



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102024958 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201010211897. 4

(22) 申请日 2010. 06. 18

(73) 专利权人 山东华夏神舟新材料有限公司
地址 256401 山东省淄博市桓台县唐山镇

(72) 发明人 张永明 唐军柯 刘萍 张恒
王军

(74) 专利代理机构 北京瑞恒信达知识产权代理
事务所(普通合伙) 11382
代理人 曹津燕

(56) 对比文件

CN 101733016 A, 2010. 06. 16, 说明书第
11-47 段.

CN 101350414 A, 2009. 01. 21, 全文.

审查员 熊跃

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

C08L 27/18 (2006. 01)

C08L 27/20 (2006. 01)

C08L 27/16 (2006. 01)

C08L 27/12 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

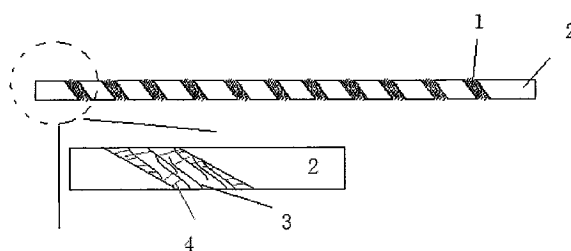
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

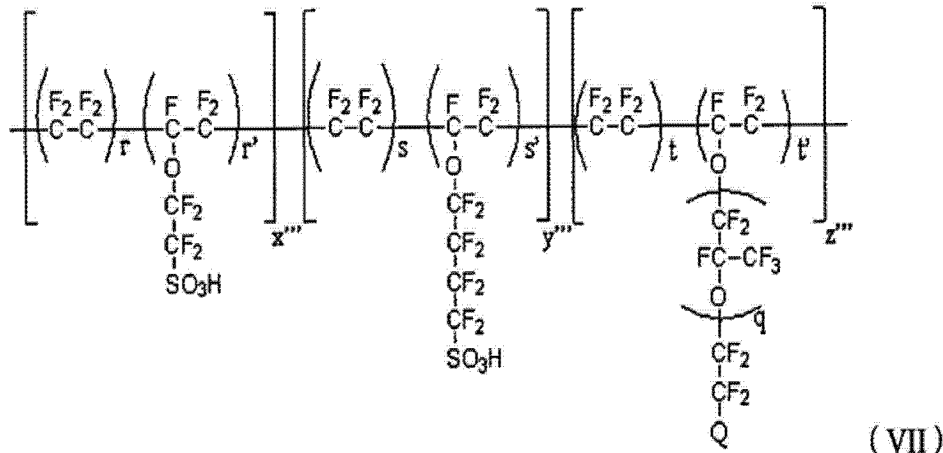
一种质子交换膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种质子交换膜及其制备方法和应用,包括具有微孔结构的含氟聚合物薄膜和位于该含氟聚合物薄膜的微孔中的离子交换树脂,其中,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,该具有离子交换功能的基团与所述离子交换树脂之间通过氢键键合;或者,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,且该具有离子交换功能的基团被高价金属离子修饰,该高价金属离子与所述离子交换树脂之间通过静电力键合。

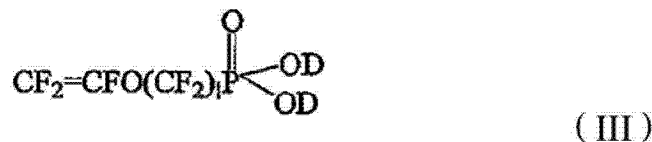
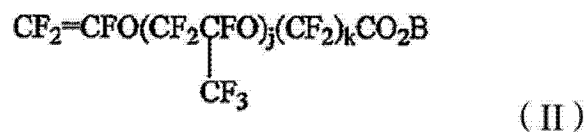
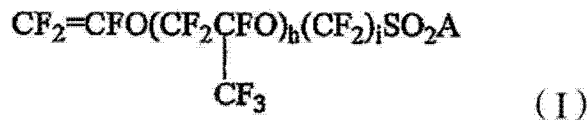


1. 一种质子交换膜,包括具有微孔结构的含氟聚合物薄膜和位于该含氟聚合物薄膜的微孔中的离子交换树脂,其特征在于,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,该具有离子交换功能的基团与所述离子交换树脂之间通过氢键键合;或者,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,且该具有离子交换功能的基团被高价金属离子修饰,该高价金属离子与所述离子交换树脂之间通过静电力键合,其中,所述离子交换树脂为全氟磺酸树脂,所述全氟磺酸树脂的结构为(VII):



其中, Q 为 CN 或 Br, r、s 和 t 分别为 3-15 的整数, r'、s' 和 t' 分别为 1-3 的整数, $q=0-3$, $x'''/(x'''+y'''+z''')=0.2-0.7$, $y'''/(x'''+y'''+z''')=0.2-0.79$, $z'''/(x'''+y'''+z''')=0.01-0.1$;

其中,所述具有离子交换功能的基团选自于二氧化硫、三氧化硫、全氟磺酸单体(I)、全氟羧酸单体(II)和全氟磷酸单体(III)中的一种或多种,所述全氟磺酸单体(I)、全氟羧酸单体(II)和全氟磷酸单体(III)的结构分别为:



其中, $h=0-1$, $i=1-5$, A 为 F、Cl、Br、OH、氧甲基或 ONa; $j=0-1$, $k=1-5$, B 为甲基、H 或乙基; $l=1-5$, D 为 H、甲基或乙基;

其中,所述高价金属离子为 W、Zr、Ir、Y、Mn、Ru、Ce、V、Zn、Ti 和 La 的最高价态离子和中间价态离子中的一种或多种。

2. 根据权利要求 1 所述的质子交换膜,其中, $x'''/(x'''+y'''+z''')=0.4-0.6$, $y'''/(x'''+y'''+z''')=0.35-0.58$, $z'''/(x'''+y'''+z''')=0.02-0.05$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的质子交换膜,其中,所述含氟聚合物薄膜的材料为聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚三氟氯乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物中的一种或多种。

4. 根据权利要求1或2所述的质子交换膜,其中,所述具有微孔结构的含氟聚合物薄膜的厚度不大于100微米,空隙率为60-97%,孔径为0.2-5微米。

5. 根据权利要求4所述的质子交换膜,其中,所述具有微孔结构的含氟聚合物薄膜的厚度为5-20微米。

6. 权利要求1至5中任意一项所述的质子交换膜的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(a)通过热、光、电子辐射、等离子体、X射线和自由基引发剂中的一种或多种方式,使具有微孔结构的含氟聚合物薄膜与具有离子交换功能的物质发生反应以进行连接,然后将得到的薄膜在酸或碱的作用下生成离子交换基团;

(b)将离子交换树脂与制得的薄膜复合,复合的方式包括挤出、热压、溶液浇铸、流延、丝网印刷、喷涂和浸渍中的一种或多种;

(c)在30-300℃下热处理1-600分钟,

或者该方法还包括:在步骤(a)和步骤(b)之间用含有高价金属离子的溶液对步骤(a)得到的薄膜进行浸泡处理。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述含有高价金属离子的溶液中高价金属离子的总浓度为0.0001-0.5摩尔/升,所述浸泡处理的时间为5-100分钟。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述浸泡处理的时间为30-100分钟。

9. 权利要求1-5中任意一项所述的或者由权利要求6-8中任意一项所述方法制备的质子交换膜在质子交换膜燃料电池中的应用。

一种质子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种质子交换膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 是一种通过电化学方式直接将化学能转化为电能的发电装置, 被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术。质子交换膜 (proton exchangemembrane, PEM) 是质子交换膜燃料电池的关键材料。

[0003] 目前使用的全氟磺酸质子交换膜在较低温度下 (不高于 80°C) 和较高的湿度下具有良好的质子传导性, 但也存在很多不足, 例如尺寸稳定性差、机械强度不高、化学稳定性差等。

[0004] 膜在不同的湿度下吸水率和因吸水而导致的尺寸膨胀不同, 当膜在不同工作状况下变换时, 膜的尺寸也将因此发生变化, 如此反复最终将导致质子交换膜的机械破损。此外, 燃料电池的正极反应常常产生大量的氢氧自由基和过氧化氢等具有强氧化性的物质, 这些物质会进攻成膜树脂分子中的非氟基团, 导致膜的化学降解、破损或起泡。此外, 高的工作温度可以大大提高燃料电池催化剂的耐一氧化碳性, 但是当全氟磺酸交换膜的工作温度高于 90°C 时, 由于膜的迅速失水导致膜的质子传导性急剧下降, 从而使燃料电池的效率大大下降。另外, 现有的全氟磺酸膜都有一定的氢气或甲醇渗透性, 尤其是在直接甲醇燃料电池中, 甲醇渗透率十分大, 成为致命的问题。因此, 如何提高全氟磺酸质子交换膜的强度、尺寸稳定性及高温下的质子传导效率, 降低工作介质的渗透性等是燃料电池工业所面临的重大课题。

[0005] 目前已经提出了一些方法来解决这些问题。如 JP-B-5-75835 采用全氟磺酸树脂来浸渍聚四氟乙烯 (PTFE) 制成的多孔介质来增强膜的强度。然而, 这种 PTFE 的多孔介质由于 PTFE 材料相对较软, 增强作用不充分, 仍未能彻底解决上述问题。W. L. Gore 公司开发的 Gore-Select 系列复合膜液采用多孔特氟隆填充 Nafion 离子导电液的方法 (US 5547551、US5635041 和 US 5599614), 这种膜具有较高的质子导电性和较大的尺寸稳定性, 但在高温下特氟隆蠕变很大, 导致性能下降。JP-B-7-68377 还提出过一种方法, 用质子交换树脂填充聚烯烃制成的多孔介质, 但是其化学耐久性不足, 因而长期稳定性方面存在问题; 并且由于不具备质子导电能力的多孔介质的加入, 使得质子传导通路减少, 膜的质子交换能力下降。此外, JP-A-6-231779 还提出了另一种增强方法, 使用氟树脂纤维。采用原纤维形式的氟烃聚合物增强材料的机械强度。但这种方法必须加入相对大量的增强材料, 这种情况下, 薄膜的加工趋于困难, 并且很可能发生膜电阻增大。EP 0875524B1 公开了一种利用玻璃纤维无纺技术制备的玻璃纤维膜增强 Nafion 膜的技术, 在该专利中同时提到了使用二氧化硅等氧化物。不足的是该方法中无纺玻璃纤维布是必须使用的基材, 这将大大限制增强膜的使用范围。

[0006] 上述技术只是简单的将多孔膜或纤维与树脂混合起来, 因为薄膜或纤维与成膜树

脂的性质有很大的差别,甚至是相互排斥的,所以极易在成膜分子和增强物间形成间隙,有时增强微孔膜的某些空隙不能被树脂所填充,使得膜具有较高的气体渗透性。在燃料电池中工作时,高的渗透率往往导致能量的损失和电池过热而损坏。用于燃料电池的全氟磺酸离子膜需要满足稳定、高电导率、高机械强度的要求。一般而言,当离子交换能力升高时,全氟聚合物的当量值下降(当量值EW值减小,离子交换容量 $IEC = 1000/EW$)同时膜的强度也降低,同时膜的气体渗透性也随之上升,这将对燃料电池产生非常不利的影 响。因此,制备具有高离子交换能力,同时具有好的机械力学强度和气密性,同时还具有好的化学稳定性的膜是燃料电池,尤其是在汽车等运载工具上使用的燃料电池实用的关键。

发明内容

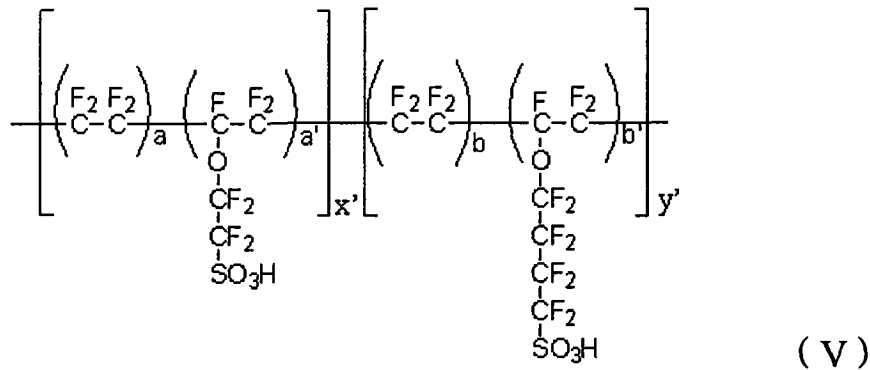
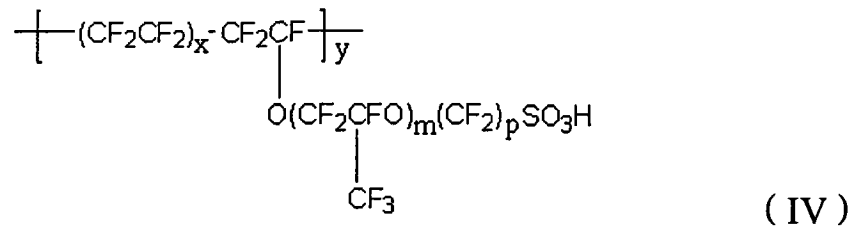
[0007] 因此,本发明的目的是克服现有技术的质子交换膜机械强度不高、化学稳定性差和气密性差的缺点,提供一种在具有高离子交换能力的同时具有良好的机械强度、化学稳定性和气密性的质子交换膜以及该膜的制备方法和应用。

[0008] 本发明提供了一种质子交换膜,包括具有微孔结构的含氟聚合物薄膜和位于该含氟聚合物薄膜的微孔中的离子交换树脂,其中,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,该具有离子交换功能的基团与所述离子交换树脂之间通过氢键键合;或者,所述含氟聚合物薄膜的微孔内连接有具有离子交换功能的基团,且该具有离子交换功能的基团被高价金属离子修饰,该高价金属离子与所述离子交换树脂之间通过静电力键合。

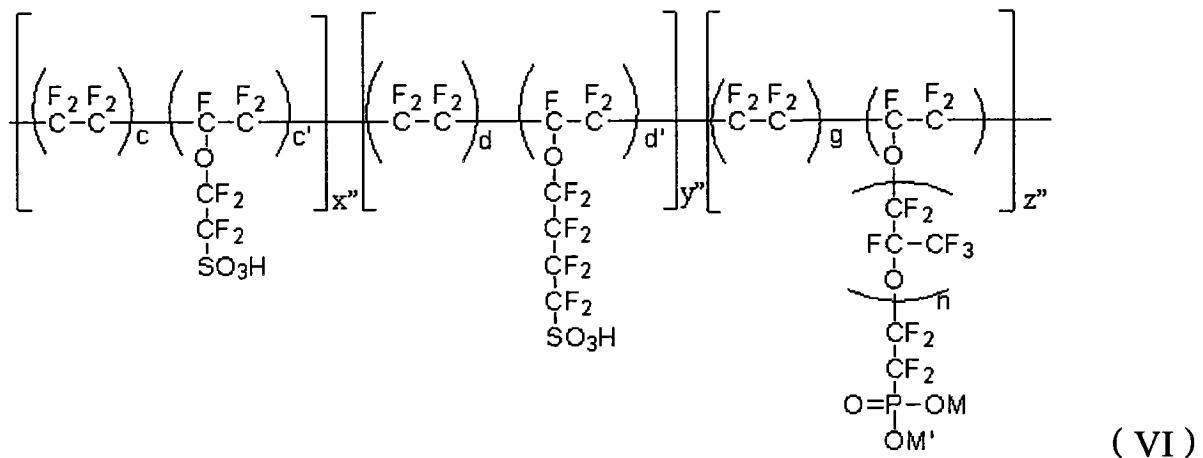
[0009] 根据本发明提供的质子交换膜,其中,所述含氟聚合物薄膜的材料可以为常规用作质子交换燃料电池的质子交换膜的聚合物材料,例如,可以为聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚三氟氯乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物中的一种或多种。上述聚合物的数均分子量可以为15-100万,优选为20-35万。所述含氟聚合物薄膜可以是单向拉伸膜,也可以是双向拉伸膜。

[0010] 根据本发明提供的质子交换膜,其中,所述离子交换树脂可以为本领域常用的各种离子交换树脂,优选为全氟离子交换树脂,更优选为全氟磺酸树脂和全氟磷酸树脂中的一种或多种,其中,所述全氟磺酸树脂可以优选为结构(IV)、(V)、(VI)或(VII)所示的全氟磺酸树脂:

[0011]



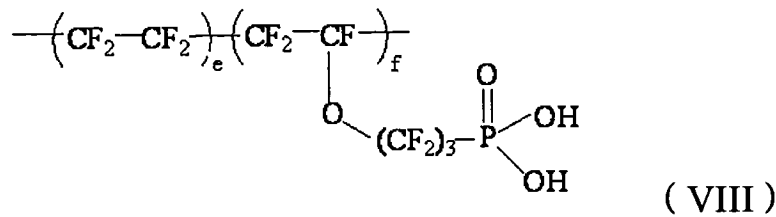
[0012]



[0013] 其中, $m = 0-2$, $p = 2-5$, x 和 y 分别为 $3-15$; a 和 b 分别为 $3-15$ 的整数, a' 和 b' 分别为 $1-3$ 的整数, $x' / (x' + y') = 0.2-0.8$, $y' / (x' + y') = 0.2-0.8$, 优选地, $x' / (x' + y') = 0.4-0.6$, $y' / (x' + y') = 0.4-0.6$; M 和 M' 分别选自 H 、 K 、 Na 和 NH_4 , c 、 d 和 g 分别为 $3-15$ 的整数, c' 和 d' 分别为 $1-3$ 的整数, $x'' / (x'' + y'' + z'') = 0.2-0.7$, $y'' / (x'' + y'' + z'') = 0.2-0.79$, $z'' / (x'' + y'' + z'') = 0.01-0.1$, 优选地, $x'' / (x'' + y'' + z'') = 0.4-0.6$, $y'' / (x'' + y'' + z'') = 0.34-0.58$, $z'' / (x'' + y'' + z'') = 0.02-0.06$; Q 为 CN 或 Br , r 、 s 和 t 分别为 $3-15$ 的整数, r' 、 s' 和 t' 分别为 $1-3$ 的整数, $q = 0-3$, $x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.2-0.7$, $y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.2-0.79$, $z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.01-0.1$, 优选地, $x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.4-0.6$, $y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.35-0.58$, $z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.02-0.05$ 。

[0014] 所述全氟磷酸树脂可以优选为结构 (VIII) 所示的全氟磷酸树脂:

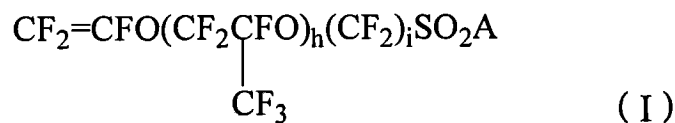
[0015]



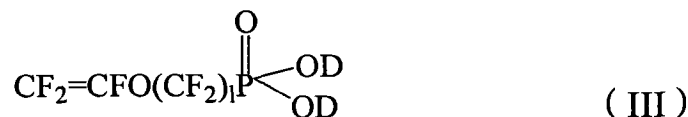
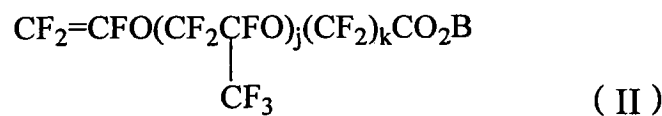
[0016] 其中, e 为 2-20 的整数, f 为 1-3 的整数。

[0017] 根据本发明提供的质子交换膜, 其中, 所述具有离子交换功能的基团可以优选地源自于二氧化硫, 三氧化硫、全氟磺酸单体 (I)、全氟羧酸单体 (II) 和全氟磷酸单体 (III) 中的一种或多种。其中, 所述全氟磺酸单体 (I)、全氟羧酸单体 (II) 和全氟磷酸单体 (III) 的结构分别为:

[0018]



[0019]



[0020] 其中, h = 0-1, i = 1-5, A 为 F、Cl、Br、OH、氧甲基 (OCH₃) 或 ONa; j = 0-1, k = 1-5, B 为甲基 (Me)、H 或乙基 (Et); l = 1-5, D 为 H、甲基 (Me) 或乙基 (Et)。

[0021] 根据本发明提供的质子交换膜, 其中, 所述高价金属离子可以包括 W、Zr、Ir、Y、Mn、Ru、Ce、V、Zn、Ti 和 La 的最高价态离子和中间价态离子中的一种或多种, 优选为 Ce、V、La、Mn、Ru 中的一种或多种。

[0022] 在本发明提供的质子交换膜中, 所述具有微孔结构的含氟聚合物薄膜的厚度一般不大于 100 微米, 优选的厚度为 5-20 微米。该含氟聚合物薄膜的空隙率可以为 60-97%, 优选为 70-95%; 孔径可以为 0.1-10 微米, 优选为 0.2-5 微米。

[0023] 图 1 为本发明提供的质子交换膜的截面示意图。其中, 1 为离子交换树脂, 2 为具有微孔结构的含氟聚合物膜, 3 为离子交换树脂分子, 4 为物理键。其中, 下图为上图中被虚线包围的区域的放大示意图。术语“物理键”是指氢键键合和 / 或静电力键合。

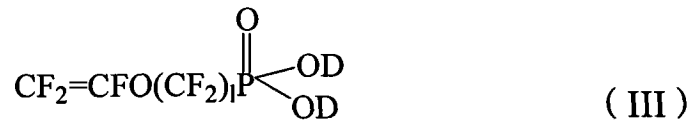
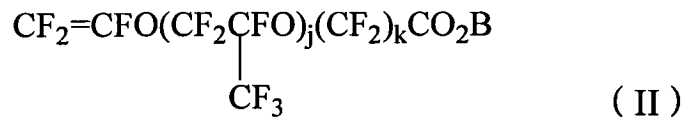
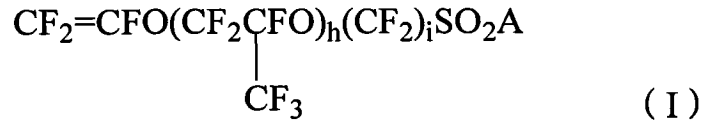
[0024] 本发明还提供了上述质子交换膜的制备方法, 该方法包括: (a) 通过热、光、电子辐射、电晕、等离子体、X 射线和自由基引发剂中的一种或多种方式, 使具有微孔结构的含氟聚合物薄膜与具有离子交换功能的物质发生反应以进行连接, 然后将得到的薄膜在酸或碱的作用下生成离子交换基团; (b) 将离子交换树脂与制得的薄膜复合, 复合的方式包括挤出、热压、溶液浇铸、流延、丝网印刷、喷涂和浸渍中的一种或多种; (c) 在 30-300°C 下热处理 1-600 分钟, 或者, 该方法还包括: 在步骤 (a) 和 (b) 之间用含有高价金属离子的溶液对步骤 (a) 得到的薄膜进行浸泡处理。

[0025] 根据本发明提供的制备方法, 其中, 所述含氟聚合物薄膜的材料为聚四氟乙烯、四

氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚三氟氯乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物中的一种或多种。上述聚合物的数均分子量可以为 300-5000 万, 优选为 500-3000 万。所述含氟聚合物薄膜可以是单向拉伸膜, 也可以是双向拉伸膜。

[0026] 所述具有离子交换功能的基团可以源自于二氧化硫, 三氧化硫、全氟磺酸单体 (I)、全氟羧酸单体 (II) 和全氟磷酸单体 (III) 中的一种或多种, 所述全氟磺酸单体 (I)、全氟羧酸单体 (II) 和全氟磷酸单体 (III) 的结构分别优选为:

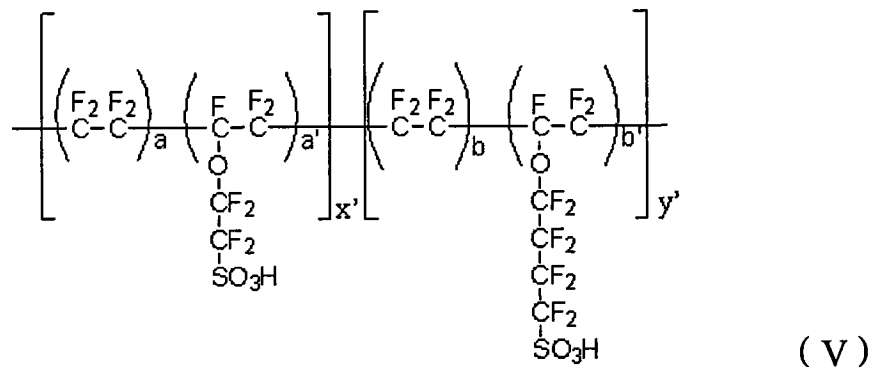
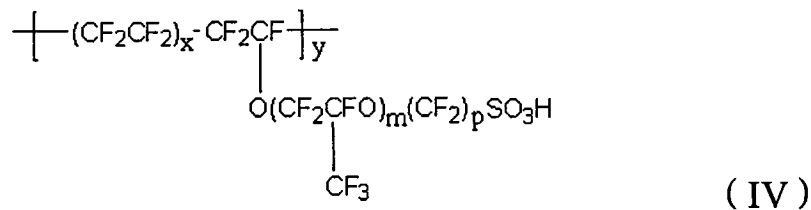
[0027]



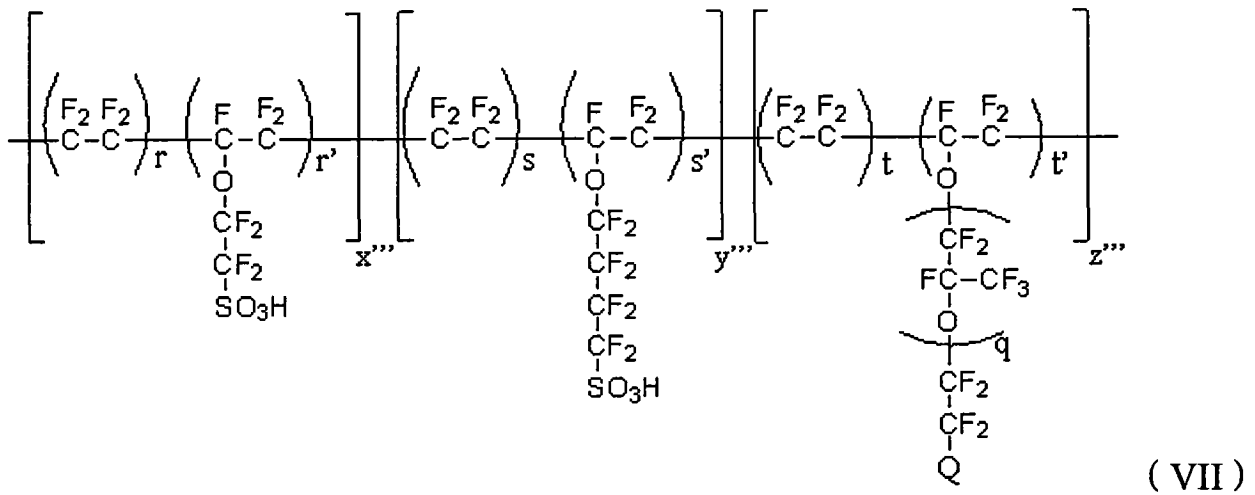
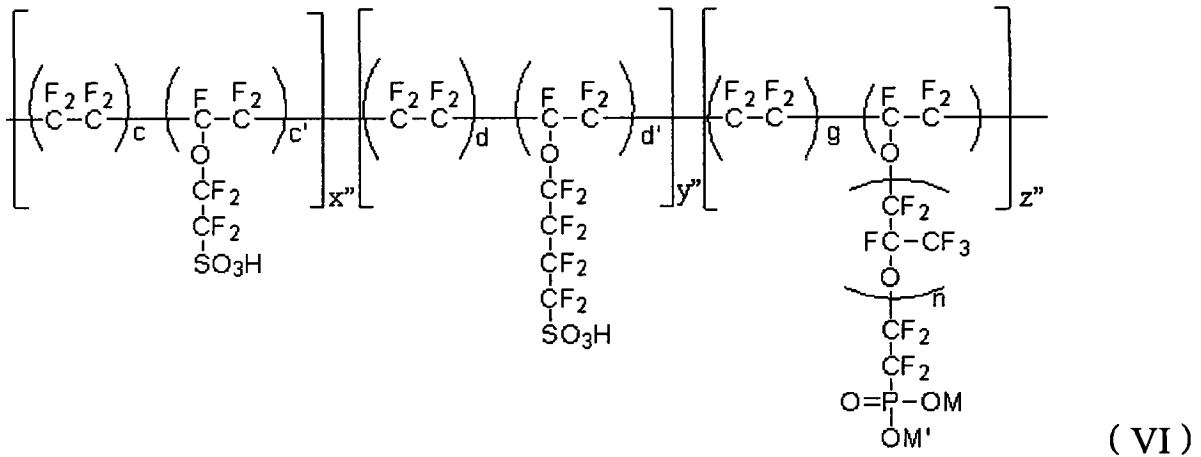
[0028] 其中, $h = 0-1$, $i = 1-5$, A 为 F、Cl、Br、OH、氧甲基或 ONa; $j = 0-1$, $k = 1-5$, B 为甲基、H 或乙基; $l = 1-5$, D 为 H、甲基或乙基。

[0029] 所述离子交换树脂为全氟磺酸树脂和全氟磷酸树脂中的一种或多种, 其中, 所述全氟磺酸树脂的结构可以优选为 (IV)、(V)、(VI) 或 (VII):

[0030]

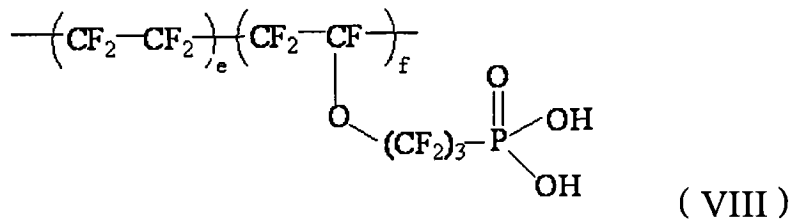


[0031]



[0032] 所述全氟磷酸树脂的结构式为 (VIII) :

[0033]



[0034] 其中, $m = 0-2$, $p = 2-5$, x 为 $2-15$; a 和 b 分别为 $3-15$ 的整数, a' 和 b' 分别为 $1-3$ 的整数, $x' / (x' + y') = 0.2-0.8$, $y' / (x' + y') = 0.2-0.8$, 优选地, $x' / (x' + y') = 0.4-0.6$, $y' / (x' + y') = 0.4-0.6$; M 和 M' 分别选自 H, K, Na 和 NH_4 , c, d 和 g 分别为 $3-15$ 的整数, c' 和 d' 分别为 $1-3$ 的整数, $x'' / (x'' + y'' + z'') = 0.2-0.7$, $y'' / (x'' + y'' + z'') = 0.2-0.79$, $z'' / (x'' + y'' + z'') = 0.01-0.1$, 优选地, $x'' / (x'' + y'' + z'') = 0.4-0.6$, $y'' / (x'' + y'' + z'') = 0.34-0.58$, $z'' / (x'' + y'' + z'') = 0.02-0.06$; Q 为 CN 或 Br , r, s 和 t 分别为 $3-15$ 的整数, r', s' 和 t' 分别为 $1-3$ 的整数, $q = 0-3$, $x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.2-0.7$, $y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.2-0.79$, $z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.01-0.1$, 优选地, $x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.4-0.6$, $y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.35-0.58$, $z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.02-0.05$; e 为 $2-20$ 的整数, f 为 $1-3$ 的整数。

[0035] 所述高价金属离子可以包括 $W, Zr, Ir, Y, Mn, Ru, Ce, V, Zn, Ti$ 和 La 的最高价态

离子和中间价态离子中的一种或多种。所述高价金属离子可以来自于上述元素的盐、络合物或钙钛矿结构的氧化物。其中,所述盐包括上述金属元素的最高价态离子和中间价态离子的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、醋酸盐以及组合复盐中的一种或多种;所述络合物包括上述金属元素的最高价态离子和中间价态离子与环糊精、冠醚、乙酰丙酮、含氮冠醚、含氮杂环、EDTA、DMF 和 DMSO 的络合物中的一种或多种;所述钙钛矿结构的氧化物包括,但不限于: $\text{Ce}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($x = 0.25-0.4$)、 $\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ ($y = 0.1-0.4$) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中的一种或多种。

[0036] 根据本发明提供的制备方法,其中,本发明对所述连接反应进行的程度没有特别的限定,也就是说,只要在具有微孔结构的含氟聚合物薄膜的微孔内连接上了所述具有离子交换功能的基团,并在酸或碱的作用下生成离子交换基团,就可以实现本发明的目的。其中,所述酸包括硫酸、硝酸、盐酸、高氯酸、磷酸中的一种或多种,所述碱包括 NaOH、KOH、LiOH、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、 NH_4OH 、 Et_4NOH 、 Bu_4NOH 中的一种或多种。所述步骤 (a) 的具体操作方法为本领域技术人员所公知,例如,可以参见“等离子体改性 PTFE 膜接枝丙烯酸研究”(《化工技术与开发》2006 年第 35 卷第 04 期)中描述的等离子体改性接枝聚四氟乙烯微孔膜的方法。

[0037] 根据本发明提供的方法,其中,在步骤 (b) 中复合的方式可以包括挤出、热压、溶液浇铸、流延、丝网印刷、喷涂和浸渍中的一种或多种,优选为溶液流延、喷涂或浸渍。其中,所述溶液浇铸、流延、丝网印刷、喷涂和浸渍的方法需要使用所述离子交换树脂的溶液进行,该溶液的溶剂可以为二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、甲基甲酰胺 (NMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、六甲基磷酸胺 (HMPA)、丙酮、水、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、乙二醇和丙三醇中的一种或多种;在该溶液中,所述离子交换树脂的浓度可以为 1-80 重量%,优选为 5-40 重量%。

[0038] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述热处理的温度可以为 30-300℃,优选为 120-250℃;热处理的时间可以为 1-600 分钟,优选为 5-200 分钟。

[0039] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述含有高价金属离子的溶液中高价金属离子的总浓度可以在很大范围内变化,例如,可以为 0.0001-2 摩/升,优选为 0.001-0.5 摩/升;所述浸泡处理的温度可以为 0-100℃,优选为 10-40℃,浸泡处理的时间可以为 0.1-200 分钟,优选为 1-100 分钟。

[0040] 本发明还提供了本发明的质子交换膜或者根据本发明提供的制备方法制备的质子交换膜在质子交换膜燃料电池中的应用。

[0041] 本发明提供的质子交换膜的具有微孔结构的含氟聚合物薄膜与位于其微孔中的离子交换树脂之间具有物理键合,使得该质子交换膜具有优异化学稳定性、机械力学性能及气密性。由于所使用的微孔膜上连接有具有离子交换功能的官能团,因而可以和离子交换树脂通过物理键合形成具有紧密整体结构的膜,而不是像现有技术中的复合膜,仅是将离子交换树脂与微孔膜简单的掺和在一起。本发明提供的质子交换膜在具有高离子交换能力的同时具有良好的机械强度、化学稳定性和气密性。

附图说明

[0042] 以下,结合附图来详细说明本发明的实施方案,其中:

[0043] 图 1 为本发明提供的质子交换膜的截面示意图；

[0044] 图 2 为实施例 1 制得的质子交换膜中的键合示意图。

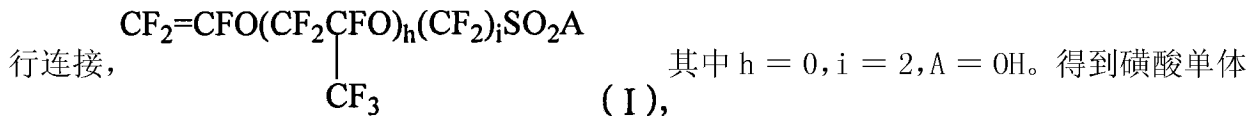
具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述，给出的实施例仅为了阐明本发明，而不是为了限制本发明的范围。

[0046] 实施例 1

[0047] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

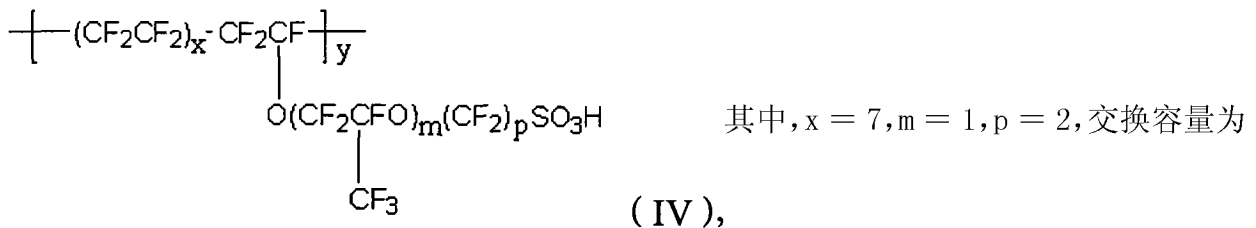
[0048] (1) 通过 Ar 等离子体为引发手段，使尺寸为 $15\text{cm} \times 30\text{cm} \times 15\ \mu\text{m}$ 的具有微孔结构的聚四氟乙烯薄膜（孔隙率 80%，孔径 1 微米）与 0.1 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接，



接枝的聚四氟乙烯。

[0049] (2) 然后，将得到的薄膜在室温下，在浓度为 0.01 摩 / 升的硝酸铈 (Ce^{3+}) 溶液中，将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 100 分钟。

[0050] (3) 在浓度为 25 重量 % 的全氟磺酸树脂 (IV) 的乙醇 - 水（体积比为 1 : 1）溶液中，将步骤 (2) 得到的薄膜浸渍 0.5 分钟，

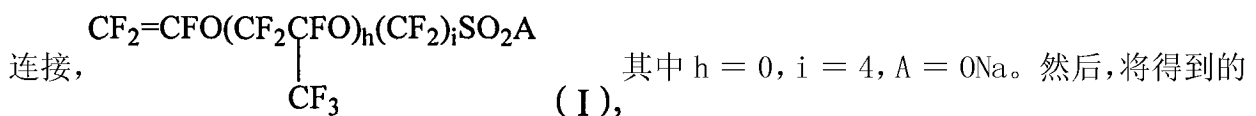


0.97mmol/g, 数量均分子量为 250000。

[0051] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 190°C 下放置 20 分钟，得到厚度为 16 微米的质子交换膜，记作 A1。

[0052] 实施例 2

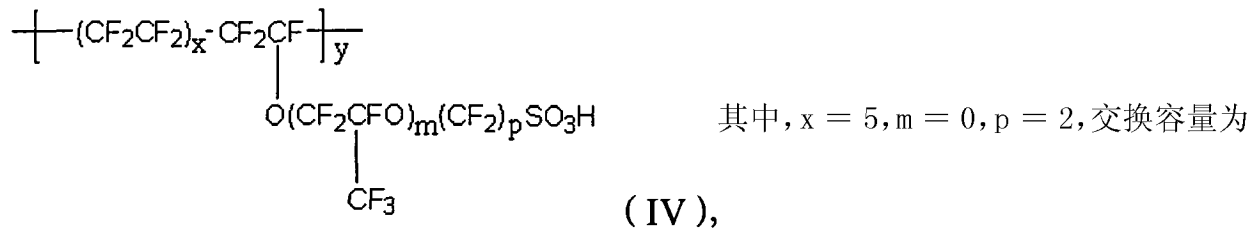
[0053] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。(1) 在氮气氛围下，用 0.9kGy 的 γ 射线接枝法，使尺寸为 $15\text{cm} \times 30\text{cm} \times 10\ \mu\text{m}$ 的具有微孔结构的聚四氟乙烯 - 六氟丙烯薄膜（孔隙率 85%，孔径 0.5 微米）与 0.001 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接，



薄膜在酸或碱的作用下生成离子交换基团。

[0054] (2) 在浓度为 0.1 摩 / 升的硝酸锰 (Mn^{2+}) 溶液中，将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 50 分钟。

[0055] (3) 将浓度为 15 重量 % 的全氟磺酸树脂 (IV) 的丙醇 - 水（体积比为 2.6 : 1）溶液喷涂在步骤 (2) 得到的薄膜的两个表面，



1. 35mmol/g, 数均分子量为 280000。

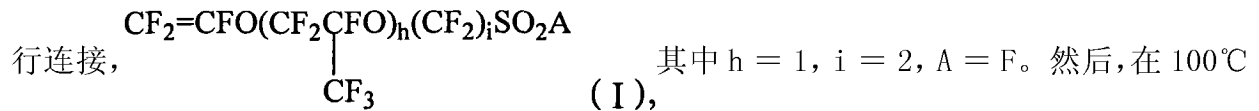
[0056] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 140℃ 下放置 30 秒。

[0057] (5) 重复进行三次步骤 (3) 和 (4) 的操作, 将得到的薄膜在 150℃ 下放置 30 分钟, 得到厚度为 20 微米的质子交换膜, 记作 A2。

[0058] 实施例 3

[0059] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

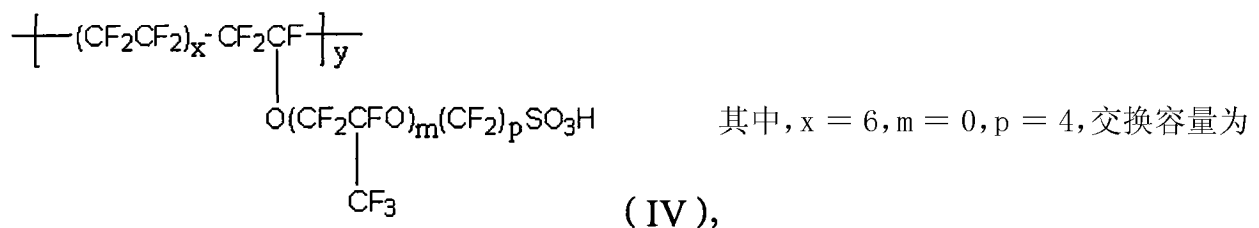
[0060] (1) 利用能量为 1KeV 的电子束对尺寸为 15cm×20cm×10 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯薄膜 (孔隙率 90%, 孔径 2.5 微米) 与 0.001 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,



下, 将得到的薄膜在 10 重量%的 NaOH 溶液 80℃ 中浸泡 2 小时。

[0061] (2) 在浓度为 0.01 摩 / 升的镧 -DMF 络合物 (La^{3+}) 的溶液中浸泡 30 分钟。

[0062] (3) 使用浓度为 10 重量%的全氟磺酸树脂 (IV) 的异丙醇 - 丙醇 - 水 (体积比为 1 : 1 : 0.2) 溶液通过丝网印刷的方法在步骤 (2) 得到的薄膜表面复合,



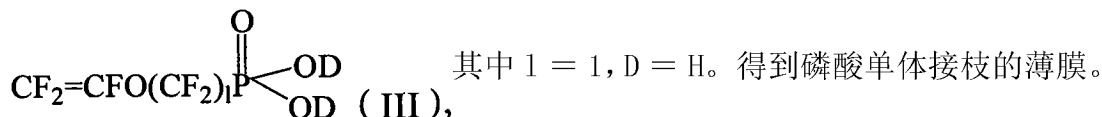
1. 25mmol/g, 数均分子量为 190000。

[0063] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 200℃ 下放置 10 分钟, 得到厚度为 11 微米的质子交换膜, 记作 A3。

[0064] 实施例 4

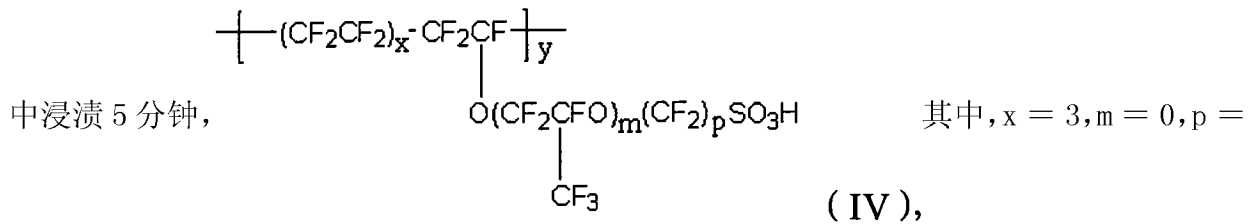
[0065] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0066] (1) 在高真空下使用等离子处理仪以氦气为处理气体, 在 6V 工作电压下产生等离子体处理尺寸为 15cm×20-cm×30 μm 的具有微孔结构的聚偏氟乙烯薄膜 (孔隙率 79%, 孔径 5 微米) 与 0.001 克全氟磷酸单体 (III) 发生反应以进行连接,



[0067] (2) 在浓度为 0.002 摩 / 升的硝酸锆 (Zr^{2+}) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 80 分钟。

[0068] (3) 将步骤 (2) 得到的薄膜在浓度为 5 重量%的全氟磺酸树脂 (IV) 的 DMF 溶液



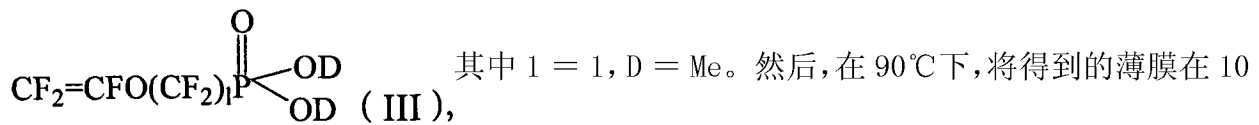
3, 交换容量为 1.5mmol/g, 数均分子量为 310000。

[0069] (4) 在烘箱中将步骤 (3) 得到的薄膜在 100℃ 下干燥 20 秒, 然后在 190℃ 下放置 20 分钟, 得到厚度为 29 微米的质子交换膜, 记作 A4。

[0070] 实施例 5

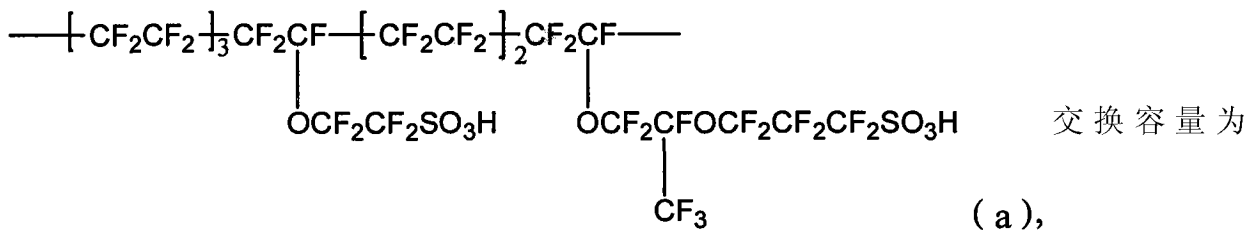
[0071] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0072] (1) 高真空下使用等离子处理仪以氧气为处理气体, 在 7V 工作电压下产生等离子体处理尺寸为 10cm×20cm×50 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯-乙烯薄膜 (孔隙率 95%, 孔径 0.5 微米) 与 0.002 克全氟磷酸单体 (III) 发生反应以进行连接,



重量%的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 2 小时。

[0073] (2) 将浓度为 30 重量%的全氟磷酸树脂 a (结构如下所示) 的 DMSO 溶液喷涂在步骤 (1) 得到的薄膜的两个表面,



1.45mmol/g, 数均分子量为 240000。

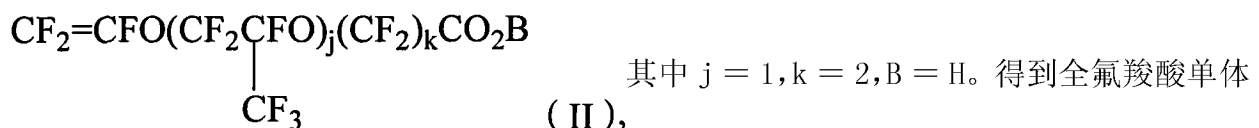
[0074] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 160℃ 下放置 30 秒。

[0075] (5) 重复进行两次步骤 (3) 和 (4) 的操作, 将得到的薄膜在 200℃ 下放置 20 分钟, 得到厚度为 50 微米的质子交换膜, 记作 A5。

[0076] 实施例 6

[0077] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0078] (1) 在等离子体发生器中, 在 1Pa, 利用 H₂ 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×25 μm 的具有微孔结构的聚三氟氯乙烯薄膜 (孔隙率 70%, 孔径 1 微米) 与 0.005 克全氟羧酸单体 (II) 发生反应以进行连接,



接枝的多孔膜。

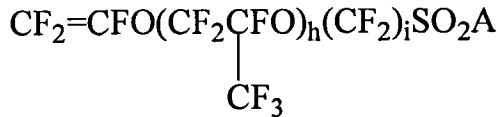
[0079] (2) 将浓度为 20 重量%的全氟磷酸树脂 a (结构如下所示) 的丙醇-水 (体积比 6 : 4) 溶液喷涂在步骤 (1) 得到的薄膜的两个表面,

[0087] (4) 在烘箱中将步骤 (3) 得到的薄膜在 150℃ 下干燥 20 分钟, 得到厚度为 15 微米的质子交换膜, 记作 A7。

[0088] 实施例 8

[0089] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0090] (1) 在等离子体发生器中, 在 1Pa, 利用 He 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×10 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯-六氟丙烯薄膜 (孔隙率 75%, 孔径 1 微米) 与 0.003 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,

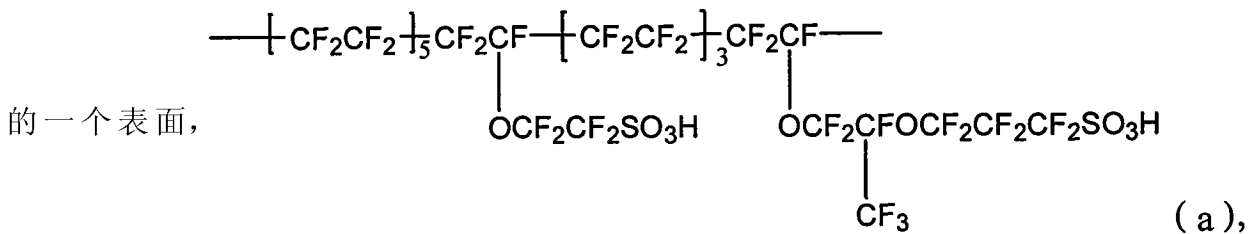


其中 $h = 0, i = 2, A = \text{OH}$ 。然后, 得到全氟磺酸单体接枝的微孔膜。

单体接枝的微孔膜。

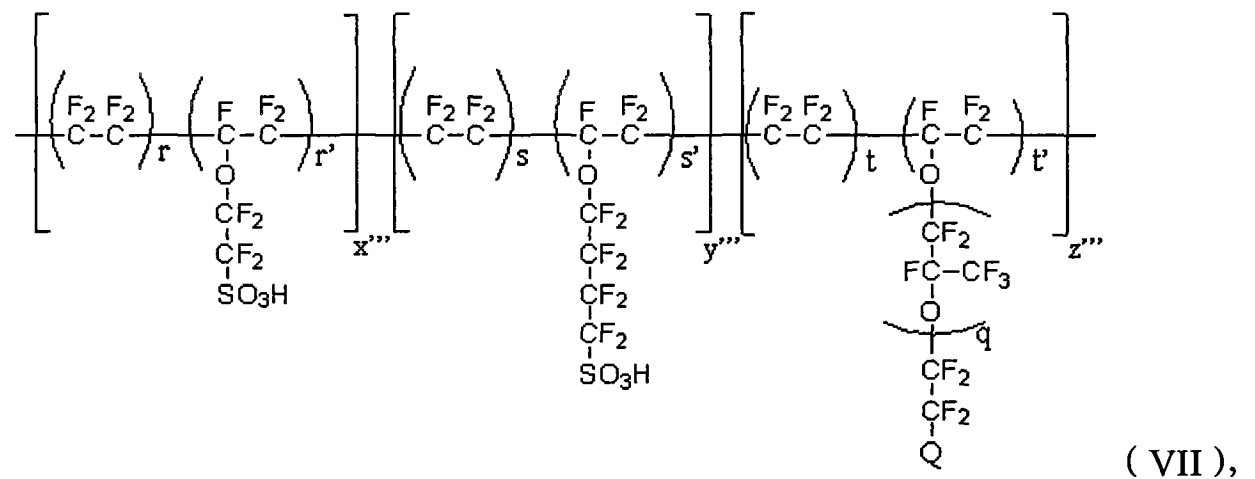
[0091] (2) 在浓度为 0.003 摩 / 升的硫酸钒 (V^{5+}) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 80 分钟。

[0092] (3) 将浓度为 28 重量%的全氟磺酸树脂 a 和全氟磺酸树脂 (VII) 的混合物 (a 和 VII 的重量比为 3 : 1, a 和 VII 的结构如下所示) 的 NMP 溶液浇铸在步骤 (2) 得到的薄膜

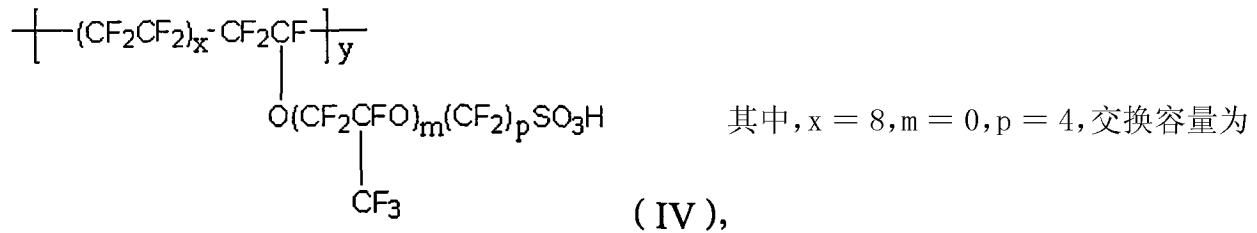


交换容量为 1.23mmol/g, 数均分子量为 210000 ;

[0093]



[0094] 其中, Q 为 CN, $r = 16, s = 9, t = 5, r' = s' = t' = 1, q = 1; x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.5, y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.47, z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.03$, 交换容量为 1.31mmol/g, 数均分子量为 180000。用吹风机微热以去除溶剂。在该薄膜的另一个表面涂覆 15 重量%的全氟磺酸树脂 (IV) 的乙醇-水 (体积比 1 : 1) 溶液,



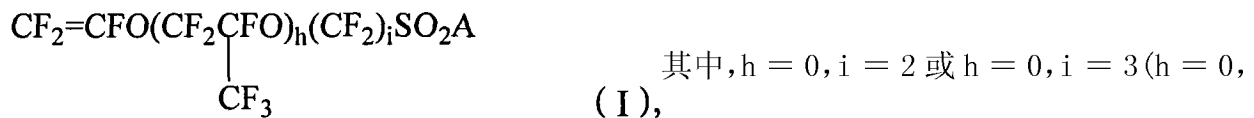
1. 20mmol/g, 数均分子量为 230000。

[0095] (4) 在烘箱中将步骤 (3) 得到的薄膜在 150℃ 下干燥 20 分钟, 得到厚度为 12 微米的质子交换膜, 记作 A8。

[0096] 实施例 9

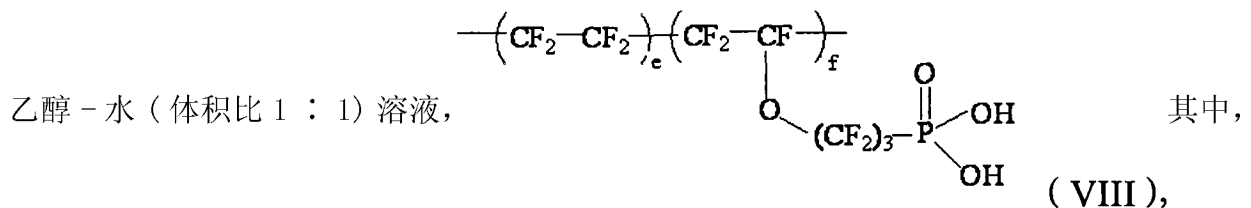
[0097] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0098] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 Ar 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×80 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯薄膜 (孔隙率 97%, 孔径 4 微米) 与 0.001 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,



$i = 2$ 的全氟磺酸单体与 $h = 0, i = 3$ 的全氟磺酸单体的重量比为 2 : 1), $\text{A} = \text{OH}$, 得到全氟磺酸单体接枝的微孔膜。

[0099] (2) 在步骤 (1) 得到的薄膜的一个表面涂覆 10 重量%的全氟磷酸树脂 (VIII) 的



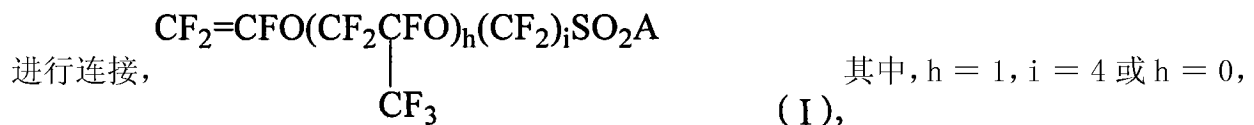
$e = 4, f = 1$, 交换容量为 2. 20mmol/g, 数均分子量为 260000。用吹风机微热以去除溶剂。

[0100] (3) 重复进行四次步骤 (2) 的操作, 将得到的薄膜在 150℃ 下放置 2 分钟, 得到厚度为 80 微米的质子交换膜, 记作 A9。

[0101] 实施例 10

[0102] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

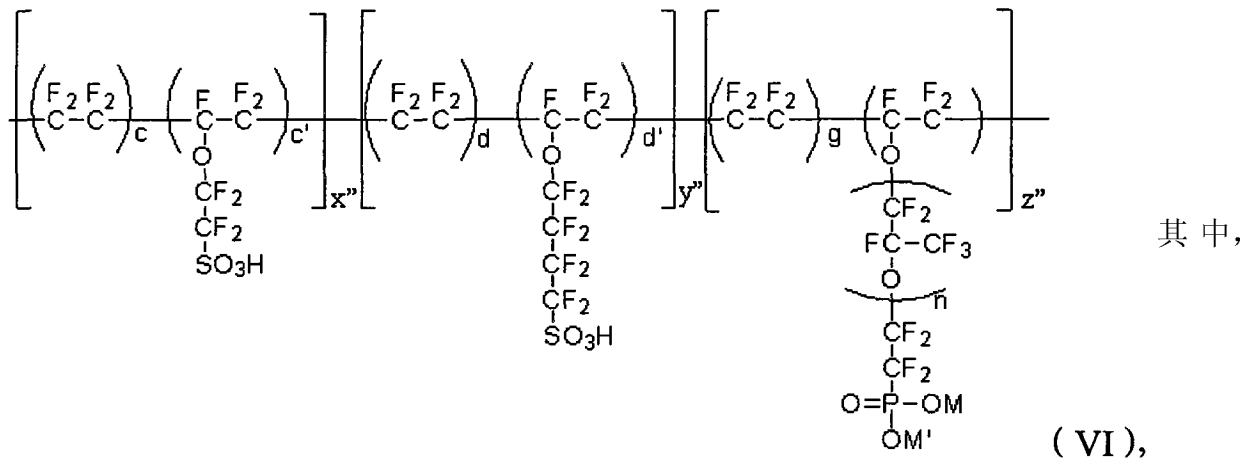
[0103] (1) 利用能量为 1.5KeV 的电子束对尺寸为 15cm×30cm×55 μm 的具有微孔结构的聚三氟氯乙烯薄膜 (孔隙率 85%, 孔径 4 微米) 与 0.002 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以



$i = 3$ ($h = 1, i = 4$ 的全氟磺酸单体与 $h = 0, i = 3$ 的全氟磺酸单体的重量比为 1 : 1), $\text{A} = \text{OH}$, 然后, 得到全氟磺酸单体接枝的薄膜

[0104] (2) 在浓度为 0.3 摩 / 升的磷酸锆 (Zr^{2+}) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 60 分钟。

[0105] (3) 在步骤 (2) 得到的薄膜的一个表面涂覆 10 重量%的全氟磺酸树脂 (VI) 的甲醇-水 (体积比 1 : 1) 溶液,



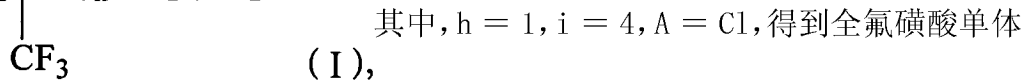
M = M' = H, n = 1, c = 13, d = 9, g = 5, c' = d' = 1; x'' / (x'' + y'' + z'') = 0.5, y'' / (x'' + y'' + z'') = 0.48, z'' / (x'' + y'' + z'') = 0.02, 交换容量为 0.91mmol/g, 数均分子量为 300000。用吹风机微热以去除溶剂。

[0106] (3) 重复进行五次步骤 (3) 的操作, 将得到的薄膜在 150°C 下放置 2 分钟, 得到厚度为 55 微米的质子交换膜, 记作 A10。

[0107] 实施例 11

[0108] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0109] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 Ar 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×18μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯薄膜 (孔隙率 80%, 孔径 2.5 微米) 与 0.001 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,

$$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_h(\text{CF}_2)_i\text{SO}_2\text{A}$$


接枝的薄膜。

[0110] (2) 取 2 克结构如下所示的全氟磺酸树脂前体, 在预热至 150°C 的硫化机中用 30 微米的铝隔板, 施加 3MPa 压力 1 分钟, 熔压形成 45 微米厚的全氟磺酸树脂薄膜, 继而迅速将仍处于可熔融加工状态的全氟磺酸树脂薄膜轻微拉伸, 与步骤 (1) 得到的聚四氟乙烯膜层合。

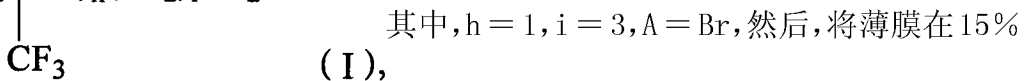
[0111] (3) 将步骤 (2) 得到的层合膜在 240°C 烘箱中热处理 2 分钟, 得到复合膜。

[0112] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 10% 的 NaOH 中 80°C 水解 5 小时后, 再用 5% 的稀硫酸 80°C 浸泡 1 小时, 重复 5 次得到厚度为 20 微米的质子交换膜, 记作 A11。

[0113] 实施例 12

[0114] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0115] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 H₂ 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×25μm 的具有微孔结构的聚偏氟乙烯 (PVDF) 薄膜 (孔隙率 70%, 孔径 1.5 微米) 与 0.5 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,

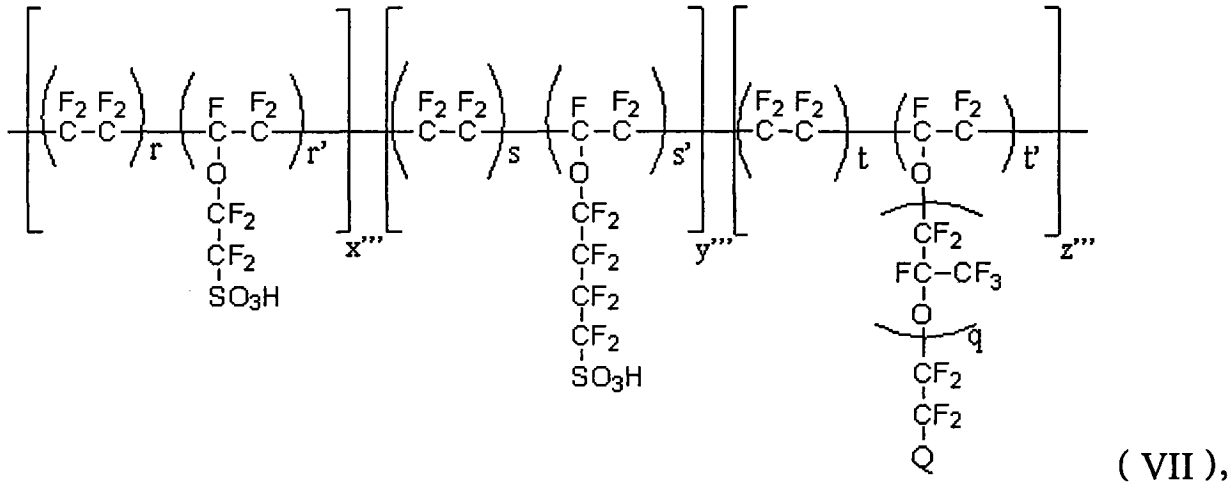
$$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_h(\text{CF}_2)_i\text{SO}_2\text{A}$$


的 KOH 中 100°C 水解 3 小时后, 再用 5% 的稀硫酸 80°C 浸泡 1 小时, 重复 5 次。

[0116] (2) 在浓度为 0.02 摩 / 升的联吡啶 -Ru 络合物 (Ru²⁺) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 100 分钟。

[0117] (3) 将 18 重量%的全氟磺酸树脂 (VII) 的乙醇 - 水 (体积比 1 : 1) 溶液喷涂于步骤 (2) 得到的薄膜的两个表面,

[0118]



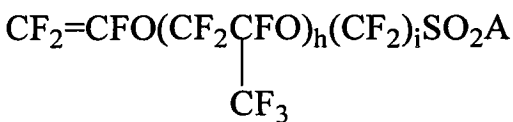
[0119] 其中, Q 为 Br, r = 14, s = 6, t = 4, r' = s' = t' = 1, q = 0 ; x''' / (x''' + y''' + z''') = 0.56, y''' / (x''' + y''' + z''') = 0.4, z''' / (x''' + y''' + z''') = 0.04, 交换容量为 0.90mmol/g, 数均分子量为 170000。将得到的薄膜在 140℃ 的烘箱中干燥 30 秒。

[0120] (4) 重复进行三次步骤 (3) 的操作, 将得到的薄膜在 150℃ 下处理 30 分钟, 得到厚度为 28 微米的质子交换膜, 记作 A12。

[0121] 实施例 13

[0122] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0123] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 H₂ 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×10 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯 - 六氟丙烯薄膜 (孔隙率 85%, 孔径 0.5 微米) 与 0.001 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,

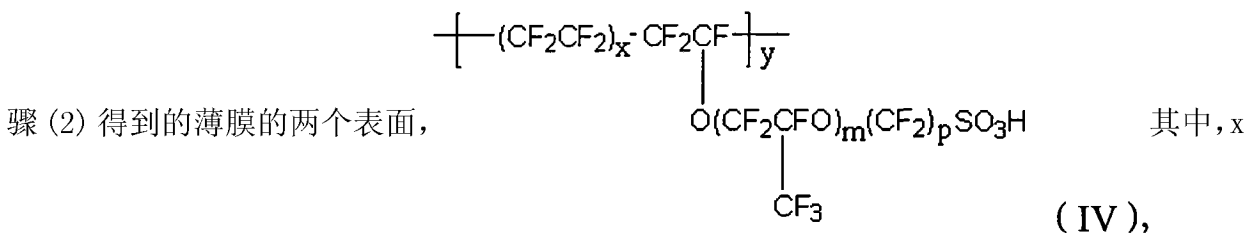


其中, h = 0, i = 4, A = ONa, 然后将得到的薄

膜在 5% 硝酸的作用下生成酸性离子交换基团。

[0124] (2) 在浓度为 0.01 摩 / 升的联吡啶 -Ru 络合物 (Ru²⁺) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 150 分钟。

[0125] (3) 将 15 重量%的全氟磺酸树脂 (IV) 的丙醇 - 水 (体积比 1 : 1) 溶液喷涂于步



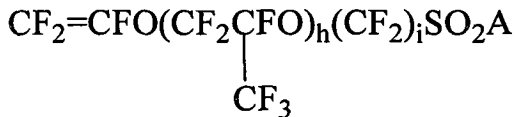
= 2, m = 0, p = 2, 交换容量为 1.45mmol/g, 数均分子量为 220000。将得到的薄膜在 140℃ 的烘箱中干燥 30 秒。

[0126] (4) 重复进行五次步骤 (3) 的操作, 将得到的薄膜在 150°C 下处理 30 分钟, 得到厚度为 20 微米的质子交换膜, 记作 A13。

[0127] 实施例 14

[0128] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0129] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 H₂ 为工作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×20 μm 的具有微孔结构的聚四氟乙烯薄膜 (孔隙率 90%, 孔径 2.5 微米) 与 0.03 克全氟磺酸单体 (I) 发生反应以进行连接,

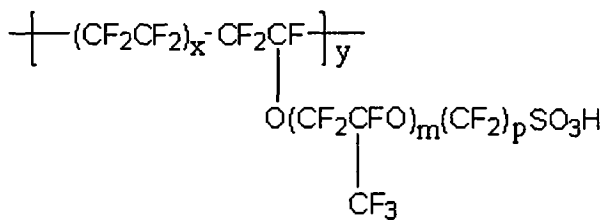


其中, h = 1, i = 2, A = OH, 然后, 得到全氟磺酸单体接枝的薄膜

酸单体接枝的薄膜

[0130] (2) 在浓度为 0.05 摩 / 升的 Ce-DMSO 络合物 (Ce³⁺) 溶液中, 将步骤 (1) 得到的薄膜浸泡 40 分钟。

[0131] (3) 使用浓度为 15 重量 % 的全氟磺酸树脂 (IV) 的异丙醇 - 丙醇 - 水 (体积比 1 : 1 : 1) 溶液通过丝网印刷的方法在步骤 (2) 得到的薄膜表面复合,



其中, x = 4, m = 0, p = 4, 交换容量为

(IV),

1.18mmol/g, 数均分子量为 180000。

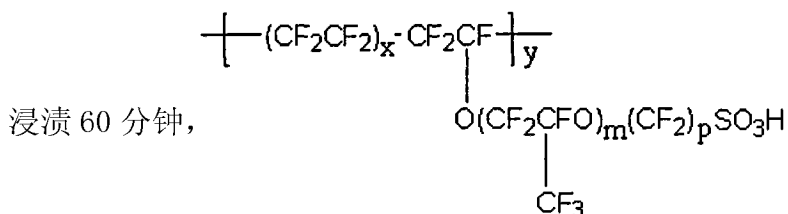
[0132] (4) 将步骤 (3) 得到的薄膜在 200°C 下处理 10 分钟, 得到厚度为 20 微米的质子交换膜, 记作 A14。

[0133] 实施例 15

[0134] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0135] (1) 在等离子体发生器中, 在 2Pa, 利用 SO₂ 为作气体, 产生等离子体使尺寸为 15cm×30cm×20 μm 的具有微孔结构的聚偏氟乙烯薄膜 (孔隙率 79%, 孔径 5 微米) 形成含有离子交换基团的薄膜。

[0136] (2) 将步骤 (1) 得到的薄膜在浓度为 5 重量 % 的全氟磺酸树脂 (IV) 的 DMF 溶液中



浸渍 60 分钟,

其中, x = 4, m = 0, p =

(IV),

3, 交换容量为 1.5mmol/g, 数均分子量为 160000。

[0137] (3) 在烘箱中将步骤 (2) 得到的薄膜在 100°C 下干燥 20 秒, 然后在 190°C 下放置 20 分钟, 得到厚度为 29 微米的质子交换膜, 记作 A15。

[0138] 实施例 16

[0139] 本实施例用于说明本发明提供的质子交换膜及其制备方法。

[0150] 表 1

[0151]

	编号	测试条件	测试结果
电导率 (S/cm)	C1	测试温度为 95℃, 测试前在饱和湿度/25℃ 的干燥器中干燥两天	0.0216/0.0041
	A1		0.0286/0.0108
	A2		0.0275/0.0131
	A5		0.0292/0.0113
	A7		0.0287/0.0118
	A11		0.0303/0.0124
	A12		0.0312/0.0113
拉伸强度 (MPa)	C1	国标 (GB/T20042.3-2009)	30
	A1		36
	A2		35
	A5		36
	A7		38
	A11		32
	A12		40

[0152]

氢气渗透电 流(mA/cm ²)	C1	电化学方法 (GB/T20042.3-2009)	>4
	A1		0.12
	A2		0.12
	A5		0.15
	A7		0.11
	A11		0.11
	A12		0.12
尺寸变化率 (%)	C1	GB/T20042.3-2009	6%
	A1		1.7%
	A2		2%
	A5		0.7%
	A7		2.3%
	A11		2.1%
	A12		1.6%

[0153] 由表 1 可以看出,本发明的质子交换膜的 95℃电导率、拉伸强度、氢气渗透电流和尺寸变化率的性能均优于现有的质子交换膜。

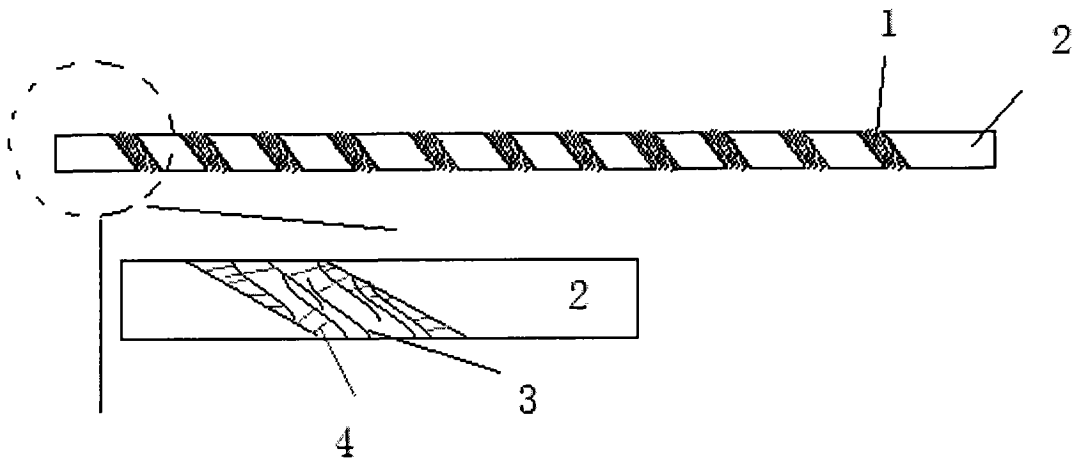


图 1

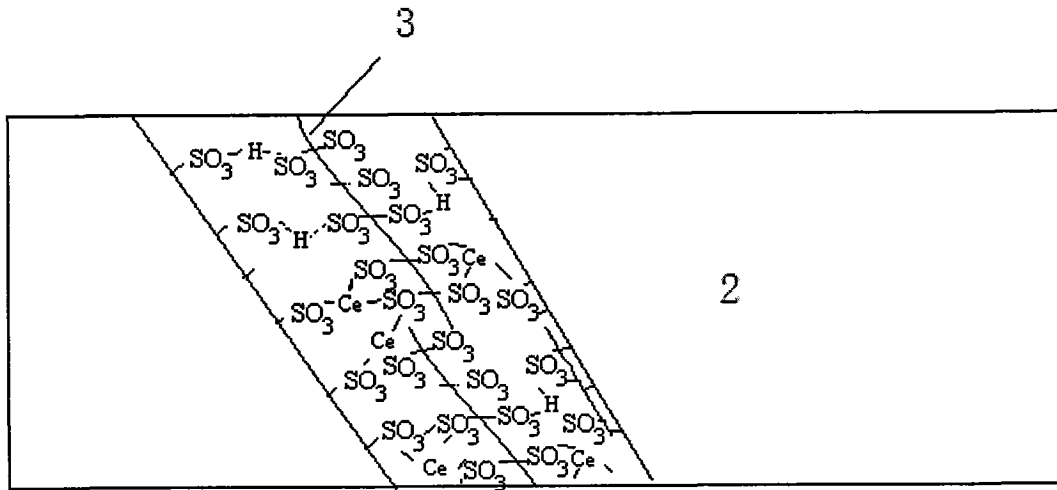


图 2