

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710300337.4

[51] Int. Cl.

C09K 3/00 (2006.01)

B32B 37/15 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年8月6日

[11] 公开号 CN 101235268A

[22] 申请日 2007.12.27

[21] 申请号 200710300337.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 吕翔宇 王玉江 刘世伟

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

吸湿保水复合膜及制法

[57] 摘要

本发明涉及吸湿保水复合膜及制法。采用具有吸水性的硅胶与聚丙烯酰胺保水性吸湿材料混合后，与全氟磺酸膜复合得到吸湿保水复合膜。使保持膜内具有一定的含水量，保水能力大大的提高。还可以用于装配出：CO 固体电解质传感器，H₂S 固体电解质传感器，SO₂ 固体电解质传感器。采用标准气体；CO 75ppm，H₂S 300ppm，SO₂ 100ppm 进行气体检测，传感器性能稳定，低电流和噪声较液体电解质传感器小，一致性好。

1、吸湿保水复合膜，其特征在于，其成分及结构构成为：全氟磺酸膜两片 $50 \times 50\text{mm}$ ，单片厚度为 20 微米-60 微米；聚丙烯酰胺粉末和硅胶粉末的粒度均为 10 微米~20 微米，硅胶粉末：聚丙烯酰胺粉末重量配比为 1: 1 混合均匀，得到混合粉末，将该混合粉末分别涂在全氟磺酸膜一侧，该混合粉末的厚度为 40 微米~80 微米，将涂有混合粉末的一侧相对复合热压到一起形成复合膜，复合膜厚度 80 微米~200 微米，周边用树脂胶密封。

2、如权利要求 1 所述的吸湿保水复合膜的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

1)、首先将两片 $50 \times 50\text{mm}$ 全氟磺酸膜，用 0.1M H_2O_2 煮沸 30 分钟，取出后再用 0.1M H_2SO_4 煮沸 8 小时，将处理好的全氟磺酸膜放入体积浓度为 50% H_2SO_4 里浸泡待用；

2)、将硅胶粉碎为 10 微米~20 微米粉末，放入干燥箱内烘干；

3)、取吸水材料聚丙烯酰胺的 10 微米~20 微米粉末，放入干燥箱内烘干；

4)、将处理好的吸湿材料聚丙烯酰胺粉末和硅胶粉末的重量配比为 1: 1，用体积浓度为 30%的 H_2SO_4 稀释均匀，分散到全氟磺酸膜上，全氟磺酸膜单层膜厚度 20 微米-60 微米，聚丙烯酰胺和硅胶混合粉末的厚度为 40 微米~80 微米；

5)、取步骤 4) 制备的含有混合粉末的全氟磺酸膜两片，将涂有混合粉末的一侧相对到一起复合热压，复合热压的温度为 60°C - 90°C 、

压力为 25MPa，加温热压形成复合膜，周边用树脂胶密封，得到吸湿保水复合膜。

吸湿保水复合膜及制法

技术领域

本发明涉及吸湿保水复合膜及制法。

背景技术

全氟磺酸膜即 nafion 膜，是一种全氟化的磺酸酯聚合电解质，它由氟碳骨架和许多顶端为磺酸根离子的侧链构成，磺酸根离子具有吸水性，碳氟链具有憎水性。

它的突出优点：①高的化学稳定性；②高的机械强度及在高湿度下高的导电率；③低温下高的电流密度；④离子传导电阻小。

它的缺陷：①单体合成困难；②质子导电率严重依赖膜内水的含量；③温度升高会引起导电率下降。

相关的保水复合膜 1.武汉理工大学实验室采用玻璃纤维毡增强自制的质子交换膜，但此膜在干态下，膜较脆，力学强度不高。（详见高分子通报 2006.6.）

2. 全氟磺酸膜 nafion/SiO₂/聚四氟乙烯(PTFE),由于聚四氟乙烯(PTFE)难于粘接，催化剂附着困难。（见高分子通报 2006.6.）

3.加拿大特力尔大学，采用杂多酸/全氟磺酸复合膜，（见高分子通报 2006.6.）由于杂多酸溶于水，若长时间使用，会从膜中迁移出来，导致膜内失水，性能下降。

发明内容：

本发明结合全氟磺酸膜即 nafion 膜的优点研发了具有良好热力

学, 电化学稳定性能的高质子导电性和保水性的质子交换膜。为了提高全氟磺酸膜 (nafion 膜) 的保水性, 本发明采用具有吸水性的硅胶与聚丙烯酰胺 (保水性) 吸湿材料混合后, 与全氟磺酸膜 (nafion 膜) 复合得到吸湿保水复合膜。使保持膜内具有一定的含水量, 保水能力大大的提高。

吸湿保水复合膜的成分及结构构成为: 全氟磺酸膜 (nafion 膜) 两片 $50 \times 50 \text{mm}$, 单片厚度为 20 微米-60 微米; 聚丙烯酰胺粉末和硅胶粉末的粒度均为 10 微米~20 微米, 硅胶粉末: 聚丙烯酰胺粉末重量配比为 1: 1 混合均匀, 得到混合粉末, 将该混合粉末分别涂在全氟磺酸膜 (nafion 膜) 一侧, 该混合粉末的厚度为 40 微米~80 微米, 将涂有混合粉末的一侧相对复合热压到一起形成复合膜, 复合膜厚度 80 微米~200 微米, 周边用树脂胶密封。

吸湿保水复合膜的制备方法, 步骤和条件为:

1)、首先将两片 $50 \times 50 \text{mm}$ 全氟磺酸膜 (nafion 膜), 用 $0.1 \text{M H}_2\text{O}_2$ 煮沸 30 分钟, 取出后再用 $0.1 \text{M H}_2\text{SO}_4$ 煮沸 8 小时, 将处理好的全氟磺酸膜 (nafion 膜) 放入体积浓度为 $50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 里浸泡待用;

2)、将硅胶粉碎为 10 微米~20 微米粉末, 放入干燥箱内烘干;

3)、取吸水材料聚丙烯酰胺的 10 微米~20 微米粉末, 放入干燥箱内烘干;

4)、将处理好的吸湿材料聚丙烯酰胺粉末和硅胶粉末的重量配比为 1: 1, 用体积浓度为 30% 的 H_2SO_4 稀释均匀, 分散到全氟磺酸膜 (nafion) 膜上, 全氟磺酸膜 (nafion) 膜单层膜厚度 20 微米-60 微米,

聚丙烯酰胺和硅胶混合粉末的厚度为 40 微米~80 微米；

5)、取步骤 4) 制备的含有混合粉末的 nafion 膜两片，将涂有混合粉末的一侧相对到一起复合热压，复合热压的温度为 60℃-90℃、压力为 25MPa，加温热压形成复合膜，周边用树脂胶密封，得到吸湿保水复合膜。

本发明还可以用于装配出：CO 固体电解质传感器，H₂S 固体电解质传感器，SO₂ 固体电解质传感器。

采用大连特种气体厂的标准气体；CO 75PPm，H₂S 300Ppm,SO₂100PPm 进行气体检测，传感器性能稳定，底电流和噪声较液体电解质传感器小。一致性好。

用吸湿保水复合膜的制备 CO 固体电解质传感器的检测结果表 1

表 1 CO 500 ppm

序号	底电流	测试时间 30 秒	测试时间 60 秒	测试时间 90 秒	备注
1	1	120	120	120	
2	2	130	130	130	
3	4	190	200	200	

用吸湿保水复合膜的制备 H₂S 固体电解质传感器的检测结果表 2

表 2 H₂S 50 ppm

序号	底电流	测试时间 30 秒	测试时间 60 秒	测试时间 90 秒	备注
1	1	12	12	12	
2	2	13	13	13	

3	4	19	20	20	
---	---	----	----	----	--

用吸湿保水复合膜的制备 SO_2 固体电解质传感器的检测结果表 3

表 3 SO_2 100 ppm

序号	底电流	测试时间 30 秒	测试时间 60 秒	测试时间 90 秒	备注
1	3	50	50	50	
2	4	49	50	48	
3	4	49	50	50	

本发明的有益效果和优点：

1. 解决了全氟磺酸膜（nafion 膜）内失水，导致性能下降，电导率增高。
2. 解决了电化学传感器长期使用导致电解液干涸，影响寿命。
3. 解决了电化学传感器电解液漏液。

实施例 1

吸湿保水复合膜的制备方法，步骤和条件为：

- 1)、首先取两片直径为 $12 \times 12\text{mm}$ 全氟磺酸膜（nafion 膜），用 $0.1\text{M H}_2\text{O}_2$ 煮沸 30 分钟，取出后再用 $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 煮沸 8 小时，将处理好的全氟磺酸膜(nafion 膜)放入体积浓度为 $50\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 里浸泡待用；
- 2)、将硅胶粉碎为 10 微米~20 微米超细粉末，放入干燥箱内烘干；
- 3)、取吸水材料聚丙烯酰胺的 10 微米~20 微米超细粉末，放入干燥箱内烘干。

4)、将处理好的吸湿材料聚丙烯酰胺超细粉末和硅胶超细粉末按重量配比为 1: 1, 用体积浓度为 30%的 H_2SO_4 稀释均匀, 分散到全氟磺酸膜 (nafion) 膜上, 全氟磺酸膜(nafion)膜, 单层膜厚度 20 微米-60 微米。

5)、将步骤 4) 制备的含有混合粉末的 nafion 膜两片复合到一起, 在 60-90°C、25MPa 加温热压, 形成复合膜, 周边用树脂胶密封, 得到吸湿保水复合膜。

实施例 2

吸湿保水复合膜的制备方法, 步骤和条件为:

1)、首先取两片直径为 $22 \times 22\text{mm}$ 全氟磺酸膜 (nafion 膜), 用 0.1M H_2O_2 煮沸 30 分钟, 取出后再用 0.1M H_2SO_4 煮沸 8 小时, 将处理好的全氟磺酸膜(nafion 膜)放入体积浓度为 50% H_2SO_4 里浸泡待用;

2)、将硅胶粉碎为 10 微米~20 微米超细粉末, 放入干燥箱内烘干;

3)、取吸水材料聚丙烯酰胺的 10 微米~20 微米超细粉末, 放入干燥箱内烘干。

4)、将处理好的吸湿材料聚丙烯酰胺超细粉末和硅胶超细粉末按重量配比为 1: 1, 用体积浓度为 30%的 H_2SO_4 稀释均匀, 分散到全氟磺酸膜 (nafion) 膜上, 全氟磺酸膜(nafion)膜, 单层膜厚度 20 微米-60 微米。

5)、将步骤 4) 制备的含有混合粉末的 nafion 膜两片将涂有混合粉末的一侧相对复合到一起形成复合膜, 复合膜厚度 80 微米~200

微米周边用树脂胶密封。在 60-90℃、25MPa 加温热压，形成复合膜，得到吸湿保水复合膜。

实施例 3

吸湿保水复合膜的制备方法，步骤和条件为：

1)、首先取两片直径为 50×50mm 全氟磺酸膜 (nafion 膜)，用 0.1M H₂O₂ 煮沸 30 分钟，取出后再用 0.1M H₂SO₄ 煮沸 8 小时，将处理好的全氟磺酸膜(nafion 膜)放入体积浓度为 50%H₂SO₄ 里浸泡待用；

2)、将硅胶粉碎为 10 微米~20 微米超细粉末，放入干燥箱内烘干；

3)、取吸水材料聚丙烯酰胺的 10 微米~20 微米超细粉末，放入干燥箱内烘干。

4)、将处理好的吸湿材料聚丙烯酰胺超细粉末和硅胶超细粉末按重量配比为 1: 1，用体积浓度为 30%的 H₂SO₄ 稀释均匀，分散到全氟磺酸膜 (nafion) 膜上，全氟磺酸膜(nafion)膜，单层膜厚度 20 微米-60 微米。

5)、将步骤 4) 制备的含有混合粉末的 nafion 膜两片复合到一起，在 60-90℃、25MPa 加温热压，形成复合膜，周边用树脂胶密封，得到吸湿保水复合膜。

实施例 4 用吸湿保水复合膜的制备铂催化电极复合膜：

取 1 克氯铂酸,稀释至 500ml，放入冰水浴中，冷却降温 20 分钟。5%硼氰化钾溶液，制备出铂催化剂。即铂黑，黑色固体粉末。将全氟磺酸 (nafion) 溶液用乙醇稀释，再将铂催化剂加入稀释后的全氟

磺酸 nafion 溶液，喷涂在四氟乙烯膜上。通过加温热压（60-90℃）25Mpa 复合到全氟磺酸膜（nafion 膜）上。然后，揭去四氟乙烯膜，得到铂催化电极复合膜。

实施例 5 用吸湿保水复合膜的制备金催化剂复合膜：

- 1) 取 1g 氯金酸溶解 250ml H₂O 加热煮沸。
- 2) 取 5g 柠檬酸钠溶解 250ml H₂O 中煮沸。
- 3) 取 20mg 动物胶（明胶）用 10ml H₂O 热水溶解。
- 4) 把溶好的明胶加入金溶液中然后加入柠檬酸钠溶液，加热 15 分钟后冷却。
- 5) 待溶液冷却后滴加聚四氟乙烯（PTFE）乳液，按计算量加 30%。
- 6) 加 30%H₂SO₄ 至 PH1~2 沉淀。倒出水液，得到褐黄色胶体，沉淀待用。将全氟磺酸（nafion）溶液用乙醇稀释，再将金催化剂加入稀释后的全氟磺酸 nafion 溶液，喷涂在四氟乙烯膜上。通过加温热压（60-90℃）25Mpa 复合到全氟磺酸膜（nafion 膜）上。然后，揭去四氟乙烯膜，得到金催化电极复合膜。

本发明还可以用于装配出：CO 固体电解质传感器，H₂S 固体电解质传感器,SO₂ 固体电解质传感器。

采用大连特种气体厂的标准气体；CO 75PPm ， H₂S 300Ppm,SO₂100PPm 进行气体检测，传感器性能稳定，底电流和噪声较液体电解质传感器小。一致性好。