

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種質子交換膜，特別是一種在有機的 PEM 材料中滲混入一種奈米級的無機層狀材料，進而製成一種具有低的燃料穿透性，且不影響 PEM 質子傳導能力的質子交換膜。

【先前技術】

近年來質子交換膜在質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)、電化學反應器、感應器的應用潛力，備受重視。而由杜邦(Du Pont)公司所開發的 Nafion (Perfluorocarbon Sulphonic Acid Polymer)是目前較具實用性的質子交換膜材料，但 Nafion 目前的價格仍非常昂貴，且其材料特性未來並不適用於直接甲醇進料型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)。

直接甲醇進料型燃料電池(DMFC)係使用甲醇水溶液作為電池之燃料，甲醇經由陽極觸媒反應產生電子和氫離子(proton)，氫離子為不含電子的離子，為一裸質子，電子經由電池外的電路引至負載端再返回電池的陰極，氫離子則通過質子交換膜傳送到電池的陰極，再與氧以及自外電路返回的電子經觸媒反應而生成副產物-水。

目前 DMFC 之 PEM 在使用上的最大問題在於甲醇與水為高度相容之分子；氫離子的傳遞需透過水分子作為媒介，而 PEM 若需具備較高的質子傳導能力(導電度)，通常其化學結構會形成為一個強烈親水性(Hydrophilic)的環境(即需具備適當的膨潤性)，而親水性的環境便也是甲醇相當容易水和的環境，因此 DMFC 所使用的甲醇燃料容易在電池陽極與質子結合在一起被帶過 PEM 而進入陰極，造成陽極燃料的流失，同時在陰極消耗觸媒及氧氣，降低陰

極的電極活性，此一現象稱為甲醇燃料的穿透(methanol crossover)，此原因也致使甲醇燃料的使用濃度無法提高，故為造成 DMFC 效率不彰與整體能量密度下降的主因之一。

針對高分子電解質燃料電池的需求，質子交換薄膜必須具有很好的離子(質子)傳導性、機械強度、熱與化學穩定性以及適度的吸水膨潤(swelling)性，而其中參與反應之氣體(例如氫)的滲透或甲醇(於直接甲醇燃料電池，DMFC)的滲透擴散性必須要低。目前已商業化的 Nafion 質子交換薄膜，雖有很好的耐受性，但由於價高且其膜厚與導電度的規格受到限制，而且甲醇的滲透性過高(在 Nafion 薄膜之 DMFC 甲醇的滲透可達進料量之 40%)，因此有必要尋求一種價格低廉可大量製造與表現相當或更優異的新膜材。

已知一些用於解決燃料在 PEM 中穿透的方法如下：

一、降低 PEM 材料的離子基濃度或選用其他 PEM 替代材料；PEM 中離子基的濃度為決定 PEM 之質子傳導能力的關鍵，但是較高的離子基濃度則容易在其結構中形成親水團簇(cluster)，反而造成甲醇的穿透。因此有一些已知技術和研究利用不同離子基濃度之 PEM 作成積層之結構，或是利用含苯環之高分子加以磺酸化，來控制系統中離子基的濃度，以降低甲醇的穿透現象；但是這些技術大多必須在高溫操作才會具有較佳的質子傳導能力，或者是造成質子的傳導能力隨著甲醇穿透力的下降而降低。另外也有部份文獻利用傳統的複合材料觀念，將電解質與另一纖維或是多孔塑膠材料摻混，期望藉由補強材料降低電解質之膨潤性，但是此舉通常會同時降低質子的傳導能力，相關之先前技藝列示如下「表一」。

表一

習知專利技術	技術手段及功能
US 5,525,436 US 5,716,727 US 6,025,085 US 6,099,988 US 6,124,060 US 5,599,639	Acid doped-PBI，利用 imidazole 的雜環提供質子傳導能力，但目前較適合於高溫無水的環境使用。
US 6,365,294	使用 Polyphosphazene 基材的 PEM。
US 6,444,343	PSSA +PVDF 交連反應薄膜，可獲致低 crossover。
US 4,626,553	兩種不同離子基但相同主鏈段之高分子積層。
US 5,447,636 US 5,795,668	Nafion+HDPE，PTFE 積層，提高膜選擇性及增強膜之機械性質。
US 6,242,122	積層膜，其中一層為 Pd 薄膜。
US 5,981,097 US 4,672,438	不同離子交換速率之兩層或多層積層膜。
US 5,654,109	不同 EW 值之積層膜。

二、改變 PEM 材料傳遞質子的方式；改變質子傳遞的方式是希望將質子從原來在 PEM 中以離子基傳導進行的方式，改變成為利用無機物固態酸基的質子跳躍方式(Hopping Mechanism)進行傳導。但由於有機材料較難具備此一特性，而無機材料在成膜的加工性上一直有其先天的阻礙，而且在室溫下具有高質子傳導性的無機材料有限且多溶於水，穩定性不佳，所以習知技術在此方面的突破與進展有限，已知的相關專利技術如下「表二」所示。

表二

習知專利技術	技術手段及功能
US 4,594,297	PVA + heteropoly acid,氣相使用。

US 4,380,575	heteropoly acid solid electrolyte，氣相使用。
WO 9852243	完全以 Zeolite 作為電解質(electrolyte)。

三、以有機/無機混成材料-減低傳統 PEM 材料親水團簇 (cluster)的體積；在 PEM 的早期研究中，為了提高 PEM 在高溫使用的飽水性，或降低氫氧氣的 Crossover 現象，部分的習知技術利用簡單的合成反應將無機金屬氧化物填充於 PEM 材料的 Cluster 之中，或是直接與 PEM 材料滲混，期望藉由此種方式增強 PEM 在高溫下的質子傳導能力，並降低燃料的穿透，例如降低 DMFC 之中甲醇的穿透率；但多數實驗結果發現這種方式通常較難有大幅的改善，其原因在於當利用無機物降低部份甲醇在 PEM 中的穿透率時，由於減低 PEM 材料中的 Cluster 體積也減少了質子的傳導路徑，造成質子傳導能力的下降。已知的這類專利技術如下「表三」所示。

表三

習知專利技術	技術手段及功能
US 4,687,715	PTFE + ZrOP 多孔膜中加入導體
US 5,849,428	PEM 中沈積 ZrOP 的新方法
US 5,919,583	PEM + 無機質子導體，用於 DMFC，low fuel crossover, high conductivity
US 6,059,943 US 6,387,230	PEM + ZrOP 用於高溫，及提高導電度，SOL-GEL 法
US 5,795,496	s-PEEK, s-PES + zeolite 利用高性能工程塑膠的磺酸化，使得高分子薄膜具質子導電性；另外加入 zeolite 降低 Crossover
US 6,447,943	PEM + Porous + Acid，利用 Porous 材料製造大量空間，填入液態或固態酸，降低 Crossover

【發明內容】

本發明的主要目的在提供一種具備低燃料穿透性的質子交換膜。

本發明主要係利用一種均勻分散於質子交換薄膜(PEM)之基材中的奈米級無機層狀材料，形成一種有機/無機混成結構並改變電解質中之奈米團簇結構，藉此降低 PEM 在燃料中的膨潤性，達到低燃料穿透性的功效。

本發明的另一目的在提出一種適用於直接甲醇進料型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)的質子交換膜，其具備低的甲醇穿透性，而且不影響質子的傳導能力(導電度)。

本發明提出了合成一種無機奈米層狀材料的技術，藉由膨潤劑的處理使其膨潤並與 PEM 材料摻混，進而達到奈米級之分散。本發明較先前技術之最大進步性在於，其奈米級分散層狀材料可以補強有機 PEM 結構，而且只需要少量的添加，便可降低 PEM 在甲醇燃料中的膨潤性，因此不易對 PEM 之質子導電度造成影響。而此一奈米級層狀結構表面同時具備可傳導質子之官能基，因此其奈米無機材料的加入並不會降低材料之導電度。

有關本發明的較佳實施例及詳細技術內容，茲配合圖式說明如後。

【實施方式】

這種質子交換膜的製作方法，基本上包含下列的步驟：

一、將無機層狀材料以膨潤劑加以膨潤分散並與質子交換膜前驅物溶液均勻摻混的步驟，而其中無機層狀材料佔混成膜材料重量比為 0.1wt%~20wt%之間為佳；以及

二、將摻混後的材料加熱去除溶劑形成質子交換膜的步驟。

在無機層狀材料的選擇上係以帶有陽離子交換基的化合物為

主，而本發明所揭露的較佳實施例係選用磷酸鋯(Zirconium Phosphate; ZrOP)作為無機層狀材料，因為其表面具備可傳遞質子之磷酸基，因此在與有機質子傳導膜混成之後可幫助質子之傳導。由於目前市面上所取得之 ZrOP 材料均為非結晶性結構，因此本發明採自行合成之方式製作兩種不同之 ZrOP，並利用兩種不同之胺鹽加以膨潤分散。其實施例分別如下：

[實施例一]：磷酸鋯(ZrOP)的合成

1. 將約 21~23 g 的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (固體)溶於 320ml 去離子水。(22.1846 g)
2. 加入 16ml 的氫氟酸 (Hydrofluoric Acid, HF) (40%)。
3. 加入 184ml 85%的磷酸(H_3PO_4)。
4. 於 60°C 水浴數(48)小時。
5. 產物過濾並以去離子水(600ml)清洗。
6. 置於 110°C 烘箱乾燥數(18)小時。

[實施例二]：苯基磷酸鋯(Benzene-ZrOP)的合成

1. 將 16ml(0.02mol) $ZrOCl_2$ (30% solution, $d=1.344$)與 15ml 40%的 HF 溶液混合。
2. 加入 6.4828g(0.041mol) 苯基磷酸(phenylphosphonic acid)(預先溶於 180ml 去離子水)。
3. 置於 70~80°C 水浴，反應數(3)天。
4. 將產物過濾後以去離子水清洗(約 3L)。
5. 置於 110°C 烘箱乾燥數(18)小時。

而這兩種合成之 ZrOP 以 X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD)進行圖譜鑑定結果如「第 1 圖」所示。

至於膨潤劑的膨潤分散處理，本發明利用兩種不同之胺鹽加以膨潤分散，其為一種具有陰離子交換基的化合物。其實施例分

別如下：

[實施例一]：以四丁基氫氧化胺(TBAOH)分散 ZrOP 之方式及結果：

1. 取 1.0880g ZrOP 溶於 100ml 去離子水。
2. 緩慢滴入 0.5M TBAOH 至 pH=8。
3. 攪拌(stir)18 小時(hr)，將溶液離心。

其 XRD 圖譜鑑定結果如「第 2 圖」所示。

[實施例二]：以 PPA(propylamine)分散 ZrOP 之方式及結果：

1. 取 1.1183g ZrOP 溶於 113ml 去離子水。
2. 分 4 個小時加入 18ml 0.2M 胺基丙烷(Propyl amine)。
3. 攪拌 18 小時(hr)，將溶液離心。

其 XRD 圖譜鑑定結果如「第 3 圖」所示。

而 ZrOP 在未經膨潤分散處理前，和經過膨潤分散後以穿透式電子顯微鏡(TEM-Transmission Electron Microscopes)觀察，其顯微照片如「第 4 圖」所示，可得一種奈米級無機層狀材料其深寬比(aspect ration)大於 50 且厚度小於 100nm。

在膨潤分散後之 ZrOP，再將其與質子交換膜前驅物溶(Nafion Solution, 5wt%，本發明係選用 Nafion 材料為質子交換膜的基材)加以均勻摻混，然後於烘箱中加熱去除溶劑即成完成本發明所稱有機/無機混成的質子交換膜，其製作方式如下：

Nafion/ZrOP 的摻混方式：

1. 在 Nafion solution 加入膨潤後的 ZrOP 材料。
2. 加入 Nafion Solution 體積兩倍之 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液。
3. 以超音波振盪 30min。
4. 於 70°C 下攪拌數(6)小時。

5. 將上述混合溶劑倒入培養皿。
6. 放入烘箱 80 °C 加熱數(18)小時。
7. 再將培養皿放入真空烘箱加熱 30 分鐘(130°C 真空)或 170°C 30 分鐘 (真空)。

最後，將這種以有機/無機材料摻混而成的質子交換膜，進行質子傳導能力(導電度)和甲醇穿透率之測試，並與 Nafion-117 膜進行比較，而且以不同之摻混量的無機層狀材料所製成的質子交換膜進行測試，可以發現在 Nafion/TBAOH-ZrOP (摻混量為 1~3phr) 少量的改質 ZrOP 添加其可維持於原材料近乎相同導電度，但是在甲醇穿透率方面則有明顯的改善，其結果如下「表四」所示：

表四

	Conductivity (S/cm)-導電度	Methanol Permeability (cm ² /s)-甲醇穿透率
Nafion117	6.0*10 ⁻²	2.6*10 ⁻⁶
Nafion/TBAOH-ZrOP 1phr	6.1*10⁻²	0.9*10⁻⁶
Nafion/TBAOH-ZrOP 3phr	5.6*10 ⁻²	0.6*10 ⁻⁶
Nafion/PPA-ZrOP 1phr	4.5*10 ⁻²	1.0*10 ⁻⁶
Nafion/PPA-ZrOP 3phr	5.5*10 ⁻²	0.4*10 ⁻⁶
Nafion/PPA-ZrOP 5phr	2.5*10 ⁻²	0.6*10 ⁻⁶

採用摻混有上述兩種不同之無機層狀材料-ZrOP 之 Nafion 所製成的質子交換膜，和傳統以 Nafion 所製成的質子交換膜，其間的差異以 XRD 圖譜鑑定結果如「第 5 圖」所示。「第 5 圖」顯示三種不同材料之 XRD 圖譜，一為 Nafion 原有之結晶繞射峰，另一為 Nafion 與『未改質』ZrOP 摻混之結晶繞射峰 (Nafion/ZrOP)，最

後為 Nafion 與『改質膨潤後』ZrOP 摻混之結晶繞射峰。由圖譜中可發現，若 ZrOP 未改質，則摻混後仍可以發現其結晶峰存在（兩種不同材料之混合圖譜），代表其層狀結晶結構並非完全分散。但若以膨潤劑膨潤後，圖譜則只剩 Nafion 原有之結晶峰，代表 ZrOP 之層狀結晶結構已完全被分開成奈米層狀材料。

【發明之功效】

由上述實施例的結果數據可以發現，利用胺基膨潤劑可使得 ZrOP 質子導體之層間距擴大（XRD 圖譜繞射峰朝小角度移動）或分散（如 TEM 結果），而再與 Nafion Solution 摻混之後，其層狀結構會因為分子間之作用力而完全被撐開以奈米級之片狀結構分散。實驗結果顯示，在少量添加分散後的 ZrOP 無機物之後，可以幫助材料降低其燃料滲透特性，且不降低其導電度。

以上所述僅為本發明的較佳實施例而已，並非用來限定本發明之實施範圍。即凡依本發明申請專利範圍之內容所為的等效變化與修飾，皆應為本發明之技術範疇。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，兩種合成之 ZrOP 的 XRD 圖譜鑑定結果。

第 2 圖，以 TBAOH 分散 ZrOP 的 XRD 圖譜鑑定結果。

第 3 圖，以 PPA 分散 ZrOP 的 XRD 圖譜鑑定結果。

第 4 圖，ZrOP 分散前與分散後以 TEM 觀察的顯微照片。

第 5 圖，本發明之有機/無機摻混薄膜與傳統 Nafion 膜的 XRD 圖譜比較圖。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明是一種有機無機混成質子交換膜及其製法，其中揭露了一種具有低的燃料穿透性，且不影響質子之傳導能力的有機無機混成質子交換膜(Proton Exchange Membrane, PEM)；主要係利用一奈米級的無機層狀材料，藉由膨潤劑的處理使其膨潤 (swelling) 並與 PEM 材料摻混，此一無機層狀材料會分散於 PEM 的基材中，形成一種奈米級的有機/無機混成結構並改變電解質中之奈米團簇結構，除可補強有機的 PEM 結構，也能降低燃料電池操作中燃料穿透的現象；而這種無機層狀材料的表面同時具備可傳導質子之官能基，因此這種無機層狀材料的加入並不致於降低質子交換膜之導電度。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92137756

※ 申請日期： 92.12.31

※IPC 分類： H01M 2/14

一、發明名稱：(中文/英文)

有機無機混成質子交換膜及其製法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院/

Industrial Technology Research Institute

代表人：林信義/ LIN, HSIN-I (中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號/

No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu

Taiwan 310, R.O.C.

國 籍：中華民國 (中文/英文)

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

陳致源/ CHEN CHIH-YUAN D121408046

李淑容/ LEE SHU-JUNG R220754766

鄭總輝/ CHENG TSUNG-HUI T122133381

吳千舜/ WU CHIEN-SHUN P122751634

諸柏仁/ CHU PO-JEN U100215321

國 籍：(中文/英文)

中華民國/ 中華民國/ 中華民國/ 中華民國/ 中華民國

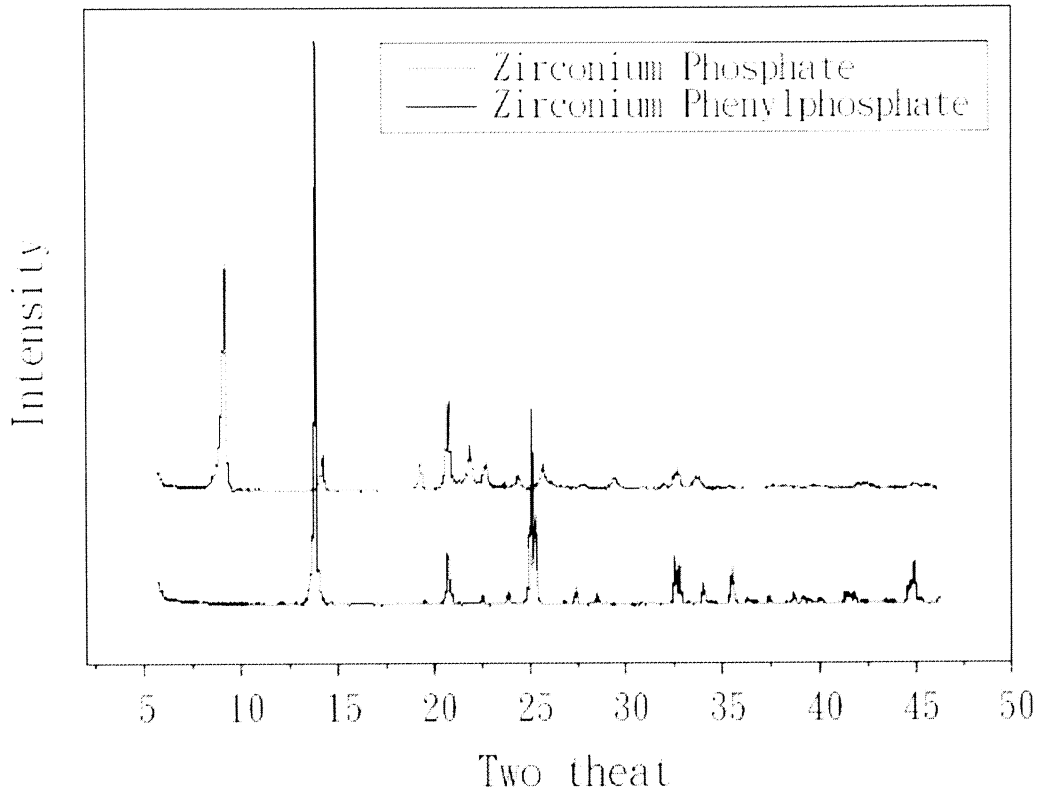
十、申請專利範圍：

1. 一種有機無機混成質子交換膜，其結構包含：
 - 一有機質子傳導膜基材；以及
 - 一具質子傳導能力的奈米級無機層狀材料，係均勻分散於該有機質子交換膜基材。
2. 如申請專利範圍第 1 項之有機無機混成質子交換膜，其有機質子傳導膜基材結構為一具陽離子交換基之有機高分子材料。
3. 如申請專利範圍第 2 項之有機無機混成質子交換膜，其中該有機質子傳導膜基材為 Nafion。
4. 如申請專利範圍第 1 項之有機無機混成質子交換膜，其中具質子傳導能力的奈米級無機層狀材料結構為一具陽離子交換基之層狀無機氧化物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之有機無機混成質子交換膜，其該具質子傳導能力的奈米級無機層狀材料為一具陽離子交換基之氧化鋯材料。
6. 如申請專利範圍第 5 項之有機無機混成質子交換膜，其中該具陽離子交換基之氧化鋯材料，其陽離子交換基為磷酸基或苯磺酸基。
7. 如申請專利範圍第 4 項之有機無機混成質子交換膜，其中該具陽離子交換基之層狀無機氧化物為磷氧化鋯或苯磷氧化鋯。
8. 如申請專利範圍第 1 項之有機無機混成質子交換膜，其中該無機層狀材料的深寬比(aspect ration)至少大於 50。
9. 如申請專利範圍第 1 項之有機無機混成質子交換膜，其中該無機層狀材料之厚度小於 100nm。
10. 一種製作申請專利範圍第 1 項之有機無機混成質子交換膜材料的方法，係為將無機層狀材料以膨潤劑加以膨潤分散並與質

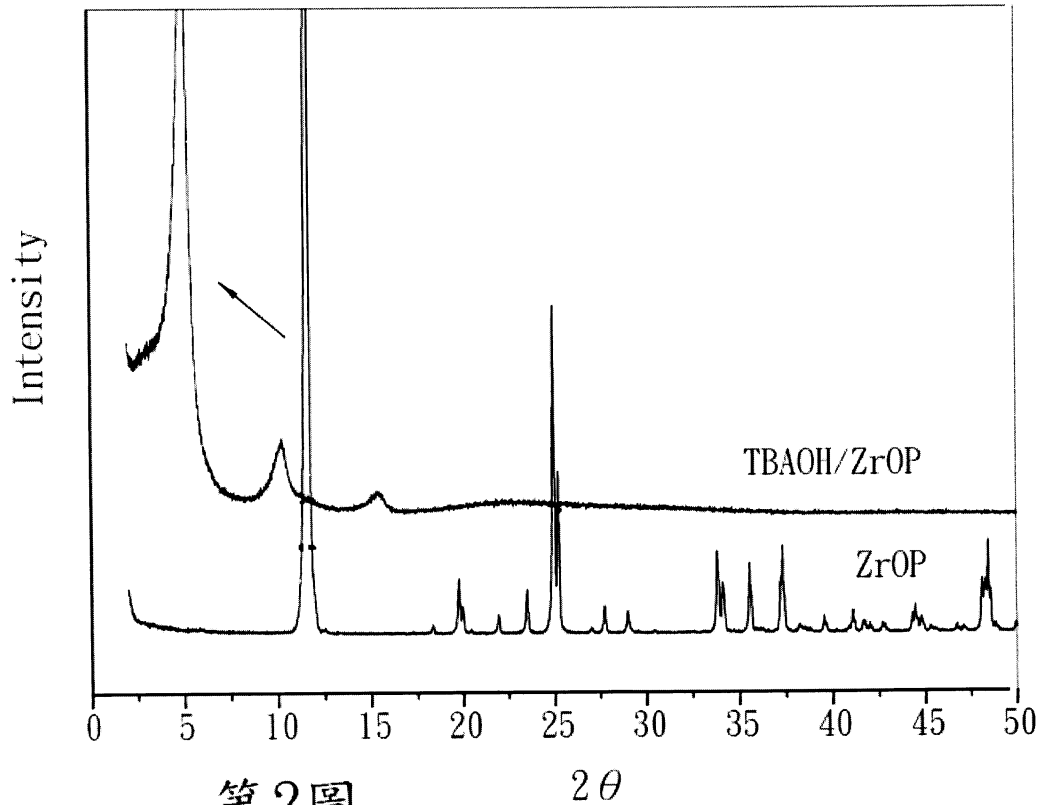
子交換膜前驅物溶液摻混，再去除溶劑形成混成質子交換膜材料。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中質子交換膜前驅物溶液為 Nafion 溶液。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該膨潤劑為至少帶有一陰離子交換基化合物。
13. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該膨潤劑為 propyl amine(PPA)。
14. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該膨潤劑為 Tetrabutylaminehydroxide(TBAOH)。
15. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該無機層狀材料為磷氧化鋁。
16. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中經該膨潤劑分散後的該層狀材料的深寬比(aspect ration)至少大於 50。
17. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中經該膨潤劑分散後的該層狀材料的厚度小於 100nm。
18. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該無機層狀材料與質子交換膜前驅物溶液摻混後的該無機層狀材料佔混成膜材料重量比為 0.1wt%~20wt%。

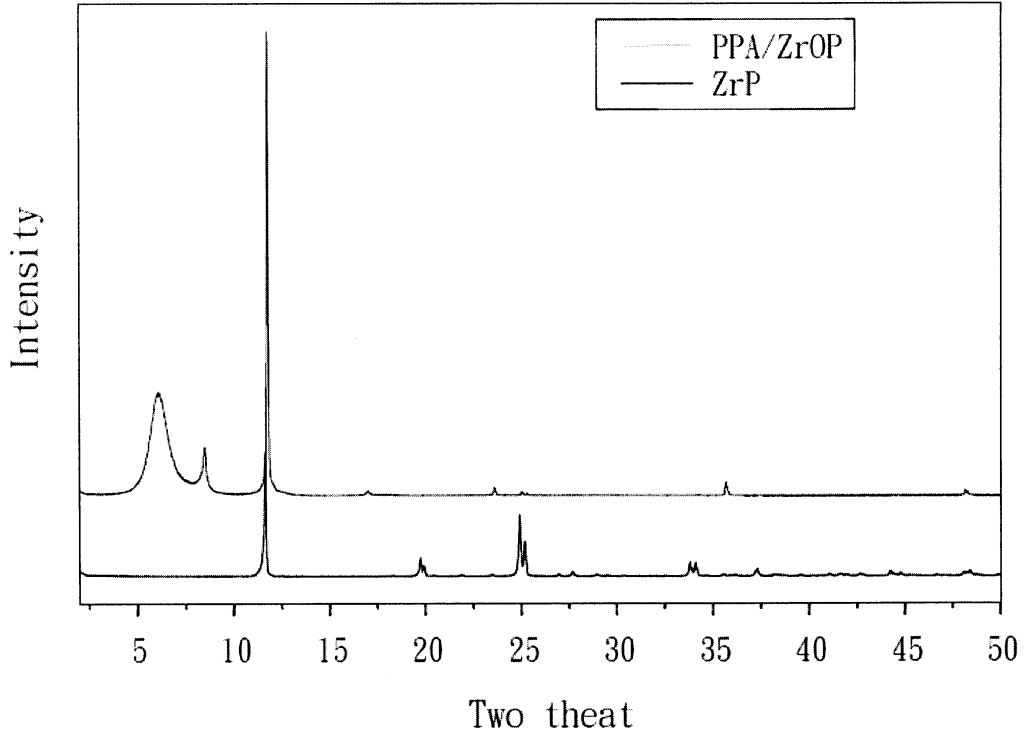
十一、圖式：



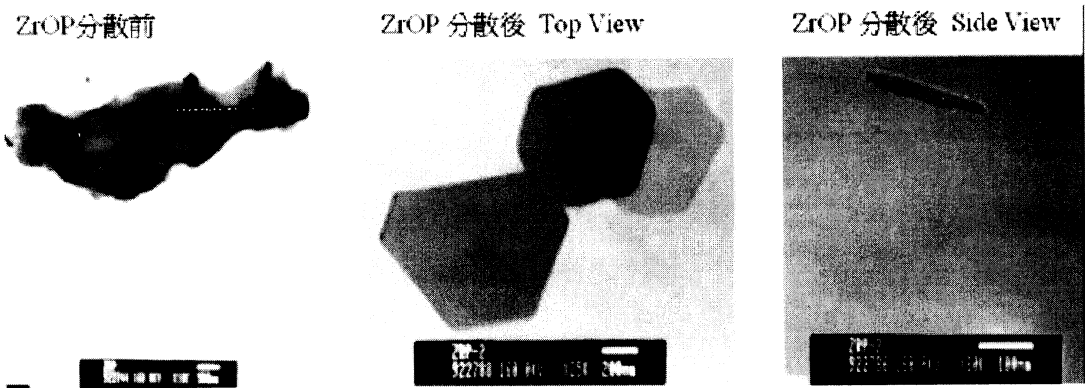
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖



第5圖