



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772534 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 200880100223.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.07.14

C08J 5/22 (2006.01)

(30) 优先权数据

0714361.3 2007.07.24 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/069944 2008.07.14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/014930 EN 2009.01.29

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 亚历山德拉·莫兹琴斯卡

哈尼斯·沃尔夫

莫尼卡·A·维勒特-波拉达

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

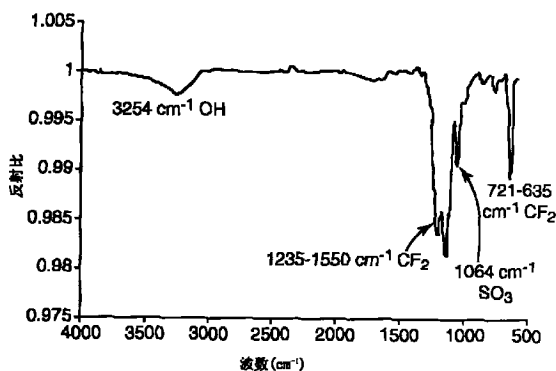
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

包含多磺酸聚合物和具有含 F 阴离子的金属盐的阳离子导电膜

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,所述组合物包含 (i) 至少一种具有多个质子交换基团的含氟聚合物,和 (ii) 含氟离子的化合物,所述含氟离子的化合物为金属盐、金属络合物或质子酸;一种包含所述组合物的膜;膜的制备方法以及膜在燃料电池中的用途。



1. 一种膜, 包含

(i) 至少一种具有聚合物主链和可选的侧挂其上的一个或多个侧链的聚合物, 所述聚合物包含多个通式如下的磺酸基团



或多个通式如下的 $-\text{SO}_3^- \text{X}$ 前体基团



其中 X 代表 H^+ 或 M,

M 代表单价金属阳离子或 $-\text{NH}_4^+$,

Y 代表能够通过用碱 $\text{M}[\text{OH}]$ 处理转化成 $-\text{SO}_3^- \text{M}$ 的基团;

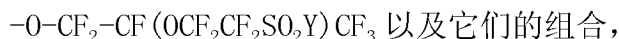
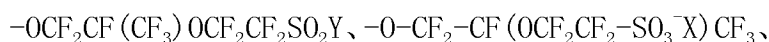
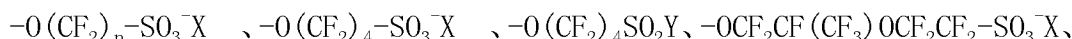
(ii) 至少一种具有含 F 阴离子的金属盐。

2. 根据权利要求 1 所述的膜, 其中所述聚合物的 $-\text{SO}_3^- \text{X}$ 和 $-\text{SO}_2 \text{Y}$ 基团是所述侧链的一部分, 其中所述侧链具有如下的通式:



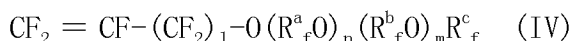
其中 Rp 连接至所述聚合物主链, 并代表直链、支链或环状的全氟化或部分氟化的烷基、烷氧基、聚氧烷基或芳基。

3. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述聚合物包含选自下列的侧挂的侧链:



X 和 Y 的定义如上所述, 且 n 为 1、2、3、4 或 5。

4. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述聚合物具有包含衍生自下列的重复单元的主链: 四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、偏二氟乙烯 (VDF)、三氟氯乙烯 (CTFE)、氟化苯乙烯、对应于式:



的氟化或全氟化乙烯基或烯丙基醚, 或它们的组合, 其中在式 (IV) 中, R^a_f 和 R^b_f 是 1 至 6 个碳原子、特别是 2 至 6 个碳原子的不同或相同的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0 至 10, 1 是 1 或 0, 且 R^c_f 是 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。

5. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述聚合物包含 $-\text{SO}_3^- \text{X}$ 基团, X 代表 H^+ 。

6. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述金属盐具有选自 F^- 、 FSO_3^- 、 FPO_3^{2-} 、 HFPO_3^- 、 $[\text{M}'\text{F}_4]^-$ 、 $[\text{M}'\text{F}_4]^{2-}$ 、 $[\text{M}'\text{F}_6]^{2-}$ 、 $[\text{M}'\text{F}_7]^{2-}$ 的含 F 阴离子, 其中 M' 代表一种或多种金属阳离子、 NH_4^+ 或它们的组合, 并且具有使所述络合物阴离子携带所示负电荷的价态。

7. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述金属盐是金属氟化物。

8. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 还包含 PO_4^{3-} 离子。

9. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 其中所述聚合物以克表示的当量 (EW) 为约 600 至约 1200。

10. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 在温度为 120°C 和相对湿度为 10% 至 50% 条件下的质子传导率为至少 0.01 西门子 / 厘米。

11. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 包含适于催化燃料电池反应的催化剂。

12. 根据前述任一项权利要求所述的膜, 连接至包含适合燃料电池反应的催化剂的层。

13. 一种膜,可以通过用以下物质处理根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物而获得:

- a) 根据权利要求6或7中任一项所述的一种或多种具有含F阴离子的金属盐,
- b) 选自磷酸、焦磷酸、氟代磷酸、连二磷酸、连二氟代磷酸以及它们的组合的酸。

14. 根据权利要求13所述的膜,其中所述聚合物已经是膜形式的,或者是粉末、分散体或溶液,并且在用a)处理之后成形为膜,

且其中用b)处理与用a)处理同时进行,或者在用a)处理之后进行。

15. 一种制备电解质膜的方法,包括

- (i) 提供前述权利要求1至5中任一项所定义的聚合物;
- (ii) 用根据权利要求6或7的至少一种具有含F阴离子的金属盐处理所述聚合物,其中所述聚合物或所述盐或这两者的形式为在合适分散剂中的分散体,或溶解在合适的溶剂中;

(iii) 使所述混合物成形为膜。

16. 根据权利要求15所述的方法,还包括:

- (iv) 用酸处理所述聚合物,所述酸选自磷酸、焦磷酸、氟代磷酸、连二磷酸、连二氟代磷酸以及它们的组合,其中在进行(ii)之前、同时或之后进行(iv)。

17. 一种制备电解质膜的方法,包括:

- (i) 提供组合物,包括提供前述权利要求1至5中任一项所定义的聚合物和根据权利要求6或7所述的至少一种具有含F阴离子的金属盐,
- (ii) 使所述组合物成形为膜。

18. 一种电化学装置,包括根据权利要求1至12中任一项所述的膜。

19. 根据权利要求18所述的电化学装置,其中所述装置是氢燃料电池。

包含多磺酸聚合物和具有含 F 阴离子的金属盐的阳离子导电膜

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质膜。所述膜包括多磺酸聚合物和具有含 F 阴离子的金属盐。本发明还涉及制备它们的组合物和方法以及包括它们的电化学装置。

背景技术

[0002] 固体电解质膜受到的关注日益增多,因为它们正越来越多地被应用于电化学装置,包括燃料电池或电解池等。这些装置通常包括被称为膜电极组件 (MEA) 的单元。这种 MEA 包括一个或多个电极部分,其中包括与离子导电膜接触的催化电极材料,例如 Pt 或 Pd。聚合物电解质膜 (PEM) 在电化学电池当中用作固体电解质。在典型的电化学电池中,PEM 与阴、阳电极接触,并且把在阳极形成的离子输送至阴极,使电子流在连接电极的外电路中流动。

[0003] PEM 还在氯碱电解槽中得到应用,其中盐水混合物被分离,形成氯气和氢氧化钠。膜选择性地输送钠阳离子而排斥氯阴离子。

[0004] 已知多种多磺酸聚合物为阳离子导体,例如得自杜邦公司的 Nafion™,它在 PTFE 主链上包含全氟侧链,还有得自 W. L. Gore 公司的 Gore Select™,它在聚合物基质中的 PTFE 主链上包含全氟侧链。所有这些聚合物材料均为多磺酸,并且依赖磺酸根官能团 (R-SO_3^-) 作为对应于通常为单价的移动阳离子 (如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等) 的固定反电荷。

[0005] 与多磺酸膜有关的一个困难是,该膜的导电性需要水的存在。如果使这些膜暴露在低湿度和 / 或高温条件 (如温度超过约 90°C) 下,它们的电阻增大,质子传导率减小。然而在许多工业应用中 (例如在燃料电池中),暴露于高温和 / 或低湿度是必需的。电池系统的过度冷却对于保持满意的质子传导率是必要的。这导致操作成本的增加,在经济上是不利的。

[0006] 因此有必要提供一种即使在高温和 / 或低湿度情况下也能保持满意的阳离子电导率水平,特别是质子传导率水平的基于多磺酸的 PEM,特别是适合燃料电池 (如氢或醇燃料电池) 的 PEM。

[0007] WO 2004/074179 中描述了一种系统,该系统在低于 1% 的相对湿度和 100°C 的温度的条件下具有至少 0.001S/cm 的质子传导率。该系统包括含通式为 $\text{M(IV)}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的四价磷酸盐的质子导电膜, M(IV) 为四价金属。

[0008] WO 2005/105667 中描述了包括质子导电膜的类似系统,所述质子导电膜带有的孔中填充有式 $\text{M(IV)}[\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2]_2[\text{O}_2\text{PO}(\text{OH})]$ 的磷酸盐。

发明内容

[0009] 以下提供一种膜,包含

[0010] (i) 至少一种具有聚合物主链和可选的侧挂其上的一个或多个侧链的聚合物,所述聚合物包含多个通式如下的磺酸基团

- [0011] $-\text{SO}_3^-\text{X}$ (I)
- [0012] 或通式如下的磺酸前体基团
- [0013] $-\text{SO}_2\text{Y}$ (II)
- [0014] 其中 X 代表 H 或 M, H 是氢质子, M 是单价金属阳离子或 $-\text{NH}_4^+$, 且 Y 代表能够通过用碱 MOH 处理转化成 $-\text{SO}_3^-\text{M}$ 的基团;
- [0015] (ii) 至少一种具有含 F 阴离子的金属盐。
- [0016] 此外还提供了一种可以通过用如下物质处理上述聚合物而得到的膜:
- [0017] a) 一种或多种上述具有含 F 阴离子的金属盐, 和
- [0018] b) 选自磷酸、焦磷酸、氟代磷酸、连二磷酸、连二氟代磷酸以及它们的组合的酸。
- [0019] 在另一方面提供如权利要求中所述的制备电解质膜的方法。
- [0020] 在又一方面中提供包括至少一个上述膜的电化学装置。

附图说明

- [0021] 图 1 显示干膜 PFSA_D800 的 IR 光谱, 图中带有建议的一些峰归属。
- [0022] 图 2 显示实例 2 膜的 EIS 测量;
- [0023] D_800_1_I_s_A 代表非掺杂膜;
- [0024] D_800_CaF2_1_5 : 1_I_s_A 代表以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{CaF}_2$ 为 5 : 1 掺杂 CaF_2 的膜;
- [0025] D_800_CaF2_5_10 : 1_III_s_A 代表以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{CaF}_2$ 为 10 : 1 掺杂 CaF_2 的膜。
- [0026] 图 3 显示由实例 1 的膜得到的 EIS 谱;
- [0027] D_800_1_I_s_A 代表非掺杂膜;
- [0028] D_800_ZrF4_3_4 : 1_I_s_A 代表以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 为 4 : 1 掺杂 ZrF_4 的膜;
- [0029] D_800_ZrF4_2_10 : 1_I_s_A 代表以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 为 10 : 1 掺杂 ZrF_4 的膜。
- [0030] 图 4 显示由实例 3 的膜得到的 EIS 谱;
- [0031] D_800_1_I_s_A 代表非掺杂膜;
- [0032] D_800_ZrF4_2_10 : 1_I_s_A 代表实例 1 中得到的以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 为 10 : 1 掺杂 ZrF_4 的膜;
- [0033] D_800_ZrF4_18_10 : 1_I_s_BD_800_ZrF4_18_10 : 1_I_s_B 代表实例 3 中得到的以摩尔比 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 为 10 : 1 掺杂 ZrF_4 并用 H_3PO_4 处理的膜;
- [0034] D_800_H3PO4_2_1 : 1_I_s_A 代表实例 3 中所述的未掺杂 ZrF_4 而只是用 H_3PO_4 处理的膜。
- [0035] 图 5 显示典型膜电极组件 (MEA) 的示意图。

具体实施方式

- [0036] 多磺酸聚合物
- [0037] 所述膜包含至少一种多磺酸聚合物。该聚合物具有多个 $-\text{SO}_3^-\text{X}$ 基团或其前体, 例如 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 基团; 或其组合。 $-\text{SO}_3^-\text{X}$ 基团对含氟聚合物提供离子导电性。前体基团可以被水解及任选被离子交换以形成 $-\text{SO}_3^-\text{X}$ 基团。

[0038] $-\text{SO}_3\text{X}$ 或其前体基团可以是聚合物主链的一部分,或者也可以是一个或多个侧基的一部分。

[0039] X 代表 H 或 M。H 代表氢离子 (H^+)。M 代表单价或多价阳离子,优选为金属阳离子,包括但不限于 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等。

[0040] Y 代表可以通过与例如 NaOH 、 LiOH 或 KOH 等碱的水解反应转化成 $-\text{OM}$ 的离去基团。Y 包括但不限于 F、Cl、I、Br (优选 F)、酯或胺基团,包括但不限于 $-\text{OR}$, R 是直链或支链烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基等,或者是芳基,例如苯氧基、三苯甲基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 或 $-\text{NR}_1\text{R}_2$, R_1 和 R_2 彼此独立地为根据 R 的残基。

[0041] The- SO_2Y 基团可以通过用碱 MOH 处理,水解形成离子基团 $-\text{SO}_3\text{M}$ 。水解可以按任何常规的方式进行。例如,首先可以使聚合物与碱 (如 LiOH 、 NaOH 、 KOH 或它们的组合) 反应。然后可以使聚合物与酸或离子交换树脂反应,从而得到 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。因此,经聚合及水解后,聚合物是具有 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团的离聚物。

[0042] 该水解反应可以按同样的方式应用于主链上的任何 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 基团,从而形成 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团。

[0043] 前体基团的水解可以在聚合物被处理形成膜之前或之后进行。例如,可以将前体聚合物挤出成膜,随后接下来把前体基团水解成磺酸或磺酸盐。

[0044] $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团或其前体基团优选在聚合物主链或侧链的端位。优选它们是对应于如下通式的一个或多个相同或不同的侧挂的侧链的一部分

[0045] $]-\text{Rp}-\text{SO}_3\text{X}$ 或

[0046] $]-\text{Rp}-\text{SO}_2\text{Y}$

[0047] 其中 X 的定义如上, Rp 代表连接至聚合物主链的支链或非支链、直链或环状的全氟化或部分氟化的烷基、烷氧基或聚氧烷基 (以 $]$ 代表连接)。Rp 通常可以包含 1 至 15 个碳原子和 0 至 4 个氧原子。

[0048] 侧链可衍生自带有 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团或其前体的全氟烯烃、全氟烯丙基或全氟乙烯基醚,其中前体基团可随后转化成 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团。

[0049] $]-\text{Rp}$ 的具体例子包括但不限于:

[0050] $]-(\text{CF}_2)_n-$, 其中 n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15

[0051] $]-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-$, 其中 n 是 1、2、3、4 或 5

[0052] $]-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n-$, 其中 n 是 1、2、3、4 或 5

[0053] $]-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n-\text{CF}_2-$, 其中 n 是 1、2、3 或 4

[0054] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$, 其中 n 是 1、2、3、4、5、6 或 7

[0055] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$, 其中 n 是 1、2、3、4 或 5

[0056] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$, 其中 n 是 1、2 或 3

[0057] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n$, 其中 n 是 1、2、3、4 或 5

[0058] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n$, 其中 n 是 1、2 或 3

[0059] $]-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$, 其中 n 是 1、2、3、4 或 5

[0060] $]-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$, 其中 n 是 1、2 或 3

[0061] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-$, 其中 n 是 1、2、3 或 4, m 是 1 或 2

[0062] $]-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-$, 其中 n 是 1、2 或 3, m 是 1 或 2

[0063] $]-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-$, 其中 n 是 1、2、3 或 4, m 是 1 或 2

[0064] $]-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-$, 其中 n 是 1、2 或 3, m 是 1 或 2

[0065] $]-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-$, 其中 n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 或 14

[0066] $]-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)-)\text{CF}_3$, 其中 n 是 1、2 或 3。

[0067] 衍生自全氟烯丙基醚或全氟烷氧基烯丙基醚的类似基团未在上面具体指出,但也包括在内。

[0068] 特别合适的侧基包括

[0069] $-\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-\text{X}$ (n 是 1、2、3、4 或 5)、

[0070] $-\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3^-\text{X}$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{Y}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{X}$ 、

[0071] $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Y}$ 、 $0-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{X})\text{CF}_3$ 、

[0072] $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Y})\text{CF}_3$ 以及它们的组合, X 和 Y 的定义如上所述。优选地,在这些式中, X 代表 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ , Y 代表 F 。

[0073] 可以通过共聚相应的磺酰基单体(优选磺酰氟单体)或者通过使侧基接枝于主链(EP 1 242 473 A1)引入侧挂基团。合适的相应单体包括基于上式的那些,其中把“ $]-$ ”替换成“ $\text{CZ}_2 = \text{CZ}-$ ”或“ $\text{CZ}_2 = \text{CZ}-\text{O}-$ ”,如 $\text{CZ}_2 = \text{CZ}-\text{Rp}-\text{SO}_2\text{Y}$ 或 $\text{CZ}_2 = \text{CZ}-\text{O}-\text{Rp}-\text{SO}_2\text{Y}$, 其中 Z 可以是 F 或 H , Y 的定义如上,优选为 F 。可以通过标准方法合成磺酰氟单体,例如在 Guerra 的美国专利 No. 6, 624, 328(包括其中引用的参考文献)中公开的方法,上述公开内容以引用的方式并入本文。磺酰氟单体的 $\text{Rp}-\text{SO}_2\text{F}$ 基团通常决定聚合后所得到的含氟聚合物的侧基。

[0074] 包含磺酸基团或其前体的聚合物(或主链)可以包括含氟聚合物、磺化聚醚酮(sPEEK)、聚醚砜、磺化聚苯氧基膦腈。合适的聚合物描述在 Hickner, M. A. ;Ghassemi, H. ; Kim, Y. S. ;Einsla, B. R. ;McGrath, J. E. 的“Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes(PEM's)”(Chem. Rev., 2004, 104, 4587-4612)中。sPEEK 膜可从英国的 Victrex plc 商购获得。

[0075] 优选地,聚合物主链为含氟聚合物。该含氟聚合物可以是部分或完全氟化的。基于主链的全部重量而言,主链上的合适氟浓度包括约 40 重量%或更多。聚合物通常包含衍生自氟化烯烃的重复单元,例如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、偏二氟乙烯(VDF)或它们的组合。它们可以还包含衍生自三氟氯乙烯(CTFE)、包括通式如下的部分氟化或全氟化烯丙基或乙烯基醚的重复单元

[0076] $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{CF}_2)_1-\text{O}(\text{R}_f^a\text{O})_n(\text{R}_f^b\text{O})_m\text{R}_f^c$

[0077] 其中 R_f^a 和 R_f^b 是不同的 1 至 6 个碳原子、特别是 2 至 6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, l 是 0 或 1, m 和 n 独立地为 0 至 10, 且 R_f^c 是 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。

[0078] 全氟化乙烯基醚的具体例子包括全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE-1、PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚或 PPVE-3($\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF} = \text{CF}_2$)。

[0079] 在含氟聚合物的制备中,除了氟化烯烃外,也可以使用非卤化烯烃,例如乙烯(E)或丙烯(P),基于单体总量而言,优选其用量小于 10 重量%或小于 5 重量%。

[0080] 优选聚合物是全氟化聚烷基或聚氧烷基。全氟化意指聚烷基或聚氧烷基的所有烃均被 F 原子取代。

[0081] 优选地,聚合物是全氟化的,并且包含衍生自 TFE 的重复单元。

[0082] 聚合物以克表示的当量 (EW) 可以大于 700、大于 800、大于 900 或大于 1000。聚合物的当量 (EW) 可以小于 1200 或小于 1100。聚合物的“当量”是以克表示的中和一个当量碱的聚合物重量,它通过如下方式确定:用以克表示的聚合物重量除以其所含有酸基团的摩尔量。

[0083] 可以通过自由基聚合使用如下合适的引发剂制备所述聚合物:例如过氧化物、过硫酸盐、过碳酸盐、酯、含锰引发剂、含铈引发剂以及它们的组合。合适引发剂的另外的例子包括通过氧化还原反应产生自由基的引发剂体系,如氧化剂与还原剂的组合。合适的氧化剂包括过硫酸盐,如过硫酸铵 (APS)、过硫酸钾 (KPS)、过硫酸钠以及它们的组合。另外合适的氧化剂包括含有氯酸根离子、次氯酸根离子、溴酸根离子的化合物以及它们的组合。合适的还原剂包括诸如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠的亚硫酸盐、偏亚硫酸氢盐(如亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钾)、焦亚硫酸盐、硫代硫酸盐以及它们的组合。用作引发剂的合适氧化还原体系的例子包括过二硫酸盐与亚硫酸氢盐或酸式亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐与过二硫酸盐的组合、过二硫酸盐与肼或偶氮二碳酸胺的组合以及过二亚硫酸盐与氯化钠的组合。基于聚合混合物的全部重量而言,聚合混合物中引发剂的合适浓度范围是约 0.01 重量%至约 3.0 重量%,特别合适的浓度范围是约 0.05 重量%至约 2.0 重量%。

[0084] 自由基聚合可以按多种方式进行,例如在有机溶剂中、水性悬浮聚合或水性乳液聚合,例如描述在美国专利 No. 7,071,271 和 No. 7,214,740 中,它们的内容以引用的方式并入本文。

[0085] 聚合混合物可以还包含附加成分,如缓冲剂、链转移剂、稳定剂、加工助剂以及它们的组合。链转移剂(如气态烃链转移剂)可用于调节所得聚合物的分子量。

[0086] 用于制备上述聚合物的聚合混合物可以还包含酸式亚硫酸盐,如酸式亚硫酸钠,它可以与氧化剂(如 APS、氯酸根离子、次氯酸根离子和溴酸根离子)联用,从而得到主链上的 $-SO_3X$ 基团。聚合混合物可以还包含氟烷基亚磺酸盐和氟烷基亚磺酸,它们也可以与氧化剂(如 APS、氯酸根离子、次氯酸根离子和溴酸根离子)联用,从而得到本发明的含氟聚合物。

[0087] 本文中所述的聚合物在每 1×10^6 个碳原子中可以包含总共小于 100 个、优选小于 50 个含端基 $-COOH$ 、 $-COF$ 、 $-CONH_2$ 和 $-COF$ 的羰基。本文中所述的聚合物可以包含至少一个 $-CF_2Y'$ 端基,其中 Y' 是反应性原子或基团,如氯原子、溴原子、碘原子或腈基团。一个特别合适的组合物具有 $-CF_2Cl$ 端基(即, Y' 是氯原子)。 $-CF_2Y'$ 可以通过后氟化被转化成 $-CF_3$ 。

[0088] 包含 $-CF_2Y'$ 端基的含氟聚合物的制备方式可以是,在存在引发剂和包含阴离子 Y' (如 KCl ,此时 Y' 是 Cl)和/或拟卤素的盐的情况下,使含氟聚合物的单体(包括含 $-SO_3X$ 前体基团的单体)自由基聚合,优选引发剂与盐的摩尔比为约 1/0.1 至约 0.1/10,特别合适的摩尔比为约 1/0.5 至约 0.1/5。含 $-CF_2Y'$ 端基的含氟聚合物的制备详细描述在 US7,214,740 中,该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0089] 聚合之后接下来可进行水解,从而得到离子性 $-SO_3^-X$ 基团。

[0090] 多磺酸膜

[0091] 如本文中提供的聚合物电解质膜 (PEM) 可适合用于燃料电池、电解池或电池。燃

料电池是通过诸如氢、甲醇或其它醇的燃料与诸如氧的氧化剂的催化组合产生可用电力的电化学电池。优选的是, PEM 适合用于燃料电池, 特别是使用醇或氢为燃料的燃料电池。最优选的是, 燃料电池是氢 / 氧燃料电池, 其中氢被氧化为水 (燃料电池反应)。

[0092] 通常情况下, 所述膜是能允许氢离子穿过但不允许电子传导或只是很差的电子传导的薄固体聚合物片。此外, 所述膜能够分隔气态反应物, 并在反应物气体之间提供持久性非导电机械屏障, 但它也容易传递质子 (H^+ 离子)。

[0093] 另外, 所述膜优选能够承受至少为大于 $80^{\circ}C$ 且小于 $130^{\circ}C$ 的温度。

[0094] 可以用一种或多种适合于催化燃料电池反应的催化剂 (如, 铂或铂 / 钌) 涂布或浸渍 PEM。作为另外的选择, 可以使 PEM 附接至催化剂层或附接至电极。这些电极的至少一个可以由电催化剂涂料组合物形成。例如, 可以把 PEM 夹在阳极和阴极两个电极层之间, 并且可以由气体扩散背衬支撑。

[0095] 根据多磺酸基团的抗衡离子情况, 本文中提供的膜可以是阳离子导电的。优选的是, 抗衡离子为氢质子, 而膜是质子导电的。本文中提供的膜可以是室温下质子导电的, 但甚至在低湿度水平和 / 或高温条件下也可以具有良好的质子传导性, 例如在大于约 $90^{\circ}C$ 和低于约 $130^{\circ}C$ 的温度范围和或小于 50% 相对湿度的湿度水平下。多磺酸膜在例如约 80 至约 $130^{\circ}C$ 之间的运转范围内可以具有至少约 0.10 西门子 / 厘米的质子传导率。优选的是, 所述膜在约 80 至 $130^{\circ}C$ 的温度和小于约 50% 的相对湿度、优选小于 30% 的相对湿度的条件下具有至少 0.10 西门子 / 厘米的质子传导率。

[0096] 所述膜通常只有很差的电子传导性, 或基本上没有电子传导性, 特别是在约室温至约 $130^{\circ}C$ 的温度范围内。通常情况下, 它们的室温电子传导率小于 $1 \mu S/cm$ 。

[0097] 此外, 所述膜优选基本上是不渗透气体 (如氢、氧或氯) 的。通常本文中提供的膜对反应中所使用的气体 (如氢) 的渗透率小于 $1 \times 10^{-12} mol/cm \cdot s \cdot bar$ (例如通过循环伏安法测定, 参见 K. Broka, P. Ekdunge, Journal of Applied Electrochemistry, 27, 117-123 (1997))。

[0098] 通常情况下, 所述膜可以具有任意合适的形状或几何形态, 包括正方形、长方形、圆、圆筒等。通常情况下, 所述膜为片的形式, 具有大致相等的长度和宽度或不同的长度和宽度。通常情况下, 所述膜具有适合预期用途的厚度。对于燃料电池中的用途, 所述膜的厚度或直径通常为 100 微米或更小、90 微米或更小、60 微米或更小或者 30 微米或更小。较薄的膜可以对离子通道提供较小的阻力。在燃料电池的使用当中, 这样可以导致较低的运转温度和较大的可用能量输出。

[0099] 当在电解池或电池中使用, 所述膜可以更厚些, 可以具有 90 至 300 微米的厚度或直径。

[0100] 具有含 F 阴离子的金属盐

[0101] 本文中所指的含 F 阴离子包括氟离子 (F^-) 和含氟阴离子络合物或它们的混合物。金属盐可以包含一种或多种所述的含 F 阴离子。

[0102] 通常情况下, 具有含 F 阴离子的金属盐具有低分子量, 优选小于约 1000 克 / 摩尔, 或小于约 800 克 / 摩尔, 或小于约 500 克 / 摩尔。

[0103] 典型的例子是金属氟化物, 包括但不限于 CaF_2 、 MgF_2 、 ZrF_4 、 MnF_2 、 SnF_2 、 SnF_4 、 LiF 、 CeF_2 、 WfF_2 、 KF 、 AgF_2 、 CoF_3 、 AlF_3 、 SbF_3 、 UF_4 、 UF_6 、 NaF 、 SiF_4 、 TiF_4 、 SbF_5 等。

[0104] 用于本文所述系统中的优选金属氟化物包括但不限于 CaF_2 、 ZrF_4 、 TiF_4 、 SbF_3 或它们的组合。

[0105] 含氟阴离子络合物的例子包括 $[\text{M}'\text{F}_4]^-$ 、 $[\text{M}'\text{F}_4]^{2-}$ 、 $[\text{M}'\text{F}_6]^{2-}$ 、 $[\text{M}'\text{F}_7]^{2-}$ ， M' 代表金属阳离子或价态对应于给出所得络合物阴离子电荷的金属阳离子的组合。

[0106] 含氟络合物阴离子的典型例子包括例如 $[\text{TiF}_4]^{2-}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_4]^{2-}$ ， $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $\text{F}_2\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ 、 $[\text{F}_2\text{Zr}(\text{FSO}_3)_4]^{2-}$ 、 $[\text{F}_2\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{FSO}_3)_2]^{2-}$ 等。

[0107] 金属阳离子的金属可以选自第 1 至 16 族金属，包括过渡金属、镧系元素和铜系元素。典型的例子包括碱金属（如 Li、Na、K、Rb）、碱土金属（如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba）、第 3 族金属（如 Sc、Y、La，包括镧系元素或铜系元素）；第 4 族金属（如 Ti、Zr）、第 5 族金属（如 V、Nb、Ta）、第 11 族金属（如 Cu、Ag、Au）、第 12 族金属（如 Zn、Cd）、第 13 族金属（如 Al、Ga、In）、第 14 族金属（如 Sn、Pb）、第 15 族金属（如 Sb、Bi）或它们的组合。

[0108] 金属盐可以还包含混合阴离子、氟离子和一种或多种其它阴离子，例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 OH^- 等。具有混合阴离子的金属盐的典型例子是氟磷灰石或诸如 FSO_3^- 、 FPO_3^{2-} 、 HFPO_3^- 的阴离子。

[0109] 优选的是，所述盐在热和湿度存在（如 50% 相对湿度和 80°C）时具有弱的水解倾向。

[0110] 盐的存在量是这样的：与未经盐处理但其它方面都相同的膜相比，能有效提高质子传导率，特别是在温度为 80 至 120°C 和相对湿度小于 50% 时的质子传导率。

[0111] 有效的量取决于聚合物和金属盐，但通常的范围是， $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团与金属盐的摩尔比为约 1 : 1 至约 20 : 1，优选为约 2 : 1 至 15 : 1。根据预期的用途，可以针对所需膜的具体机械或流变性质（如溶胀行为、密度和机械稳定性）进一步调节摩尔比。

[0112] 可以使用固体的金属盐（如粉末状），或者也可以例如通过沉淀法进行原位制备。原位制备可以如下实现：使用具有能容易去除的阴离子的金属盐（如醋酸盐），用 HF 处理所述盐形成可溶性小的氟化物盐。可以通过例如蒸馏除去所产生的醋酸。

[0113] 还提供了可以通过如下方式得到的膜：即用金属氟化物处理上述的聚合物，并同时或随后用磷酸、氟代磷酸或它们的衍生物进行处理。通常情况下，这些酸的摩尔用量约等于或超过膜或膜组合物中存在的金属盐的摩尔量。

[0114] 还提供了这样的膜，其包含具有含氟阴离子（如氟离子）的金属盐，且其中所述膜包含衍生自磷酸、氟代磷酸以及它们的衍生物包括它们的组合的阴离子。

[0115] 典型的衍生物包括连二磷酸、氟连二磷酸、焦磷酸、氟焦磷酸等。

[0116] 衍生自这些酸的典型阴离子包括 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 FPO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 。

[0117] 本文中所述的膜可以还包含 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 离子以及它们的组合。

[0118] 制备 PEM

[0119] 可以通过各种方法制备本文中所述的聚合物电解质膜。

[0120] 一种方法包括：

[0121] a) 提供本文中所述的聚合物与本文中所述具有含 F 阴离子的金属盐的混合物，其中该混合物可以是溶液、粉末或分散体。

[0122] b) 把该分散体成形为膜。

[0123] 另一种方法包括：

[0124] a') 提供包含上述聚合物的膜

[0125] b') 用上述具有含 F 阴离子的金属盐处理膜。

[0126] 混合物可以是诸如粉末的干混合物或者是在合适的溶剂或分散剂中的分散体或溶液。如果存在，则溶剂 / 分散剂可以在 b) 或 b') 之前或之后予以去除。

[0127] 所述方法可进一步包括用选自上述磷酸、氟代磷酸和它们的酸衍生物的酸进行酸处理。这一步可以在 b) 之前或之后进行，或者与 b') 同时进行或在其之后进行。

[0128] 也可以用上述的酸处理 a) 或 a') 中的聚合物混合物或膜。

[0129] 所述方法可进一步包括对膜进行干燥和在液体中对膜进行重悬。

[0130] 所述聚合物可以是 PEM 聚合物，即包含磺酸基团（质子化形式或作为盐的）的聚合物，它可以是 PEM 前体聚合物，即包含磺酸前体基团 ($-\text{SO}_3\text{Y}$) 的聚合物。如果使用 PEM 前体聚合物，则可以在加入金属盐之前或之后将其转化成 PEM 聚合物，优选在之前进行。

[0131] 优选地，聚合物的 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基团是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团。

[0132] 可以以干粉末的形式把金属盐加入到聚合物中，或者使用合适的分散剂和溶剂，以溶液或分散体的形式把金属盐加入到聚合物中。可以存放合并后的混合物并照原样提供该混合物。然后可以使混合物成形为膜并去除溶剂（分散剂）。也可以例如通过溶剂沉积或沉淀把金属盐加入到膜中。

[0133] 合适的溶剂 / 分散剂包括诸如烃（如己烷）等有机液体或诸如水等无机液体。优选液体在常压 (1atm) 下的沸点低于 200°C 。典型的溶剂或分散剂包括但不限于具有一个或多个如下部分的有机液体：羟基部分、醚部分、酮部分、羧酸部分、酯部分、亚砷部分、氮氧化物部分、内酰胺部分或它们的组合。典型的例子包括醇（如乙醇、甲醇、丁醇、如正丙醇的丙醇等）、醚（如二乙二醇、单乙二醇、三乙二醇）或酯（如乙酸乙酯）、羧酸（例如乙酸、甲酸等）。其它的例子包括但不限于二甲亚砷和 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮。

[0134] 选择溶剂 / 分散剂，使氟离子被充分溶解或分散，但未水解或基本上未水解。优选的是，溶剂 / 分散剂可以很容易地通过蒸馏去除，并且与膜和 / 或膜所使用的催化剂体系相容。

[0135] 可以把聚合物电解质或聚合物电解质前体由悬浮液或溶液浇注或以其它方式成形为合适的形状，优选为（薄）层。可以采用任何适当的浇注方法，例如溶剂浇注。可以由纯聚合物或者由混合物或诸如挤出、吹模、注模或压模的熔融过程中的共混聚合物形成膜，或者通过使用相应的模具把聚合物热压成各种形状。

[0136] 也可以通过涂布于合适的基底形成膜。可以采用任何适当的涂布形式，包括但不限于刮棒涂布、喷涂、狭缝式涂布、刷涂、溶剂涂布或其它的形成物；源自把溶剂挤出到衬片或载体上的形成物；源自把溶液或分散体喷射或以其它方式沉积到衬片或载体上的形成物等。

[0137] 合适的衬片或载体包括由聚合物材料制造的那些，所述聚合物材料包括但不限于聚烯烃、聚酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺和含氟聚合物。

[0138] 可以在相对高温（典型为 120°C 或更高、更典型为 130°C 或更高的温度）的条件下使膜经受热退火。这种制膜方法的例子描述在美国专利 No. 6, 649, 295 中，该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0139] 已经显示涂布膜的微波退火也能成功地制备出具备良好机械性能（包括良好的耐穿刺性）的膜，该膜至少比得上采用常规热退火方法制造的膜。微波退火的例子描述在美国专利申请 No. 2006/0141138 中，该申请的内容以引用的方式并入本文。

[0140] 成形为膜之后，还可以采用多种交联技术使本发明的含氟聚合物交联，例如采用光化学、热和电子束技术。合适交联技术的例子包括通过使含氟聚合物暴露于电子束辐射进行的电子束交联。电子束辐射的合适剂量包括至少约一兆拉德，特别合适的剂量包括至少约三兆拉德，更特别合适的剂量包括至少约五兆拉德，最特别合适的剂量包括至少约十五兆拉德。可以使用任何适当的装置提供电子束辐射。合适装置的例子包括可以商品名“Energy Sciences CB300”从马萨诸塞州威尔明顿的能源科学公司（Energy Sciences, Inc）购得的电子束系统。

[0141] 也可以在存在一种或多种交联剂的情况下进行交联。用于本发明聚合物的合适交联剂包括多官能化合物，例如多官能链烯以及其它不饱和交联剂。交联剂可以是非氟化的，低度氟化的，高度氟化，或者更优选地，全氟化的。可以通过任何常规的方式向聚合物中引入交联剂。用于引入交联剂的合适技术包括在使聚合物形成膜之前使交联剂与聚合物共混。作为另外的选择，可以例如通过把含氟聚合物膜浸在交联剂的溶液当中对含氟聚合物膜施加交联剂。

[0142] 电化学装置

[0143] 本文中提供的膜可用于包括一个或多个电化学电池的装置。这种装置的例子包括电池、电解池、电渗析和燃料电池。

[0144] 所述膜也可以用于分离技术，如渗透分离、渗透蒸发和扩散渗析。

[0145] 优选的是，在磺酸部分包含适当抗衡离子（质子或阳离子）的膜用于电池、电解池或燃料电池。

[0146] 电解池利用电产生化学变化或化学能。电解池的一个例子是氯碱膜槽，其中水性氯化钠被阳极和阴极之间的电流电解。电解质被膜分隔成阳极电解质部分和阴极电解质部分。在氯碱膜槽中，苛性氢氧化钠收集在阴极电解质部分，氢气在阴极部分产生，氯气从阳极处氯化钠富集的阳极电解质部分产生。

[0147] 燃料电池是通过燃料（如氢、乙醇或甲醇）与氧化剂（如氧）的催化组合产生可用电力的电化学装置。诸如质子交换膜（PEM）燃料电池的燃料电池通常包括膜电极组件（MEA），所述膜电极组件包括设置在一对气体扩散层之间的阳离子或质子导电膜。该膜本身可以是涂布催化剂的膜，或者可以把它设置在一对催化剂层之间（催化剂涂层背衬（CCB））。电解质膜的两面分别称为阳极部分和阴极部分。在典型的氢 PEM 燃料电池中，氢燃料被引入到阳极部分，在此氢发生反应并分离成质子和电子。电解质膜把质子输送到阴极部分，同时允许电子流通过外电路流向阴极部分以提供电能。氧被引入到阴极部分，与质子和电子反应，形成水和热能。

[0148] DCC 也可被称为气体扩散层（GDL）。在制造过程中可以把阳极和阴极电极层施加到 PEM 上或施加到 DCC 上，只要它们被设置在完成的 MEA 中的 PEM 与 DCC 之间即可。可用的 PEM 厚度范围在约 200 μm 至约 15 μm 之间。PEM 优选包含了上文所述类型的含离子的聚合物膜。

[0149] 可以使用任何适当的 DCC。通常 DCC 由包括碳纤维的片材构成。DCC 通常是碳纤

维构造,选自织造和非织造的碳纤维构造。可用的碳纤维构造可以包括:东丽(Toray)碳纸、SpectraCarb 碳纸、AFN 非织造碳布、Zoltek 碳布等。可以用包括碳颗粒涂层的多种材料涂布或浸渍 DCC,可以进行亲水处理和疏水处理,例如涂布聚四氟乙烯(PTFE)。

[0150] 可以使用任何适当的催化剂,包括铂黑或细粒、含碳基催化剂颗粒的油墨(如以引用的方式并入本文的 U. S. 20040107869 中所述)或纳米结构的薄膜催化剂(如以引用的方式并入本文的美国专利 No. 6, 482, 763 和美国专利 No. 5, 879, 827 中所述)。可以通过任何适当方法把催化剂涂敷到 PEM 或 DCC 上,包括手工和机器方法,包括手刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、绕线棒涂、液压轴承涂布、狭槽进料刮涂、三辊涂布或贴花转移。可利用一次涂敷或多次涂敷实现涂布。

[0151] 一种典型的燃料电池例如描述在以引用的方式并入本文的美国专利申请 No 2006/141138 中。

[0152] MEA 的示意图见图 5。

[0153] 将参照示出本发明的具体实例描述本发明,但无意将本发明限制于此。

[0154] 本领域的工作者能够认识到,在不偏离本发明实质和范围的情况下可以在形式和细节方面进行改动。

[0155] 实例

[0156] 以下实例是用 EW 为 800 的 TFE 与 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 的共聚物(FC-S000-0228-8-3,美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)进行的,下文中被称为 PFSA_D800。用 Nafion[®] (EW 1100,美国威斯康星州 DeLlammere 的杜邦公司)代替 PFSA_D800 进行的下述相同实验得到类似的结果。

[0157] 实例 1:制备膜 PFSA D 800 ZrF_4 (10 : 1 和 4 : 1)

[0158] 搅拌包含 24.5 克在水/正丙醇(70 : 30w/w)中 22 重量%的 PFSA_D_800 和 84.4 克正丙醇的稀浆体,并在 130℃下加热回流 45 分钟。使 30.6 克此浆体与 0.03 克 ZrF_4 (Aldrich)和 1 毫升二甲基亚砷(Merck)混合,得到 10 : 1 的 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 摩尔比。将混合物在超声波浴中均化约 15 分钟(Sonorex Super RK 106,35kHz,Bandelin Electronics,德国)。然后在聚四氟乙烯(PTFE)模具(5×5cm)中 80℃下对混合物进行干燥 24 小时,并于环境空气和环境压力下在 130℃烘箱中退火 90 分钟。在使用前将所得到的膜在 15-20mL 蒸馏水中浸泡 30 分钟(蒸馏水的电导率为 0.87 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。

[0159] 浆体未与 ZrF_4 混合的部分用于对比实验(称为 D_800)。

[0160] 以 4 : 1 的 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{ZrF}_4$ 摩尔比重复实验。

[0161] 这些膜的 EIS 测量示于图 3 种。

[0162] 实例 2:制备膜 PFS A D 800 CaF_2 (10 : 1 和 5 : 1)

[0163] 搅拌包含 24.5 克分散在水/正丙醇(70 : 30w/w)中 22 重量%的 PFSA_D800、25.11 克水和 58.6 克正丙醇的浆体,并在 80℃下加热回流 45 分钟。

[0164] 使 22.4 克此浆体与 0.022 克 $\text{Ca}(\text{COOCH}_3)_2$ 混合,得到 $-\text{SO}_3\text{H} : \text{Ca}(\text{COOCH}_3)_2$ 摩尔比为 10 : 1 的混合物。将该混合物在实例 1 的超声波浴中均化约 15 分钟,然后转移到配有滴液漏斗和回流冷凝器的 3 颈烧瓶中。通过在 2.55L 丙醇中稀释 0.5m 商购的 40 重量% HF 溶液(Merck)制备在正丙醇中 8.81 重量%的 HF 溶液。在室温和强烈搅拌的情况下把 0.12 毫升此 8.81 重量%的 HF 溶液加入到浆体中。然后在连续搅拌的情况下把混合物加

热到 118℃并保持 30 分钟,从而通过蒸馏除去乙酸和过量的正丙醇-H₂O 共沸物。在实例 1 的 PTFE 模具中对所得到的分散体进行 80℃干燥 24 小时,然后于环境空气中在 130℃下退火 90 分钟。在使用前将所得膜在 15-20mL 蒸馏水中浸泡 20 分钟(水的电导率为 2 μ S/cm)。

[0165] 以 5 : 1 的 -SO₃H : CaF₂ 摩尔比重复相同的实验。

[0166] 浆体未与 CaF₂ 混合的部分用于对比实验(称为 D_800)。

[0167] 这些膜的 EIS 结果示于图 2。

[0168] 实例 3:制备膜 PFSA D 800 ZrF₄(10 : 1) 并用 H₃PO₄ 处理

[0169] 用 -SO₃H : ZrF₄ 的摩尔比重复实例 1。把干燥的膜转移到 500 毫升烧杯中并加入 25 毫升蒸馏水(1-2 μ S/cm)。溶胀 25 分钟后,把膜转移到干净的烧杯中。用 25 毫升 15% 的 H₃PO₄ 溶液(通过稀释 85%磷酸获得,Aldrich,德国)浸泡该膜 2 小时。然后用镊子把膜转移到干净的烧杯中,并用 100mL 蒸馏水(1-2 μ S/cm)浸泡 1 小时,此后在 80℃烘箱中对膜干燥 30 分钟。

[0170] 与实例 1 的膜和未掺杂 ZrF₄、但如上所述按同样的方式用 H₃PO₄ 处理的 PFSA_D_800 膜相比,此膜的 EIS 测量示于图 4。

[0171] 2. 膜的表征

[0172] 2.1. 质子传导率

[0173] 在受控湿度条件下通过电阻抗谱法从频率 1MHz 降至 20Hz 测定质子传导率,上述方法描述在 F.Bauer 的“Protonleitende Composite-Membranen für Brennstoffzellen-Anwendungen”(博士论文,德国 University Bayreuth,2005 年 12 月,Shaker Verlag,2006 年,ISBN :3-8322-5505-2,第 51-52 页和 A-151) 中。

[0174] 2.2. IR 光谱

[0175] 傅立叶变换红外光谱,FT- 使用 Bruker 提供的 Vertex 70。膜在 80℃下干燥 30 分钟,转移到 ATR(衰减全反射)池(Vertex 70, Bruker) 中并进行测量。

[0176] 2.3. 端基和侧链的确定

[0177] 可以通过红外检测确定包含端基的羰基组成(见 US 4, 599, 386)。

[0178] 可以通过 IR 光谱确定 -SO₃X 基团的存在。

[0179] 还可以通过 F-NMR 确定聚合物组成、侧挂基团的存在和 -CF₂Y 基团的存在(US 7, 214, 740)。

[0180] 2.4. 当量测定

[0181] 可以按如下方式进行 EW 测定:把干膜样品粉碎、称重、悬浮在约 60 毫升蒸馏水中,在搅拌的情况下用 0.1N NaOH 滴定,从而确定膜样品中酸基团的摩尔量。通过用以克表示的重量除以以摩尔表示的酸基团量得到当量(EW)。

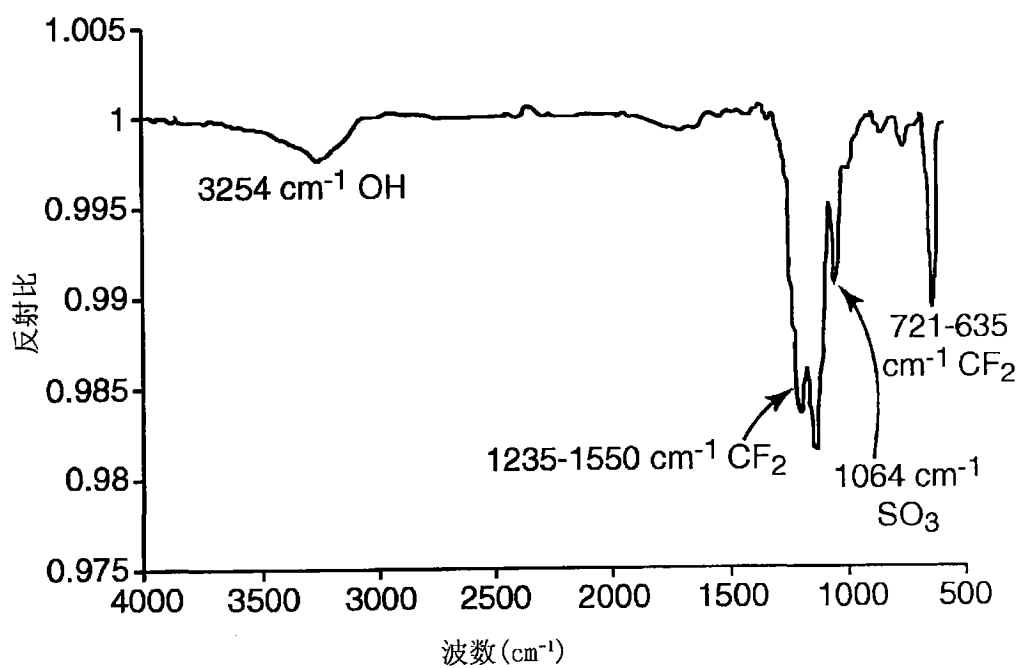


图 1

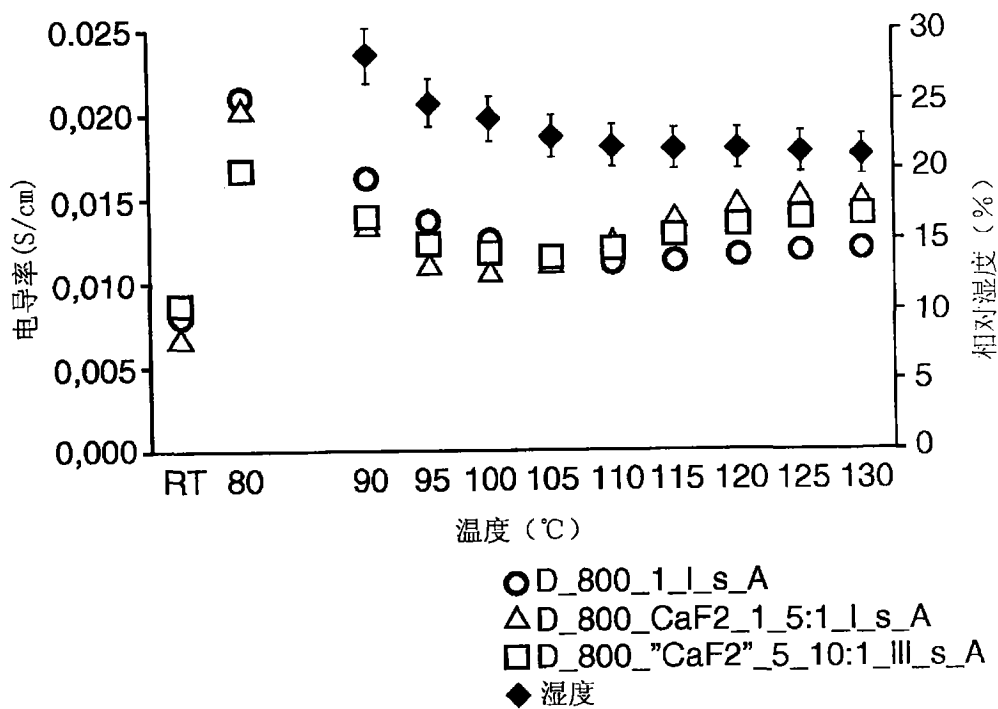


图 2

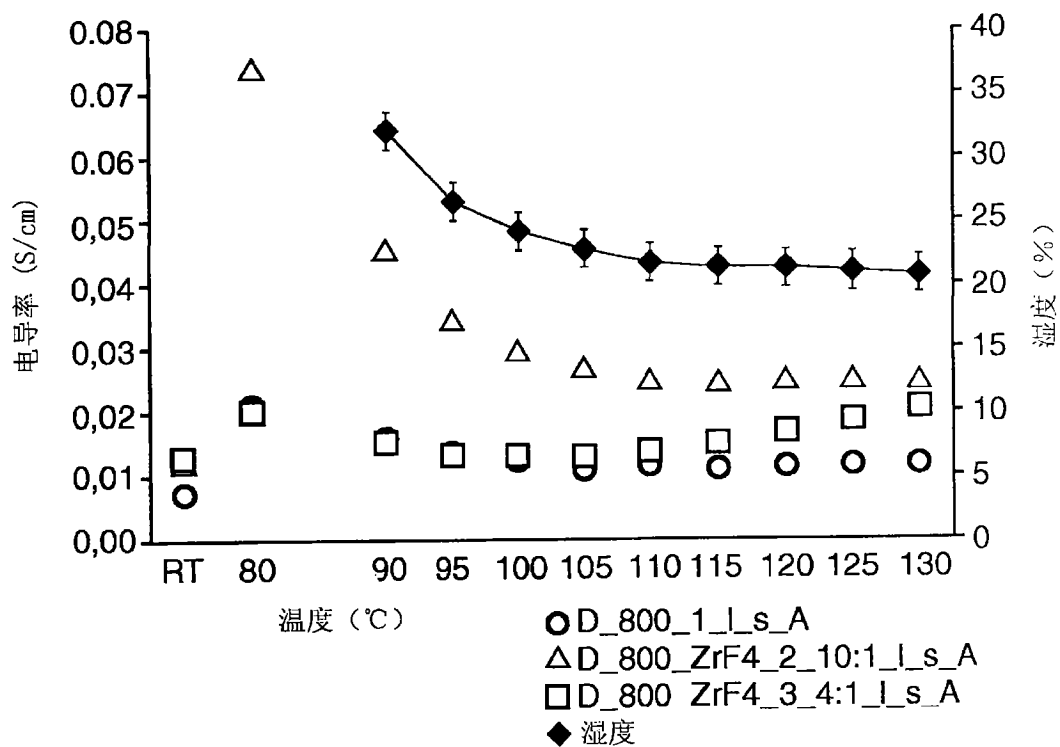


图 3

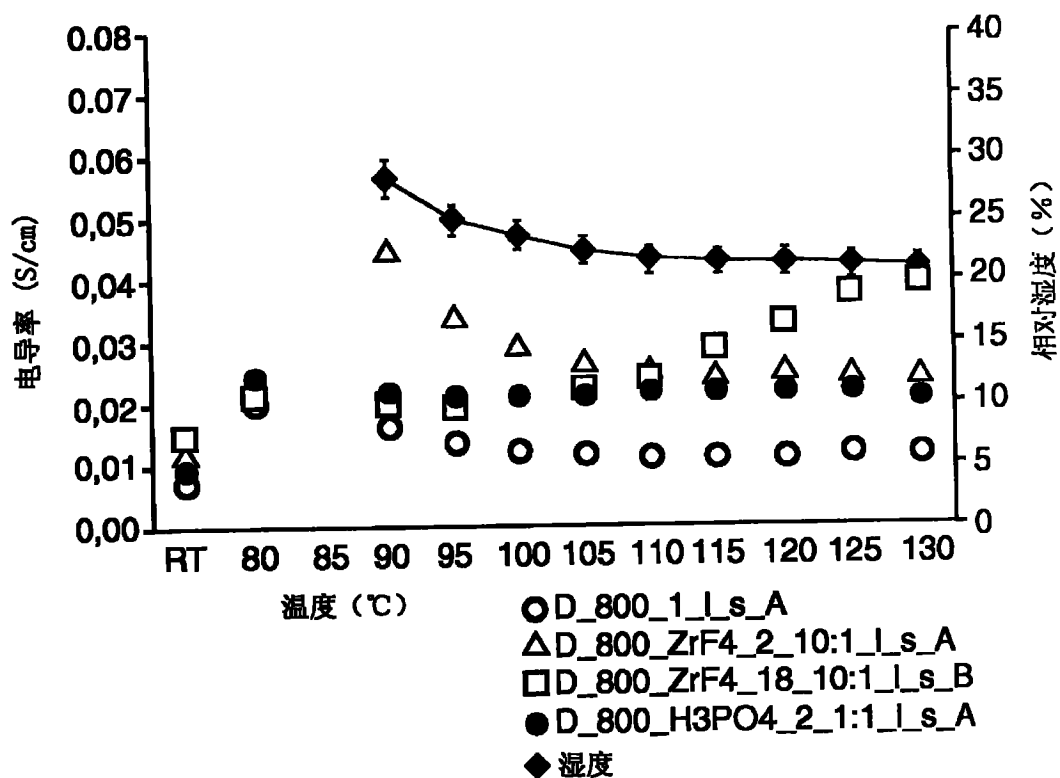


图 4

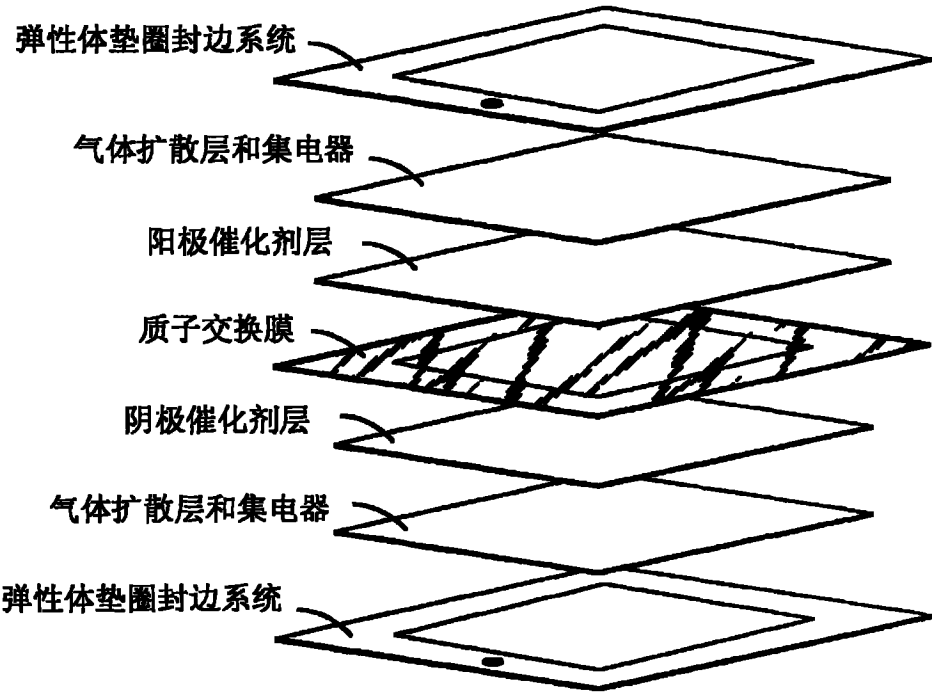


图 5