

改質含氟磺化聚醚磺/O-MMT 質子交換膜複合材料之製備及性質分析

廖渭銅、陸宇軒、陳柏瑋

南臺科技大學化學工程與材料工程系

wtliao@stust.edu.tw

摘要

本研究旨在探討含三氟甲基族之磺酸化聚醚磺(sulfonated polyethersulfone; SPES)經聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)改質後摻雜有機改質蒙脫土(organo-modified montmorillonites, O-MMT)複合材料質子交換膜的製備方法、性質分析及其對於甲醇滲透率之影響。由於甲醇燃料會經由薄膜滲透到電極，造成陰極阻抗增加，導致電池性能及壽命降低，故本研究在薄膜中摻雜進 O-MMT，藉由 O-MMT 的層狀結構彎曲甲醇滲透的途徑，以降低甲醇滲透率。當單體以經由控制 6 氟-雙酚 A (hexafluoro bisphenol A, 6F-BPA)、4-氟苯磺(4-fluorophenyl sulfone, 4-FPS)、氫醌 2-鉀磺酸鹽(hydroquinone 2-potassium sulfonate, HPS)、聚乙二醇之莫耳比組合進行聚縮合反應，成功合成改質磺化聚合物，再加入不同含量比例之有機改質蒙脫土，製備成改質含氟磺化聚醚磺/O-MMT 複合材料薄膜，且以 FT-IR、¹H NMR 等分析證實所得複合膜為預期之改質含氟磺化聚醚磺/O-MMT 複合材料。經由吸水率、接觸角、甲醇滲透率測試後發現，改質膜加入黏土後，由於黏土之層狀分散結構會扭曲甲醇滲透之孔道，使得甲醇滲透率從 1.3×10^{-5} 下降至 6.8×10^{-6} cm²/s，但影響質子傳導率之薄膜含水率也從 23.8 wt%，小幅下降到 20.0 wt%，此因在添加改質劑聚乙二醇之親水特性影響下，使下降幅度較低，故為使聚合物薄膜有較佳的選擇性比(質子傳導度對甲醇滲透率比)，必須同時考量親水改質劑及黏土的添加量，進而使單電池性能得到改善。

關鍵詞：含氟磺酸化聚醚磺、奈米黏土、複合材料

Synthesis and Characterization of Modified Polyfluoroethersulfone/O-MMT Composite Proton Exchange Membranes

Wei-Tung Liao, Yu-Syuan Lu, Po-Wei Chen

Department of Chemical and Material Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

In this study, PEG-modified sulfonated polyfluoroethersulfone/O-MMT composites and their proton exchange membranes were prepared and characterized. In the experiment, after organo-modified montmorillonites (O-MMT) were added to proton exchange membranes, it was found that the presence of O-MMT impermeable sheets leads to tortuous diffusion pathways against methanol across the membrane, and consequently decreases the methanol permeation rate. Under the conditions of 4-FPS/HPS/6F-BPA/PEG at a feeding molar ratio of 100/60/35/5, reaction temperature of 160°C and 24 hrs reaction, 60% of the theoretical degree of modified sulfonation copolymers were obtained. Following this, varying contents of O-MMT, the PEG-modified sulfonated polyfluoroethersulfone/O-MMT composite membranes, were fabricated. The characteristic of composite membranes were confirmed using FT-IR, ¹H NMR. After completing water uptake tests, contact

Received: Feb. 20, 2016; first revised: Nov. 21, 2016; accepted: Feb., 2017.

Corresponding author: W.-T. Liao, Department of Chemical and Material Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan.

angle analysis, and a methanol permeability test, we found that the thin sheet structure of O-MMT bends the path of methanol, and the methanol permeability decreased. In order to improve the selectivity of the composite membranes, we need to consider both the content of hydrophilic modifier and the O-MMT of the composite membranes.

Keywords: Fuel Cell, Proton Exchange Membrane, Polyethersulfone, O-MMT

壹、前言

近年來，科技高度發展，隨著全球的經濟發展、社會進步與人口快速成長，使人類對能源的需求及依賴程度與日俱增，而傳統發電機及內燃機皆有環境污染之問題，故尋找可替代性之無污染能源為一重要課題。目前使用的各種發電方式皆有不同的缺點，例如：火力發電有環境污染和溫室效應的問題，風力和水力發電則受到地形方面的限制，太陽能發電在能量及應用上的效率與技術層面上都尚待突破。因此，具有低噪音、低污染、高效率、免充電、壽命長及適用範圍廣的燃料電池 (fuel cell)，將成為世界各國重點研發的綠色科技能源。

燃料電池自 19 世紀中期發明雛型以來，到了近期已有廣泛的應用，大至大型的固定發電機組，小至可攜式電子產品的電源供應元件等，皆有各式相對應的燃料電池可供選擇。目前，燃料電池車輛(fuel cell vehicles, FCV)，更是世界各汽車大廠所致力研發的未來綠色主流交通工具。我國電子元件產業發達，適用於電子元件應用的燃料電池為可攜式的微型電池，包含質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)及直接甲醇燃料電池(direct methanol fuel cell, DMFC)兩種。在燃料電池中，質子交換膜燃料電池(PEMFC)及直接甲醇燃料電池(DMFC)所使用之電解質皆為高分子材料，例如杜邦所生產的 Nafion®212、117 系列，其具有相當高的導電度和優良的物理及化學性質。質子交換膜燃料電池(PEMFC)及直接甲醇燃料電池(DMFC)除了所使用的燃料種類不同而導致燃料儲存和供應方式有所差異外，兩種燃料電池之操作原理和基本構造差別不大，其中以直接甲醇燃料電池(DMFC)之構造較為簡單，且其能量密度為鋰電池的 6-7 倍，估計最高可達約 33 倍，且價格可低於鋰電池的 1/3，較適用於可攜帶式小型/微型電子產品，如：可攜帶式的手機、DVD Player、筆記型電腦等 3C 產品，被期待能取代鋰電池成為 3C 電池產品之主流[1-5]。

直接甲醇燃料電池，不同於質子交換膜燃料電池之處在於使用液態甲醇(俗稱木精或工業酒精)作為發電的燃料，因此燃料成本極低，其經過觸媒加以催化進行氧化還原反應，進而產生所需的電能。如果甲醇濃度過高或流速太快，易造成甲醇穿透現象，會在陰極產生混合電位現象，因而導致大幅降低燃料電池性能及燃料浪費耗損；因此，在進入陽極端的甲醇溶液必須要限制在一定的濃度以下。另一方面，為提高燃料電池的能量密度，卻又必須提高置入燃料濃度；因此，良好的直接甲醇燃料電池系統必須要有一套完善的燃料濃度制度。此外，可藉由改善電解質膜對甲醇穿透之抗性來降低甲醇滲透率，進而提高直接甲醇燃料電池的使用壽命。質子交換膜的性能與薄膜的親水性密切相關，因質子可借助水分子為載體而進行傳導，相關具親水特性物質可引進薄膜以提升其質子傳導能力[6-8]。

有關質子交換膜已有性能優異的商業化產品問世，如：杜邦的 Nafion 系列，但此產品仍存在價格高昂與高溫應用及直接甲醇燃料電池等應用限制。因此，其他替代材料的開發如雨後春筍般的展開。聚醚砜類聚合物擁有良好的耐化學性、耐水性、尺寸安定性、機械強度和耐熱性等優點，但磺化程度太高，高分子膜仍存在有膜膨潤(membrane swelling)和機械強度不足的問題，而使其在應用上會受到一些限制[9-12]。由 Kim et al. 發現，聚醚砜雖有好的質子傳導度，但電池性能仍不如 Nafion 112，因此建議必須建立一個更好的 MEA 製備方法[13]。其他如：表面改質之 Nafion® 薄膜和無機-有機聚合物混合、高分子複合薄膜技術也被用來改善薄膜特性[14-18]。Jung et al. 發現磺化 polyimide 的結構太過剛硬而不易膨潤，經由提高磺化程度，會使膜材之離子交換容量、吸水率及質子傳導率大幅提升[19]。Shim et al. 利用浸漬法將 Nafion

溶液填充至多孔性ePTFE，製備較薄的質子交換膜。Nafion填充量達75%時，測試電池性能，結果顯示在電壓值0.4V時，其電流密度為2650 mA/cm²，薄膜的水含量及水分子的流動皆會受到Nafion填充量的影響[20]。此外，zirconium phosphate、BPO₄或黏土的添加，可提升薄膜於高溫之操作性能[21-23]。Hasani-Sadrabadi et al. 合成磺酸化聚醚磺後，以XRD、SEM證實有片狀結構且摻混成功，並且發現添加蒙脫土於PES中會造成PES離子基團路徑變曲折造成甲醇滲透有明顯的下降，且Hasani-Sadrabadi研究團隊試著尋找最佳的SPES磺化程度及蒙脫土添加量，最後以添加3wt%的蒙脫土於40%磺化程度的SPES中，結果顯示有最高的質子傳導率0.051 S/cm及最低的甲醇滲透 9.8×10^{-8} cm²/s，且功率密度為131 mW/cm²，優於Nafion 117的114 mW/cm²，Yang et al. 研究團隊亦有相似結果 [24-25]。上述有機無機複合材料，具備組成份優點加成之特性，使得其在廣泛領域的應用愈發重要[26-27]。

由 Krishnan[14]等人指出磺化聚醚磺具有良好的熱安定性、機械強度、尺寸安定性且成本較 Nafion 便宜之優點，且磺化聚醚磺在磺化程度達 60%時，在 272°C才有裂解的現象顯示其良好的耐熱性質；在電壓值 0.6V、70°C下操作，電流密度可達 1400 mA/cm²；並且在 25°C下仍然有高的質子傳導率 9×10^{-2} S/cm 以及較 Nafion 低的甲醇滲透率，適用於質子交換膜燃料電池，然而，此高分子膜應用於直接甲醇燃料電池時，仍然會有過高的甲醇滲透性，導致甲醇燃料電池性能衰退，不足以長時間使用。因薄膜吸水率大幅影響質子傳導率，故本研究擬以親水性 PEG 改質含氟磺化聚醚磺，提高改質共聚物之含水率，隨著含水率上升，質子則更容易以水為載體，增加質子在膜材中之傳遞，提高質子傳導率。加上前述 Yang[24] 等人指出在質子交換膜中摻雜蒙脫土，利用蒙脫土之層狀結構，可有效阻礙甲醇溶液對高分子膜的滲透，降低甲醇滲透率，進一步提高質子交換膜在甲醇燃料電池中的使用壽命。故本研究擬先以超音波方式摻雜有機改質蒙脫土(O-MMT)於改質磺化聚醚磺基材中而形成複合材料，而複合材料之良窳主要決定性因子為其在高分子中的分散性，為使蒙脫土能在高分子中產生奈米程度分散，本研究進一步以濕式研磨法縮小蒙脫土之粒徑，經研磨後之蒙脫土可讓高分子更容易在其分子層間產生插層。改質含氟磺化聚醚磺與奈米黏土複合後，可預期複合膜對甲醇滲透率之阻抗性有改善作用，觀察其摻雜比例對於甲醇滲透度之影響，綜合改質劑提升含水率以及奈米黏土降低甲醇滲透率，期盼能改善直接甲醇燃料電池之性能。

貳、實驗部份

本研究之實驗流程如圖 1 所示，流程圖中各部份實驗詳述如下：

一、改質含氟磺化聚醚磺之合成與純化

共聚物的合成方法如下：取純化過後的 6F-BPA (hexafluoro bisphenol A) 0.9006 g、4-FPS (4-fluorophenyl sulfone) 1.9261 g、HPS (hydroquinone 2-potassium sulfonate) 1.048 g、PEG (polyethylene glycol) 0.2273 g (mole% ratio : 35 : 100 : 60 : 5，以製備出磺化度 60% 之改質共聚物)、K₂CO₃ 2.0941 g 及 25mL 的 DMAc (dimethylacetamide) 倒入三頸圓底燒瓶反應器中。於氮氣環境下以 160°C、280 rpm 攪拌 24hr，以完成縮合聚合反應。反應式如圖 2 所示。如上述，本研究擬製備固定磺化度 60% 之改質共聚物，因此，後續改變 6F-BPA 與 PEG 莫耳比以調整共聚物之吸水率，重複上述步驟即可獲得不同親水性之共聚物。

合成之共聚物溶液倒入 1L 甲醇以獲得析出物，將析出之聚合物以去離子水索式萃取一天後，將萃取出之純化聚合物取出，以 60°C 真空乾燥一天，即得改質磺化聚醚磺聚合物。

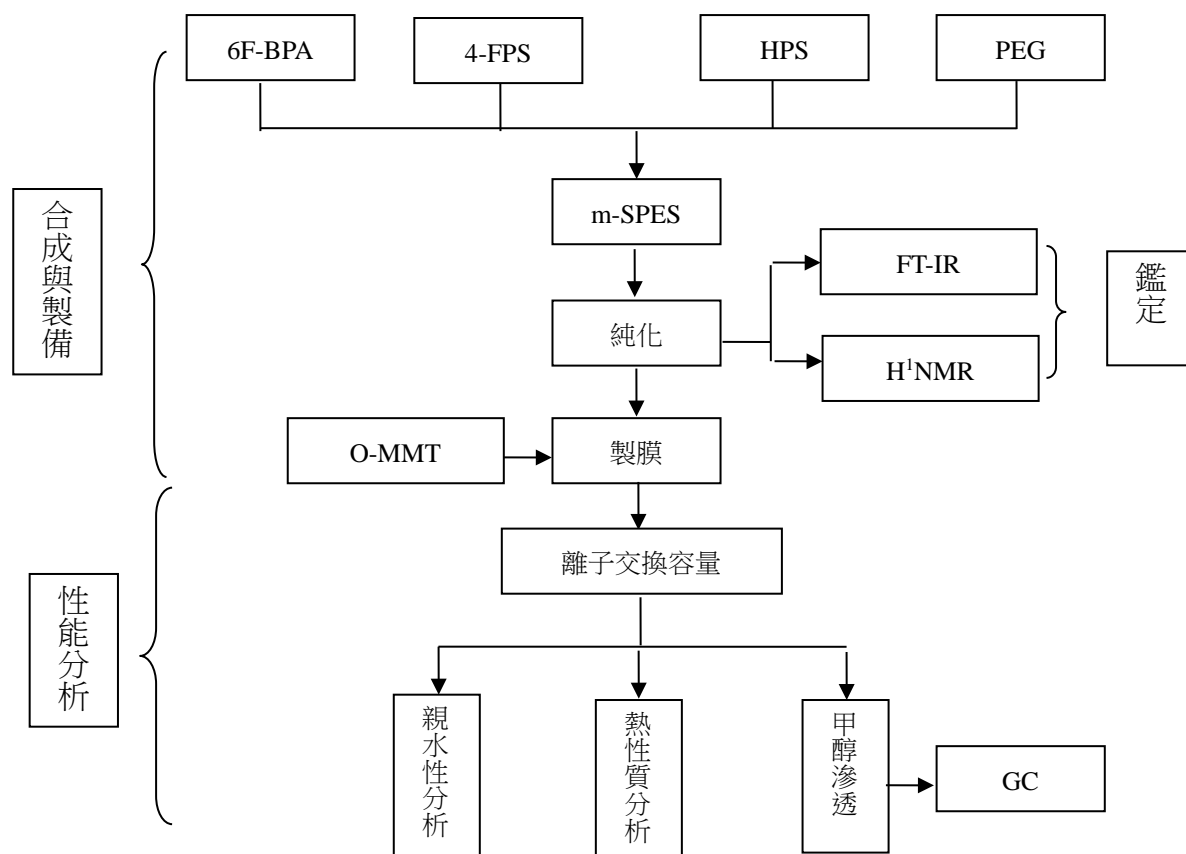


圖1 實驗流程圖

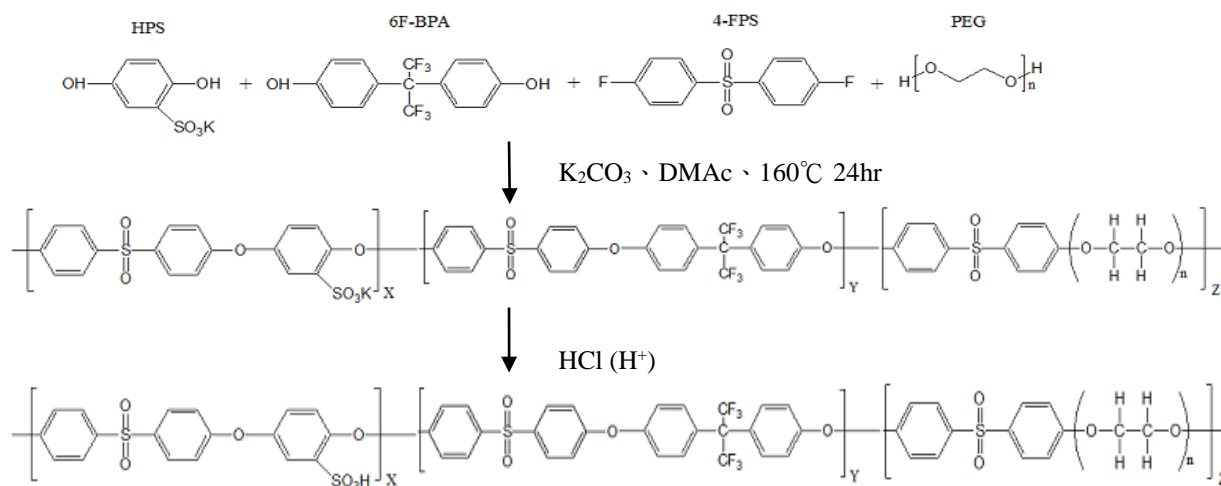


圖2 改質含氟磺酸化聚醚砜反應示意圖

二、改質含氟磺酸化聚醚砜/O-MMT 複合膜之製備

為了有效將 O-MMT(organo-modified montmorillonites)分散於共聚物基材中，本研究採用兩種不同方法：(一)超音波分散法(二)濕式研磨分散法，分別敘述如下：

(一) 超音波分散法

分別秤取 5 mg、10 mg、15 mg、20 mg、25 mg、30 mg 之 O-MMT 置入閃爍瓶中，加入 DMAc 溶劑

5ml，以超音波震盪 1 小時使之均勻分散在溶劑中。再各別加入適量之改質含氟磺化聚醚磺，使其黏土含量分別為 1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、6 wt%，以磁石攪拌器攪拌 1 小時使之完全溶解，再以超音波震盪 1 小時使 O-MMT 均勻分散在共聚物中。將黏稠溶液倒入鋁盤中，把鋁盤放置烘箱中去除溶劑，設定溫度 130°C 加熱 1 小時、160°C 加熱 1 小時。溶劑去除完後，關閉烘箱電源使內部溫度下降至 60 °C 左右以便去除薄膜之內應力，最後形成透明的改質磺化聚醚磺/O-MMT 複合膜。將冷卻後之鋁盤含薄膜放入水中，約 30 分到 1 小時，待膜浮出後即取出。以試鏡紙擦乾薄膜表面水分，快速將擦試過的薄膜放置於兩張新的試鏡紙之間，並以重物壓平自然風乾。接著，將複合膜放入 35% 鹽酸中酸化三天。再將酸化過的薄膜取出，並以去離子水洗滌數次。以試鏡紙擦乾複合膜表面水分，快速將擦試過的複合膜放置於兩張新的試鏡紙之間，並再次以重物壓平自然風乾。

(二) 濕式研磨分散法

將 O-MMT 加入 DMAc 中，用超音波震盪 30 分鐘，再用磁石攪拌 10 分鐘使攪拌均勻，配製成研磨液。再將銼珠置於研鉢中，接著將研磨液倒入(研磨液/銼珠 = 1/3)，以轉速 1000 rpm，恆溫 25°C，攪拌 60 分鐘，進行濕式研磨。研磨完後，靜置 20 分鐘，再利用篩網將研磨液與銼珠分離，即得研磨後之 O-MMT/DMAc 溶液。稱取適量之改質含氟磺化聚醚磺及研磨後之 O-MMT/DMAc 溶液至閃爍瓶中，以水浴超音波震盪 60 min 後，後續成膜製程如超音波分散法。

三、聚合物鑑定與性質分析

(一) 傅立葉紅外線光譜儀分析(FT-IR)

各取聚合物與 KBr 粉末混合以瑪瑙研鉢均勻研磨，再壓成透光的薄錠做進一步分析。儀器之掃描波數範圍為 4000 cm^{-1} 至 450 cm^{-1} ，掃描次數為 64 次，解析度為 1 cm^{-1} ，以此方法來鑑定合成之磺化聚醚磺與含氟磺化聚醚磺及改質含氟磺化聚醚磺聚合物之官能基特性吸收峰。

(二) 核磁共振光譜儀分析(^1H NMR)

利用高解析核磁共振光譜儀量測技術，以微觀的角度來分析結構。取改質含氟磺化聚醚磺共聚物 5 mg，溶於 40 mL DMSO-d₆ 進行測試，將實際測出各不同位置之質子化學位移與文獻中對應官能基之質子化學位移比對，以此方法來鑑定有無成功合成改質含氟磺化聚醚磺聚合物。

(三) 離子交換容量測定(Ion exchange capacity; IEC)

取酸化磺化聚醚磺薄膜、酸化含氟磺化聚醚磺薄膜、酸化改質含氟磺化聚醚磺薄膜以及不同 O-MMT 含量比例的酸化改質含氟磺化聚醚磺薄膜，將膜浸入 2M NaCl 60mL 溶液中 24 小時，將膜取出後，再以 0.1M 之 NaOH 進行酸鹼滴定，求出各磺酸化聚合膜之離子交換容量(IEC)。

離子交換容量的計算公式如下所示[15]:

$$\text{IEC}(\text{mmol/g}) = \Delta V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} / W_s$$

ΔV_{NaOH} : NaOH 滴定所耗用之體積 (mL)

C_{NaOH} : NaOH 之濃度 (M)

W_s : 乾燥薄膜之重量 (g)

(四) 含水率分析

影響聚合物吸水性的因素，主要是聚合物分子中所含有的親水性基團，尤其是能與水分子形成氫鍵者，往往具有高吸水性。本研究首先將薄膜在 110°C 乾燥 30 分鐘，冷卻至室溫後稱重(M_1)，在 60°C 的條件下放置在去離子水中 3 天，而後取出薄膜，用拭鏡紙將其表面水分擦拭乾，再稱其重量(M_2)。吸水率的計算方式如下所示:

$$\text{吸水率} = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100\%$$

M_1 :膜乾燥時的重量(g)

M_2 :膜吸水後的重量(g)

(五) 甲醇滲透率測試

測試裝置如圖 3 所示，在測量前先將薄膜泡在去離子水中，使薄膜成為水合的狀態，然後取不同 O-MMT 含量比例的酸化複合膜，在常溫常壓下，夾於兩個 L 型的玻璃器皿中，在左側加入 100 mL 體積百分濃度為 20% 的甲醇水溶液，另外在右側加入 100 mL 的去離子水。在兩側器皿內放置磁石攪拌，使得容器內的濃度均勻分佈。以不同體積莫耳濃度之甲醇水溶液，進行氣相層析(gas chromatography)分析，並製作檢量線。將不同比例黏土含量之複合膜置於圖 3 之裝置中進行滲透試驗，在不同時間下每次取出右側容器內甲醇之滲透溶液 1mL，代入檢量線以獲得甲醇濃度，再將其濃度對時間(min)之圖形所得之斜率帶入下列公式計算而得甲醇滲透率:

$$P = \alpha \times \frac{V_B}{A} \times \frac{L}{C_A}$$

P : 甲醇滲透率 (cm^2/s)

α :B 部份之濃度與時間作圖的斜率 (M/min)

V_B :B 部份之體積 (cm^3)

A :複合膜之面積 (cm^2)

L :膜厚 (cm)

C_A :A 部份之濃度 (M)

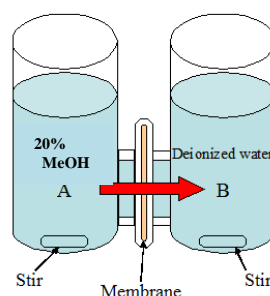


圖 3 甲醇滲透率測試設備[28]

(六) FESEM 分析

取不同 O-MMT 含量比例的酸化改質含氟磺化聚醚磺薄膜，將膜樣品 60°C 乾燥 24 小時後將膜浸入液態氮中，待浸泡時間 15 秒後充分降溫後折斷，以碳膠帶黏於 SEM 載台置入真空烘箱以 55°C 去除水氣一天，測試前鍍白金 300 秒增加複合膜導電度，利用 FESEM 觀察 O-MMT 在膜中之分散型態。

參、結果與討論

一、不同組成含氟磺化聚醚磺之製備

本研究以 6 氟-雙酚 A (6F-BPA)、4-氟苯磺(4-FPS)、氫醌 2-鉀磺酸鹽(HPS)及聚乙二醇(PEG)等不同之單體組合行縮合聚合反應，並嘗試以各種不同單體莫耳比進行縮聚合，組成如表 1，其中先固定 4-FPS、HPS (mole ratio : 5 : 3，以製備出理論磺化度 60 之共聚物) 反應單體之莫耳比，調整 6F-BPA 及 PEG 之莫耳比，觀察以 PEG 改質後之含氟磺化聚醚磺複合膜，對於親水性之影響；且由實驗結果發現，當 PEG 改質程度達到 6 mol% 以上時，因親水性過高導致膜材在進行吸水率測試時會產生膨潤現象，故 PEG 改質程度以 5 mol% 以下為佳。

表 1 不同單體莫耳比組合(固定理論磺化程度 60%)

Sample	Molar ratio 1	Molar ratio 2
4-FPS(含 F 末端基)	100	100
HPS(含羥基末端基)	60	60
6F-BPA(含羥基末端基)	37.5	35
PEG(含羥基末端基)	2.5	5

二、結構鑑定分析

(一) 改質含氟磺化聚醚磺之 FT-IR 分析

本研究利用 FT-IR 分析改質含氟磺化聚醚磺複合膜之特性官能基之吸收峰位置，以佐證改質含氟磺化聚醚磺高分子確實成功合成。圖 4 為 FTIR 光譜圖，可發現位於 1584、1480 cm^{-1} 處有主鏈苯環振動之特性吸收峰，於 1150 cm^{-1} 處有主鏈上 O=S=O 的特性吸收峰，在 1224 cm^{-1} 處有 C-O-C 之特性吸收峰，位於 1078、1020 cm^{-1} 處有側鏈磺酸根之特性吸收峰，在 1253 cm^{-1} 處有 C-F 的特性吸收峰出現，而改質過的含氟磺化聚醚磺，在 2800~3000 cm^{-1} 處有聚乙二醇之 C-H 的特性吸收峰出現[19]，且特性吸收峰隨著改質程度的提升而變強。以上特性吸收峰顯示本研究預期聚合物官能基位置皆有出現，初步判斷產物應為目標共聚合物。一方面，由於 C-F 與 C-O-C 之特性吸收峰可能重疊，因此必須以其它儀器測試進一步加以佐證。

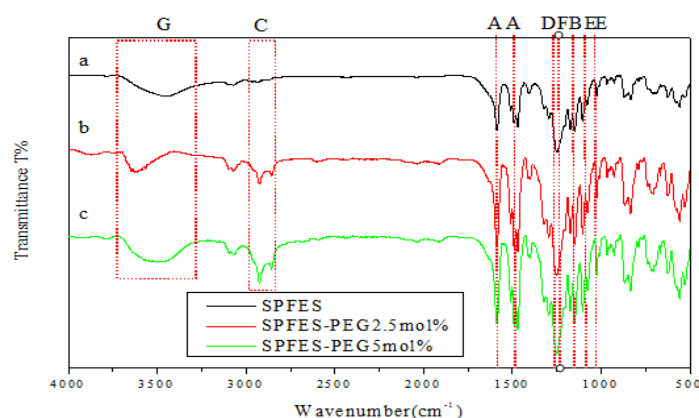


圖 4 改質含氟磺化聚醚磺之 FT-TR 圖

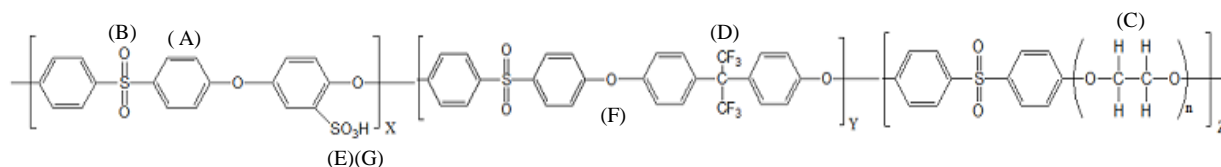


圖 5 改質含氟磺化聚醚磺分子結構示意及官能基代號對照圖

對照圖 5 將改質磺化聚醚磺各官能基對應之吸收峰之波數分數如下：

- (A) 為各含氟磺化聚醚磺之苯環之特性吸收峰:1584、1480 cm^{-1}
- (B) 為各含氟磺化聚醚磺之 O=S=O 之特性吸收峰:1150 cm^{-1} (因理論上此官能基之濃度不變，故固定此特性吸收峰之穿透度做為基準)
- (C) 為改質含氟磺化聚醚磺主鏈上飽和 C-H 振動之特性吸收峰:2800 cm^{-1} ~3000 cm^{-1}
- (D) 為各含氟磺化聚醚磺之 C-F 之特性吸收峰:1253 cm^{-1}
- (E) 為各含氟磺化聚醚磺之 SO₃H 之特性吸收峰:1078、1020 cm^{-1}
- (F) 為各含氟磺化聚醚磺之 C-O-C 之特性吸收峰:1224 cm^{-1}
- (G) 為各含氟磺化聚醚磺側鏈之 SO₃H 以及吸收水之 O-H 伸展特性吸收峰:3450 cm^{-1} 左右

(二) 改質含氟磺化聚醚磺之 ¹H NMR 圖譜分析

由文獻[19]得知，PLA-PEG-COOH conjugate 經 NMR 分析後在 3.6 ppm 處會出現聚乙二醇(PEG)之 C-H 鍵的 peak，如圖 6 所示。圖 7 為本研究改質含氟磺化聚醚磺聚合物之結構及不同環境之質子標示圖，而根據本研究分析改質含氟磺化聚醚磺聚合物得知在 3.5 ppm(對應圖 7 之(i)之化學位移)附近處也有檢測到 PEG 之 C-H 鍵的 peak，如圖 8 所示，由此可證實 PEG 確實參與反應；由 Sung [12]等學者研究指出

4-FPS 之-SO₂-C-CH=CH-官能基位於 7.8 ppm 處(對應本研究之(a)之化學位移), -O-C-CH=CH-官能基均位於 7.1~7.2 ppm 處(對應本研究之(b)之化學位移), 如圖 9 所示[12]; 由 Veena 等學者研究指出 6F-BPA 之-CF₆-C-CH=CH-官能基均位於 7.2~7.3 ppm 處(對應本研究之(h)之化學位移)、-O-C-CH=CH-官能基均位於 7.40~7.60 ppm 處(對應本研究之(g)之化學位移), 如圖 10 所示[29]; 由 Imre 等學者研究指出 HPS 之-O-C-CH=CH-官能基分別位於 7.05~7.15(對應本研究之(c,d)之化學位移)、7.65~7.70 ppm 處(對應本研究之(e)之化學位移), 如圖 11 所示[30]; 由本研究所合成之改質含氟磺化聚醚磺 ¹H NMR 圖譜中, 如圖 8, 可知 6F-BPA、4-FPS、HPS 之-O-C-CH=CH-官能基個別位於約 7.43 ppm、7.20 及 7.00 與 7.43 ppm, 6F-BPA 之-CF₆-C-CH=CH-官能基約位於 7.23 ppm, 4-FPS 之-SO₂-C-CH=CH-官能基約位於 7.95 ppm, HPS 之-SO₃H 位於 2.30~2.35 ppm 間, 而以上 NMR 圖譜實際所測得之官能基位置與文獻之官能基位置相符, 證實各單體皆有參與反應, 本研究確實合成出改質含氟磺化聚醚磺聚合物。

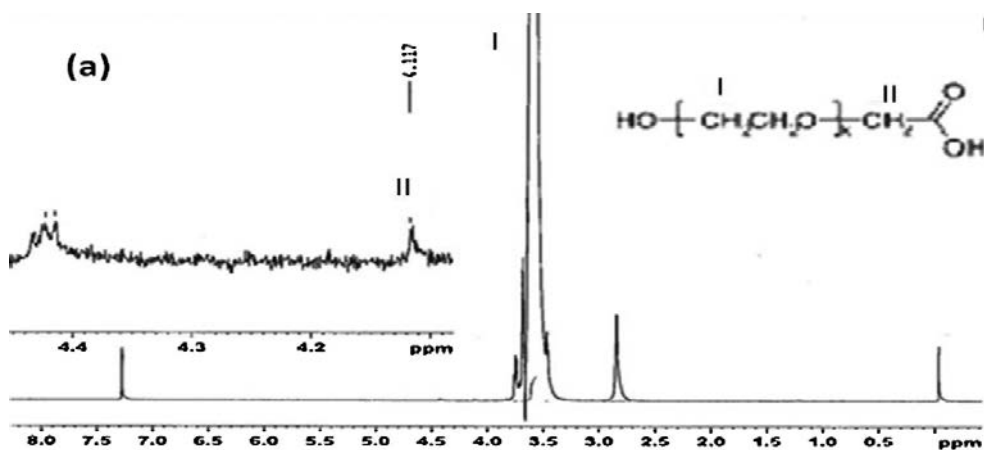


圖 6 聚乳酸-聚乙二醇-羧酸共軌共聚物之 ¹H NMR 圖譜 [19]

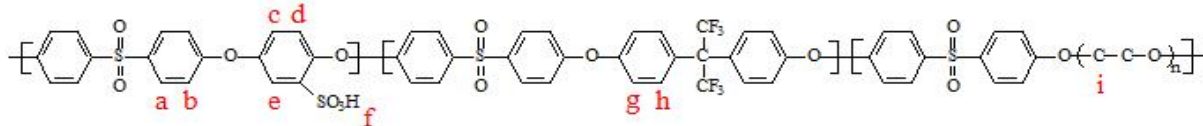


圖 7 改質含氟磺化聚醚磺結構及不同環境質子標示圖

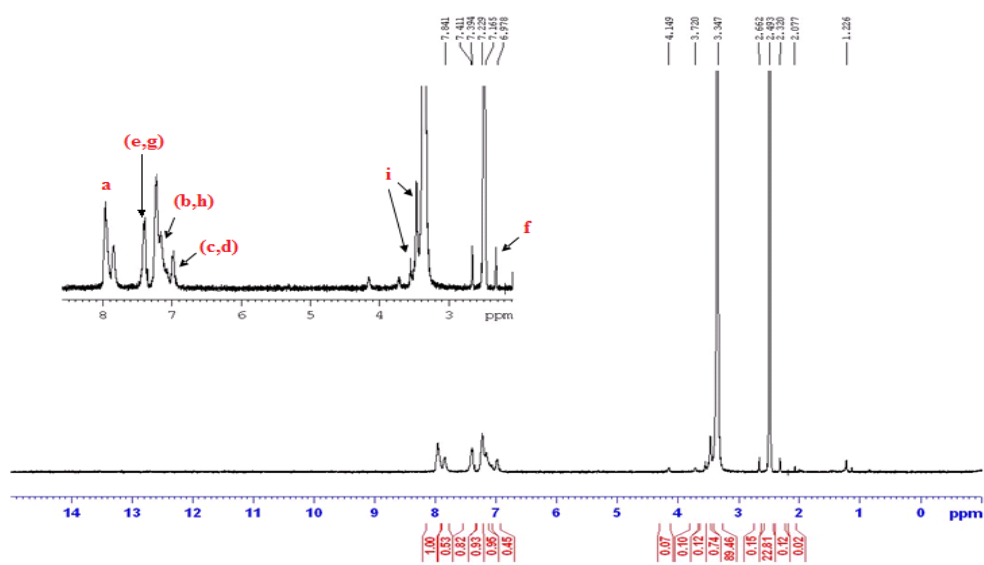


圖 8 改質含氟磺化聚醚磺之 ¹H NMR 圖

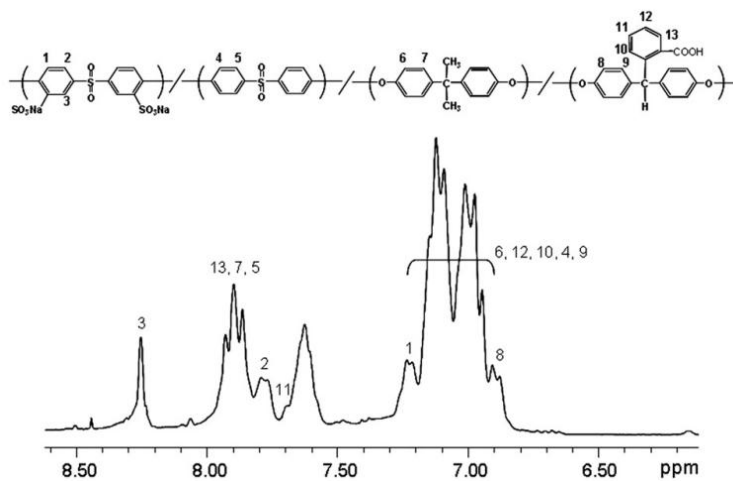


圖9 CPS-PP10 溶於二甲基亞砜- d_6 氘之 ^1H NMR 圖譜 [12]

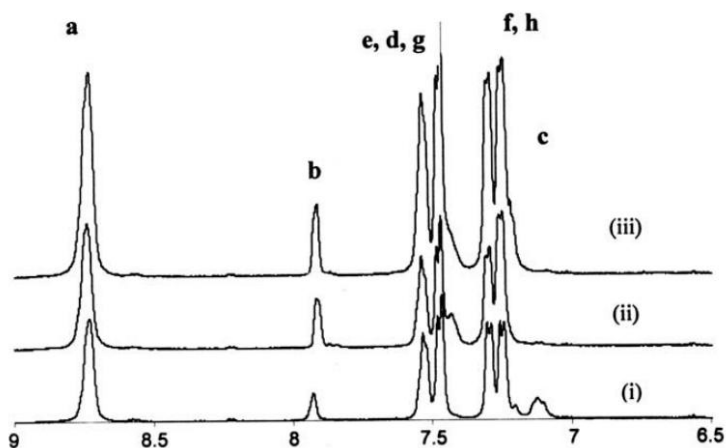


圖10 磺化聚噁亞胺聚合物(質子型)之 ^1H NMR 圖譜 (i) SPF-25 (ii) SPF-37 (iii) SPF-50 [29]

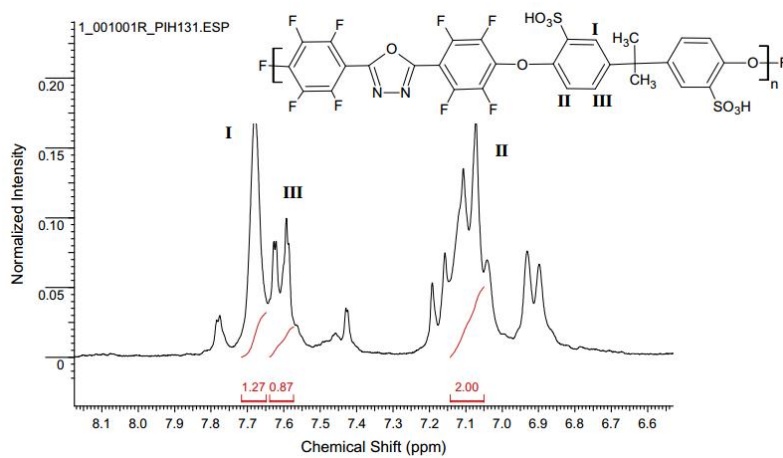


圖11 含氟磺化聚芳香噁二唑(poly(arylene ether-1,3,4-oxadiazole))聚合物之 ^1H NMR 圖譜 [30]

(三) 離子交換容量測定(IEC)

理論磺化程度由進料控制，進料組成固定 6F-BPA:HPS:4-FPS 為 4:6:10 莫爾比例，因此理論磺化程度 60%，由表 2 發現，當 SPES 經由氟基團引入，其離子交換容量有下降現象，推測原因為在聚縮合反應過程中，由於 6F-BPA 引入共聚物鏈段，使得成長中之高分子鏈整體較為疏水，而使親水性之 HPS 與預聚物之親合性變差造成 HPS 沒有完全參與反應。但隨著 PEG 的引入，由於 PEG 分子量較大，離子交換容量又以每克共聚合物離子交換之 mmol 數表示，理應得到較小之 IEC 值，但結果卻發現隨 PEG 添加量增加離子交換容量也隨之增加，此原因可能是因為 PEG 添加使預聚物之親水性增加，將有利於 HPS 單體與其親和並參與共聚合反應，使得隨 PEG 添加量的增加，離子交換容量亦隨之增加。

表 2 不同 PEG 莫耳比之改質含氟磺化聚醚砜/O-MMT 複合膜之離子交換容量

Polymer	Ion Exchange Capacity (mmole/g)
SPES	1.2195
SPFES	1.0340
含 2.5 mol% PEG 之 SPFES	1.0656
含 5 mol% PEG 之 SPFES	1.0911
Nafion 117	0.9070

(Ion Exchange Capacity : IEC , mmol/g)

(四) 熱重損失分析

在熱重損失的方面分為三個部分的探討，第一部份針對未改質未酸化之含氟磺化聚醚砜聚合物在氮氣環境下進行；第二部分則探討與經過聚乙二醇(PEG)改質後不同改質程度未酸化聚合物在氮氣下之熱裂解溫度；第三部分則探討酸化後各蒙脫土含量的改質含氟磺化聚醚砜/OMMT 複合薄膜之熱裂解溫度。

1.對未改質之含氟磺化聚醚砜聚合物在氮氣環境下進行熱重損失之分析結果顯示，如圖 12 所示，由圖中發現其熱裂解溫度為 498.5°C、 $T_d5\%$ 為 464.36°C、 $T_d10\%$ 為 497.73°C、殘餘量為 36.273%。

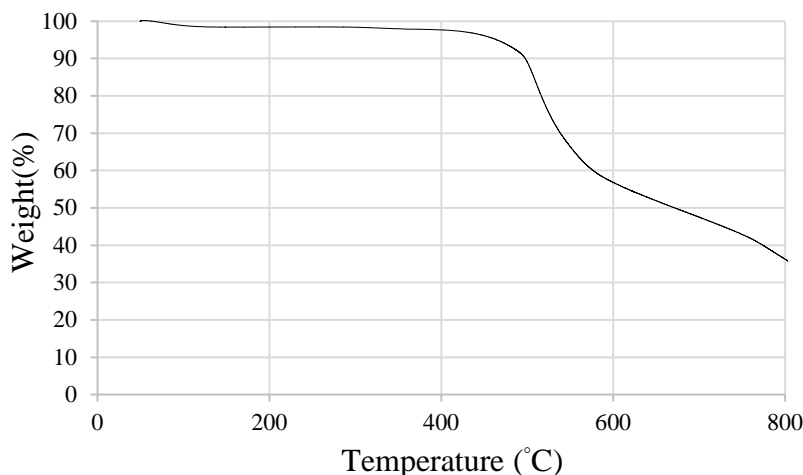


圖 12 含氟磺化聚醚砜在氮氣環境下的 TGA 的曲線圖

2.經過聚乙二醇(PEG)改質後不同改質程度的未酸化含氟磺化聚醚砜在氮氣下進行熱裂解分析，結果如圖 13 所示，由圖中可得知其主鏈降解溫度約在 485 至 500°C 之間，其確切裂解溫度如表 3 所示。此外發現隨著 PEG 改質程度增加，其裂解溫度有下降的趨勢，其原因推斷為在經過 PEG 改質之後聚合物在主鏈上多了較易降解的脂肪醚鍵結構使得主鏈降解溫度有下降的趨勢。

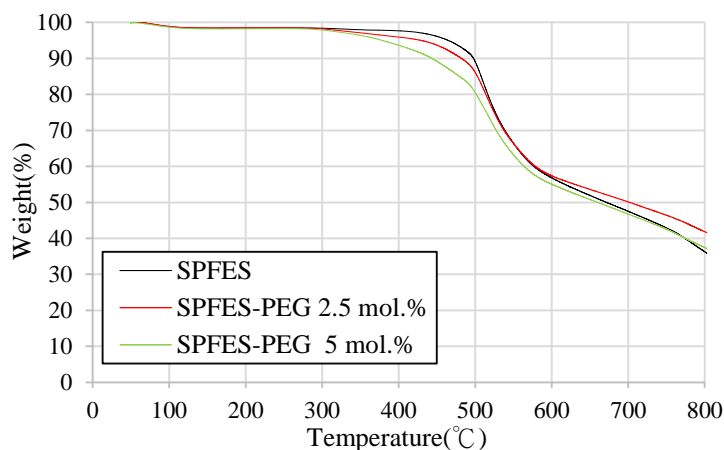


圖 13 不同改質程度的未酸化含氟磺化聚醚磺之 TGA 曲線圖

表 3 不同改質程度的未酸化含氟磺化聚醚磺之熱裂解溫度

Polymer	Degradation Temperature(°C)
SPFES	498.5
SPFES-PEG 2.5 mol%	491.7
SPFES-PEG 5 mol%	485.0

3.酸化後各蒙脫土含量的改質含氟磺化聚醚磺/OMMT 複合薄膜之熱裂解溫度，圖 14 為不同 OMMT 含量的酸化改質含氟磺化聚醚磺複合膜的裂解溫度曲線圖，表 4 為不同 OMMT 含量的酸化改質含氟磺化聚醚磺複合膜的二階段裂解溫度，可發現第一階段降解溫度約在 302 至 330°C 之間，此為鍵結於主鏈之磺酸根降解，其與 Suleiman et al [31]研究磺化聚(苯乙烯-異丁烯-苯乙烯)嵌段共聚物的耐熱性質，發現酸化後，其側鍊的磺酸根降解溫度約在 302 至 330°C 之結果相符。而第一部分與第二部份之熱重損失分析並未出現此降解現相，其原因為未酸化樣品中磺酸跟與鉀離子以磺酸鉀鹽的形式存在，其沸點甚高不易氣化，而未出現此階段之重量損失。接著，第二階段降解為主鏈降解，溫度約在 508 至 523°C 之間。另因膜本身較易吸水使吸水率上升，故在超過 100°C 後會出現一個特別的水分流失的重量損失。

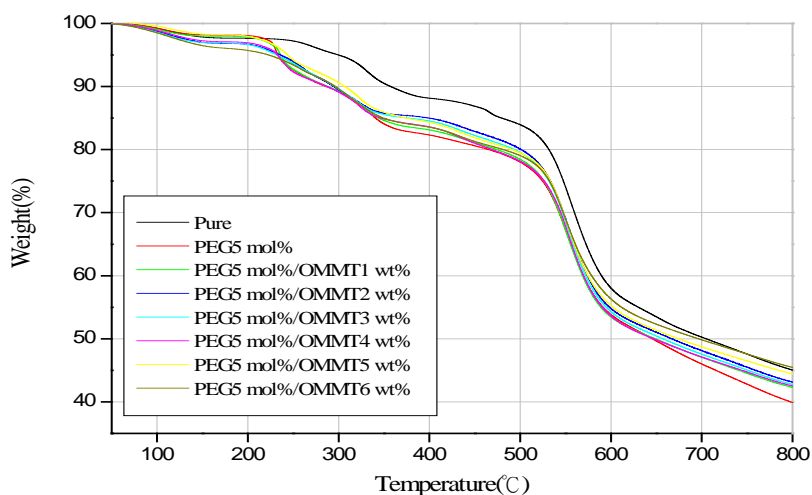


圖 14 不同 OMMT 含量的酸化改質含氟磺化聚醚磺複合膜之 TGA 圖

表 4 不同 OMMT 含量的酸化改質含氟磺化聚醚磺複合膜的裂解溫度

Polymer	First Degradation Temperature(°C)	Second Degradation Temperature(°C)
Pure-SPFES	330.8	523.5
-PEG 5 mol%	307.3	508.8
-PEG 5 mol% / OMMT 1 wt%	307.9	508.7
-PEG 5 mol% / OMMT 2 wt%	307.6	508.8
-PEG 5 mol% / OMMT 3 wt%	307.6	509.1
-PEG 5 mol% / OMMT 4 wt%	306.0	508.7
-PEG 5 mol% / OMMT 5 wt%	302.5	508.9
-PEG 5 mol% / OMMT 6 wt%	302.6	509.8

三、含水率分析

在含水率方面分為兩部分探討，第一部份比較不同 O-MMT 含量之未酸化含氟磺化聚醚磺下含水率，第二部分比較不同 O-MMT 含量之酸化含氟磺化聚醚磺以及 Nafion 117 之含水率。

(一) 不同 O-MMT 含量之未酸化含氟磺化聚醚磺之含水率

表 5 為不同 O-MMT 含量之未酸化含氟磺化聚醚磺之含水率，結果可發現當氟基團引入 SPES 時，由於氟本身疏水性關係，使得 SPES 之含水率由 22.2% 下降至 17.9%。另一方面，由一般文獻指出合成磺化聚醚磺之後，發現含水率是影響質子傳導率非常重要因素之一。因此，為了改善 SPFES 之含水率的不足，以親水性 PEG 改質 SPFES，使改質後之 SPFES 含水率提升，期望能改善其質子傳導率。此外，為了避免含水率提高對甲醇滲透的加劇，在 SPFES 基材中加入 O-MMT，藉由 O-MMT 的層狀結構扭曲甲醇滲透的通道，防止甲醇滲透率隨著含水率而提升，然而，在添加有機改質之 O-MMT 後，整體複合材料之吸水率又開始下降。

表 5 不同 OMMT 含量之未酸化含氟磺化聚醚磺之含水率

Polymer(PEG/O-MMT)	Water Uptake(%)
SPES	22.2
SPFES	17.9
含 2.5 mol% 之 SPFES	18.0
含 5 mol% 之 SPFES	22.4
含 5 mol% / 1 wt% 之 SPFES	18.6
含 5 mol% / 2 wt% 之 SPFES	17.3
含 5 mol% / 3 wt% 之 SPFES	16.2
含 5 mol% / 4 wt% 之 SPFES	16.0
含 5 mol% / 5 wt% 之 SPFES	14.7
含 5 mol% / 6 wt% 之 SPFES	14.0

(二) 不同 O-MMT 含量之酸化含氟磺化聚醚磺之含水率

第二部份則探討不同 OMMT 含量之酸化含氟磺化聚醚磺以及 Nafion 117 含水率，如表 6 所示。結果可觀察出兩個現象，1.酸化後比酸化前具更高含水率，此原因為酸化後聚醚磺內部之-SO₃H 基團因易與水產生氫鍵之作用使吸水性上升，故經由大量吸水的影響，而提升聚醚磺之含水率。2.酸化後之各類聚醚磺其含水率趨勢與酸化前相同，亦即含氟磺化聚醚磺由於疏水性基團之引入，而降低其親水性乃至其含水率，由於含水率低時，造成質子傳遞無法藉由結合的水分子(bound water)進行傳遞。因此，添加 2.5 mole%

PEG 改質 SPFES 其含水率可提升至 25.7%，而添加 5 mole% PEG 改質 SPFES 其含水率可提升至 29.5%，比 SPES 還高出一些。另一方面，添加 O-MMT 至 4 wt% 其含水率與 Nafion 117 相當程度，預期尚能維持質子傳導率於一定程度。

表 6 不同 O-MMT 含量之酸化含氟磺化聚醚磺之含水率

Polymer(PEG/O-MMT)	Water Uptake(%)
SPES	28.5
SPFES	23.8
含 2.5 mol% 之 SPFES	25.7
含 5 mol% 之 SPFES	29.5
含 5 mol% / 1 wt% 之 SPFES	24.1
含 5 mol% / 2 wt% 之 SPFES	23.1
含 5 mol% / 3 wt% 之 SPFES	21.5
含 5 mol% / 4 wt% 之 SPFES	20.0
含 5 mol% / 5 wt% 之 SPFES	18.8
含 5 mol% / 6 wt% 之 SPFES	18.0
Nafion 117	20.1

四、甲醇滲透率測試

在複合膜成膜方面分為超音波法與濕式研磨法兩部分加以探討，嘗試加入不同含量比例之 O-MMT(organo-modified montmorillonites)，以不同的方法將 O-MMT 進行分散，觀察不同層狀黏土含量之複合膜在不同分散方式下，對於甲醇滲透率之影響。

(一) 超音波法

以水浴超音波震盪法將 O-MMT 進行震盪分散，成膜後進行甲醇滲透率測試，如表 7 示，其中 Nafion 117 之甲醇滲透率為 $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 與 Huang et al [32]所報導之 $1.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 頗為接近。此外，發現隨著 O-MMT 含量增加甲醇滲透率有先下降後上升的趨勢，在 O-MMT 含量達到 3-4wt% 左右到達最小值，在 O-MMT 含量超過 4wt% 後甲醇滲透率反而更高，推測其可能的原因為 O-MMT 含量超過一定量時，O-MMT 會產生團聚的現象造成甲醇穿透之弱點，而導致甲醇穿透的增加。其相關佐證將於下列 FESEM 分析中，進一步提出並說明。

(二) 濕式研磨法

取上述最佳 O-MMT 含量為，3wt%，嘗試以濕式研磨法將 O-MMT 粉體之粒徑縮小，並以動態光散射儀(DLS)分析 O-MMT 顆粒在不同研磨時間的粒徑大小，如表 8 所示即為研磨時間對平均粒徑的影響，當濕式研磨時間由 10 分鐘增加至 50 分鐘時，平均粒徑從 489 nm 縮小到 360 nm，但研磨時間增加到 60 分鐘時平均粒徑上升到 436 nm，推測原因為部分顆粒產生了再團聚現象。產生團聚現象的原因為當顆粒表面所受碰撞次數越多，表面能就越高，顆粒為了降低表面能，開始產生團聚，由此推斷濕式研磨將存在一最適研磨時間。在本研究中，最適研磨時間為 50 分鐘，其研磨效益最佳，且不會產生嚴重團聚現象。而 O-MMT 粒徑的縮小有利於其分散在改質含氟磺化聚醚磺基材中，使高分子更易插入 O-MMT 層間，並進一步提升 O-MMT 對甲醇滲透率的影響，其結果如表 9 所示。比較 3wt%O-MMT 添加量以及最佳研磨時間 40 或 50 分鐘下，亦即 O-MMT 粒徑 406 或 360 nm 之情況下，可獲致最佳甲醇滲透率， $6.7 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-8}$ ，與市售之 Nafion® 117 相較，可降低約 32.5 倍，故此最佳組成之複合膜及相關技術，對於甲醇燃料電池的應用，將可提供一具相當潛力之選擇。

表 7 超音波分散製備複合膜在不同 O-MMT 含量下對甲醇滲透率之影響

Polymer	Methanol permeability(cm ² /s)
SPES	$2.8 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-7}$
SPFES	$2.2 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-7}$
2.5mol%	1.8×10^{-7}
5mol%	1.6×10^{-7}
5mol% / 1wt%	9.8×10^{-7}
5mol% / 2wt%	1.7×10^{-7}
5mol% / 3wt%	$1.2 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-7}$
5mol% / 4wt%	$1.1 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-7}$
5mol% / 5wt%	2.3×10^{-7}
5mol% / 6wt%	$1.7 \times 10^{-7} \sim 1.8 \times 10^{-7}$
Nafion 117	2.2×10^{-6}

註: Nafion 117 為市售商品

表 8 研磨時間對 O-MMT 平均粒徑的影響

研磨時間(min)	平均粒徑(nm)
0	6000
10	489
20	519
30	454
40	406
50	360
60	436

表 9 O-MMT 平均粒徑對甲醇滲透率的影響

平均粒徑(nm)	甲醇滲透率(cm ² /s)
519	1.6×10^{-7}
488.7	$1.3 \times 10^{-7} \sim 1.4 \times 10^{-7}$
454	$1.3 \times 10^{-7} \sim 1.4 \times 10^{-7}$
436	1.3×10^{-7}
406	$6.7 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-8}$
360	$6.7 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-8}$

五、FESEM 分析

為了進一步探討上述以水浴超音波震盪法將 O-MMT 進行震盪分散，成膜後進行甲醇滲透率測試，所發現隨著 O-MMT 含量增加甲醇滲透率有先下降後上升的趨勢，是否確為 O-MMT 含量超過一定量時，O-MMT 會產生團聚的現象而導致 O-MMT 間產生更多的通道讓甲醇通過，使得甲醇滲透率再度上升。本研究將未添加 O-MMT 之 SPFES 薄膜以及添加不同比例 O-MMT 之複合膜，以液態氮驟冷後折斷，並以 FESEM 觀察其斷面型態，結果如圖 15 所示。由圖中可以發現未添加 O-MMT 之薄膜斷面較為平整，而添加 O-MMT 的複材薄膜表面出現疑似片狀 O-MMT 剝離之魚鱗狀粗糙表面，且隨著 O-MMT 添加量的增加此鱗片狀結構愈加密集。此外，由圖中照片亦發現有添加 O-MMT 之複材斷面有出現部分疑似因聚集 O-MMT 或粒徑較大之 O-MMT 剝落所造成的孔洞，且隨著 O-MMT 添加量達到 5% 以上其孔洞尺寸有變大及變多隻趨勢，因而，推斷在 O-MMT 添加量超過 4 wt% 甲醇滲透率再度上升的可能原因為 O-MMT 含量超過一定量時，O-MMT 會產生團聚的現象造成甲醇穿透之弱點，而導致甲醇穿透的增加。

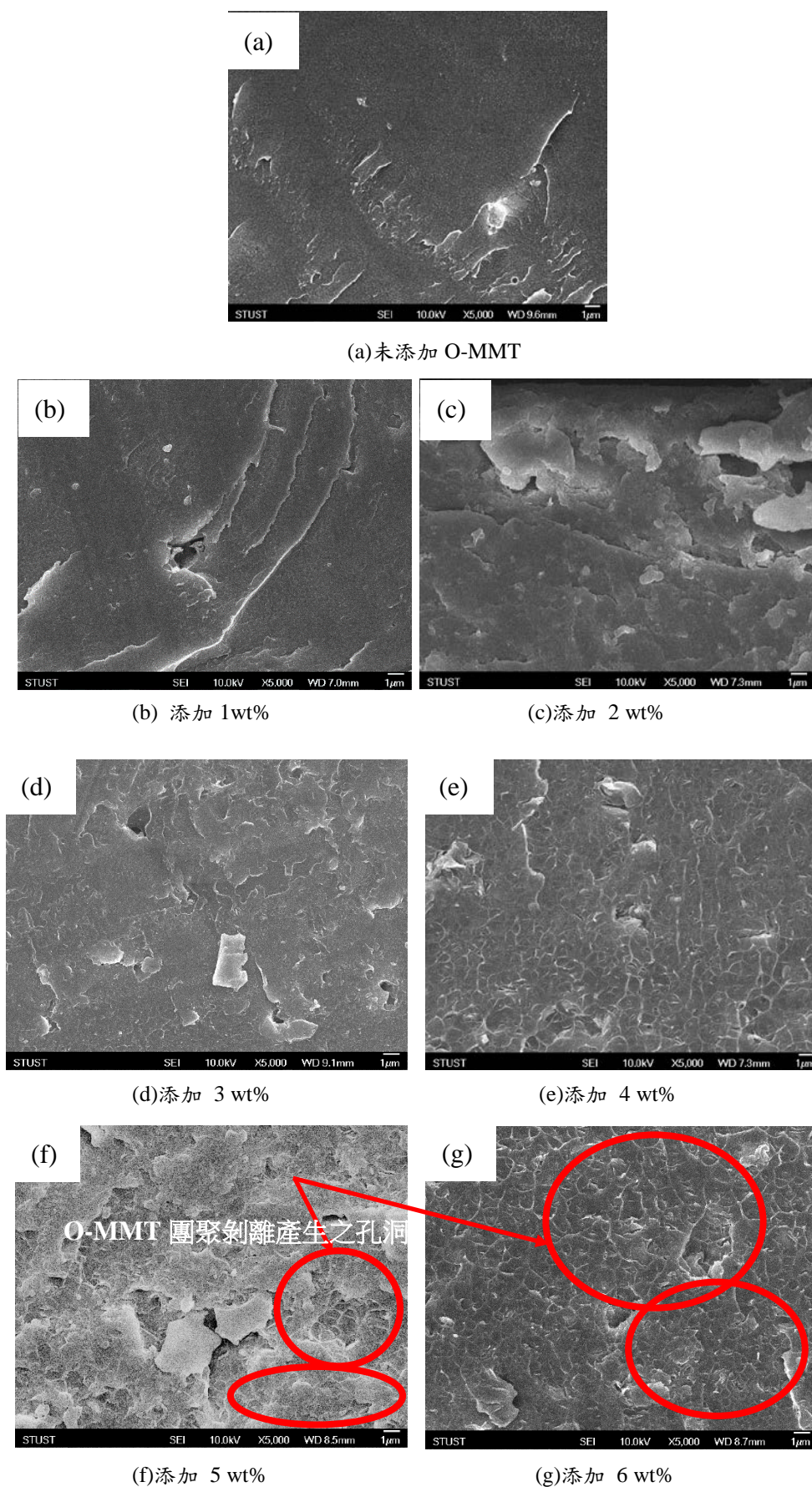


圖 15 未添加 O-MMT 及添加不同量 O-MMT 的薄膜斷面 FESEM 照片

六、引入 O-MMT 對質子交換膜物性及後續應用於質子交換模燃料電池之影響

接下來，擬將引入 O-MMT 對質子交換膜之耐熱性、吸水率以及甲醇滲透率之影響作一綜合探討，上述性質整理如表 10 所示。首先，可發現以 5 mol% 之 SPFES 為高分子基材，隨著黏土添加量的增加其第一段熱解溫度僅微幅降低，因此，可知黏土的添加對於複合膜的熱安定性並無顯著影響，對於將複合膜後續應用於直接甲醇燃料電池，在約 60°C 的一般工作溫度下不會有負面效應。接著，有關吸水率部分，發現隨著黏土添加量的增加其吸水率逐漸降低，在本研究建議的最低甲醇滲透率 3 wt% 之條件下，吸水率從未添加時的 29.5 下降至 21.5%，此吸水率的降低對於進一步應用於燃料電池，將因降低質子傳導率而導致電池之電流密度下降。此外，黏土的添加亦會阻礙質子通道造成質子傳導路徑更為曲折而降低質子傳導率。最後，甲醇滲透率部分，如前所述，隨著黏土添加量的增加先下降再上升，而甲醇滲透的降低，將減低陰極阻抗，增長電池性能及壽命，因而，黏土造成質子傳導率下降的負面因素可由減低甲醇滲透率所提升之效益加以彌補。未來將進一步探討，在黏土添加量達多少時，可獲致最佳的選擇性比，亦即最佳之質子傳導率與甲醇滲透率之比值。

表 10 添加不同量的 O-MMT 對於質子交換膜性質之影響

Polymer(PEG/O-MMT)	First Degradation Temperature(°C) (酸化)	Water Uptake(%) (未酸化)	Water Uptake(%) (酸化)	Methanol permeability(cm ² /s)
SPES	--	22.2	28.5	$2.8 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-7}$
SPFES	330.8	17.9	23.8	$2.2 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-7}$
含 2.5 mol% 之 SPFES	--	18.0	25.7	1.8×10^{-7}
含 5 mol% 之 SPFES	307.3	22.4	29.5	1.6×10^{-7}
含 5 mol% / 1 wt% 之 SPFES	307.9	18.6	24.1	9.8×10^{-7}
含 5 mol% / 2 wt% 之 SPFES	307.6	17.3	23.1	1.7×10^{-7}
含 5 mol% / 3 wt% 之 SPFES	307.6	16.2	21.5	$1.2 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-7}$
含 5 mol% / 4 wt% 之 SPFES	306.0	16.0	20.0	$1.1 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-7}$
含 5 mol% / 5 wt% 之 SPFES	302.5	14.7	18.8	2.3×10^{-7}
含 5 mol% / 6 wt% 之 SPFES	302.6	14.0	18.0	$1.7 \times 10^{-7} \sim 1.8 \times 10^{-7}$
Nafion 117	--	--	20.1	2.2×10^{-6}

肆、結論

本研究首先藉由調配 6 氟-雙酚 A(6F-BPA)、4-氟苯磺(4-FPS)、氫醌 2-甲磺酸鹽(HPS)、聚乙二醇(PEG) 之單體莫耳比組合行縮合反應，合成出 PEG 改質之含氟磺化聚醚磺聚合物，再添加不同重量比之有機蒙脫土(O-MMT)製備出改質複合膜，藉由調配 6 氟雙酚 A (6F-BPA)及聚乙二醇(PEG)單體的莫耳比例，可有系統的獲得不同改質比例之含氟磺化聚醚磺聚合物，合成之聚合物以 FT-IR 與 ¹HNMR 加以分析鑑定，再以超音波震盪方式摻雜奈米蒙脫土於含氟磺化聚醚磺(SPFES)主體中，且進一步以濕式研磨法縮小 O-MMT 粒徑，改善其分散性，經過酸化步驟製備出改質含氟磺化聚醚磺/O-MMT 之複合膜，比較其在不同 PEG 莫耳比及不同 O-MMT 含量下酸化前後之聚合物性質以及複合膜之甲醇滲透性質，其結果歸納如下：

一、聚合物鑑定

經改變不同單體 mole ratio 反應參數之實驗結果顯示，本研究成功以 6F-BPA、4-FPS、HPS 合成含氟高分子聚合物，且針對本反應系統，進一步以 2.5 mole% 及 5 mole% PEG 進行改質 SPFES。以 FTIR 分

析顯示本研究預期聚合物官能基吸收峰皆有出現，初步確認其結構，¹H-NMR 分析可知 PEG 之-O-CH₂-CH₂-O-官能基位於 $\delta = 3.5\sim 3.6$ ppm 間，且實際所測得氫之面積比，與理論值相符合，確認合成出改質含氟磺酸化聚醚磺聚合物。

二、親水性分析

整體親水性之含水率:經由 PEG 改質可有效改善含氟磺酸化聚醚磺之含水率不足，PEG 添加量增加至 5 mole%時，由於 PEG 之親水性基團的引進，使得含水率從 23.8%提升至 29.5%。隨著 PEG 含量提高，膜之離子交換容量也相對提高，應是由於反應進行時，HPS 相對參與反應之單體量較多，使得磺酸根基團密度增加，從而提高其離子交換容量。

三、熱性質分析

由 TGA 結果顯示，所合成之未酸化含氟磺酸化聚醚磺主鏈降解溫度介於 485 至 500°C 之間，為一具有高熱穩定性之聚合物，改質酸化含氟磺酸化聚醚磺複合物，磺酸根降解溫度約在 302 至 330°C 之間，主鏈降解溫度介於 508 至 523°C 之間；由數據發現隨著 PEG 改質程度的增加，其 T_d 有下降的趨勢，由此可知改質後對聚合物之熱穩定性有降低之影響。

四、甲醇滲透率

由數據結果顯示，市面上買來之 Nafion® 117 膜以相同方式測量之甲醇滲透率為 2.2×10^{-6} cm²/s，高於 SPFES 的 $2.2 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ cm²/s，我們加入 O-MMT 期望進一步降低甲醇滲透，而隨著 O-MMT 含量增加，其甲醇滲透率會有先下降後上升的趨勢，O-MMT 含量達到 4 wt%時達最低值，其甲醇滲透率約在 $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-7}$ cm²/s 之間。但經由濕式研磨法將 O-MMT 粉體粒徑縮小將有助於提高其在改質含氟磺酸化聚醚磺基材中之分散性，以 O-MMT 3 wt%含量之複合膜為基準，經研磨後之甲醇滲透率從 1.6×10^{-7} cm²/s 降低至 $6.7 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-8}$ cm²/s，再降低超過一倍，因此，可以預期此改質複合膜應用在燃料電池上將會有效降低甲醇滲透率並大幅提升電池效能。

五、FESEM 分析

由 FESEM 分析結果可以發現未添加 O-MMT 之薄膜斷面較為平整，而添加 O-MMT 的複材薄膜表面出現疑似片狀 O-MMT 剝落之魚鱗狀粗造表面，且隨著 O-MMT 添加量的增加鱗片狀結構愈加密集，且有添加 O-MMT 之複材斷面有出現部分疑似因聚集 O-MMT 或粒徑較大之 O-MMT 剝落所造成的孔洞，但這些孔洞並未有串連一起而形成渠道之狀況，因而，推斷在 O-MMT 添加量超過 4 wt%甲醇滲透率再度上升的可能原因為 O-MMT 含量超過一定量時，O-MMT 會產生團聚的現象造成甲醇穿透之弱點，而導致甲醇穿透的增加。

六、引入 O-MMT 對質子交換膜物性及後續應用於質子交換膜燃料電池之影響

探討引入 O-MMT 對質子交換膜之耐熱性、吸水率以及甲醇滲透率之影響，可發現以 5 mol% 之 SPFES 為高分子基材，隨著黏土添加量的增加其第一段熱解溫度僅微幅降低，可知黏土的添加對於複合膜的熱安定性並無顯著影響。吸水率部分，發現隨著黏土添加量的增加其吸水率逐漸降低，在本研究建議的最低甲醇滲透率 3 wt%之條件下，吸水率從未添加時的 29.5 下降至 21.5%，此吸水率的降低將導致質子傳導率及電池之電流密度之下降。此外，黏土的添加亦會阻礙質子通道而降低質子傳導率。甲醇滲透率部分，隨著黏土添加量的增加先下降再上升，而甲醇滲透的降低，將減低陰極阻抗，增長電池性能及壽命，因而，黏土造成質子傳導率下降的負面因素可由減低甲醇滲透率所提升之效益加以彌補。

參考文獻

- [1] 吳千舜 (2004)。新穎質子交換膜(碩士論文)。中央大學，桃園縣。
- [2] 衣寶廉與黃昭榮 (2007)。燃料電池-原理與應用。台北市：五南文化。
- [3] 葉芸瑄 (2004)。直接甲醇燃料電池 MEA 之理論模擬與分析(碩士論文)。中山大學，高雄市。
- [4] 葉俊毅 (2002)。聚乙烯共乙烯醇摻合磷酸與硫酸薄膜性質探討(碩士論文)。元智大學，桃園縣。
- [5] 柯堡峰 (2010)。含氟磺化聚醚磺質子交換膜之製備及性質分析(碩士論文)。南臺科技大學，台南市。
- [6] 顏瑞瑄 (1998)。水溶性高分子。中國北京：化學工業出版社。
- [7] 吳漢朗 (2006)。燃料電池質子交換膜用磺酸化聚醚醚酮之製備與性質分析(博士論文)。清華大學，新竹市。
- [8] S. D. Mikhailenko, S. M. J. Zaidi, and S. Kaliaguine. (2001). Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, *Catalysis Today*, 67(1-3), 225-236.
- [9] 曾育貞 (2006)。改質聚乙烯醇作為直接甲醇燃料電池之高分子聚電解質薄膜之研究(碩士論文)。台灣科技大學，台北市。
- [10] N. N. Krishnan, H. J. Kim, M. Prasanna, E. Cho, E. M. Shin, S. Y. Lee, I. H. Oh, S. A. Hong, and T. H. Lim. (2006). Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) copolymer membranes for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 158(2), 1246-1250.
- [11] H. Dai, R. Guan, C. Li, and J. Liu. (2007). Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials, *Solid State Ionics*, 178(5-6), 339-345.
- [12] K. T. Park, J. H. Chun, S. G. Kim, B. H. Chun, and S. H. Kim. (2011). Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly (arylene ether sulfone) membranes for high temperature PEMFC applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1813-1819.
- [13] H. J. Kim, N. N. Krishnan, S. Y. Lee, S. Y. Hwang, D. Kim, K. J. Jeong, J. K. Lee, E. Cho, J. Lee, J. Han, H. Y. Ha, and T. H. Lim. (2006). Sulfonated poly(ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuel cell operations, *Journal of Power Sources*, 160(1), 353-358.
- [14] S. Ren, G. Sun, C. Li, Z. Liang, Z. Wu, W. Jin., X. Qin, and X. Yang. (2006). Organic silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cells, *Fuel Cells Bull*, 282(1-2), 450-455.
- [15] N. H. Tran, M. A. Wilson, A. S. Milev, G. R. Dennis, A. L. McCutcheon, G. S. Kannangara, and R. N. Lamb. (2006). Structural-chemical evolution within exfoliated clays, *Langmuir*, 22(15), 6696-700.
- [16] W. C. Choi, J. D. Kim, and S. I. Woo. (2001). Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 96(2), 411-414.
- [17] N. Celini, F. Bergaya, and F. Poncin. (2008). Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites, *Polymer*, 48(1), 58-67.
- [18] H. Hagihara, H. Uchida, and M. Watanabe. (2006). Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion-112 for self humidifying electrolyte membranes for fuel cells, *Electrochimica Acta*, 51(19), 3979-3985.

- [19] B. Jung, Y. S. Kang, S. Y. Oh, and Y. Woo. (2003). Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 220(1-2), 31-45.
- [20] J. Shim, H. Y. Ha, S. A. Hong, and I. H. Oh. (2002). Characteristics of the Nafion ionomer-impregnated composite membrane for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 109(2), 412-417.
- [21] C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio, and V. Antonucci. (2001). Composite Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, *Electrochimical and Solid-State Letters*, 4(4), A31-34
- [22] K. Fatyeyeva, J. Bigarre, B. Blondel, H. Galiano, D. Gaud, M. Lecardeur, and P. E. Fabienne. (2011). Grating of p-styrene sulfonate and 1,3-propane sultone onto Laponite for protom exchange membrane fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 366, 33-42.
- [23] S. Wen, C. Gong, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and F. C. Tsai. (2009). Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₄) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 34(21), 8982-8991.
- [24] C. C. Yang, Y. J. Lee, and J. M. Yang. (2009). Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes, *Journal of Power Sources*, 188(1), 30-37.
- [25] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani Sadrabadi, M. Heidari, and H. Moaddel. (2010). Novel high-performance nanocomposite proton exchange membranes based on poly (ether sulfone), *Renewable Energy*, 35(1), 226-231.
- [26] 羅國璋 (2004)。聚苯噁唑-聚亞醯胺共聚物/黏土奈米複合材料合成及性質研究(碩士論文)。成功大學，台南市。
- [27] 徐茂展 (2006)。環氧樹脂/蒙脫土奈米複合材料之性質的探討(碩士論文)。東海大學，台中市。
- [28] H. L. Wu, C. C. M. Ma, F. Y. Liu, C. Y. Chen, S. J. Lee, and C. L. Chiang. (2006). Preparation and characterization of poly (ether sulfone)/sulfonated poly (ether ether ketone) blend membranes, *European Polymer Journal*, 42(7), 1688-1695.
- [29] P. Chhabra, and V. Choudhary. (2009). Synthesis and characterization of sulfonated naphthalenic polyimides based on 4,4'-diaminodiphenylether-2,2'-disulfonic acid and bis [4-(4-aminophenoxy) phenylhexafluoropropane] for fuel cell applications, *European Polymer Journal*, 45(5), 1467-1475.
- [30] I. Hajdok, A. Bona, H. J. Wemer, and J. Kerres. (2014). Synthesis and characterization of fluorinated and sulfonated poly (arylene ether-1,3,4-oxadiazole) derivatives and their blend membranes, *European Polymer Journal*, 52, 76-87.
- [31] D. Suleiman, Y. A. Elabd, E. Napadensky, J. M. Sloan, and D. M. Crawford. (2005). Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: Effect of processing conditions, *Thermochimica Acta*, 430(1-2), 149-154.
- [32] Y. J. Huang, Y. S. Ye, Y. J. Syu, B. J. Hwang, and F. C. Chang. (2012). Synthesis and characterization of sulfonated polytriazole-clay proton exchange membrane by in situ polymerization and click reaction for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 208, 144-152