



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101757862 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200910231165.9

C08K 3/34 (2006.01)

(22) 申请日 2009.12.10

(56) 对比文件

(73) 专利权人 山东东岳神舟新材料有限公司
地址 256401 山东省桓台县唐山镇

CN 101330150 A, 2008.12.24, 全文 .
US 2005238937 A1, 2005.10.27, 全文 .
CN 1114237 A, 1996.01.03, 全文 .

(72) 发明人 张永明 唐军柯 刘萍 张恒
王军

审查员 贺隽

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 许德山

(51) Int. Cl.

B01D 71/32 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

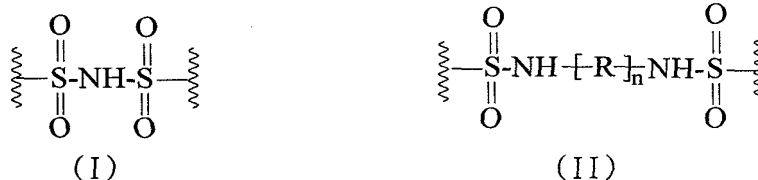
(54) 发明名称

一种微孔膜增强的含氟交联掺杂离子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及到一种微孔膜增强的含氟交联掺杂离子交换膜,属于功能高分子复合材料领域。该离子交换膜以微孔膜作为增强物,含辅助质子传导物质,以全氟离子交换树脂为成膜树脂,在全氟离子交换树脂之间形成酰胺化学交联结构,且该化学交联结构上的酸性交换基团和高价金属化合物物理键合,从而形成交联双重网状结构。本发明制备的离子交换膜具有优异的高温导电性、尺寸稳定性及良好的机械强度和稳定性,尤其具有非常优异的防气体渗透性能。

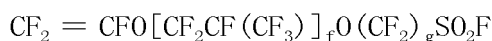
1. 一种离子交换膜,其特征在于:将添加了辅助质子传导物质的全氟离子交换树脂填充到微孔膜中,同时全氟离子交换树脂分子之间形成具有酰胺或酰亚胺化学交联结构,且该化学交联结构上的酸性基团和高价金属化合物物理键合,从而形成交联双重网状结构;所述化学交联结构具有(I)或(II)的交联桥结构:



其中,R为亚甲基或全氟亚甲基,n为0~5的整数;

所述全氟离子交换树脂是由四氟乙烯、一种或几种含酸性交换基团的全氟烯单体共聚形成;

所述含酸性交换基团的全氟烯单体选自如下式(A):



f = 0 或 1 ; g = 2 ~ 4 的整数 (A);

所述高价金属化合物的金属元素选自下列元素之一或组合:W、Ir、Y、Mn、Ru、V、Zn 或 La 元素;且

所述高价金属化合物选自这些金属元素的最高价态和中间价态的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或醋酸盐中的一种或组合复盐;

或选自这些金属元素的最高价态和中间价态的环糊精、冠醚、乙酰丙酮、乙二胺四乙酸、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基亚砷络合物;

或选自这些金属元素的最高价态和中间价态的氢氧化物;

或选自这些金属元素的最高价态和中间价态的具有钙钛矿结构的氧化物。

2. 如权利要求1所述的离子交换膜,其特征在于:所述冠醚选自含氮冠醚。

3. 如权利要求1所述的离子交换膜,其特征在于:所述微孔膜选自膨体聚四氟乙烯薄膜、微孔聚四氟乙烯-六氟丙烯膜、多孔聚酰亚胺薄膜、SiO₂膜、TiO₂膜、ZrO₂膜、Al₂O₃薄膜或多孔玻璃膜。

4. 如权利要求1所述的离子交换膜,其特征在于:所述辅助质子传导物质选自:SiO₂、ZrO₂、TiO₂、BPO₄、Zr₃(PO₄)₄、Zr(HPO₄)₂、H₃PW₁₂O₄₀、CsHSO₄、CsH₂PO₄、H-丝光沸石、H-蒙脱石、HZr₂(PO₄)₃、Ce(HPO₄)₂、Ti(HPO₄)₂或Zr₂H(P₃O₁₀)₂中的一种或几种。

5. 如权利要求1-3任一项所述的离子交换膜,其特征在于:所述高价金属化合物负载在所述辅助质子传导物质上。

6. 如权利要求1-3任一项所述的离子交换膜,其特征在于:所述高价金属化合物选自这些金属元素的最高价态和中间价态的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或醋酸盐中的一种或组合复盐。

7. 如权利要求1-3任一项所述的离子交换膜,其特征在于:所述高价金属化合物选自这些金属元素的最高价态和中间价态的环糊精、冠醚、乙酰丙酮、乙二胺四乙酸、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基亚砷络合物。

8. 如权利要求1-3任一项所述的离子交换膜,其特征在于:所述高价金属化合物选自

这些金属元素的最高价态和中间价态的氢氧化物。

9. 如权利要求 1-3 任一项所述的离子交换膜,其特征在于:所述高价金属化合物选自这些金属元素的最高价态和中间价态的具有钙钛矿结构的氧化物。

10. 如权利要求 9 所述的离子交换膜,其特征在于:所述具有钙钛矿结构的氧化物为 $\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$, 其中 $y = 0.1 \sim 0.4$ 。

一种微孔膜增强的含氟交联掺杂离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能高分子复合材料领域,涉及一种微孔膜增强含氟交联掺杂离子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池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 exchange membrane, PEM) 是质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的关键材料。

[0003] 现在所使用全氟磺酸质子交换膜在较低温度下 (80℃) 和较高的湿度下具有良好的质子传导性和化学稳定性。但是,它们也有很多的缺陷:如尺寸稳定性差、机械强度不高、化学稳定性差等。膜在不同的湿度下吸水率和因吸水而导致的尺寸膨胀也不同,当膜在不同工况下变换时,膜的尺寸也将因此发生变化。如此反复,最终导致质子交换膜发生机械破损。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上非氟基团,导致膜发生化学降解和破损、起泡。最后,当全氟磺酸交换膜的工作温度高于 90℃ 时,由于膜的迅速失水而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。但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。还有就是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,甲醇渗透率非常大,这成为致命的问题。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成为燃料电池工业所面临的重大课题。

[0004] 美国专利 US5834523 (Ballard 公司) 中把磺化的 α , β , β -三氟苯乙烯磺酸与间-三氟甲基- α , β , β -三氟苯乙烯共聚物的甲醇/丙醇溶液浸渍在溶胀的多孔 PTFE 膜的孔中,然后在 50℃ 下晾干,得到复合膜。

[0005] US5547551 中采用质量浓度为 5% 的全氟磺酸树脂溶液,并向其中加入一定量的非离子表面活性剂来增强溶液的润湿性,从而促进全氟树脂对 PTFE 微孔膜中膜孔的浸入。用刷子把混合溶液刷到 20 μ m 厚的聚四氟乙烯膨体上,在 140℃ 下处理后,把复合膜浸泡在异丙醇中除去膜内的活性剂。

[0006] 但通过全氟磺酸树脂填充多空膜制的膜往往具有填充不完全等缺点,因而使得膜有很高的气体渗透率。

[0007] 交联技术可以提高聚合物的热稳定性、减少溶剂的溶胀、提高聚合物的机械强度。因此,交联技术已广泛用于分离吸附及各种橡胶弹性体等领域。目前,为解决全氟磺酸质子交换膜所存在的问题,以探索和研究了很多交联技术。

[0008] US20070031715 描述了磺酰氯交联生成磺酰酐的交联方法,在该方法中所形成的磺酰酐交联结构可以有效地提高膜的机械强度,但是该交联结构有明显的缺点:磺酰酐单元对碱是不稳定的。

[0009] US20030032739 则通过在分子链上的磺酰基在分子链间烷基连接而达到交联的目的。该交联可以很好地降低膜的溶剂溶胀性,但是为得到该交联结构所需的很多步骤,不适宜于工业化过程。

[0010] US6733914 公开的将熔融挤出的全氟磺酰氟型膜在氨水中浸泡,形成磺酰亚胺交联结构的质子交换膜,这样处理的全氟磺酸膜具有良好的机械强度和尺寸稳定性。但是利用该专利所得到的膜将是不均匀的膜,因为氨气通过渗透的方法进入薄膜,在渗透的过程中氨气会和磺酰氟发生反应,反应的磺酰氟将阻止氨气向膜内部的进一步扩散,从而在膜的表面形成很高的交联密度,而膜的内部几乎没有发生交联。表面大的交联使得膜的电导率急剧下降。

[0011] CN200710013624.7 和 US7259208 公开的含有三嗪环交联结构全氟磺酸膜,同样具有良好的机械强度和尺寸稳定性。

[0012] 为解决含氟磺酸膜的高温质子传导行为,将很多辅助质子传导物质加入到含氟磺酸交换膜中。选取的辅助质子传导物质需要满足如下性能:(1) 粒子具有较好的保水能力,也就是有较高的失水温度;(2) 与质子交换树脂具有较好的相容性;(3) 粒子具有一定的质子传导能力;(4) 易于获得更小的纳米级粒子;(5) 粒子的结构稳定性好,在吸、脱水过程中不伴随明显的结构变化;(6) 有利于保持或提高质子交换膜的力学强度或物理尺寸稳定性。采用的辅助质子传导物质粒子通常是 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 或 ZrO_2 粒子,杂多酸或固体酸粒子,沸石族矿物粒子,蒙脱石等层型粘土矿物及其插层粘土矿物等。

[0013] 例如,中国专利 CN1862857 公开了向含氟磺酸树脂中加入 SiO_2 等辅助质子传导物质,可以提高质子交换膜的高温导电性能。

[0014] J. Electrochem. Soc. (V154, 2007, p, B288-B295) 中描述了将 Nafion 树脂和磷酸锆复合成膜。该膜在相对湿度小于 13% 仍然有很高的电导性。但加入辅助质子传导物质往往会使膜的强度降低。

[0015] 化学交联往往不能得到更高的交联度,因而也就不能从根本上解决膜的使用问题。

[0016] 用于燃料电池的全氟磺酸离子膜需要满足要求:稳定、高电导率、高机械强度。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 $\text{IEC} = 1000/\text{EW}$),同时膜的强度也降低,而且膜的气体渗透性也随之上升,这将对燃料电池产生非常严重的影响。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得以实用的关键。

发明内容

[0017] 针对现有技术的不足,本发明人经过深入研究,在付出了创造性劳动后,完成了本发明。

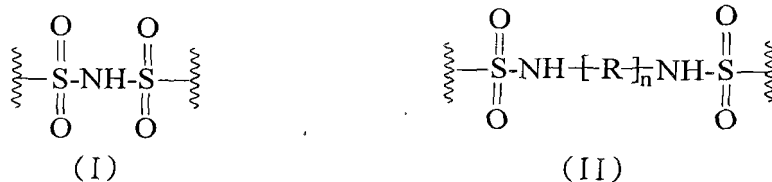
[0018] 本发明提供一种微孔膜增强酰胺交联掺杂全氟离子交换膜。

[0019] 本发明的技术方案如下:

[0020] 一种微孔膜增强酰胺交联掺杂全氟离子交换膜,其特征在于:将辅助质子传导物质填充到以微孔膜中,同时全氟离子交换树脂分子之间形成具有酰胺或酰亚胺化学交联结

构,且该化学交联结构上的酸性基团和高价金属化合物物理键合,从而形成交联双重网状结构;所述化学交联网络结构具有(I)或(II)的交联桥结构:

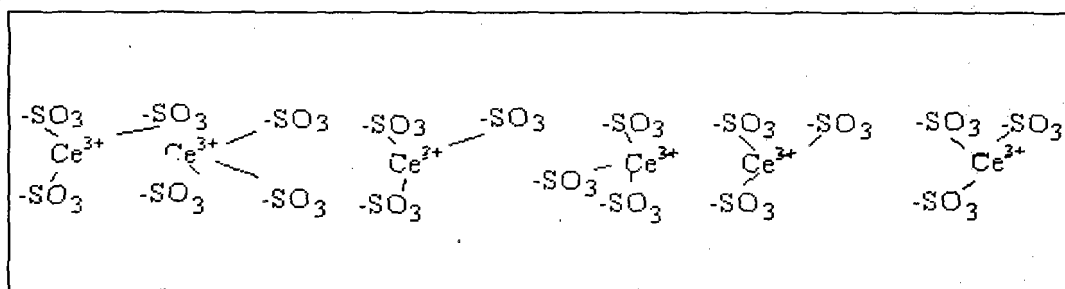
[0021]



[0022] 其中,R为亚甲基或全氟亚甲基,n为0~5的整数;

[0023] 高价金属化合物[以Ce离子为例]与酸性交换基团[以磺酸根为例]的所述物理键合交联网络结构如(III)所示

[0024]



(III)

[0025] 所述全氟离子交换树脂是由四氟乙烯、一种或几种含酸性交换基团的全氟烯单体共聚形成,或一种或多种上述共聚物的混合物。所述离子交换树脂的EW值并没有特别的限定,例如可为600~1300,优选为700~1200。

[0026] 该共聚反应是有机化学高分子领域内的公知常识,只要明确了具体的共聚单体,则对本领域熟练技术人员来说,可显而易见地根据现有技术来选择合适的共聚反应条件,如温度、时间、溶剂、引发剂等,从而得到本发明的全氟离子交换树脂。

[0027] 所述含酸性交换基团的全氟烯单体选自如下式(A):



[0029] $f = 0$ 或 1 ; $g = 2 \sim 4$ 的整数 (A)

[0030] 优选地,所述含氟离子交换树脂在微孔膜的表面交联,或在微孔膜的空隙内交联。

[0031] 所述微孔膜是有机微孔膜或无机微孔膜,孔径为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$;厚度为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$,优选为 $10 \sim 80 \mu\text{m}$,最优选为 $20 \sim 60 \mu\text{m}$;孔隙率为 $30 \sim 99\%$,优选为 $40 \sim 80\%$,最优选为 $50 \sim 70\%$ 。

[0032] 其中有机微孔膜优选聚合物微孔膜,如氟碳聚合物膜;无机微孔膜特别优选超薄 SiO_2 膜、 TiO_2 膜、 ZrO_2 膜或多孔玻璃膜等。更优选地,有机微孔膜选自膨体聚四氟乙烯薄膜、微孔聚四氟乙烯-六氟丙烯膜、多孔四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、或多孔聚酰亚胺薄膜;无机微孔膜选自多孔 Al_2O_3 薄膜、磷酸改性的 ZrO_2 微孔膜、硫酸改性得 ZrO_2 微孔膜、改性二氧化硅微孔膜、微孔玻璃膜薄膜或分子筛薄膜。

[0033] 所述微孔膜最好进行表面硅酸化、磺化、硫酸化、磷酸化等亲水化改性。

[0034] 例如对氟碳聚合物膜来说,可对表面进行硅酸化、磺化、硫酸化、磷酸化等改性。

现有的对于聚四氟乙烯的表面改性方法都适合于对氟碳聚合物膜的改性,包括钠萘溶液的还原改性法、激光辐射改性法、等离子改性法和硅酸活化法。其中优选硅酸活化法,因为它可以在氟碳聚合物膜表面上直接沉积上保水的二氧化硅。通过改性后氟碳聚合物膜表面有了亲水的基团,但最好在此基础上再进一步的改性如将改性的纤维在正硅酸乙酯、 $ZrOCl_2-H_3PO_4$ 或钛酸酯等中进行进一步的改性。

[0035] 而对于无机微孔膜的表面改性,则可将这些无机微孔膜直接放置于正硅酸乙酯、 $ZrOCl_2-H_3PO_4$ 、钛酸酯、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 等中进行改性,也可在合成无机微孔膜时加入改性剂直接生成改性无机微孔膜,例如将磷酸酯和正硅酸乙酯混合,用碱凝胶成改性膜。例如制备二氧化硅改性的多孔聚四氟乙烯膜的具体方法,就是将多孔聚四氟乙烯膜放置在 $SiCl_4$ 气氛中 1 个小时后升温到 $110^\circ C$ 并保持 1 小时,再冷却到 $60^\circ C$ 后,喷水处理得到二氧化硅改性的多孔聚四氟乙烯膜。

[0036] 二氧化硅改性的多孔玻璃膜方法为将多孔玻璃膜置于 $Ti(OEt)_4$ /水混合体系中搅拌下加入浓氨水,水解静置得到二氧化钛修饰的多孔玻璃膜。也可以将无机超薄膜如 TiO_2 膜、 ZrO_2 膜直接在 H_3PO_4 和 H_2SO_4 等无机酸中浸泡表面改性。

[0037] 还有一种共同析出的改性无机超薄膜的方法,例如如磷酸三乙酯与正硅酸乙酯(1 : 100 质量比)混合加入水及浓氨水,静置凝胶 12 小时,然后利用表面活性剂如十六烷基三甲基氯化铵作模板凝胶磷酸,得到改性超薄二氧化硅膜。

[0038] 由于多孔膜进行了表面活化改性,具有酸性或功能基团使得多孔膜与成膜树脂之间可通过高价金属化合物的物理键合形成强的交联作用。

[0039] 所述辅助质子传导物质具体选自下列之一或组合:

[0040] (1) 氧化物,如通式所示: $QO_{e/2}$; $e = 1 \sim 8$; 其中 Q 为第二、三、四、五主族元素或过渡元素,具体如: SiO_2 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 或 OsO_4 ;

[0041] (2) 磷酸盐,包括第一、二、三、四、五主族元素、过渡元素的各种形式的正磷酸盐和缩聚磷酸盐;具体如: BPO_4 、 $Zr_3(P_3O_4)_4$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ 、 $HZr_2(P_3O_4)_3$ 、 $Ce(HPO_4)_2$ 、 $Ti(HPO_4)_2$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 CsH_2PO_4 、 $CaHPO_4$ 、 $MgHPO_4$ 、 $HSbP_2O_8$ 、 $HSb_3P_2O_{14}$ 、 $H_5Sb_5P_2O_{20}$ 、 $Zr_5(P_3O_{10})_4$ 或 $Zr_2H(P_3O_{10})_2$;

[0042] (3) 多酸、多酸盐、及其水合物,如通式所示: $A_iB_jC_kO_l \cdot mH_2O$; 其中 A 可为一、二、三、四、五价基团的第一、二、三、四、五主族元素或过渡元素; B、C 可为第二、三、四、五、六、七主族元素、过渡元素; $i = 1 \sim 10$, $j = 0 \sim 50$, $k = 0 \sim 50$, $l = 2 \sim 100$, $m = 0 \sim 50$ 。如: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot \alpha H_2O$ ($\alpha = 21-29$)、 $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot \beta H_2O$ ($\beta = 21-29$)、 H_xWO_3 、 $HSbWO_6$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_2Sb_4O_{11}$ 、 $HTaWO_6$ 、 $HNbO_3$ 、 $HTiNbO_5$ 、 $HTiTaO_5$ 、 $HSbTeO_6$ 、 $H_5Ti_4O_9$ 、 $HSbO_3$ 或 H_2MoO_4 ;

[0043] (4) 硅酸盐,包括沸石、 NH_4^+ 处理的沸石、层状硅酸盐、网状硅酸盐、H- 钠沸石、H- 丝光沸石、 NH_4^- 方沸石、 NH_4^- 方钠石、 NH_4^- 镓酸盐或 H- 蒙脱石;

[0044] (5) 硫酸盐,如通式所示: $D_oH_pS_qO_r$; 其中 D 可为一、二、三、四、五价基团的第一、二、三、四、五主族元素或过渡元素; $o = 1 \sim 10$, $p = 0 \sim 10$, $q = 1 \sim 5$, $r = 2 \sim 50$; 如: $CsHSO_4$ 、 $Fe(SO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 、 $LiHSO_4$ 、 $NaHSO_4$ 、 $KHSO_4$ 、 $RbSO_4$ 、 $LiN_2H_5SO_4$ 或 NH_4HSO_4 ;

[0045] (6) 亚硒酸盐和砷化物,如通式所示: $E_sH_tF_uO_v$; 其中 A 可为一、二、三、四、五价基团的第一、二、三、四、五主族元素或过渡元素或; F 可为 As 或 Se; $s = 1 \sim 10$, $t = 0 \sim 10$, $u \sim 1 \sim 5$, $v = 2 \sim 50$; 如: $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 KH_2AsO_4 、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ 或 $Rb_3H(SeO_4)_2$ 。

[0046] 最优选地,辅助质子传导物质选自:SiO₂、ZrO₂、TiO₂、BPO₄、Zr₃(PO₄)₄、Zr(HPO₄)₂、CsHSO₄、H-蒙脱石、CsH₂PO₄、HZr₂(PO₄)₃、Ti(HPO₄)₂、H₃PW₁₂O₄₀或Zr₂H(P₃O₁₀)₂中的一种或几种。它们与全氟离子交换树脂的质量比为0.5~50:100,优选为1~40:100,更优选为5~20:100;所述辅助质子传导物质的粒径为0.001~5μm,优选为0.01~4μm,更优选为0.1~3μm,最优选为1~2μm。

[0047] 所述高价金属化合物的金属元素选自下列元素之一或组合:W、Ir、Y、Mn、Ru、V、Zn、或La元素。这些元素化合物占全氟离子交换树脂的质量的0.001~5%,优选为0.01~4%,更优选为0.1~3%,最优选为1-2%。

[0048] 所述高价金属化合物可负载在辅助质子传导物质上。

[0049] 所述高价金属化合物可选自这些金属元素的最高价态和中间价态的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或醋酸盐中的一种或组合复盐。

[0050] 所述高价金属离子化合物可选自这些金属元素的最高价态和中间价态的环糊精、冠醚、乙酰丙酮、含氮冠醚及含氮杂环、EDTA(乙二胺四乙酸)、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)或DMSO(二甲基亚砷)络合物。

[0051] 所述高价金属化合物可选自这些金属元素的最高价态和中间价态的氢氧化物。

[0052] 所述高价金属化合物可选自这些金属元素的最高价态和中间价态的具有钙钛矿结构的氧化物,包括但不限于如下化合物Ce_xTi_(1-x)O₂(x=0.25~0.4)、Ca_{0.6}La_{0.27}TiO₃、La_(1-y)Ce_yMnO₃(y=0.1~0.4)或La_{0.7}Ce_{0.15}Ca_{0.15}MnO₃。

[0053] 本发明还提供了所述离子膜的制备方法,包括如下步骤:

[0054] (1) 将含有交联位点的含氟离子交换树脂、辅助质子传导物质及高价金属化合物混合,然后通过挤出、热压增强多孔物复合成膜;

[0055] (2) 成膜期间或成膜后进行交联,形成式(I)或(II)所示的交联桥。

[0056] 形成(I)或(II)交联结构的方法是:利用磺酰氟、磺酰氯、磺酰溴型树脂与氨、胍、有机二胺或能够经化学处理释放出氨、胍、有机二胺的物质反应得到。

[0057] 所述有机二胺为C₁~C₁₀的烷基或含氟C₁~C₁₀烷基二胺;所述能够经化学处理释放出氨、胍、有机二胺的物质包括但不限于氨、胍或有机二胺的有机或无机酸盐、尿素或胍。

[0058] (3) 依次经碱液、酸液后处理得到微孔膜增强的交联含氟离子交换膜。

[0059] 所述酸为盐酸、硫酸或硝酸;所述碱为LiOH、NaOH或KOH;所述碱液和酸液均为水溶液。

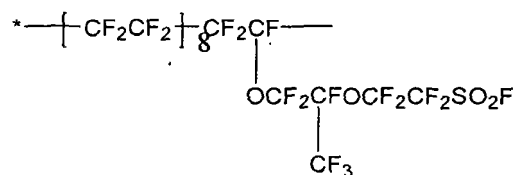
[0060] 也可以在(3)成膜水解酸化后将膜浸泡在高价金属化合物的溶液中。

[0061] 在本发明微孔膜增强酰胺结构交联掺杂全氟离子交换膜中,同时使用了微孔膜、酰胺结构交联网络、高价金属化合物与酸性交换基团形成的物理交联网络等多种手段,从而同时发挥协同作用,提高了离子膜的机械强度。本发明克服了仅使用微孔膜增强时所引起的膜不密实、透气率高等缺点,还克服了仅用化学键合交联所导致的交联度不高的缺点。在微孔膜增强和酰胺交联网络改性的基础上,使用高价金属化合物与酸性交换基团形成的物理交联网络,不仅仅大大增加了膜在长宽方向的尺寸稳定性,和膜在厚度方向的稳定性大大增加(其改善程度远高于微孔膜增强和酰胺交联网络改性的膜,中国专利200810138427.2)。还有一点是未曾料到的,即是膜的化学稳定性也大大提高,究其原因,因

[0075] 实施例 4 :

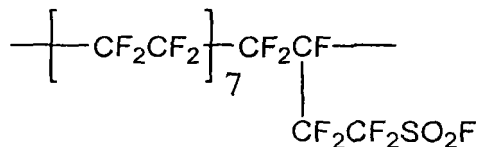
[0076] 将重复单元为

[0077]



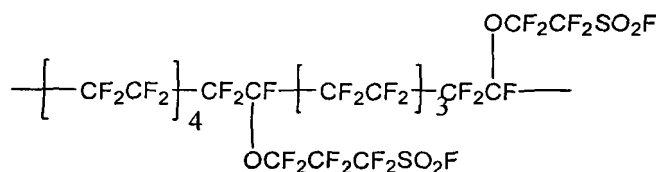
[0078] 的聚合物树脂、重复单元为 :

[0079]



[0080] 的聚合物树脂和重复单元为

[0081]

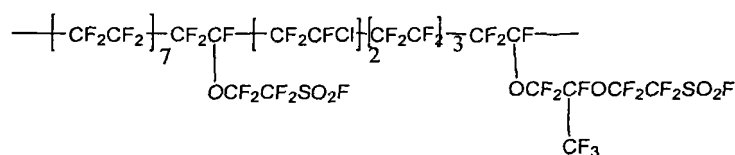


[0082] 的聚合物以质量比为 1 : 7 : 1 的比例进行混合, 然后加入 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ (粒径为 $0.05 \mu\text{m}$, 占树脂总重量的 12%) 和少量的尿素, 在螺杆挤出机中混合熔融挤出, 并与厚度为 $50 \mu\text{m}$ 和孔隙率为 90% 膨胀聚四氟乙烯膜热压融合, 再 KOH 水解、 HNO_3 酸化得形成交联结构的增强膜, 将该膜浸泡在乙酰丙酮 - Ir(III) 的 DMF 溶液中, 得到高价 Ir 改性的交联微孔膜增强膜。

[0083] 实施例 5 :

[0084] 将重复单元为

[0085]



[0086] 、EW = 1200 的聚合物树脂, 粒度为 $0.02 \mu\text{m}$ 的 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 混合 (质量比为 100 : 1), 然后和硅酸改性的膨胀四氟乙烯多孔膜 (厚度为 $10 \mu\text{m}$ 和孔隙率为 80%) 用熔融挤出的方法制备单层膜, 然后将该膜在乙二胺的 NMP 溶液中浸泡, 并高温下处理 3 个小时得到交联的膜。再 KOH 水解、 HNO_3 酸化得磺酸膜, 将该膜浸泡在环糊精 - La(III) 溶液中得到高价镧改性的交联微孔膜增强膜。

[0087] 实施例 6 :

[0088] 将重复单元为

[0089]

[0104]

	编号	测试条件	测试结果
电导率 (S/cm)	比较例 8	T=95℃饱和湿度下/T=25 ℃干燥器干燥两天	0.0381/0.0183
	比较例 9		0.0586/0.0287
	实施例 1		0.0612/0.0374
	实施例 2		0.0599 /0.0369
	实施例 3		0.0578 /0.0323
	实施例 4		0.0595 /0.0341
	实施例 5		0.0658/0.0303
	实施例 6		0.0641/0.0228
拉伸强度 (MPa)	比较例 8	国标	32
	比较例 9		34
	实施例 1		41
	实施例 2		43
	实施例 3		42
	实施例 4		44
	实施例 5		46
	实施例 6		47
氢气渗透电流 (mA/cm ²)	比较例 8	电化学方法	>4
	比较例 9		1.6
	实施例 1		0.21
	实施例 2		0.20
	实施例 3		0.16
	实施例 4		0.21
	实施例 5		0.28
	实施例 6		0.19