



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118792697 A

(43) 申请公布日 2024.10.18

(21) 申请号 202410804116.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.02.13

G25B 13/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

G25B 9/23 (2021.01)

62/805333 2019.02.14 US

G25B 1/46 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

202080014417.7 2020.02.13

(71) 申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·L·佩里 M·昂卢

J·C·布雷迪 D·G·尤尔特

T·E·霍普金斯 R·B·劳埃德

M·R·麦基弗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 王琳 杨思捷

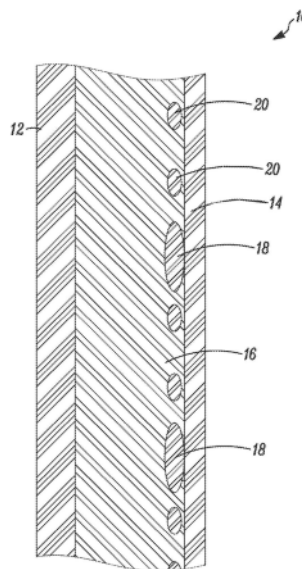
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

多层阳离子交换氯碱膜

(57) 摘要

本申请涉及多层阳离子交换氯碱膜。本发明提供了一种在氯碱法中使用多层阳离子交换膜,所述多层阳离子交换膜包括位于所述膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于所述膜的与所述羧酸盐层相对的侧上的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的外部磺酸盐层、以及位于所述羧酸盐层与所述外部磺酸盐层之间的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的内部磺酸盐层,所述外部磺酸盐层具有大于约11.3的离子交换率,并且所述内部磺酸盐层具有小于约11的离子交换率。



1. 一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,所述多层阳离子交换膜包括位于所述膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于所述膜的与所述羧酸盐层相对的侧上的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的外部磺酸盐层、以及位于所述羧酸盐层与所述外部磺酸盐层之间的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的内部磺酸盐层,所述外部磺酸盐层具有大于约68.1ohm-cm的电阻率,并且所述内部磺酸盐层具有小于约60.3ohm-cm的电阻率。
2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述内部磺酸盐层的电阻率比所述外部磺酸盐层的电阻率小至少约15.5ohm-cm。
3. 根据权利要求1或2所述的膜,其中所述羧酸盐层具有约13.8至约16的IXR。
4. 根据权利要求1、2或3所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有大于约73.2ohm-cm的电阻率。
5. 根据权利要求1、2或3所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有约68.1ohm-cm至约186.3ohm-cm的电阻率。
6. 根据权利要求1、2或3所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有约68.1ohm-cm至约155.4ohm-cm的电阻率。
7. 根据权利要求1、2或3所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有约68.1ohm-cm至约118.3ohm-cm的电阻率。
8. 根据权利要求1、2或3所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有约68.1ohm-cm至约78.1ohm-cm的电阻率。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有小于约57.7ohm-cm的电阻率。
10. 根据权利要求1至8中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有约10.7ohm-cm至约60.3ohm-cm的电阻率。
11. 根据权利要求1至8中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有约32.3ohm-cm至约60.3ohm-cm的电阻率。
12. 根据权利要求1至8中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有约32.3ohm-cm至约57.7ohm-cm的电阻率。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的膜,所述膜还包括织造织物增强件。
14. 根据权利要求13所述的膜,其中所述织造织物增强件至少部分地嵌入所述膜中。
15. 根据权利要求13或14所述的膜,其中所述织造织物包含小于约100旦的含氟聚合物纱线。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有至少约40微米的厚度。
17. 根据权利要求1至15中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有约50微米至约200微米的厚度。
18. 根据权利要求1至15中任一项所述的膜,其中所述内部磺酸盐层具有约60微米至约100微米的厚度。
19. 根据权利要求1至18中任一项所述的膜,其中所述外部磺酸盐层具有小于约30微米的厚度。

20. 根据权利要求1至18中任一项所述的膜,其中所述外部磷酸盐层具有约5微米至约30微米的厚度。

21. 根据权利要求1至18中任一项所述的膜,其中所述外部磷酸盐层具有约7微米至约25微米的厚度。

22. 一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,所述多层阳离子交换膜包括位于所述膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于所述膜的与所述羧酸盐层相对的侧上的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的外部磷酸盐层、以及位于所述羧酸盐层与所述外部磷酸盐层之间的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的第一内部磷酸盐层和第二内部磷酸盐层,所述第一内部磷酸盐层位于所述羧酸盐层与所述第二内部磷酸盐层之间,并且所述第二内部磷酸盐层位于所述第一内部磷酸盐层与所述外部磷酸盐层之间,所述外部磷酸盐层具有大于约68.1ohm-cm的电阻率,所述第一内部磷酸盐层具有大于约68.1ohm-cm的电阻率,并且所述第二内部磷酸盐层具有小于约60.3ohm-cm的电阻率。

23. 根据权利要求22所述的膜,其中所述第二内部磷酸盐层的电阻率比所述外部磷酸盐层的电阻率小至少约15.5ohm。

24. 根据权利要求22或23所述的膜,其中所述第一内部磷酸盐层的电阻率比所述第二内部磷酸盐层的电阻率大至少约15.5ohm。

25. 根据权利要求22至24中任一项所述的膜,其中所述羧酸盐层具有约13.8至约16的IXR。

26. 根据权利要求22至25中任一项所述的膜,其中所述第一内部磷酸盐层的离子交换率与所述羧酸盐层的离子交换率相差不超过约3.3。

多层阳离子交换氯碱膜

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2020年2月13日、申请号为202080014417.7(PCT/US2020/018024)、发明名称为“多层阳离子交换氯碱膜”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于氯碱电解的多层阳离子交换膜。

背景技术

[0003] 氯和碱金属氢氧化物(通常为氢氧化钠或氢氧化钾)在电解过程中由氯化钠或氯化钾水溶液商业生产(即,氯碱法)。用于氯碱法的最先进技术采用用于分离阳极隔室和阴极隔室的膜,该膜由含有阳离子交换离子基团的氟化离聚物制成,即阳离子交换膜。

[0004] 用于氯碱法的阳离子交换膜通常采用面向阴极隔室的氟化离聚物层,该氟化离聚物含有羧酸根基团。羧酸盐层通常具有任选地在聚合物粘合剂中的无机粒子诸如二氧化锆的涂层,以提供气泡释放。氯碱膜的面向阳极隔室的另一侧是含有磺酸根基团的氟化离聚物的层,其通常具有无机粒子涂层,如面向阴极隔室的涂层。该膜通常包括织造物增强件,该织造物增强件由含氟聚合物诸如聚四氟乙烯(PTFE)或者含氟聚合物纤维与溶解于碱金属氢氧化物溶液诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚乙烯醇中的“牺牲”聚合物纤维的组合制成。增强织造物通常至少部分地嵌入膜中。

[0005] 在氯碱电池中,膜在存在于阴极隔室中的碱金属氢氧化物溶液和氢与存在于阳极隔室中的氯和碱金属氯化物溶液之间提供物理屏障。此外,氯碱膜中离聚物的另一个主要功能是通过膜将碱金属离子从阳极传输到阴极。羧酸盐离聚物还通过减少氢氧根离子从阴极到阳极的迁移来提供选择性,并且与单独使用磺酸盐离聚物相比提高了电池的电流效率。磺酸盐离聚物提供比羧酸盐层更有效的离子传输,即更低的电阻,从而可降低电池电压。

[0006] 羧酸盐和磺酸盐离聚物传输碱金属离子的能力通常以当量或离子交换率(IXR)表示。当量(EW)被定义为中和一当量NaOH所需的酸形式的离聚物的重量。离子交换率(IXR)被定义为聚合物主链中相对于阳离子交换基团的碳原子数。电阻率是描述传输碱金属离子的能力的另一种有用量度,尤其是对于磺酸盐离聚物。电阻率使用一组特定条件来测量,诸如在本专利申请的测试方法中所述的那些条件,并且是含氟离聚物在传输碱金属离子的能力方面的固有特性的量度。

[0007] 为了试图优化氯碱电池的操作效率,羧酸盐和磺酸盐离聚物的EW或IXR被选择为实现电流效率和电池电压特性的平衡。具有EW为1050且IXR为14.8的羧酸盐离聚物和EW为920且IXR为11.5的磺酸盐离聚物的两层膜提供良好的特性平衡。然而,如果试图通过进一步降低磺酸盐聚合物的EW或IXR来进一步降低电池电压,则电流效率降低。

[0008] 已知氯碱膜具有一层羧酸盐离聚物和两层具有不同离子交换容量的磺酸盐离聚物。例如,专利公布US2017/0218526公开了包括一层羧酸盐离聚物和至少两个磺酸盐离聚物层的膜。所述磺酸盐离聚物层中的一个磺酸盐离聚物层与羧酸盐层相邻,并且一个磺酸

盐离聚物层不与羧酸盐层相邻。该膜还包含增强材料。与羧酸盐层相邻的磷酸盐层的EW高于不与羧酸盐层相邻的磷酸盐层的EW。(US2017/0218526未报告EW,而是使用以meq/g为单位的术语“离子交换容量”,由此可通过将1000除以离子交换容量来计算EW。US2017/0218526使用针对已知标准品校准的透射IR技术来确定离子交换容量。)US2017/0218526描述了所述三层结构用于防止在磷酸盐层的EW较低的情况下会发生的羧酸盐层与邻近羧酸盐层的磷酸盐层之间的剥离。然而,US2017/0218526的三层结构不提供相比于具有优化EW的两层膜的电压显著降低。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,该多层阳离子交换膜包括位于膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于膜的与羧酸盐层相对的侧上的包含含有磷酸根基团的氟化离聚物的外部磷酸盐层、以及位于羧酸盐层与外部磷酸盐层之间的包含含有磷酸根基团的氟化离聚物的内部磷酸盐层,外部磷酸盐层具有大于约11.3的离子交换率,并且内部磷酸盐层具有小于约11的离子交换率。

[0010] 当用于氯碱法中时,根据本发明的多层阳离子交换膜有利地提供降低的电池电压,而不损失电流效率。

[0011] 优选地,内部磷酸盐层的离子交换率比外部磷酸盐层的离子交换率小至少约0.6。

[0012] 优选地,羧酸盐层具有约13.8至约16的IXR。

[0013] 优选地,外部磷酸盐层具有大于约11.5、更优选地约11.3至约17.5、还更优选地约11.3至约15.5、还更优选地约11.3至约13.5、并且最优选地约11.3至约12.4的离子交换率。

[0014] 优选地,内部磷酸盐层具有小于约10.9、更优选地约9.3至约11、更优选地约10至约11、还更优选地约10至约10.9的离子交换率。

[0015] 优选地,根据本发明的膜还包括优选地至少部分地嵌入膜中的织造织物增强件。在一个优选的实施方案中,织造织物包含小于约100旦的含氟聚合物纱线。

[0016] 优选地,内部磷酸盐层具有至少约40微米、更优选地约50微米至约200微米、最优选地约60微米至约100微米的厚度。根据本发明的膜优选地具有厚度小于约30微米、更优选地约5微米至约30微米、并且最优选地约7微米至约25微米的外部磷酸盐层。

[0017] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,该多层阳离子交换膜包括位于膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于膜的与羧酸盐层相对的侧上的包含含有磷酸根基团的氟化离聚物的外部磷酸盐层、以及位于羧酸盐层与外部磷酸盐层之间的包含含有磷酸根基团的氟化离聚物的内部磷酸盐层,外部磷酸盐层具有大于约68.1 Ω -cm的电阻率,并且内部磷酸盐层具有小于约60.3 Ω -cm的电阻率。

[0018] 优选地,膜的内部磷酸盐层的电阻率比外部磷酸盐层的电阻率小至少约15.5 Ω -cm。

[0019] 优选地,羧酸盐层具有约13.8至约16的IXR。

[0020] 优选地,外部磷酸盐层具有大于约73.2 Ω -cm、更优选地约68.1 Ω -cm至约186.3 Ω -cm、还更优选地约68.1 Ω -cm至约155.4 Ω -cm、还更优选地约68.1 Ω -cm至约118.3 Ω -cm、并且最优选地约68.1 Ω -cm至约78.1 Ω -cm的电阻率。

[0021] 优选地,内部磺酸盐层具有小于约 $57.7\ \Omega\text{-cm}$ 、更优选地约 $10.7\ \Omega\text{-cm}$ 至约 $60.3\ \Omega\text{-cm}$ 、还更优选地约 $32.3\ \Omega\text{-cm}$ 至约 $60.3\ \Omega\text{-cm}$ 、并且最优选地约 $32.3\ \Omega\text{-cm}$ 至约 $57.7\ \Omega\text{-cm}$ 的电阻率。

[0022] 优选地,根据本发明的膜包括织造织物增强件,更优选地,至少部分地嵌入膜中的织造织物增强件。优选地,织造织物包含小于约100旦的含氟聚合物纱线。

[0023] 在根据本发明的优选的膜中,内部磺酸盐层具有至少约40微米、更优选地约50微米至约200微米、并且最优选地约60微米至约100微米的厚度。

[0024] 优选地,外部磺酸盐层具有小于约30微米、更优选地约5微米至约30微米、并且最优选地约7微米至约25微米的厚度。

[0025] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,该多层阳离子交换膜包括位于膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于膜的与羧酸盐层相对的侧上的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的外部磺酸盐层、以及位于羧酸盐层与外部磺酸盐层之间的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的第一内部磺酸盐层和第二内部磺酸盐层,第一内部磺酸盐层位于羧酸盐层与第二内部磺酸盐层之间,并且第二内部磺酸盐层位于第一内部磺酸盐层与外部磺酸盐层之间,外部磺酸盐层具有大于约11.3的离子交换率,第一内部磺酸盐层具有大于约11.3的离子交换率,并且第二内部磺酸盐层具有小于约11的离子交换率。

[0026] 优选地,第二内部磺酸盐层的离子交换率比外部磺酸盐层的离子交换率小至少约0.6。

[0027] 优选地,第一内部磺酸盐层的离子交换率比第二内部磺酸盐层的离子交换率大至少约0.6。

[0028] 优选地,羧酸盐层具有约13.8至约16的离子交换率。

[0029] 优选地,第一内部磺酸盐层的离子交换率与羧酸盐层的离子交换率相差不超过约3.3。

[0030] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种在氯碱法中使用的多层阳离子交换膜,该多层阳离子交换膜包括位于膜的一侧上的包含含有羧酸根基团的氟化离聚物的羧酸盐层、位于膜的与羧酸盐层相对的侧上的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的外部磺酸盐层、以及位于羧酸盐层与外部磺酸盐层之间的包含含有磺酸根基团的氟化离聚物的第一内部磺酸盐层和第二内部磺酸盐层,第一内部磺酸盐层位于羧酸盐层与第二内部磺酸盐层之间,并且第二内部磺酸盐层位于第一内部磺酸盐层与外部磺酸盐层之间,外部磺酸盐层具有大于约 $68.1\ \Omega\text{-cm}$ 的电阻率,第一内部磺酸盐层具有大于约 $68.1\ \Omega\text{-cm}$ 的电阻率,并且第二内部磺酸盐层具有小于 $60.3\ \Omega\text{-cm}$ 的电阻率。

[0031] 优选地,第二内部磺酸盐层的电阻率比外部磺酸盐层的电阻率小至少约 $15.5\ \Omega\text{-cm}$ 。

[0032] 优选地,第一内部磺酸盐层的电阻率比第二内部磺酸盐层的电阻率大至少约 $15.5\ \Omega\text{-cm}$ 。

[0033] 优选地,羧酸盐层具有约13.8至约16的IXR。

[0034] 优选地,第一内部磺酸盐层的离子交换率与羧酸盐层的离子交换率相差不超过约3.3。

[0035] 当用于氯碱法中时,根据本发明的多层阳离子交换膜有利地提供降低的电池电压,而不损失电流效率。

附图说明

[0036] 图1是根据本发明的多层阳离子交换膜的一个实施方案的概略性局部剖视图。

[0037] 图2是根据本发明的多层阳离子交换膜的另一个实施方案的概略性局部剖视图。

具体实施方式

[0038] 氟化离聚物

[0039] 本发明的膜采用氟化离聚物。术语“氟化离聚物”意指至少部分地氟化并且含有能够进行离子交换(即,氯碱法的阳离子交换)的离子基团的聚合物。优选地,离聚物是“高度氟化的”,意指聚合物中的单价原子总数的至少90%为氟原子。最优选地,离聚物是全氟化的。

[0040] 优选地,氟化离聚物包含具有重复侧链的聚合物主链,所述重复侧链连接到主链上,并且侧链携带阳离子交换基团。可能的氟化离聚物包括两种或更多种单体的均聚物或共聚物。共聚物通常由一种单体形成,该单体是非官能单体并且为聚合物主链提供碳原子。第二单体既为聚合物主链提供碳原子,又贡献携带阳离子交换基团或阳离子交换基团前体的侧链,所述阳离子交换基团前体随后可被水解以形成官能团。例如,第一氟化烯烃单体与具有包含阳离子交换基团或前体的侧链的第二氟化乙烯基单体的共聚物。第一单体也可具有不干扰官能团的离子交换功能的侧链。可能的第一单体包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)以及它们的混合物。可能的第二单体包括多种具有所需侧链的氟化乙烯基醚,所述侧链含有官能团或前体基团。如果需要,还可将附加的单体掺入到这些聚合物中。例如,可使用超过一种类型的第一氟化烯烃单体,并且类似地,可使用超过一种类型的第二单体。

[0041] 术语“羧酸根基团”旨在指羧酸基团或羧酸的盐,优选碱金属盐或铵盐。含有羧酸根基团的氟化离聚物在本专利申请中被称为“羧酸盐离聚物”。优选的官能团由式 $-CO_2X$ 表示,其中X为H、Li、Na、K或N(R¹)(R²)(R³)(R⁴),并且R¹、R²、R³和R⁴相同或不同并且为H、CH₃或C₂H₅。当用于氯碱法中时,羧酸根基团将为碱金属形式,例如钠或钾,对应于被电解的盐。在本发明中使用的一类优选的聚合物包含高度氟化的、最优选地全氟化的碳主链,其具有连接到主链上的重复侧链,并且侧链携带羧酸根官能团。这种类型的离聚物公开于美国专利4,552,631中,并且优选地具有侧链 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CO_2X$ 。该离聚物可通过四氟乙烯(TFE)与全氟化乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CO_2CH_3$ 、全氟(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯羧酸)(PDMNM)的甲酯共聚,然后通过羧酸甲酯基团的水解转化成羧酸根基团来制备。另一种优选的羧酸盐离聚物具有侧链 $-O-CF_2CF_2CF_2CO_2X$,并且可通过四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CO_2CH_3$ 的共聚来制备。虽然其他酯可用于膜或双膜制造,但甲酯是优选的,因为它在正常挤出条件下足够稳定。

[0042] 术语“磺酸根基团”旨在指磺酸基团或磺酸盐,优选碱金属盐或铵盐。含有磺酸根基团的氟化离聚物在本专利申请中被称为“磺酸盐离聚物”。优选的官能团由式 $-SO_3X$ 表示,其中X为H、Li、Na、K或N(R¹)(R²)(R³)(R⁴),并且R¹、R²、R³和R⁴相同或不同并且为H、CH₃或C₂H₅。

当用于氯碱法中时,磺酸根基团将为碱金属形式,例如钠或钾,对应于被电解的盐。在本发明中使用的一类优选的聚合物包含高度氟化的、最优选地全氟化的碳主链,并且侧链由式-(O-CF₂CFR^f)_a-O-CF₂CFR^fSO₃X表示,其中R^f和R^f独立地选自F、Cl或具有1至10个碳原子的全氟化烷基基团,a=0、1或2,并且X为H、Li、Na、K或N(R¹)(R²)(R³)(R⁴),并且R¹、R²、R³和R⁴相同或不同并且为H、CH³或C²H⁵。优选的聚合物包括例如美国专利3,282,875以及美国专利4,358,545和4,940,525中所公开的聚合物。一种优选的聚合物包含全氟化碳主链,并且侧链由式-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₃X表示,其中X如上文所定义。这种类型的聚合物公开于美国专利3,282,875中,并且可通过四氟乙烯(TFE)与全氟化乙烯基醚CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)(PDMOF)共聚,然后通过磺酰氟基团的水解转化成磺酸根基团来制备。美国专利4,358,545和4,940,525中所公开类型的一种优选的聚合物具有侧链-O-CF₂CF₂SO₃X,其中X如上文所定义。该聚合物可通过四氟乙烯(TFE)与全氟化乙烯基醚CF₂=CF-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3-氧杂-4-戊烯磺酰氟)(POPF)共聚,然后水解来制备。

[0043] 对于上述类型的氟化离聚物,阳离子交换容量的容量通常以当量(EW)表示。当量(EW)被定义为中和一当量NaOH所需的酸形式的离聚物的重量。然而,因为氟化离聚物具有化学结构和链长不同的侧链,所以当量值是特定于离聚物的,并且不是具有不同侧链的不同氟化离聚物的氯碱膜性能的理想量度,尤其是当考虑羧酸盐离聚物的选择性(即,对羟基基团交叉的抗性)时。

[0044] “离子交换率”或“IXR”被定义为聚合物主链中相对于阳离子交换基团的碳原子数,因此是描述或比较不同氟化离聚物(尤其是羧酸盐离聚物)的离子交换容量的理想值。就磺酸盐聚合物而言,其中该聚合物包含全氟化碳主链,并且侧链为-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃X,如US 3,282,875中所公开,可使用下式将该聚合物的IXR与当量相关联:50IXR+344=EW。虽然一般来讲,相同的IXR范围可用于美国专利4,358,545和4,940,525中所公开的磺酸盐聚合物,但是由于含有阳离子交换基团的单体单元的较低分子量(即,它提供较短的侧链),因此对应于该IXR范围的当量较低。可使用下式将该聚合物的IXR与当量相关联:50IXR+178=EW。对于具有侧链-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂CO₂X的羧酸盐聚合物,可使用下式将该聚合物的IXR与当量相关联:50IXR+308=EW。对于具有侧链-O-CF₂CF₂CF₂CO₂X的羧酸盐聚合物,可使用下式将该聚合物的IXR与当量相关联:50IXR+192=EW。

[0045] IXR在本专利申请中用于描述包含酸或盐形式的官能团的水解离聚物或包含随后将在膜制造期间转化成官能团的前体基团的未水解聚合物,即,对于磺酸盐离聚物,通常为磺酰氯或磺酰氟形式,并且对于羧酸盐离聚物,通常为甲酯形式。

[0046] 增强件

[0047] 本发明的膜可以是未增强的或增强的,但是为了尺寸稳定性和更大的抗撕裂性,优选的是将增强件结合到膜中。为此,优选使用含氟聚合物增强件,最优选全氟聚合物增强件。也可使用全卤化聚合物诸如聚三氟氯乙烯,但优选全氟聚合物增强件,因为它们对氯碱电池中的化学品具有更好的耐受性。合适的全氟聚合物包括聚四氟乙烯或者四氟乙烯与六氟丙烯和/或与全氟(丙基乙烯基醚)的可熔融加工的共聚物。虽然多孔含氟聚合物片材或含氟聚合物原纤或短纤维可用作增强件,但优选的增强件是织造织物增强件。含氟聚合物纤维可使用各种编织法诸如平纹编织、方平织、纱罗编织或其他编织法织造成织物。相对开

放的编织法是优选的,因为开放的织物提供较小的膜阻力。优选的中心至中心纤维间距在约200微米至约500微米的范围内。

[0048] 用于织造织物中的含氟聚合物纤维可为单丝或复丝纱线的形式。单丝可具有圆形横截面或者可具有特化的横截面。如果对膜适当地取向,则椭圆形横截面可使得能够用较薄的总体膜来获得更大的增强作用。还期望一些织造织物包括牺牲纱线以及溶解于碱金属氢氧化物溶液中的含氟聚合物纤维诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚乙烯醇。可使用一定范围的纤维纤度和织物重量。优选的含氟聚合物纤维小于约100旦、更优选地小于约90旦、最优选地小于约70旦。可使用低至约5旦,但优选为至少约20旦。所采用的织物可在层合之前压延以减小其厚度。

[0049] 在织造织物增强件中使用的最优选的含氟聚合物纤维为膨胀聚四氟乙烯(ePTFE)单丝。合适的单丝可从W.L.Gore&Associates, Inc., Newark, DE 19711商购获得。

[0050] 膜结构

[0051] 参见图1,以概略性局部剖视图示出了根据本发明的优选的多层阳离子交换膜10。膜10包括位于膜的一侧上的羧酸盐离聚物的羧酸盐层12,该羧酸盐层用于面向氯碱电池(未示出)的阴极隔室。膜10包括位于膜的与羧酸盐层相对的侧上的磺酸盐离聚物的外部磺酸盐层14,该外部磺酸盐层用于面向氯碱电池(未示出)的阳极隔室。膜10在羧酸盐层12与外部磺酸盐层之间包括内部磺酸盐层16。

[0052] 膜10包括织造织物增强件,该织造织物增强件包含膨胀聚四氟乙烯(ePTFE)纤维单丝18和包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)长丝20的牺牲复丝纱线,ePTFE单丝18和PET长丝20至少部分地嵌入膜中以用于增加膜强度。应当理解,织造织物增强件的ePTFE单丝18和PET长丝20被示出为主要嵌入内部磺酸盐层中。然而,织造织物增强件可嵌入层12、14或16中的任一者或膜中或相邻层的界面处,使得其部分地嵌入超过一个层中。优选地,织造织物增强件至少部分地嵌入膜中。例如,织造织物增强件可适当地嵌入外部磺酸盐层14和内部磺酸盐层16中的一者或两者中。

[0053] 根据本发明,膜10的羧酸盐层12具有约13.8至约16.0的IXR。已发现,该范围对于实现氯碱电池的高电流效率(例如, $\geq 96\%$)是期望的。高于约16.0的IXR范围通常导致电池电压升高,这不能通过在其他层14和16中使用更导电的(即,更低的)IXR磺酸盐离聚物来补偿。另一方面,低于约13.8的羧酸盐层IXR范围通常不提供最佳选择性,并且导致降低的电流效率。

[0054] 根据本发明,膜10的外部磺酸盐层14具有大于约11.3的离子交换率(大于约 $68.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率),并且内部磺酸盐层16具有小于约11的离子交换率(小于约 $60.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)。优选地,内部磺酸盐层16的离子交换率比外部磺酸盐层14的离子交换率小至少约0.6。优选地,内部磺酸盐层的电阻率比外部磺酸盐层的电阻率小至少约 $15.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0055] 在本发明的一个优选形式中,外部磺酸盐层14具有大于约11.5的离子交换率(大于约 $73.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)。优选地,外部磺酸盐层14具有约11.3至约17.5(约 $68.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $186.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)、更优选地约11.3至约15.5(约 $68.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $155.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)、还更优选地约11.3至约13.5(约 $68.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $118.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)、并且最优选地约11.3至约12.4(约 $68.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $94.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率)的离子交换率。

[0056] 在本发明的优选形式中,内部磺酸盐层16具有小于约10.9的离子交换率(小于约

57.7 Ω -cm 的电阻率)。优选地,内部磺酸盐层16具有约9.3至约11 (约10.7 Ω -cm至约60.3 Ω -cm 的电阻率)、更优选地约10至约11 (约32.3 Ω -cm至约60.3 Ω -cm 的电阻率)、并且最优选地约10至约10.9 (约32.3 Ω -cm至约57.7 Ω -cm 的电阻率) 的离子交换率。

[0057] 在根据本发明的膜10的一个优选形式中,内部磺酸盐层16具有至少约40微米的厚度。优选地,内部磺酸盐层16具有约50微米至约200微米、更优选地约60微米至约100微米的厚度。

[0058] 在本发明的另一个优选形式中,外部磺酸盐层16具有小于约30微米、优选地5微米至约30微米、并且最优选地约7微米至约25微米的厚度。

[0059] 虽然不旨在将本发明限制于任何理论或操作模式,但是已发现,具有比内层16更高IXR的外部磺酸盐层14使本发明能够利用由较低IXR内部磺酸盐层16提供的较低碱金属离子电阻和降低的电池电压,而不损失电流效率。

[0060] 参见图2,以概略性局部剖视图示出了根据本发明的另一个优选的多层阳离子交换膜110。膜110包括位于膜的一侧上的羧酸盐层112,该羧酸盐层用于面向氯碱电池(未示出)的阴极隔室。多层膜110包括位于膜的与羧酸盐层112相对的侧上的外部磺酸盐层114。膜110在羧酸盐层112与外部磺酸盐层114之间包括包含磺酸盐离聚物的第一内部磺酸盐层117和第二内部磺酸盐层116。第一内部磺酸盐层117位于羧酸盐层112与第二内部磺酸盐层116之间,并且第二内部磺酸盐层116位于第一内部磺酸盐层117与外部磺酸盐层114之间。

[0061] 类似于图1所示的膜,多层膜110优选地包括织造织物增强件,该织造织物增强件包含膨胀聚四氟乙烯(ePTFE)纤维单丝118和包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)长丝120的牺牲复丝丝线,ePTFE单丝118和PET长丝120至少部分地嵌入膜中以用于增加膜强度并且在类似于上文所讨论的图1所示的多层膜10的位置处嵌入膜110中。

[0062] 在图2所示的根据本发明的多层膜110中,外部磺酸盐层114具有大于约11.3的离子交换率(大于约68.1 Ω -cm 的电阻率),第一内部磺酸盐层117具有大于约11.3的离子交换率(大于约68.1的电阻率),并且第二内部磺酸盐层116具有小于约11的离子交换率(小于约60.3 Ω -cm 的电阻率)。优选地,第二内部磺酸盐层116的离子交换率比外部磺酸盐层114的离子交换率小至少约0.6。优选地,第二内部磺酸盐层的电阻率比外部磺酸盐层的电阻率小至少约15.5 Ω -cm。

[0063] 根据本发明的优选形式,第一内部磺酸盐层117的离子交换率比第二内部磺酸盐层116的离子交换率大至少约0.6。优选地,第一内部磺酸盐层的电阻率比第二内部磺酸盐层的电阻率大至少约15.5 Ω -cm。

[0064] 在图2的膜110中,优选羧酸盐层具有约13.8至约16的离子交换率。

[0065] 还优选第一内部磺酸盐层117的离子交换率与羧酸盐层112的离子交换率相差不超过约3.3。

[0066] 虽然不旨在将本发明限制于任何理论或操作模式,但是已发现,具有比第二内部磺酸盐层116更高的离子交换率的外部磺酸盐层114使本发明能够利用通过第二内部磺酸盐层116的较低离子交换率提供的较低碱金属离子电阻和降低的电池电压,而不损失电流效率。还已发现,第一内层117的较高离子交换率不会减损通过第二内部磺酸盐层116的较低离子交换率提供的较低碱金属离子电阻和降低的电池电压而不损失电流效率的优点。优选地与羧酸盐层112的IXR相差不超过约3.3的第一内部磺酸盐层116的较高离子交换率可

有利地在第一内部磺酸盐层116和羧酸盐层112的界面处提供抗分层性。

[0067] 虽然图1和图2中示出的膜分别具有三层和四层,但应当理解,根据本发明的膜可具有含相同或不同氟化离聚物的附加层、具有相同或不同的离子交换率或电阻率值的附加层以及具有相同或不同厚度的附加层,前提条件是附加层不妨碍本发明提供的电压降低和高电流效率保持。优选总层厚度不大于约250微米。优选地,总层厚度为约75微米至约150微米。

[0068] 制造

[0069] 已知用于氯碱膜的制造方法可适于制造根据本发明的多层阳离子交换膜。可用可熔融加工的前体形式的氟化离聚物进行制造,例如羧酸酯离聚物前体包含甲酯基团,并且磺酸盐离聚物包含磺酰氟基团。多层膜可通过层合单独挤出的离聚物前体膜来制备,所述膜可通过在高温处层合来组装。另选地,可使用共挤出的多层膜。例如,可首先制备羧酸盐离聚物前体和磺酸盐离聚物前体的双膜,然后层合到挤出的磺酸盐离聚物前体的多个单层膜或层合到多层共挤出的磺酸盐离聚物前体膜。然后在升高的温度处层合层或多层膜,以将聚合物层与期望层之间的织造织物增强件熔合,或与待嵌入外层中的膜的表面上的织造织物增强件熔合。然后将膜在碱金属氢氧化物水溶液(任选地包含有机溶剂诸如二甲亚砜(DMSO))中水解,以将离聚物前体转化成离子形式。

[0070] 测试方法

[0071] 氯碱电池性能:

[0072] 在以下实施例中使用采用零间隙、活化的阴极和 100cm^2 有效区域的实验室氯碱电解槽,以示出根据本发明的膜的操作和性能。通过将膜样品安装在实验室电池中并且在负载下以标称 90°C 、32重量%NaOH阴极电解质、17.7重量%(200克/升)NaCl阳极电解质和 $6\text{kA}/\text{m}^2$ 电流密度操作7天,从而进行测试。电压结果是最后一天的电池电压,并且电流效率结果是最后三天的电流效率的平均值。该电池的电压测量(CV)使用Moore Industries SPT型可编程信号转换器来进行,所述转换器将电压信号转换为数字并将其馈送到分布式控制系统中。分布式控制系统将每个24小时周期的电压平均以生成平均每日电池电压。根据工业标准方法,针对苛性碱浓度、温度和过量阴极过电压校正该电压以生成标准电压。始终相对于 90°C 电池温度处的阴极过电压、32重量%NaOH阴极电解质、 $6\text{kA}/\text{cm}^2$ 电流密度给出标准电压。针对这些条件的微小变化进行校正。使用该电池的电流效率测量(CE)通过在14小时周期内测量从阴极隔室输出的液体的总重量和苛性碱浓度来进行。使用校准的密度计测量苛性碱浓度,每天用30%NaOH溶液校验。将总NaOH产量(重量乘以浓度)除以由收集时间和平均电流密度(即,通过系统的总电流)计算的理论产量。对于下面报告的每个实施例,测试二至八个相同的膜样品。表1中的电压和电流效率的报告值是二至八次测试的平均值。

[0073] 钠离子形式的膜电阻

[0074] 将膜在 60°C 的水中预处理6小时。预处理后,将膜转移到24%NaCl/1%NaOH溶液中并浸泡过夜。第二天早晨更新溶液。将膜浸泡在溶液中,直至测量时间。

[0075] 使用双室电池夹具中的4探针阻抗技术来测量在24%NaCl/1%NaOH的液体电解质中的膜电阻。使用恒电流模式在20mA处运行阻抗谱。每个隔室装有50mL溶液。测试在 21°C 处进行。将膜置于室之间,有效区域为 0.785cm^2 。感测探针为细铂丝,其被放置成与膜的两个表面相隔1mm。当前电极为具有 2cm^2 的近似表面积的铂网,与膜相隔2cm放置。

[0076] 在奈奎斯特图上通过高频截距确定电阻。在室之间没有膜的情况下,用电解质溶液测量基线电阻 R_B 。然后将膜置于两个室之间,电解质溶液位于两侧,从而导致总电阻 R_T 。使用下式由总电阻与基线电阻之间的差值计算膜电阻 R_M 。

$$[0077] \quad R_M = R_T - R_B$$

[0078] 然后面电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)为 R_M 乘以电池面积,或 0.785cm^2 。另外,电阻率(以 $\Omega \cdot \text{cm}$ 为单位)为面电阻除以有效区域中膜样品的平均厚度。面电阻是膜尺寸的特性,而一组指定条件下的电阻率是固有特性。通常,本领域的技术人员使用电导率(西门子/厘米,也是固有的)而不是电阻。电导率就是电阻率的倒数。

[0079] 实施例

[0080] 实施例中示出的多层膜通过下面的过程用表1所示的指定氟化离聚物前体层制备,所述氟化离聚物前体层如下所述进行层合和处理。所用的羧酸盐离聚物前体是四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的共聚物。磺酸盐离聚物前体是TFE和全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的共聚物。在表1中,存在三层膜结构(实施例1-10)和四层膜结构(实施例11-12)的实施例。在所有情况下,SR层的编号方式为:SR1最靠近CR层,SR2位于SR1的与CR层相对的一侧上,并且SR3(如果存在)位于SR2的与CR层相对的一侧上。对于如图1所示的三层结构(实施例1-10),CR表示羧酸盐离聚物层12,并且SR1和SR2分别表示内部磺酸盐层和外部磺酸盐层,即如图1所示的磺酸盐层16和磺酸盐层14。对于如图2所示具有三个磺酸盐层的膜,CR表示羧酸盐离聚物层112,并且SR3表示外部磺酸盐层114。参考图2,SR1和SR2分别表示两个内部磺酸盐层117和116,即,SR1是位于CR层112与第二内部SR层116之间的内部磺酸盐层117,并且SR2是位于第一内部磺酸盐层117与外部磺酸盐层114之间的第二内部磺酸盐层116。所有层的厚度、EW和IXR以及磺酸盐离聚物层的电阻率和面电阻列于表1中。

[0081] 首先挤出4英尺(1.2米)宽的羧酸盐离聚物和磺酸盐离聚物前体的双膜。在 270°C 处使用两个单螺杆挤出机(模头块、膜模头、冷却辊和收卷辊)进行挤出。通过使用具有单个挤出机的相同设备挤出相同宽度的单层磺酸盐离聚物膜来制备附加的膜层。

[0082] 在两个方向上具有2个PET纤维和1个ePTFE纤维的交替结构的平纹编织中使用包含膨胀四氟乙烯(ePTFE)纤维和聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的增强织物。增强织物具有约350微米的中心至中心纤维间距。如表1所述改变纤维重量。

[0083] 对于层合,将膜馈送到织物增强件(如果使用)顶部的真空层合机中。织物邻近多孔防粘纸,该多孔防粘纸随后邻近真空源。羧酸盐层远离真空源定位,并且磺酸盐层朝向真空源定位。用于层合的条件为 200°C 、 -70kPag 真空和 $1 \text{ft}/\text{min} - 2 \text{ft}/\text{min}$ ($0.3 \text{m}/\text{min}$ 至 $0.6 \text{m}/\text{min}$)的馈送速率。

[0084] 将层合膜在 75°C 处用25%氢氧化钠和10%DMSO的水溶液水解25分钟。用酸形式的磺酸盐离聚物和二氧化锆(0.2-0.23的聚合物与二氧化锆比率)的溶液喷涂干膜,至约 $0.3 \text{mg}/\text{m}^2$ 的负载。类似地涂覆阳极和阴极。

[0085] 使用上述测试方法在实验室氯碱电池中测量表2中列出的膜的电池电压和电流效率。根据本发明的多层阳离子交换膜提供相比于两层膜的改善的电池电压,同时保持高电流效率。

[0086] 表1

[0087]

实施例	总 um	CR			SR1				
		CR μm	CR EW g	CR IXR	SR1 μm	SR1 EW g	SR1 IXR	SR1 电阻率 Ω-cm	SR1 面电阻 Ω-cm ²
比较例 1	127	11	1050	14.8	116	920	11.5	73.7	0.855
比较例 2	102	9	1050	14.8	93	920	11.5	73.7	0.683
比较例 3	127	13	1050	14.8	114	850	10.1	35.8	0.409
比较例 4	127	13	1050	14.8	114	890	10.9	58.2	0.665
5	127	9	1050	14.8	93	850	10.1	35.8	0.332
6	127	9	1050	14.8	93	885	10.8	55.5	0.515
7	102	9	1050	14.8	67	885	10.8	55.5	0.374
8	102	9	1050	14.8	67	885	10.8	55.5	0.374
比较例 9	102	9	1050	14.8	25	920	11.5	73.7	0.184
10	102	9	1050	14.8	67	885	10.8	55.5	0.374
11	102	9	1050	14.8	67	885	10.8	55.5	0.374
12	102	9	1050	14.8	16	920	11.5	73.7	0.118
13	102	9	1050	14.8	16	920	11.5	73.7	0.118

[0088] 表1(续)

[0089]

实施例	SR2					SR3					织物 旦数
	SR2 μm	SR2 EW g	SR2 IXR	SR2 电阻 率 Ω-cm	SR2 面电 阻 Ω-cm ²	SR3 μm	SR3 EW	SR3 IXR	SR3 电 阻率 Ω-cm	SR3 面 电阻 Ω-cm ²	
比较例 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
比较例 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
比较例 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
比较例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90
5	25	1000	13.1	110.4	0.28	-	-	-	-	-	90
6	25	1000	13.1	110.4	0.28	-	-	-	-	-	90
7	25	1000	13.1	110.4	0.28	-	-	-	-	-	90
8	25	920	11.5	73.7	0.187	-	-	-	-	-	90
比较例 9	67	885	10.8	55.5	0.372	-	-	-	-	-	90
10	25	920	11.5	73.7	0.187	-	-	-	-	-	50
11	25	920	11.5	73.7	0.187	-	-	-	-	-	70
12	67	885	10.8	55.5	0.372	9	920	11.5	73.7	0.066	90
13	67	885	10.8	55.5	0.372	9	1000	13.1	110.4	0.099	90

[0090] 表2

[0091]

实施例	CV	CE (%)	比较 例	ΔV	ΔCE
比较例 1	2.957	96.1			
比较例 2	2.908	96			

[0092]	比较例 3	2.933	95.2	1	-0.023	-0.9
	比较例 4	2.934	94.9	1	-0.022	-1.3
	5	2.925	95.9	1	-0.031	-0.2
	6	2.937	96.1	1	-0.019	0
	7	2.879	96	2	-0.029	0
	8	2.852	96.3	2	-0.056	0.3
	比较例 9	2.834	95.3	2	-0.074	-0.7
	10	2.846	96	2	-0.062	0.1
	11	2.851	95.8	2	-0.057	-0.2
	12	2.864	96.1	2	-0.044	0.1
	13	2.865	96.6	2	-0.043	0.6

[0093] 比较例1和2示出了典型的商用两层膜,并且是基线对比物以示出由根据本发明的多层膜提供的改善。聚合物和增强件相似,但总体厚度不同。该厚度差值意指127 μm (5密耳)的实施例1具有比102 μm (4密耳)的实施例2高约50mV的电池电压。由于一些实施例为127 μm ,并且其他实施例为102 μm ,因此将与实施例1或实施例2进行比较,其中对应的厚度作为基线对比物。实施例3-6为127 μm 厚,并且将与比较例1进行比较。

[0094] 比较例3和4示出了通过使用具有较低IXR和电阻率的磺酸盐离聚物以试图降低总体膜的电压而获得的结果。对电压的影响正如预期的那样,其中来自具有相同总体厚度的比较例1的电压改善略超过20mV。这是对电压的期望影响,但电流效率也降低了约1%,这是一般使得膜在商业上不可行的显著损失。

[0095] 实施例5和6示出了如图1所示的本发明的实施方案,通过将用于比较例3和4中的低IXR磺酸盐离聚物层的厚度减小25 μm ,并且添加25 μm 的IXR和电阻率较高的磺酸盐离聚物层,从而得到相同的总厚度。这些变化导致与存在于实施例3和4中的类似的电压改善,但令人惊讶的是,电流效率在实施例1的测量误差范围内。这些结果表明,可通过降低磺酸盐离聚物整体的IXR和电阻率来降低电压,并且保持电流效率,只要面对阳极隔室的磺酸盐离聚物具有商业典型范围内的IXR或电阻率。

[0096] 实施例7和8还示出了如图1所示的本发明的实施方案,并且显示出对较薄的膜具有相同效果。此处,类似于实施例2的结构中的磺酸盐离聚物被两层替代:具有较低IXR和电阻率的内层,以及具有较高IXR和电阻率的外层。与实施例5和6一样,我们看到电压降低超过20mV,并且电流效率与实施例2基本上相同。

[0097] 比较例9示出了通过在外层使用具有较低IXR的磺酸盐离聚物以试图降低多层膜中的电压而获得的结果。此处,类似于实施例2的结构中的磺酸盐离聚物被两层替代:具有较低IXR和电阻率的外层,以及具有较高IXR和电阻率的内层。对电压的影响正如预期的那样,与具有相同总体厚度的比较例2相比具有电压改善。然而,电流效率降低了约1%,这是不期望的。

[0098] 与实施例8相比,比较例9还示出了当在外层中使用低IXR磺酸盐离聚物时电流效率的显著降低。两个实施例均由相同的磺酸盐离聚物制成,其中一个实施例具有高IXR,另一个实施例具有低IXR,但是顺序相反。与实施例2相比,它们显示出相当的电压改善。然而,在外层中具有高IXR磺酸盐离聚物的实施例8中保持了电流效率,而在比较例9中电流效率降低。

[0099] 实施例10和11示出了本发明,并且在结构上类似于实施例8,但是改变了增强件。90旦尼尔ePTFE纤维分别被50旦尼尔和70旦尼尔替代,而织物或膜没有其他变化。在这种情况下,电压进一步降低,但电流效率仍基本上不变。这表明,诸如通过降低增强件的电阻而进一步降低结构的电压不会改变本发明的基本特征。

[0100] 实施例12和13示出了如图2所示的本发明的实施方案,其中采用了三个磺酸盐层,但具有类似于比较例2的总厚度。实施例12和13均显示出电压的改善,这是由于低IXR磺酸盐替代了具有类似厚度的实施例2中的高IXR磺酸盐离聚物。令人惊讶的是,当在邻近阳极表面的外层中使用较高IXR磺酸盐时,电流效率仍保持不变。

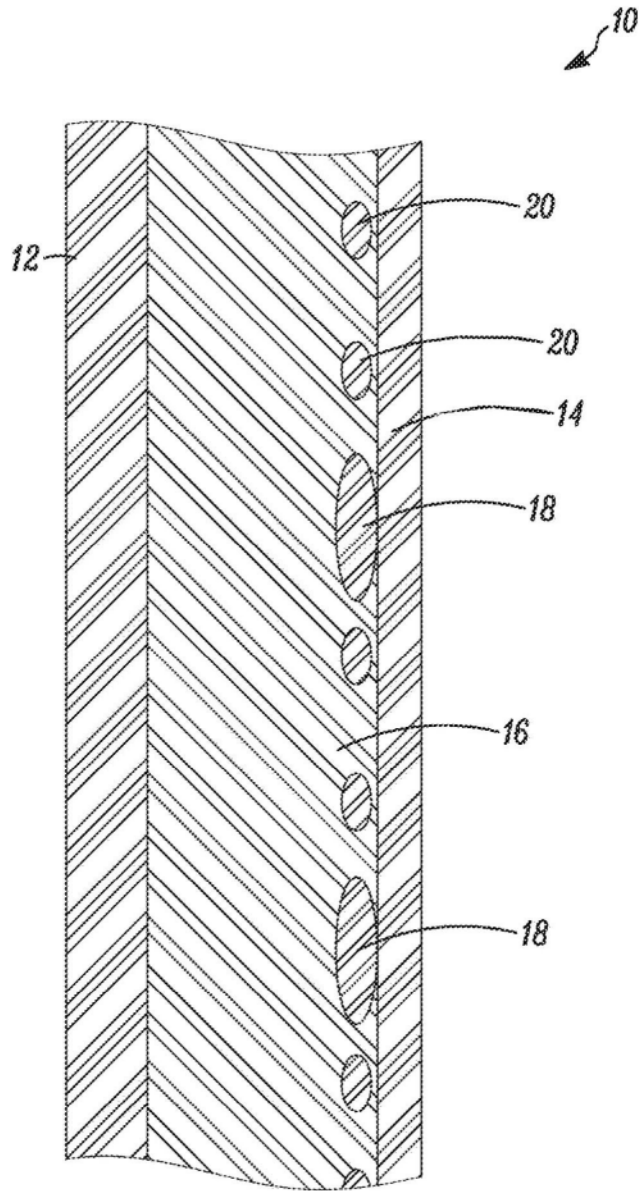


图1

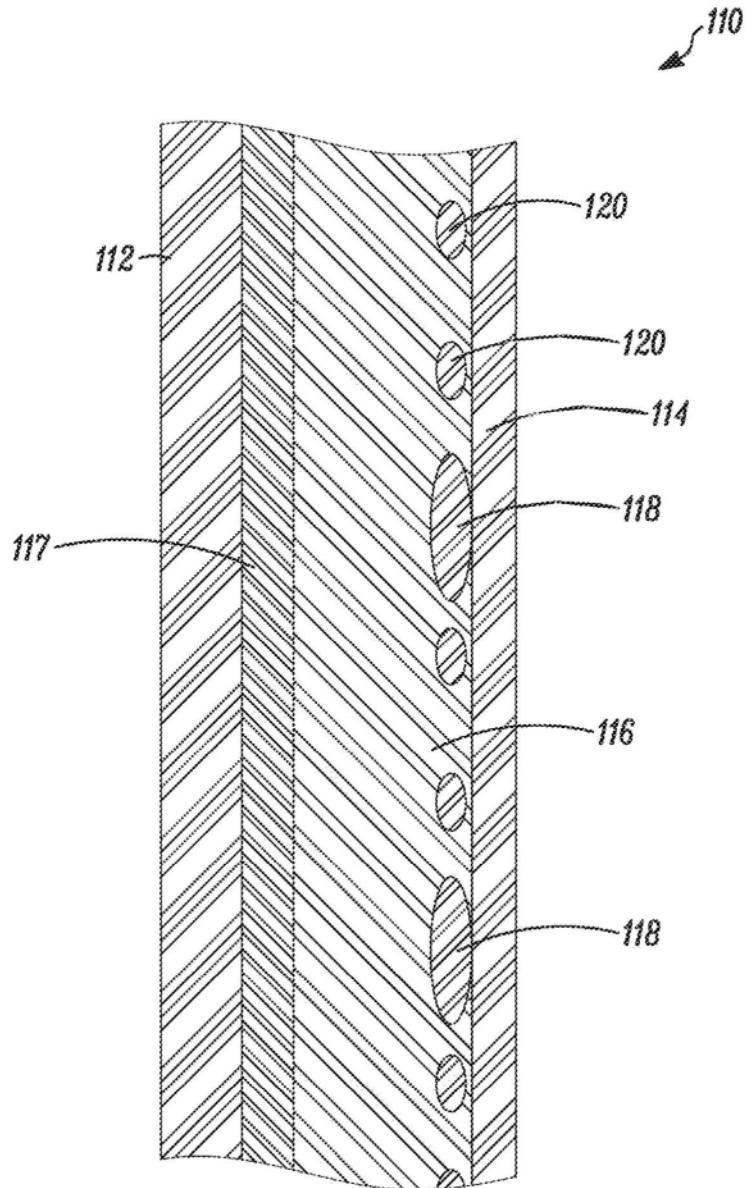


图2