

【11】證書號數：I314793

【45】公告日：中華民國98(2009)年9月11日

【51】Int. Cl. : H01M10/40 (2006.01) H01M6/16 (2006.01)

發明 全 10 頁

【54】名稱：鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之製備方法

【21】申請案號：094139146

【22】申請日：中華民國94(2005)年11月8日

【11】公開編號：200718713

【43】公開日：中華民國96(2007)年5月16日

【72】發明人：吳國梅 WU, GWO MEI；楊純誠；林聲仁 LIN, SHENG JEN；黃季能 HUANG, CHI NENG

【71】申請人：長庚大學 CHANG GUNG UNIVERSITY
桃園縣龜山鄉文化一路259號

【74】代理人：林火泉

【56】參考文獻：

TW 402508

1

2

[57]申請專利範圍：

1. 一種鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之製備方法，包括下列步驟：

準備一極性有機溶劑，並分別裝至二反應容器中；

將一聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA) 加入其中一該極性有機溶劑中，使該聚乙烯醇得以完全溶解於該極性有機溶劑中，以形成一含有聚乙烯醇的反應物溶液，同時將一四級胺

鹽(quaternary amine)加入另一該極性有機溶劑中，使該四級胺鹽得以完全溶解於該極性有機溶劑中，以形成一含有四級胺鹽的反應物溶液；

5. 將該含有聚乙烯醇的反應物溶液以及該含有四級胺鹽的反應物溶液混合，進行高分子摻合反應，以形成一高分子摻合反應生成物溶液；

10. 將該高分子摻合反應生成物溶液倒於一承載盤上，使該極性有機溶劑

得以完全揮發，而形成一高分子薄膜；以及

將該高分子薄膜自該承載盤上取下後，浸泡於一鹼金屬鹼化物溶液中，即可得到一鹼性聚乙烯醇摻合四級胺的高分子電解質薄膜。

- 2.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該含有聚乙烯醇的反應物溶液之製備步驟中，其操作溫度控制係介於40-90°C，且操作時間控制係介於40-120分鐘。
- 3.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該含有四級胺鹽的反應物溶液之製備步驟中，其操作溫度控制係介於30-80°C，且操作時間控制係介於30-100分鐘。
- 4.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該高分子摻合反應生成物溶液之製備步驟中，其摻合攪拌轉速控制係介於300-2000rpm。
- 5.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該高分子摻合反應生成物溶液之製備步驟中，其操作溫度控制係介於30-90°C，且操作時間控制係介於10-20分鐘。
- 6.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該極性有機溶劑揮發的製備步驟中，其操作溫度控制係介於40-70°C，且操作時間控制係介於30-1800分鐘。
- 7.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該極性有機溶劑揮發的製備步驟中，其操作溼度控制係介於5-50RH%。
- 8.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該聚乙烯醇的平均分子量介於20,000-120,000之間。
- 9.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該聚乙烯醇需至少具有80%以上的皂化度。

- 10.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該聚乙烯醇可進行反應的重量百分比介於1-60wt.%之間。
5. 11.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該四級胺鹽的原料係選自於二氫雜雙環辛烷(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane,DABCO)、或三乙基胺鹽(triethyl amine,TEA)、或四乙基胺鹽(tetraethyl amine)。
10. 12.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該四級胺鹽可以三級胺鹽、二級胺鹽、一級胺鹽取代，亦可以使用線性及環狀胺化合物、胺鹽類或氨(NH₃)。
15. 13.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該四級胺鹽之重量百分比介在0.1~50wt.%內可進行反應。
20. 14.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該極性有機溶劑係可為二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、二甲基甲醯胺(Dimethyl formamide, DMF)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)、甲基乙基酮(Methyl ethyl ketone)、丙酮(Acetone)、乙醇(Ethanol)、甲醇(Methanol)、異丙醇(Isopropylalcohol, IPA)或混合醇等之具有極性的有機溶劑。
25. 15.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該極性有機溶劑係可以水取代。
30. 16.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該極性有機溶劑為二甲基亞砜時，其可進行反應的重量百分比濃度係介於10-90wt.%之間。
35. 17.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該承載盤係可為培養皿或玻璃板。
- 40.

- 18.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該鹼金屬鹼化物溶液係可為氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鋰(LiOH)、混合式鹼金屬等。
- 19.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該鹼金屬鹼化物溶液係可為四級胺類、三級胺類、氨等胺類之鹼化物，如四甲基氫氧化銨(tetramethyl ammonium hydroxide, TMAOH)、有機鹼化物等。
- 20.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該鹼性聚乙烯醇摻合四級胺的高分子電解質薄膜中係可摻入一奈米級、次微米級、微米級之粒子或粉末。
- 21.如申請專利範圍第20項所述之製備方法，其中，該奈米級、次微米級、微米級之粒子或粉末，可為親水性的二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯以及各種陶瓷氧化物。
- 22.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該鹼性聚乙烯醇摻合四級胺的高分子電解質薄膜中更可添加0-20wt.%之抗氧化劑。
- 23.如申請專利範圍第22項所述之製備方法，其中，該抗氧化劑之最佳添加濃度係介於0.1-10wt.%之間。
- 24.如申請專利範圍第22項所述之製備方法，其中，該抗氧化物可為環六亞甲基四胺鹽(Hexamethylenetetramine)、或二-β-萘基-對苯二胺(di-beta-naphthyl-para-naphthyl-amine)、或苯基-β-萘胺鹽(phenyl-beta-naphthylamine)，或為磷系、酚系之抗氧化劑。
- 25.如申請專利範圍第1項所述之製備方法，其中，該鹼性聚乙烯醇摻合四級胺的高分子電解質薄膜更可形成於一網狀高分子薄膜片之基材

- 上。
- 26.如申請專利範圍第25項所述之製備方法，其中，該網狀高分子薄膜片可為玻璃纖維布、聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)多孔性纖維、耐龍(Nylon)多孔性薄膜、鐵氟龍(PTFE)網。
5. 27.如申請專利範圍第25項所述之製備方法，其中，該網狀高分子薄膜片的厚度係介於5-5000 μm之間。
10. 28.如申請專利範圍第1、20、22或25項所述之製備方法，其中，該鹼性聚乙烯醇摻合四級胺的高分子電解質薄膜係可應用於鋅空氣電池、鎳氫電池、鎳鎘電池、鎳鋅電池、銀鋅電池、燃料電池、各種金屬空氣電池，與一次或二次鹼性(Zn/MnO₂)電池，以及電容器(capacitors)等儲能電池系統上。
15. 圖式簡單說明：
20. 第一圖為習知高分子薄膜技術之製備流程圖。
- 第二圖為另一習知高分子薄膜技術之製備流程圖。
- 第三圖為聚乙烯醇摻合四級胺鹽(25. (quaternary amine)之分子反應機制示意圖。
- 第四圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之製備流程圖。
30. 第五圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之導電度與參混比例關係圖。
- 第六圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之在不同摻合比例下之循環伏安測試圖。
35. 第七圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之X-射線繞射(XRD)分析圖。
40. 第八(a)圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之

希陶夫方法(Hittorf's method)測試示意圖。

第八(b)圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜之希陶夫方法(Hittorf's method)量測設備實體圖。

第九圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜在不同摻合比例下之拉力試驗應力-應變曲線圖。

第十(a)圖為在觀察倍率為 500 倍下，本發明以聚乙烯醇：四級胺鹽為 1:0 之配方所組成之鹼性高分子電解質薄膜之掃描式電子顯微鏡(Scanning Electronic Microscopy,SEM)表面微觀圖。

第十(b)圖為在觀察倍率為 100 倍下，本發明以聚乙烯醇：四級胺鹽為 1:0.2 之配方所組成之鹼性高分子電解

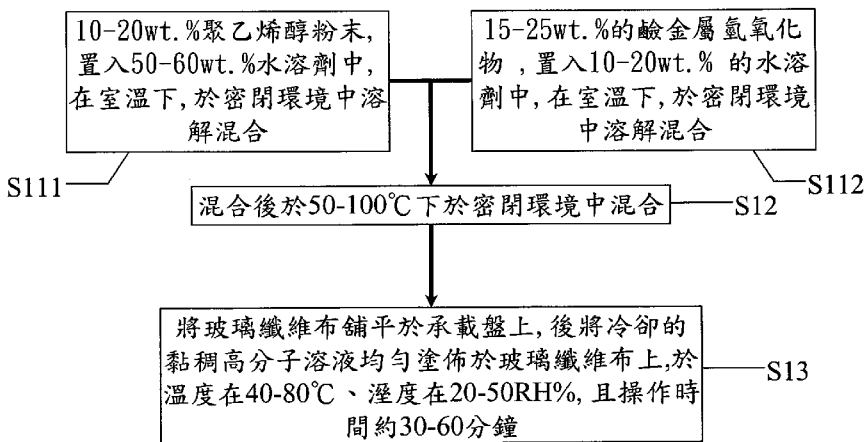
質薄膜之掃描式電子顯微鏡表面微觀圖。

第十(c)圖為在觀察倍率為 250 倍下，本發明以聚乙烯醇：四級胺鹽為 1:1 之配方所組成之鹼性高分子電解質薄膜之掃描式電子顯微鏡表面微觀圖。

第十(d)圖為在觀察倍率為 250 倍下，本發明以聚乙烯醇：四級胺鹽為 1:2 之配方所組成之鹼性高分子電解質薄膜之掃描式電子顯微鏡表面微觀圖。

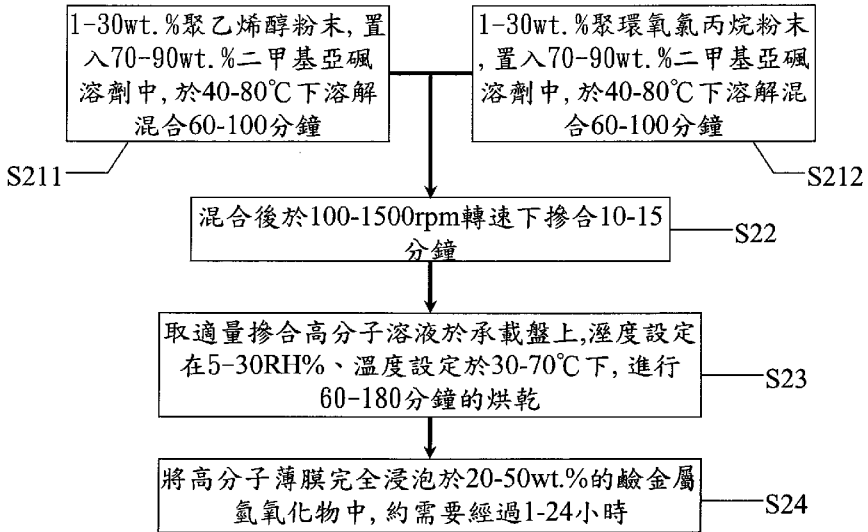
第十一圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜在放電速率為 C/10 之鋅空氣電池放電曲線測試圖。

第十二圖為本發明之鹼性聚乙烯醇摻合四級胺鹽高分子電解質薄膜應用於鋅-空氣電池之放電功率曲線圖。

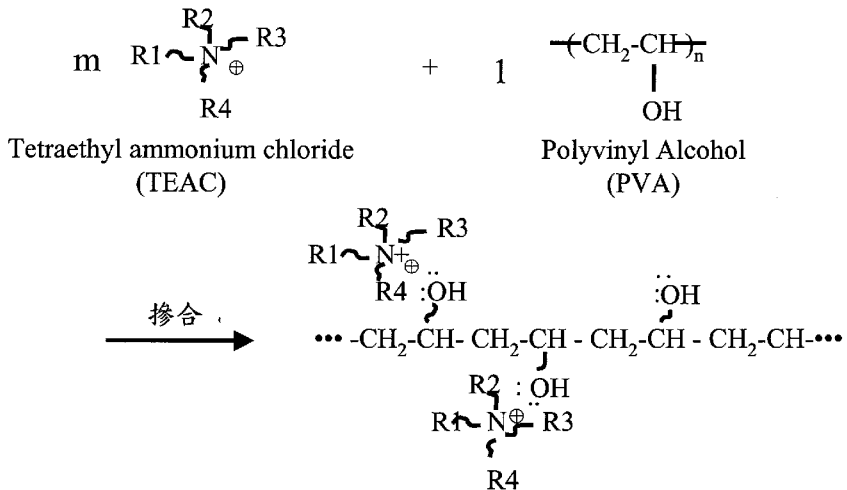


第一圖(習知技術)

(5)

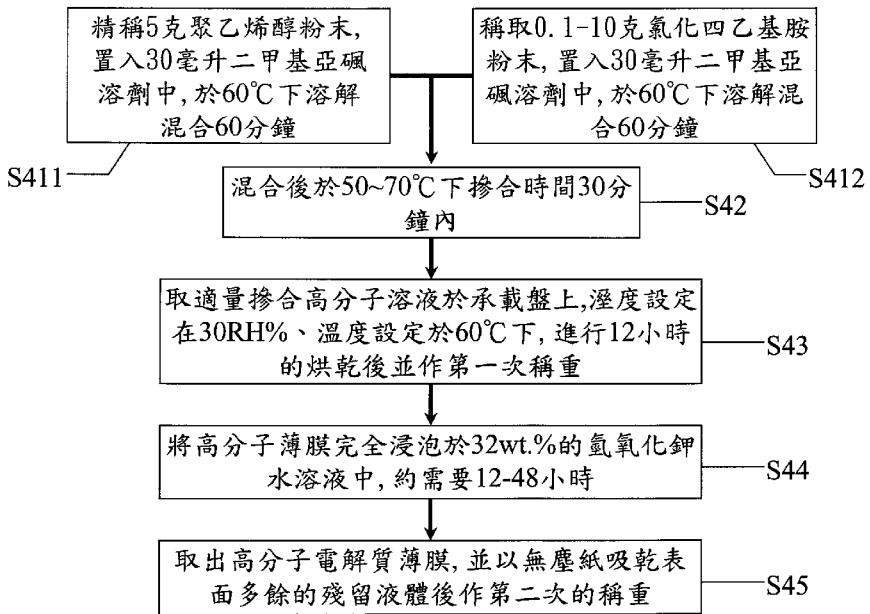


第二圖(習知技術)

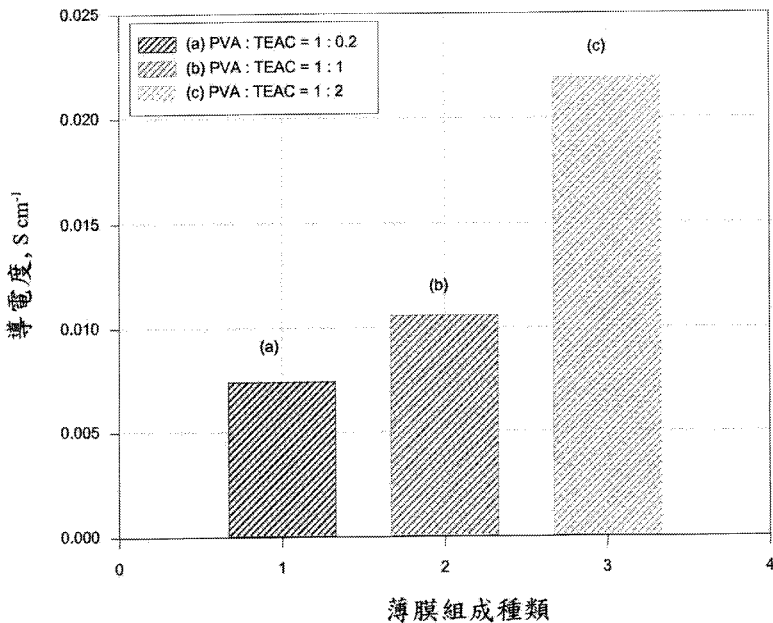


第三圖

(6)

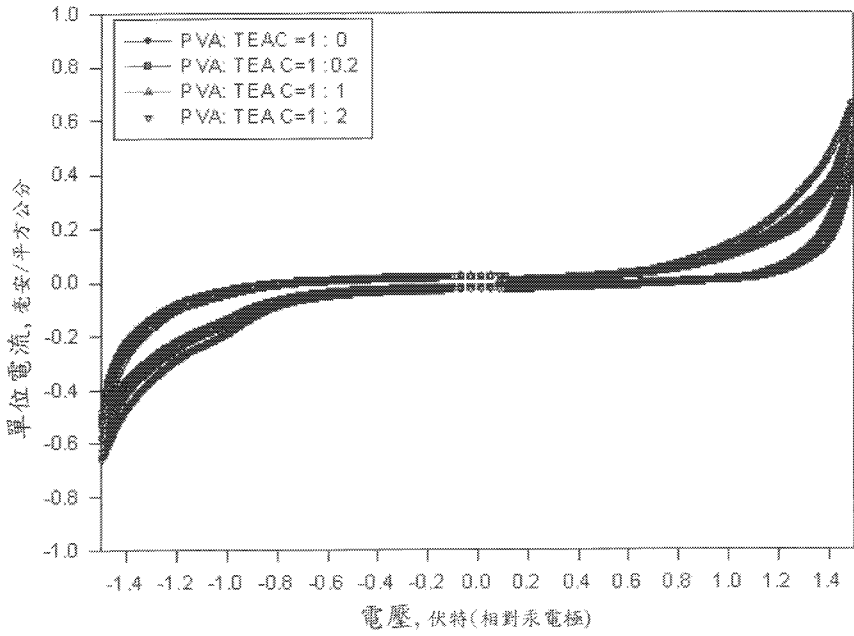


第四圖

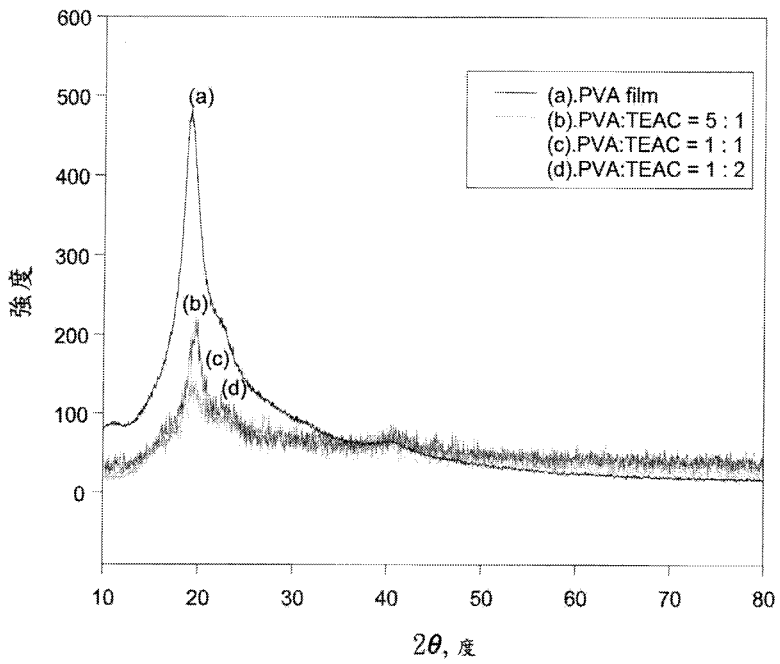


第五圖

(7)

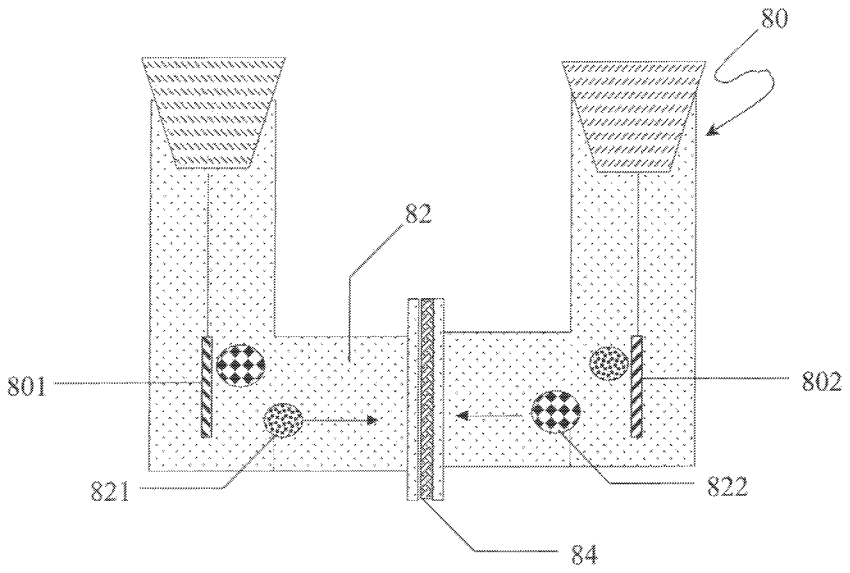


第六圖

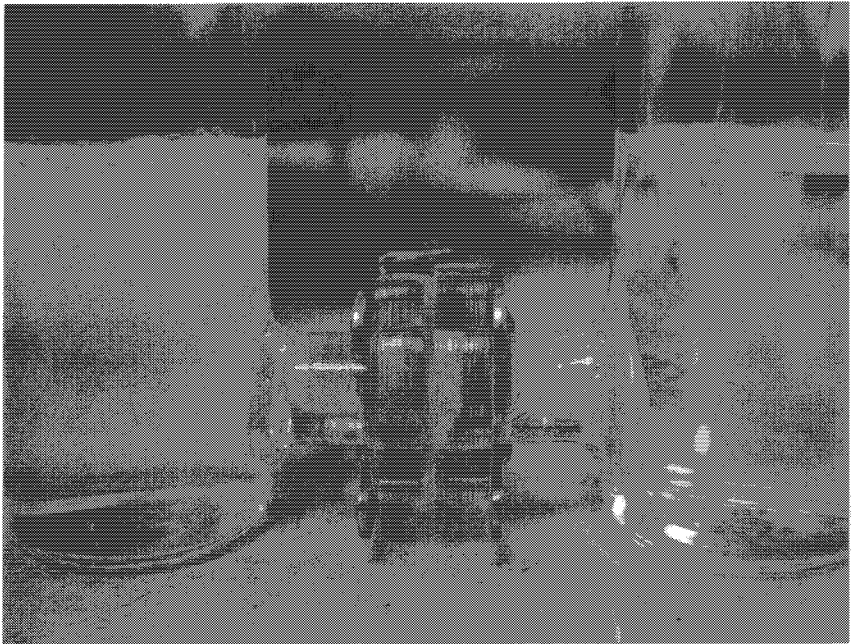


第七圖

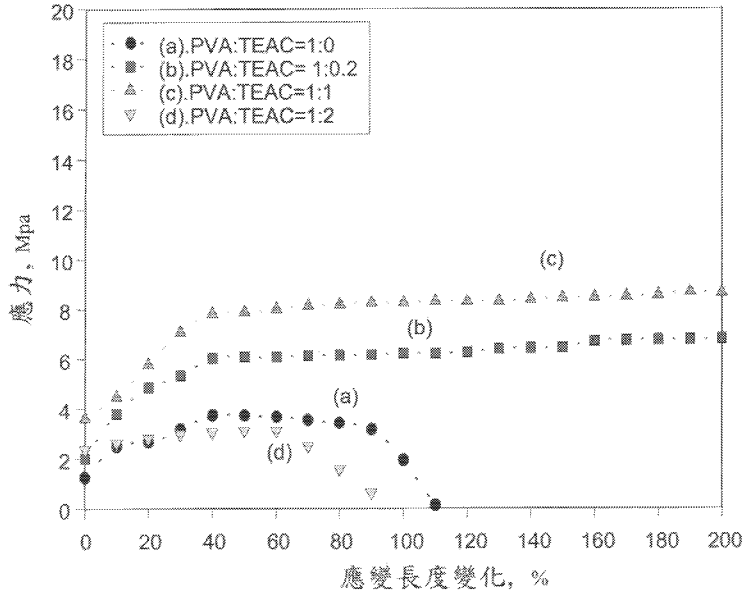
(8)



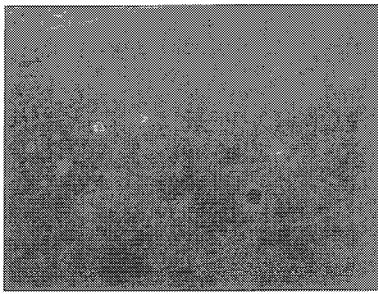
第八(a)圖



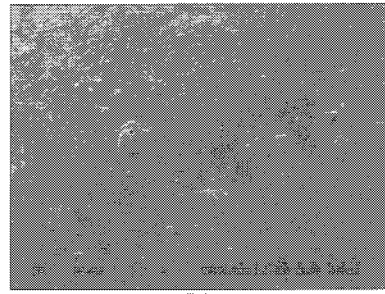
第八(b)圖



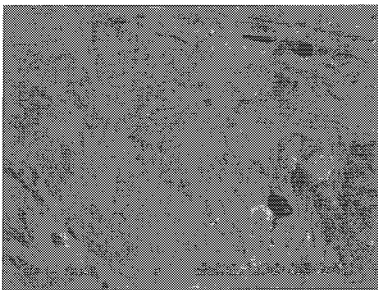
第九圖



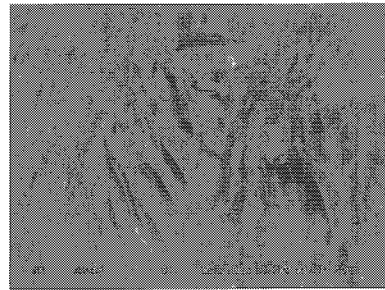
(a)



(b)

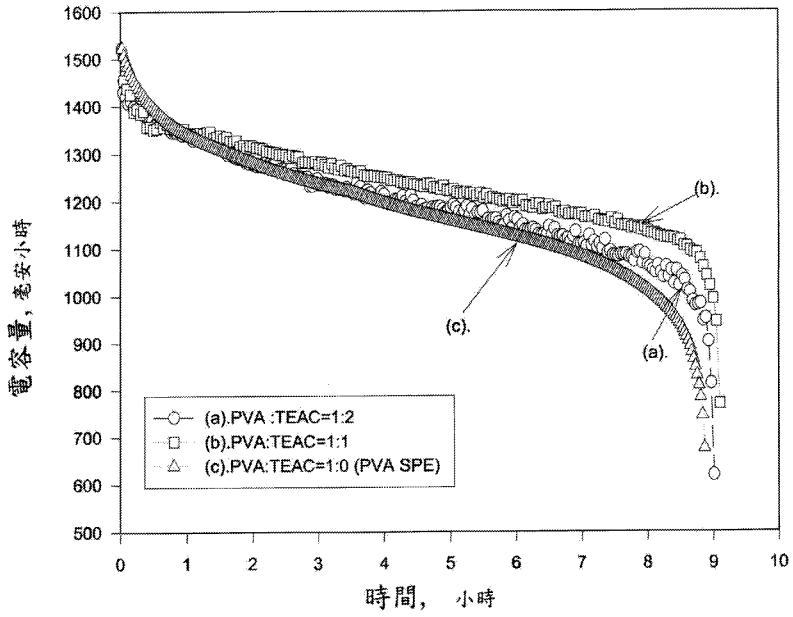


(c)

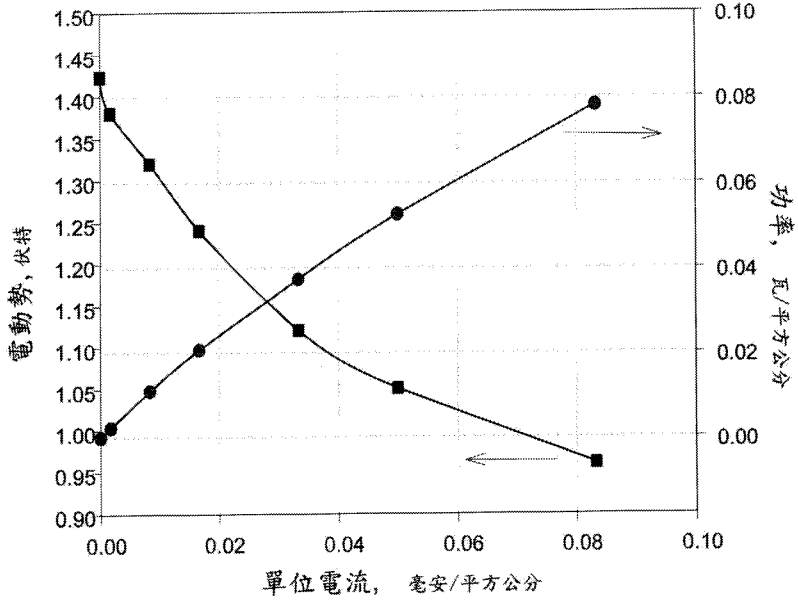


(d)

第十圖



第十一圖



第十二圖