夠移動通過膜。在耐弗龍®中沒有額外的羥基可以執行該功能，在隧道中的醚氧原子會被強拉電子$CF_2$基所掩護，如此使得在醚氧上的孤立電子對遠較不能分享運動中的質子。

一般而言，至於新膜的目前方法是加入磺醯官能基於預形成的芳香聚合物，但是此方法有一些問題。首先，這些磺醯官能基的酸性經常是遠低於在耐弗龍®中氟磺醯官能基的酸性，使得必須回復至非常高的磺化才能達成相當的質子導電度，如此會導致膜之機械及溶解的問題；第二，沒有保證磺化將會導致在膜中的隧道結構。因為立體因素，高度芳香、剛硬聚合物如聚亞胺及聚苯甲基胺坐等等不能夠採用用於通過膜之良好質子運動性的必要組態。第三，在這些膜中仍然需要水用於質子的轉移，因為傾向於沒有可以與質子形成氫鍵及使其移動便利的其他官能基的存在。

因此，最好是修正前述及之前技藝與生俱有的其他不足。在此所提出之新塊狀共聚物將提供用於燃料電池元件之改良的膜材料，特別是在聚合物電解質之燃料電池。因此，本發明之課題是提供一種新的及改良的聚合物電解質膜，該膜的特徵是於無須額外水合之下，能用於質子有效傳導之具有對齊及功能化之孔洞的三度空間結構。

本發明之另一目的是提供一種新的及改良的聚合物電解質膜，在其中甲醇滲透性是降低的。

本發明之另一目的是提供一種新的及改良的聚合物電解質膜，該膜具有改良熱及機械穩定性。



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明（ 4 ）

塗覆表面而達成。藉由使用 "控制"之自由基聚合方法而合成的塊狀共聚物，可以改變每一塊狀的大小及每一塊狀將具有窄的多分散性。此外，這些自由基聚合方法可以承受廣泛變化的官能基，因此，分子結構、親水官能基的密度、聚合物Tg及機械強度可以明確地定義。首先開始假就地自由基聚合方法的描述，接著是聚合物電解質膜所提出之化學的更加詳細描述。

塊狀共聚物是逐漸重要的材料，因為它們的性質來自於它們獨特的分子結構，這些材料結合本身純體聚合物的與生俱有的性質及出現於有關相之形態的新性質的額外優點。已知具有窄多分散性之塊狀共聚物會因為兩個塊狀的不相容性而進行微相分離。因為塊狀以共價鍵結，因此可以避免整體之物理分離。所得之形態決定於兩個塊狀的相對長度、每一塊狀的分子結構、分子量及化學不相似之塊狀之間的排斥作用力。其中最常見的形態是層狀及圓柱(可以呈平行或垂直地排列於支撐表面)及球形。包括自我組合的數種技術最近已經被報告用於製造膜或具有良好控制膜形態及位向之不對稱塊狀共聚物。

現在參考圖1，圖1所闡述的是由疏水A塊狀(實線)12及親水B塊狀(虛線)14所組成之不對稱二塊狀共聚物10之通式，在此提出製備一系列不對稱塊狀共聚物A-B，其中A塊狀是碳氫化合物，且可以含有一些官能基可以在後續的步驟中進行光化學交聯，親水B塊狀含氟磺醯官能基及質子官能基如羥基或胺類。這些新的塊狀共聚物在膜形成上會進行微



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 7 ）

單體而引入於親水塊狀之中。

如闡述於圖3是根據本發明用於聚合物製程以形成根據本發明用於燃料電池應用之方法30，如所闡述說明的，在方法30之第一步包括提供起始劑分子32及未官能化之疏水單體34。提供一般包含過渡金屬化合物的試劑36、溶劑或其他可以使反應進行的類似材料，在反應36之後，形成官能化單體38，然後形成塊狀共聚物40。如同所闡述的，新塊狀共聚物40可以使用標準步驟如溶液鑄形、浸或旋鑄形而鑄形成膜42。決定所沈積膜的機械、熱及結構性質，且如有需要的話，可藉由退火溫度至膜的Tg附近、改變聚合物微結構、改變n/m比例或一些其他製程技術而將膜之微結構達到最佳化。一旦得到所欲之膜形態時可將膜光化學交聯成44，交聯應該鎖住3D結構及提供增進的機械、化學及熱穩定性。在最後步驟中，使用用於製備耐弗龍®膜所發展之方法而將磺醯氟官能基46轉化成磺醯官能基，使得膜的製成可以質子導電。本發明可以有各種不同厚度的膜。

理想上用於PEMFCs之膜包括低價格材料、具有高機械、熱及化學穩定性及在廣的溫度範圍(-40°C至150°C)與低溼度環境下具有良好的導電度，有關於DMFCs，膜應該額外地對甲醇不滲透，且顯示水低程度之電滲透拉力。因此，如在此所揭示之聚合物電解質膜是提供用於較高甲醇濃度、降低在相關水回收系統之複雜性、增進陰極催化活性及改善燃料利用之用途。整體的成果是一個具有顯著改善效能的燃料電池。



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 8 ）

截至目前為止，應該理解本發明已經提供一種新穎聚合物電解質膜及用於製備該膜之方法，所揭示的膜提供用於PEMFCs之應用及其他應用如電化學方法、電化學感測器、電色元件、電池、超電容器極其類似物之改善的熱、化學及機械性質。

為了說明的目的，所揭示之方法的各種不同步驟已經以特定的順序執行，然而應該了解的是所揭示方法之各種不同步驟可以在特定應用中互相交換及/或與其他步驟加以結合，且完全知道在這所揭示方法之所有改變均在專利申請的範疇之內。

在我們已經顯示及描述本發明之特定具體實施例的同時，那些熟知本項技藝者將會想到進一步的修飾及改良。因此，我們希望被了解到本發明並不限定於所顯示的特定形式，且我們試圖在申請專利範圍涵蓋所有不偏離本發明之精神及範疇的修飾。



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

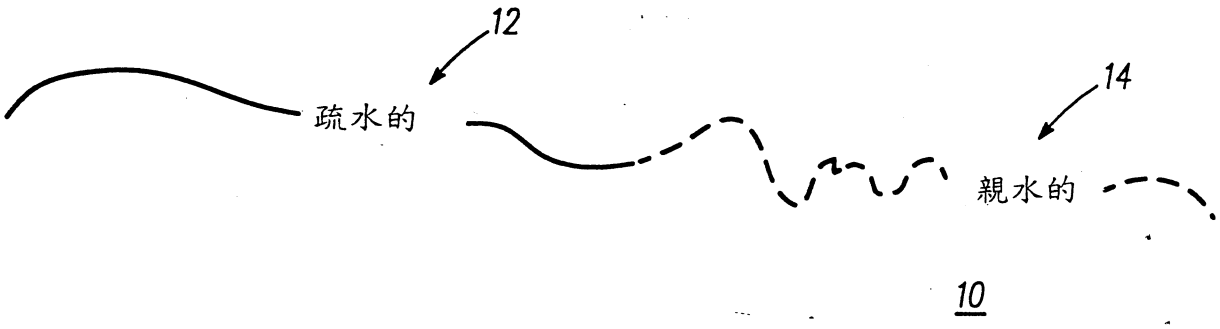
12
疏水的
14
親水的
10

圖 1

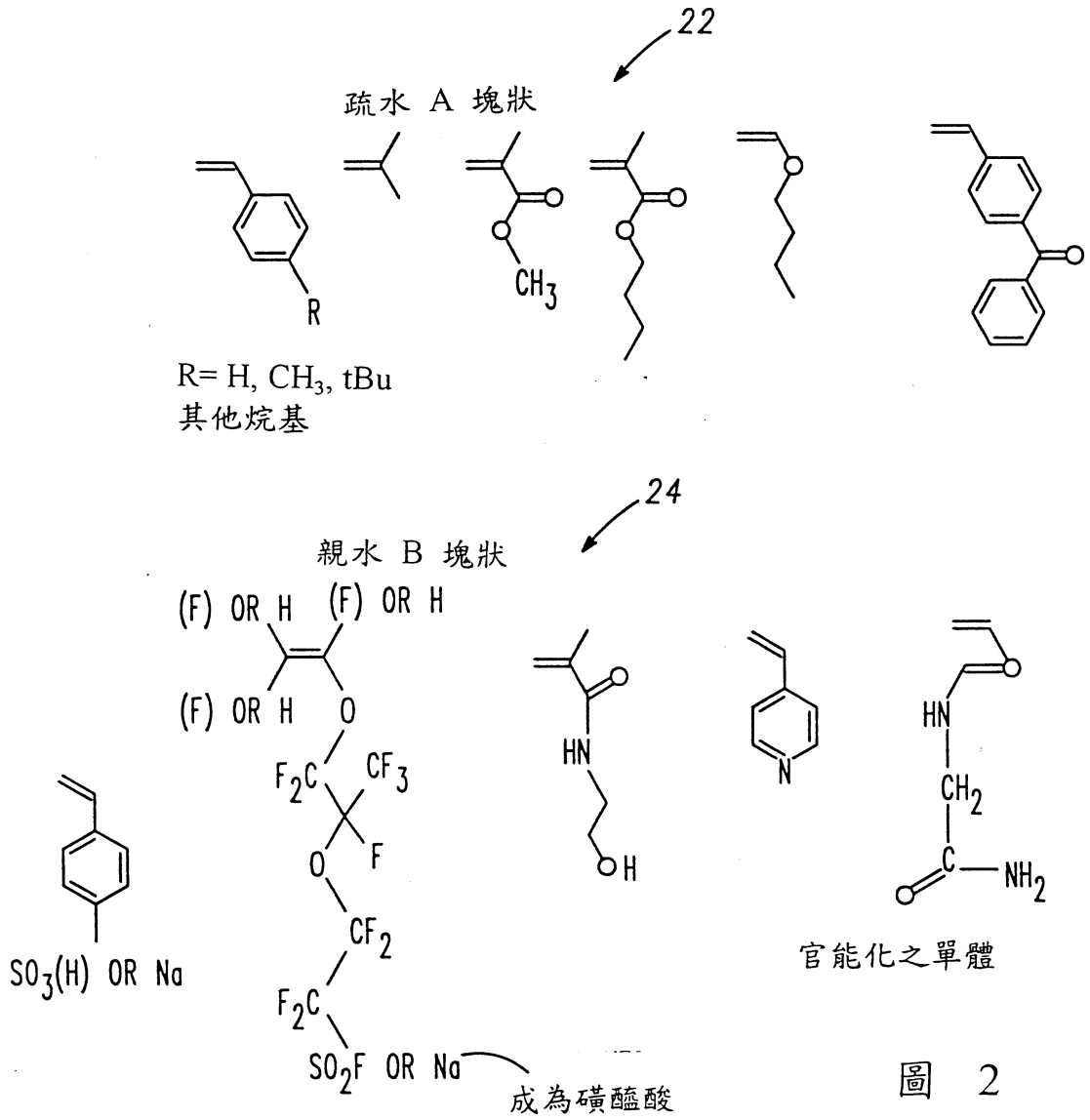
22
疏水 A 塊狀
R
CH3
R= H, CH3, tBu
其他烷基
24
親水 B 塊狀
(F) OR H
(F) OR H
(F) OR H
O
F2C
CF3
O
F
CF2
F2C
SO2F OR Na
成為磺醯酸
SO3(H) OR Na
HN
OH
N
HN
CH2
C
NH2
官能化之單體
20

圖 2

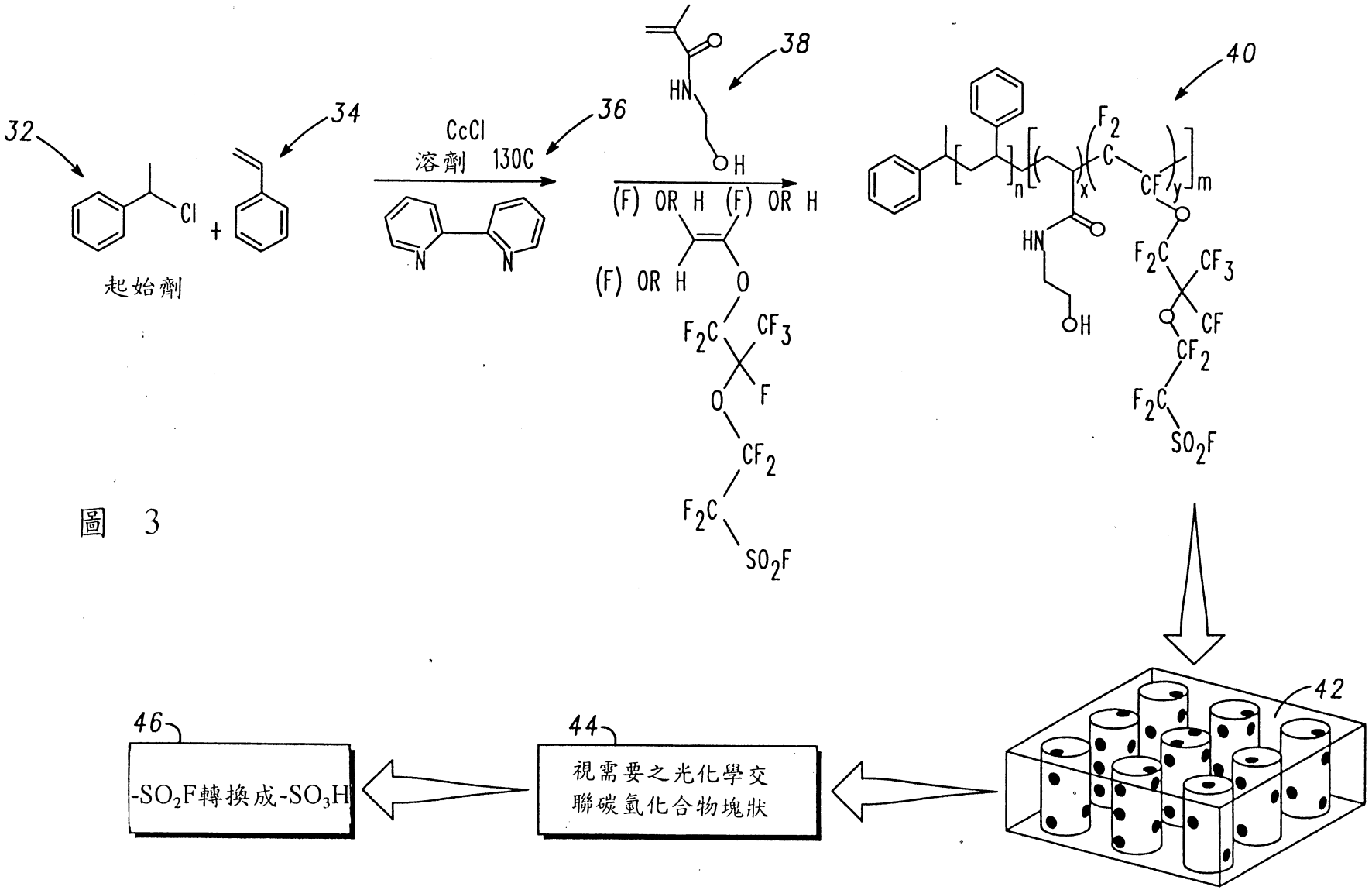
32
34
CcCl
溶劑 130C
36
38
40
起始劑
-SO2F轉換成-SO3H
44
視需要之光化學交
聯碳氫化合物塊狀
46
42

圖 3

I239358

A7 B7 修正 年 月 日 93.1.02 補充

五、發明說明（ 3 ）

本發明之另一目的是提供一種新的及改良的聚合物電解質膜，該膜用於需要較高甲醇濃度之燃料電池的應用，因此，提供用於改良燃料之利用、增進陰極催化活性及降低用於水回收的系統複雜性。

發明概述

簡言之，根據本發明之較佳具體實施例，為了達成本發明所欲之目標所提供的是一種聚合物電解質膜及其製法，該電解質膜是由疏水碳氫化合物區域、包含共價鍵結之酸官能基及質子官能基之親水區域所組成的。疏水碳氫化合物區域與親水區域共價鍵結而形成一個單一的聚合物分子。

圖形之簡短描述

本發明的之前及另外且特定之課題及優點將會從以下與圖形連結之較佳具體實施例之詳細描述而為那些習知本項技藝者一目了然，其中：

圖1根據本發明闡述說明非對稱二塊狀共聚物之通式；

圖2根據本發明闡述說明用於製備塊狀共聚物之可能單體；

圖3根據本發明闡述說明製備新穎聚合物電解質膜的方法。

較佳具體實施例之詳細描述

最近在就地聚合方法的發展，特定言之是假就地或控制之自由基聚合(CRP)，已經使得在燃料電池之形成方面改良燃料電池膜變成可能，特別是，由塊狀共聚物所形成之膜提供在膜形成上的微相分離。所得型態之控制可藉由每一塊狀之分子結構的最佳化、每一塊狀之相對長度，且如有需要透由額外之方法如形成膜於圖案化之自我組合之單層



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 5 ）

相分離。更特別的是，疏水塊狀12是形成為碳氫化合物區域，親水塊狀14包括共價鍵結的酸官能基及質子官能基，疏水碳氫化合物區域12及親水區域14是共價鍵結而形成單一的聚合物分子，且更特別的是塊狀共聚物。

如前所述，所得型態之控制可藉由每一塊狀之分子結構的最佳化、每一塊狀之相對長度，且如有需要透由額外之方法如形成膜於圖案化之自我組合之單層塗覆表面而達成。藉由使用"控制"之自由基聚合方法而合成的塊狀共聚物，可以改變每一塊狀的大小及每一塊狀將具有窄的多分散性。此外，這些自由基聚合方法可以承受廣泛變化的官能基，在處理膜以達到最佳微相分離之後，可以藉由在A塊狀內的光化學交聯而將3D結構固定。

最多變的假就地自由基聚合系統是原子轉移自由基聚合方法(ATRP)，若使用ATRP，即使在微量雜質存在下亦可能聚合廣泛不同的單體，且可以產生不同組的大分子架構。ATRP以過渡金屬催化劑運用起始劑的可逆活化及去活化而形成能夠藉由單體加入而進化的自由基，這些起始劑通常是選自苯甲氯及鹵化酯如2-溴異丁酸乙酯。所得聚合物之分子量或聚合程度定義成所反應之單體的濃度對所加入之起始劑的比例：$DP_n=\Delta[M]/[I]_0$，且其值通常介於200-200,000。多分散性是非常低的，經常介於1.04-1.5，且平均上較靠近較低端的範圍。在此所描述的是用於製備一系列用於聚合物電解質膜燃料電池(PEMFC)/直接甲醇燃料電池(DMFC)應用之方法，該方法使用如闡述於圖2之單體20。



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 6 ）

更特定言之，所闡述的是疏水'A'塊狀22及親水'B'塊狀24。如同所闡述說明的，疏水塊狀22將會是使用已知會進行自由基聚合之單體而建構的，例如是下列單體的任何組合：苯乙烯、4-烷基苯乙烯、異戊二烯、丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、乙烯基芳香族單體及乙烯基醚單體。可視需要進行交聯，且交聯可藉由隨後步驟的光化學照射而達成，交聯的最佳程度將經由實驗來決定。親水塊狀24將可使用官能化單體的組合而製備，這些單體如那些選自包括羥基化丙烯醯胺及丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基胺類如4-乙烯基吡啶、具有一個或多個磺酸基的單體如4-乙烯基苯磺酸及能夠進行CRP之磺醯氟取代單體。本發明預期其他質子官能基可以引入親水塊狀24之中。

現在參考圖3，所闡述的是根據本發明製備用於聚合物電解質膜之新穎塊狀共聚物所提出之化學。除了需要決定交聯的最佳程度(比例n/m)之外，將有需要研究磺醯基的最佳載量(比例x/y)及最後之B塊狀相對於A塊狀的最佳大小([(n/m)/(x/y)]；亦即是奈米隧道之密度及形態)。

使用在此所提之化學有可能不僅引入用於在親水塊狀、羥基之良好質子運動性的現在假設最好之官能基，亦能在親水塊狀額外引入其他官能基，且可將所得質子導電度做一直接的比較。與羥基比較的良好候選之其他官能基包括：羧醯胺、羧酸、β-二酮、酚類、磷酸及胺類。這些另外的官能基在自由基聚合過程中可以藉由使用取代多羥基單體的適當官能化之乙烯基、苯乙基、丙烯基或丙烯醯胺基之



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

93. 1. 02 修正
年 月 日 補充

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：聚合物電解質膜及其製法）

一種由疏水碳氫化合物區域、含共價鍵結之酸官能基及質子官能基之親水區域所組成的聚合物電解質膜，疏水碳氫化合物區域及親水區域是共價鍵結成單一的聚合物分子。

英文發明摘要（發明之名稱：POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND METHOD OF FABRICATION）

A polymer electrolyte membrane comprised of a hydrophobic hydrocarbon region, a hydrophilic region containing covalently bound acid functional groups and protic functional groups. The hydrophobic hydrocarbon region and the hydrophilic region are covalently bound to form a single polymer molecule.



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

# 六、申請專利範圍

1. 一種聚合物電解質膜，該膜包含：

疏水碳氫化合物區域；

含共價鍵結之酸官能基及可質子化官能基的親水區域，其包括一或多種羥基化丙烯醯胺、丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基胺類、具有一或多個磺酸基的單體、經磺醯氟取代之單體、羧醯胺、羧酸、β-二酮、酚類、磷酸或胺類；

其中疏水碳氫化合物區域及親水區域是共價鍵結成單一的聚合物分子。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合物電解質膜，其中疏水碳氫化合物區域是交聯的。

3. 如申請專利範圍第1項之聚合物電解質膜，其中親水區域是交聯的。

4. 如申請專利範圍第1項之聚合物電解質膜，其中單一聚合物分子是塊狀共聚物。

5. 如申請專利範圍第1項之聚合物電解質膜，其中單一聚合物分子是互相貫穿之聚合物網狀結構。

6. 如申請專利範圍第1項之聚合物電解質膜，其中疏水碳氫化合物區域包括一或多種苯乙烯、4-烷基苯乙烯、異戊二烯、丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、乙烯基芳香族單體或乙烯基醚單體。

7. 一種聚合物電解質膜，該膜包含：

交聯的疏水碳氫化合物區域；

含共價鍵結之酸官能基及可質子化官能基的交聯的親



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

水區域，其包括一或多種羥基化丙烯醯胺、丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基胺類、具有一或多個磺酸基的單體、經磺醯氟取代之單體、羧醯胺、羧酸、β-二酮、酚類、磷酸或胺類；

其中疏水碳氫化合物區域及親水區域是共價鍵結成單一的聚合物分子。

8. 如申請專利範圍第7項之聚合物電解質膜，其中疏水碳氫化合物區域包括一或多種苯乙烯、4-烷基苯乙烯、異戊二烯、丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、乙烯基芳香族單體或乙烯基醚單體。

9. 一種形成聚合物電解質膜之方法，該方法包含步驟有：

提供起始劑分子，其特徵為可起始控制自由基聚合反應；

提供未官能化之疏水單體；

提供一種包括一或多種過渡金屬化合物或溶劑之試劑，該試劑能夠導致起始劑分子及未官能化之疏水單體進行化學反應以形成聚合的起始物分子，該聚合的起始物分子再與羥基化丙烯醯胺、丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基胺類、具有一或多個磺酸基的單體、經磺醯氟取代之單體、羧醯胺、羧酸、β-二酮、酚類、磷酸或胺類之一或多種親水性單體反應，以形成特徵為具有與方程式 $DPn=\Delta[M]/[I]_0$ 一致之聚合度之塊狀共聚物之官能化材料；

將塊狀共聚物鑄形成膜；



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

## 六、申請專利範圍

光化學交聯該膜；

將磺醯氟官能基轉換成磺酸官能基，因此形成聚合物電解質膜。

10. 根據申請專利範圍第9項之形成聚合物電解質膜之方法，其中提供起始劑分子的步驟包括提供苯甲氯或鹵化酯。

11. 根據申請專利範圍第9項之形成聚合物電解質膜之方法，其中提供未官能化之疏水單體的步驟包括提供一或多種苯乙烯、4-烷基苯乙烯、異戊二烯、丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯酸酯、乙烯基芳香族單體或乙烯基醚單體。

12. 根據申請專利範圍第9項之形成聚合物電解質膜之方法，其中將塊狀共聚物鑄形成膜之步驟包括溶液鑄膜、浸泡鑄膜或旋轉鑄膜。

13. 根據申請專利範圍第9項之形成聚合物電解質膜之方法進一步包括在膜之Tg溫度附近以退火方式將膜之微結構最佳化的步驟。

14. 根據申請專利範圍第1或7項之聚合物電解質膜，其中親水區域包含4-乙烯基吡啶或4-乙烯基苯磺酸。

15. 根據申請專利範圍第10項之形成聚合物電解質膜之方法，其中鹵化酯為2-溴異丁酸乙酯。



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)