



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103026540 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201180035116.3

(22)申请日 2011.06.06

(30)优先权数据

61/352,009 2010.06.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/001613 2011.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/154835 EN 2011.12.15

(73)专利权人 埃尔比特系统用地C4I公司

地址 以色列内坦亚

(72)发明人 D·德克尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.

H01M 8/1018(2016.01)

H01M 8/1053(2016.01)

H01M 8/102(2016.01)

H01M 4/88(2006.01)

(56)对比文件

CN 1402370 A,2003.03.12,说明书第2页第2段至第3页倒数第1段.

EP 1901379 A1,2008.03.19,说明书第0012-0015、0018-0020、0030-0038、0061-0092、0098-0106段.

CN 101553946 A,2009.10.07,说明书第6页第3段至第7页第2段、第10页第4段至第11页第3段,图3-4.

审查员 户爱敏

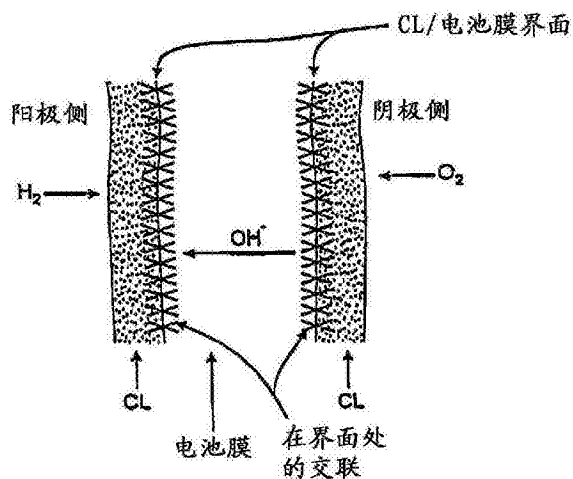
权利要求书2页 说明书7页 附图6页

(54)发明名称

用于膜电解质燃料电池中催化剂/膜表面结合的化学结合

(57)摘要

碱性膜燃料电池,包括i)具有催化剂层和OH⁻离子传导膜的催化剂涂布的OH⁻离子传导膜,和ii)具有催化剂层和碳酸根离子传导膜的催化剂涂布的碳酸根离子传导膜的至少一种,其中至少一个催化剂层化学结合于至少一种膜的表面上,其中化学结合由跨过至少一个催化剂层与至少一种膜之间的界面的聚合物成分的交联建立。



1. 碱性膜燃料电池, 包含:

i) 具有催化剂层和OH⁻离子传导膜的催化剂涂布的OH⁻离子传导膜, 和ii) 具有催化剂层和碳酸根离子传导膜的催化剂涂布的碳酸根离子传导膜的至少一种, 分别地,

其中至少一个催化剂层化学结合于所述至少一种膜的表面,

其中通过跨过至少一个催化剂层与所述至少一种膜之间的界面的聚合物成分的交联建立该化学结合; 和

其中整体交联区域包括该离子传导膜和该催化剂层的至少部分体积, 由此确保跨催化剂-涂布膜的交联离聚物的连续相,

其中使用下列中的一种或多种化合物建立交联: 二膦、三膦、单膦和二膦混合物、二胺、三胺、单胺和二胺混合物、和具有通式(R₁R₂)X-R-X(R₃R₄)的任何膦或胺, 其中X是P或N原子, R₁和R₂、R₃和R₄是C₁-C₆烷基, 彼此独立或彼此形成环; 且R包括经选择以优化聚合物分子长度的分子结构中的间隔基,

其中该烷基化学连接到该催化剂层的离聚物的骨架, 或者

该烷基化学连接到该膜的聚合物结构,

其中使用UV活化交联剂建立该交联或使用热活化交联剂建立该交联。

2. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中该传导膜中的固定的阳离子基于季膦和季铵基团的至少一种。

3. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中通过在该催化剂层与该传导膜之间预先施加的薄膜建立该交联。

4. 如权利要求3所述的碱性膜燃料电池, 其中该交联基于使用放置在该催化剂层与该传导膜之间的具有酸性官能团的薄聚合物膜引入的离子吸引力。

5. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中通过在该催化剂层与该传导膜之间预先放置的薄膜来建立该UV引发的交联。

6. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中通过在该催化剂层与该传导膜之间预先放置的薄膜来建立热引发的交联。

7. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中该烷基化学连接到该膜的烃骨架。

8. 如权利要求1所述的碱性膜燃料电池, 其中该烷基化学连接到该催化剂层的离聚物的烃骨架。

9. 用于制备如权利要求1所述的碱性膜燃料电池的膜电极组件, 其中该膜电极组件包括催化剂涂布的膜和一对气体扩散层。

10. 碱性膜燃料电池组, 包括多个如权利要求9所述的膜电极组件。

11. 形成用于碱性膜燃料电池的催化剂涂布的膜的方法, 该方法包括:

通过建立跨过催化剂层与至少一种膜的表面之间的界面的聚合物成分的交联将催化剂层化学结合于i) OH⁻离子传导膜和ii) 碳酸根离子传导膜的至少一种,

通过以下方式的至少一种预处理所述至少一种膜的表面:

i) 使用微颗粒喷砂粗糙化所述至少一种膜的表面, 和

ii) 通过使所述至少一种膜的表面的一部分与适于引发溶胀的溶剂接触以溶胀该部分,

其中使用下列中的一种或多种化合物建立交联: 二膦、三膦、单膦和二膦混合物、二胺、

三胺、单胺和二胺混合物、和具有通式 $(R_1R_2)X-R-X(R_3R_4)$ 的任何磷或胺,其中X是P或N原子, R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 是C1-C6烷基,彼此独立或彼此形成环;且R包括经选择以优化聚合物分子长度的分子结构中的间隔基,

其中该烷基化学连接到该催化剂层的离聚物的骨架,或者

该烷基化学连接到该膜的聚合物结构,

该方法进一步包括:

使用UV活化的交联剂建立交联或使用热活化的交联剂建立交联。

12. 如权利要求11所述的方法,其中该烷基化学连接到该膜的烃骨架。

13. 如权利要求11所述的方法,其进一步包括:

使该传导膜中的固定阳离子基于季磷和季铵基团的至少一种。

14. 如权利要求11所述的方法,其进一步包括:

通过在该催化剂层与该传导膜之间预先施加的薄膜的交联。

15. 如权利要求11所述的方法,其中该交联基于使用放置在该催化剂层与该传导膜之间的具有酸性官能的薄聚合物膜引入的离子力。

16. 如权利要求11所述的方法,其中该烷基化学连接到该催化剂层的离聚物的烃骨架。

用于膜电解质燃料电池中催化剂/膜表面粘合的化学结合

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2010年6月7日提交的美国临时申请号61/352,009的权益,其内容经此引用全文并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 催化剂层(CL)与膜之间的结合质量是膜电解质燃料电池技术中的重要参数。CL与电池膜的面间接触必须在纳米级别连续以实现有效的催化剂利用并尽量减少电池内阻。几乎没有报道CL-电池膜界面的关键重要性。Pivovar和Kim[J. Electrochem. Soc., 154(8) B739-B744(2007)]和Kim等人[2006DOE OHFCIT Program Review, May 16, 2006]已经在CL-电池膜界面质量对燃料电池性能的关键意义方面提出了某些细节。在现有技术, 聚合物电解质膜(PEM)燃料电池技术中, 催化剂与膜之间的结合通常通过热压CL/膜/CL组合或“三明治”——所谓“CCM”(催化剂-涂布膜)相对容易地形成。由于PEM燃料电池中使用的离聚物的全氟化碳骨架在低于化学稳定性极限的温度下表现出一定的热塑性, 热压的结果通常是聚合物成分在CL和在膜表面中的相互扩散。此类相互扩散能够产生可以描述为从界面每侧突出的聚合物材料微指(micro-fingers)锁合在一起的结合。这种形式的结合可以确保PEM燃料电池(通常承受高电池电流密度下的长期运行并经历大量的干-湿循环)的CCM中持久的界面粘合。

[0005] 由于与干聚合物材料吸收的水关联的尺寸变化, 干-湿循环是对界面结合完整性的主要挑战。这些尺寸变化可预期在该CL/电池膜界面中产生显著的应力, 并导致取决于例如以下因素而发生的逐渐分层:(i)所形成的面间结合的内在强度, 和(ii)在构成该面间结合的材料中在干-湿循环过程中尺寸变化的不一致。在使用具有全氟化碳骨架的离聚物的PEM燃料电池的情况下, 在充分优化的压力与温度条件下的热压可以有助于提供结合良好并在干湿循环过程中在界面两侧上具有匹配良好的尺寸变化的CL/电池膜界面。在剥离强度测量中已经证实了所形成的结合的强度。

[0006] 相反, 采用具有烃或交联烃骨架的离聚物, 例如, 在迄今为止开发的阴离子导电聚合物中, 通过将催化剂/离聚物复合材料薄膜热压到膜表面上形成的CL/膜面间结合的质量明显不太令人满意。一个原因是具有烃骨架的聚合物可忽略不计的热塑性。此类具有烃骨架的聚合物在相对低的温度下, 例如在低于100°C的温度下的热压过程中没有实现离聚物成分跨过界面的互扩散。基于具有烃骨架的离聚物的碱性膜燃料电池(AMFC)因此会在CL/膜界面处发生分层, 这会成为性能损失的主要原因并会导致电池的完全故障。显然, AMFC膜和CL中使用的聚[烃]离聚物的可忽略不计的热塑性需要确保高品质CL/膜结合的替代方法与结构。

[0007] 交联可以在聚[烃]链之间提供优异的化学结合。各种交联方法用于AMFC的膜制备。Xu和Zha[J. Membrane Sci., 199(2002)203-210]、Park等人[Macromol. Symp. (2007) 249-250, 174-182]和Robertson等人[J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, 3400-3404]使用了不同的二胺化合物以便在碱性膜燃料电池(AMFC)的膜中交联该聚合物。尽管具有交联聚合物的膜表现出优异的机械强度, 但在交联后, 膜表面变硬, 具有非常差的表面性质。Wu等人应

用了类似的膜中交联途径[J. Appl. Polymer Sci., 107(2008)1865-1871], 使用UV/热固化而不是二胺化合物。但是, 交联膜表面的品质不允许在膜表面上施加CL, 因此获得不充分的CL-电池膜-CL界面结合品质。

[0008] 类似于在单独的膜中交联该聚合物材料的途径, Varcoe和Slade (Electrochem. Comm., 8(2006)839-843)已经在单独的CL中交联该聚合物并将该电极与此类交联的CL机械压制到阴离子交换膜上。类似于AMFC的其它更早的研究, 它们也获得了低劣的CL-电池膜结合, 并推断不适当的CL-电池膜界面是AMFC中功率性能的主要限制因素。

[0009] 与所有这些途径相反, 本公开提供了将AMFC的CL与碱性电池膜化学结合在一起的方法, 其中跨过CL与膜之间的界面产生化学结合。

[0010] 虽然本申请的这一节标记为“发明背景”, 但申请人提供这些描述作为有助于解释本文中公开的本发明的信息。申请人不承认这一节或本申请的任何其它部分中描述的任何内容为现有技术或在本文中描述的本发明日前已知, 除非另行明确规定。

[0011] 发明概述

[0012] 整体上, 在一方面, 本发明的实施方案可以提供碱性膜燃料电池, 包括下列的至少一种: i) 具有催化剂层和OH⁻离子传导膜的催化剂涂布的OH⁻离子传导膜, 和ii) 具有催化剂层和碳酸根离子传导膜的催化剂涂布的碳酸根离子传导膜, 分别地, 其中至少一个催化剂层化学结合于至少一种膜的表面, 其中通过跨过至少一个催化剂层与至少一种膜之间的界面的聚合物成分交联建立化学结合。

[0013] 本发明的实施可以包括下列特征的一种或多种。整体交联区域包括该催化剂层的至少部分体积。该传导膜中的固定的阳离子基于季磷和季铵基团的至少一种。使用下列化合物建立交联: 二磷、三磷、单磷和二磷混合物、二胺、三胺、单胺和二胺混合物、和具有通式(R₁R₂)X-R-X(R₃R₄)的任何磷或胺, 其中X是P或N原子, R₁和R₂、R₃和R₄是C₁-C₆烷基, 彼此独立或彼此形成环; 且R包括经选择以优化聚合物分子长度的分子结构中的间隔基。通过在催化剂层与传导膜之间预先施加的薄膜建立该交联。该交联基于使用放置在催化剂层与传导膜之间的具有酸性官能的薄聚合物膜引入的离子吸引力。使用UV活化的交联剂建立该交联。UV引发的交联通过在催化剂层与传导膜之间预先放置的薄膜来建立。使用热活化交联剂建立该交联。热引发的交联通过在催化剂层与传导膜之间预先放置的薄膜来建立。

[0014] 整体上, 在一方面, 本发明的实施方案可以提供形成用于碱性膜燃料电池的涂布催化剂的膜的方法, 该方法包括通过建立跨过催化剂层与至少一种膜的表面之间的界面的聚合物成分交联将催化剂层化学结合于i) OH⁻离子传导膜和ii) 碳酸根离子传导膜的至少一种, 通过以下方式的至少一种预处理至少一个电池膜表面: i) 使用微颗粒喷砂粗糙化至少一种膜表面, 和ii) 通过使至少一种膜表面的一部分与适于引发溶胀的溶剂接触以溶胀该部分。

[0015] 本发明的实施可以提供下列特征的一种或多种。该方法进一步包括使传导膜中固定的阳离子基于季磷和季铵基团的至少一种。该方法进一步包括使用下列化合物交联: 二磷、三磷、单磷和二磷混合物、二胺、三胺、单胺和二胺混合物、和具有通式(R₁R₂)X-R-X(R₃R₄)的任何磷或胺, 其中X是P或N原子, R₁和R₂、R₃和R₄是C₁-C₆烷基, 彼此独立或彼此形成环; 且R包括经选择以优化聚合物分子长度的分子结构中的间隔基。该方法进一步包括通过在催化剂层与传导膜之间预先施加的薄膜的交联。该交联基于使用放置在催化剂层与传

导膜之间的具有酸性官能的薄聚合物膜引入的离子力。其中使用UV活化的交联剂建立交联。其中使用热活化的交联剂建立交联。

[0016] 提供了将催化剂层化学结合于碱性膜燃料电池的电池膜的各种方法与工艺,并且更特别用于产生跨过催化剂层与电池膜表面之间界面的化学结合。

[0017] 申请人已经开发了两种途径以帮助在AMFC的催化剂层与电池膜的界面处实现高品质结合,包括(1)基于将固体催化剂颗粒嵌入膜表面中以产生CL的“锚定位点”的结合;和(2)在CL与电池膜之间且更特别在膜表面中的官能团与CL的重铸离聚物的近(膜)表面区域处的对应官能团之间产生的化学结合。

[0018] 前一种途径公开在申请人的2010年2月23日提交的共同未决美国专利申请系列号12/710,539中,其内容经此引用全文并入本文,其公开了将基于纳米金属颗粒的催化剂施加到膜表面的方法。此类方法已经显示在CL中的最小离聚物含量下产生了高性能。此类离聚物、富纳米金属颗粒的催化剂很可能通过压制该催化剂涂布膜(CCM)时嵌入到该膜表面中的固体颗粒锚定位点而结合于电池膜。

[0019] 下面描述本发明的第二种途径,其包括产生和形成在电池膜表面官能与重铸离聚物对应官能之间的面间化学结合。在CL/膜界面处实现化学结合的此类方法和工艺公开在本申请中。本发明的该方法与工艺通常在如下文提供的“发明概述”小节中公开并分类,并在“发明详述”小节中通过示意性实施例提供进一步的细节。

[0020] 整体上,在一方面,本发明提供结合CL与AMFC的碱性电池膜的方法,其中跨过CL与膜的界面产生化学结合。在本发明的一种实施方案中,该方法包括配制用于施加到电池膜表面的催化剂墨,其包括一种或多种具有交联官能的成分。在本发明的催化剂墨配制剂的一种实施方案中,该配制剂包括一种或多种具有交联官能的成分,所述交联官能包括但不限于一种或多种二胺和/或三胺。在本发明的另一种实施方案中,还可以将一种或多种具有交联官能的成分引入到该电池膜化学结构中。该方法进一步包括将催化剂墨配制剂施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上。

[0021] 在本发明的另一种实施方案中,化学结合CL与AMFC的电池膜的方法包括在施加催化剂墨之前向该电池膜的表面施加薄膜,其中该薄膜化学结构包括一种或多种将有助于跨过该膜/薄膜/CL界面引发和生成交联的成分。该方法包括向膜表面施加该薄膜,并随后将催化剂墨配制剂施加或浇铸到该薄膜上以形成该CL并跨过该膜/薄膜/CL界面实现交联。在本发明的另一实施方案中,化学结合CL与AMFC的电池膜的方法包括向催化剂墨配制剂和/或向已经预先施加到电池膜表面的薄膜添加前体官能团。该方法在向膜表面上施加或浇铸该催化剂墨配制剂和/或该薄膜和催化剂层之后,还包括施加紫外(UV)光或热来固化该界面,以便跨过该CL/膜、或该CL/薄膜/膜界面在该UV、或热活化官能团之间产生化学结合。

[0022] 在上述实施方案中,该方法可以包括在向电池膜表面施加薄膜之前预处理该表面。此类表面预处理可以包括但不限于经微颗粒喷砂处理粗糙化该膜表面,和/或通过使该部分或区域与适于在受控施加条件下引发溶胀的一种或多种溶剂(如DMF、正丙醇、异丙醇、DMAC和THF)接触以溶胀该膜表面的部分或区域。

[0023] 附图概述

[0024] 图1是AMFC的示意图。

[0025] 图2a-2b是具有化学结合的AMFC的示意图。

[0026] 图3是在AMFC中二膦交联的CL/膜界面的实施例的示意图。

[0027] 图4是通过交联薄膜的CL与电池膜的二膦交联界面的实施例的示意图。

[0028] 图5是通过交联的酸性官能薄聚合物膜建立的二膦交联的CL/膜界面的实施例的示意图。

[0029] 图6显示了基于在CL/电池膜界面处相互作用的负的硫酸根离子与正的四烷基铵离子之间离子吸引力的示例性离子交联作用。

[0030] 图7是季磷基CL与电池膜的UV交联界面的实施例的示意图,使用二巯基己烷(diercaptohexane)作为交联剂。

[0031] 图8是包括CL与具有季磷阳离子的膜的界面的实施例的示意图,使用氯乙酰基作为热交联剂。

[0032] 发明详述

[0033] 本发明提供在CL与电池膜表面的界面处或跨过CL与电池膜表面的界面化学结合CL与碱性膜燃料电池(AMFC)的电池膜的方法。其它实施方案在本发明的范围内。

[0034] 图1显示了AMFC的示意图,其中使用单独的热-机械工具建立CL/膜接触。图2显示了在CL与膜表面之间具有化学结合的AMFC的示意图,其中该化学结合跨过该CL-电池膜界面,其可以仅限于该界面(例如图2a)和/或还包括该催化剂层的一部分提及(例如图2b)。

[0035] 下面是本发明的方法与工艺的实施例的描述,并且如本文中所述仅作为示例性实施例提供而不欲限制本发明的范围。

[0036] 本文中使用的“烷基”、“C₁、C₂、C₃、C₄、C₅或C₆烷基”或“C₁-C₆烷基”意在包括C₁、C₂、C₃、C₄、C₅或C₆直链(线形)饱和脂族烃基和C₃、C₄、C₅或C₆支链饱和脂族烃基。例如,C₁-C₆烷基意在包括C₁、C₂、C₃、C₄、C₅和C₆烷基。烷基的实例包括,具有一至六个碳原子的部分,例如但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基或正己基。

[0037] 在某些实施方案中,直链或支链烷基具有六个或更少的碳原子(例如对直链为C₁-C₆,对支链为C₃-C₆),在另一实施方案中,直链或支链烷基具有四个或更少的碳原子。

[0038] 在一种实施方案中,该烷基可以化学连接到该CL的离聚物的骨架。例如,该烷基可以化学连接到该CL的离聚物的烃骨架。

[0039] 在另一种实施方案中,该烷基可以化学连接到该膜的聚合物结构。例如,该烷基可以化学连接到该膜的烃骨架。

[0040] 本文中使用的“化学连接”例如是指其中该烷基可以连接到该CL的离聚物的骨架或该膜的聚合物结构的骨架的任何方式。例如,该烷基可以通过化学键,例如C-C键连接到该CL的离聚物的骨架或该膜的聚合物结构的骨架。

[0041] 本文中使用的“间隔基”或“间隔基团”例如意在包括本领域中已知用于优化该聚合物分子长度的任何基团。在一种实施方案中,间隔基可以是本领域中用于优化该聚合物分子长度的聚合物。在另一种实施方案中,间隔基可以是特定长度的烃链。例如,间隔基可以是烷基链(例如-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CHCH₃CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CHCH₃CH₂CH₂-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CHCH₃CH₂CH₂CH₂-或-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-)。

[0042] 实施例1

[0043] 本发明提供在CL与AMFC膜表面的至少一部分之间的界面处将CL化学结合于该膜表面的该部分的方法。该方法包括配制用于施加到该膜表面的该部分的催化剂墨,其中该

墨包括至少一种离聚物和一种或多种含有一个或多个交联基团的化合物或试剂。当制备该墨时,该离聚物和该一种或多种交联化合物或试剂以预定比例混合。一种或多种化合物或试剂包括具有一个或多个适于跨过该CL/电池膜界面化学连接CL与电池膜的一种或多种离聚物官能的交联基团的化合物。在将此类配制剂的催化剂墨施加到该膜表面的至少一部分时,该墨配制剂的化合物或试剂的交联基团优选化学键合到电池膜中的一种或多种离聚物官能团,由此优选建立具有低接触电阻的良好结合的CL/膜界面。类似地,可以由配制剂形成该电池膜,该配制剂包括一种或多种离聚物材料和具有适于化学连接到该催化剂层墨配制剂的一种或多种离聚物官能的一个或多个交联基团的一种或多种化学成分。

[0044] 具有交联能力的催化剂墨配制剂的一种或多种化合物或试剂可以包括但不限于二膦、三膦、单膦和二膦混合物、二胺、三胺、单胺和二胺混合物、和具有通式 $(R_1R_2)_X-R-X(R_3R_4)$ 的任何膦或胺,其中X是P或N原子, R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 是C1-C6烷基,彼此独立或彼此之间形成环;且R包括分子结构中的“间隔基”并经选择以优化该聚合物分子的长度。此类化合物的实例是例如六苯基丁二膦(HPBDP)、二乙基二甲基丁二胺(DEDMBDA)或其它直链二胺。此外,该一种或多种化合物或试剂可以单独或与单胺组合地包括非直链二膦或二胺,例如奎宁环或二氮杂二环辛烷(DABCO)。进一步地,该一种或多种化合物或试剂还可以包括但不限于氰尿酸三烯丙酯、三甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚等等。

[0045] 图3显示了在AMFC中二膦交联的CL/膜界面的具体实施例的示意图。

[0046] 实施例2

[0047] 一种方法包括配制包括至少一种阴离子传导离聚物并含有一种或多种促进交联的二膦、三膦、单膦和二膦混合物、二胺、三胺、单胺和二胺混合物官能的薄表面膜。该方法可以进一步包括在将催化剂墨配制剂施加到该膜表面以便沿膜表面形成CL之前将该薄膜施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上。该薄膜可以具有约0.02微米至约1微米、优选约0.1微米的厚度。该官能团可以由上面实施例1中描述的任何化合物或试剂来提供。该方法可以进一步包括将该催化剂墨配制剂施加或浇铸到用该薄膜预先覆盖的膜的表面的至少一部分上。通过交联该薄膜中的官能团与位于该膜表面和紧邻该薄膜的CL的表面处的官能团实现该CL与该膜表面之间的结合。该CL与该电池膜的离聚物配制剂和化学结构由此保持实际未改性,尽管最小化或防止此类交联和交联在该CL和电池膜整个厚度中对离子导电性的任何不合意作用。图4显示了穿过交联薄膜的CL与电池膜的二膦交联界面的具体实施例的示意图。

[0048] 实施例3

[0049] 一种方法包括如上文实施例2所述配制薄表面膜。在将该薄膜施加或浇铸到膜表面的一部分上之后优选施加或浇铸催化剂墨,其包括以预定比例与一种或多种化合物或试剂混合的离聚物,所述化合物或试剂含有一个或多个适于与薄膜中离聚物材料的一种或多种离聚物官能化学连接的可交联基团。可以在催化剂墨与薄膜之间的面间接触处发生交联。

[0050] 实施例4

[0051] 一种方法包括如上文实施例2所述配制薄表面膜;但是,该交联官能可以由酸性聚合物提供。该酸性聚合物可以包括但不限于Nafion[®]或具有通式 Ac_1-R-Ac_2 的其它分子,

其中Ac1和Ac2是酸性官能团,例如-COOH、-SO₃H或其它酸性基团。Ac1和Ac2可以是相同或不同的基团。该方法包括在将催化剂墨配制剂施加到薄膜覆盖的膜表面之前将该薄膜施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上。施加该薄膜导致在该薄膜与该电池膜的界面处的酸碱反应。该反应在该电池膜的碱性离聚物的OH⁻离子与该薄膜的酸性聚合物的H⁺离子之间发生。该酸碱反应可以导致在该电池膜的阴离子传导离聚物中的季磷R₃HP⁺离子(或季铵R₃HN⁺离子)与该薄膜的酸性聚合物的例如SO₃⁻离子或COO⁻离子之间的静电键。在施加该薄膜后,该方法包括向该薄膜施加催化剂墨配制剂。类似地,可以在该薄膜和催化剂层的界面处,在CL离聚物的OH⁻离子与该薄膜中所含酸性聚合物的H⁺离子之间导致酸碱反应,以便产生在阴离子传导离聚物中的R₄P⁺离子或R₄N⁺离子与该酸性聚合物的SO₃⁻离子或COO⁻离子之间的静电键。通过在该薄膜与电池膜和该薄膜与CL之间的界面处形成的静电键,该薄膜的酸性聚合物由此具有将该CL的表面“束缚”到该电池膜的表面的能力。图5显示了二磷交联的CL/膜界面的具体实施例的示意图,通过交联的、酸性官能的聚合物薄膜建立。图6显示了基于在CL/电池膜界面处相互作用的负的磺酸根离子与正的四烷基铵离子之间离子吸引力的特定离子交联作用。

[0052] 实施例5

[0053] 一种方法包括配制表面薄膜,所述表面薄膜包括由具有一个或多个UV敏感基团的化合物提供的UV吸收官能。UV敏感基团可以包括例如UV引发剂作为促进UV-引发的交联的该薄膜组合物的成分。此类UV敏感基团可以包括但不限于例如标准UV固化材料的环氧和/或丙烯酸酯基团,或用于UV固化粘合剂技术的不饱和酯,例如缩水甘油基甲基丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙基醚、氰尿酸三烯丙酯、烯丙基季戊四醇(APE)和/或二巯基己烷(己二硫醇),与适当的光引发剂混合,例如2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(**Darocur®**173)、苯基乙醛酸酯(**Darocur MBF®**)、二苯甲酮(**Darocur BP®**)、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(**Irgacure®**2959)等等。该方法可以包括在将催化剂墨配制剂施加到该薄膜覆盖的膜表面上之前将具有UV敏感基团的薄膜施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上。以低浓度添加该交联剂和UV引发剂,例如小于薄膜浇铸过程中聚合物含量的20重量%和更优选小于5重量%。在施加该薄膜后,该方法可以包括将该催化剂墨配制剂施加到该薄膜上,并随后将UV辐射施加到该膜、该催化剂层和该薄膜上。暴露于UV可以持续几分钟,优选小于10分钟。UV辐射可以促进薄膜中UV敏感基团的交联,由此优选经该薄膜建立该CL到该膜表面的化学结合。施加UV辐射可以包括用来自该膜未被催化的侧面的UV辐射照射该电池膜。该膜的UV辐射吸收通常小于含金属的CL的吸收。因此,充足的UV能量将撞击该CL与该电池膜的界面,由此有利地引发该CL与该膜之间的交联以便跨过该界面化学结合该CL与该膜。所述UV引发的交联的一个优点在于可以在低温下,例如在室温下实现此类交联,并且此类工艺由此避免了温度敏感聚合物的任何劣化。图7显示了季磷基CL与电池膜的UV交联界面的具体实施例的示意图,使用二巯基己烷作为交联剂。

[0054] 实施例6

[0055] 催化剂墨和/或电池膜的化学组成可以包括一种或多种UV引发剂以引入如上所述的UV引发交联的前体官能。在已经将催化剂墨配制剂施加到该电池膜的表面的至少一部分以形成该CL后,施加UV辐射以获得在该催化剂离聚物与该电池膜的面间接触处的结合。

[0056] 实施例7

[0057] 一种方法包括将薄膜施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上,如上文实施例5所述,该薄膜含有一种或多种提供UV引发交联官能的化合物和一种或多种UV引发剂。该方法可以进一步包括施加如实施例6所述的催化剂墨配制剂,其包括与该催化剂墨配制剂的一种或多种离聚物相互混合的一种或多种UV引发剂以引入UV引发交联官能。该方法可以包括将该催化剂墨配制剂施加或浇铸到该薄膜上,并随后施加UV辐射以促进UV交联。

[0058] 实施例8

[0059] 一种方法包括配制薄表面膜,其包括至少一种阴离子传导离聚物并含有一种或多种具有在加热时提供热交联的成分的化合物。该方法还包括在将催化剂墨配制剂施加到该薄膜覆盖的膜表面之前将该薄膜施加或浇铸到该电池膜的表面的至少一部分上。此类具有提供热引发交联的成分的一种或多种化合物包括适于用阴离子基团官能化且同时在温和的碱性环境中保持稳定并适于在相对低的温度(例如约25℃至约120℃的温度)下实现热交联和粘结的聚合物。例如,一种此类聚合物是聚苯醚(PPO),其氯乙酰化、溴甲基化或胺化以形成具有OH⁻离子导电性的聚砷基聚合物离聚物。与该离聚物相反,PPO可以在约60℃至约90℃的温度下交联。图8显示了包括CL与具有季磷阳离子的膜的界面的具体实施例的示意图,使用氯乙酰基作为热交联剂。

[0060] 实施例9

[0061] 一种方法包括以一种或多种配置用于响应于施加的热的热交联的聚合物和一种或多种配置用于OH⁻离子导电性的离聚物的共混物形式配制该电池膜组合物。在该实施方案中该电池膜的组合物可以有利地单独控制该膜的导电性和交联度。

[0062] 本发明的方法包括形成或构造用于AMFC的膜电极组件(MEA),其包括如上文实施例中所述的催化剂涂布膜(CCM)并进一步包括气体扩散层(GDL)。此外,本发明不限于本文中公开的方法与工艺,并且可以预见,本发明包含并涵盖包括如上文实施例中所述的电池膜、薄膜与催化剂层的一种或多种的MEA、CCM和AMFC。

[0063] 其它实施方案在本发明的范围与精神内。

[0064] 由此已经描述了本发明的至少一种示例性实施方案,本领域技术人员可以容易地在形式和细节方面进行各种改变、替换、修改和改进而不离开本发明的范围。此类改变、替换、修改和改进也意欲在本发明的范围与精神内。本发明的其它方面、功能、能力和优点也在本发明的范围内。因此,前面的描述仅仅是举例,而不打算作为限制。

[0065] 此外,在本发明描述的方面中,为了清晰起见使用专门的术语。为了描述,各专业术语意在至少包括以类似方式操作实现类似目的的所有技术与功能等价物。在其中本发明的特定方面包括多个系统元素或方法步骤的某些实例中,这些元素或步骤可以用单一元素或步骤替换;同样,单一元素或步骤可以用适于相同目的的多个元素或步骤替换。此外,当不同性质的参数在本文中指定用于本发明的方面时,这些参数可以在本发明的范围内调节或舍入为其近似值,除非另行规定。

[0066] 要注意的是,将一篇或多篇参考文献并入本文。本公开应控制到并入的任何材料不与本公开冲突的程度。此外,如果有必要保护权利要求有效性的话,通过引用并入本文的材料应忽视至必要程度。

[0067] 此外,当上面的说明书是指本发明时,该说明书可以包括超过一项发明。

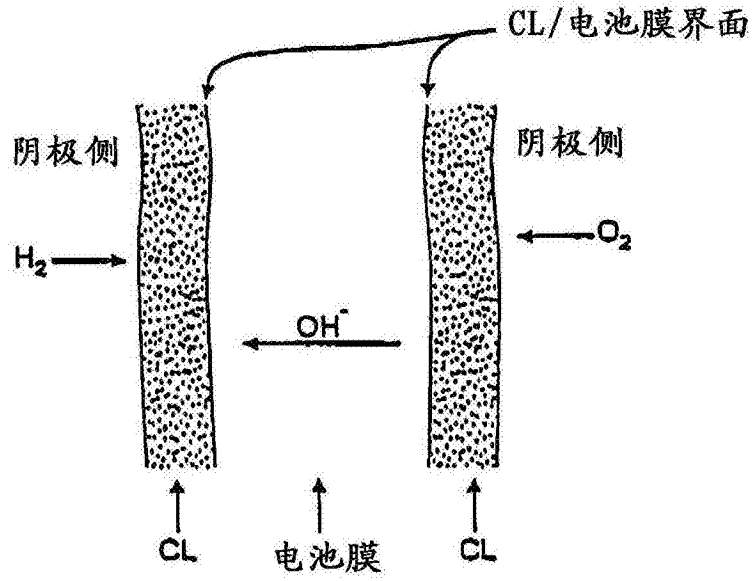


图1

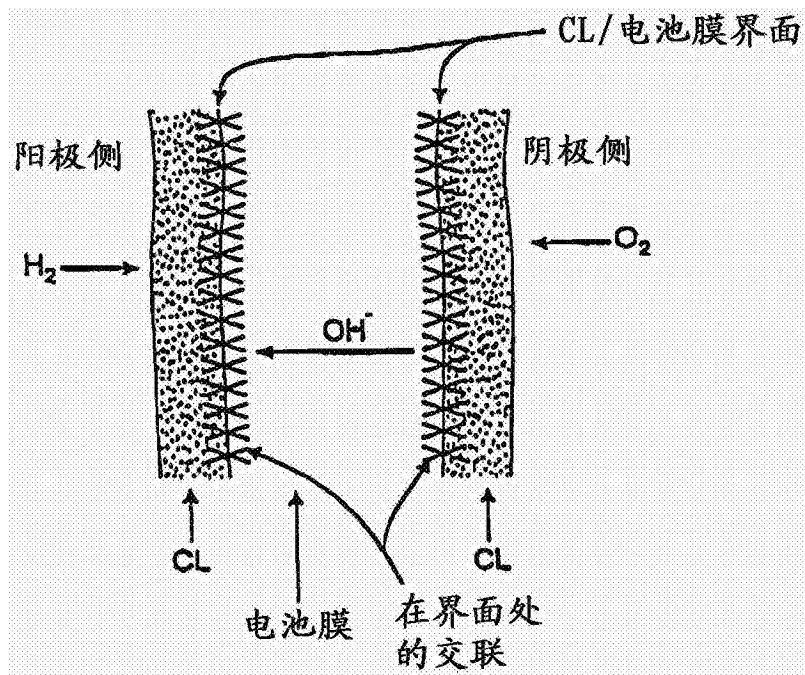


图2a

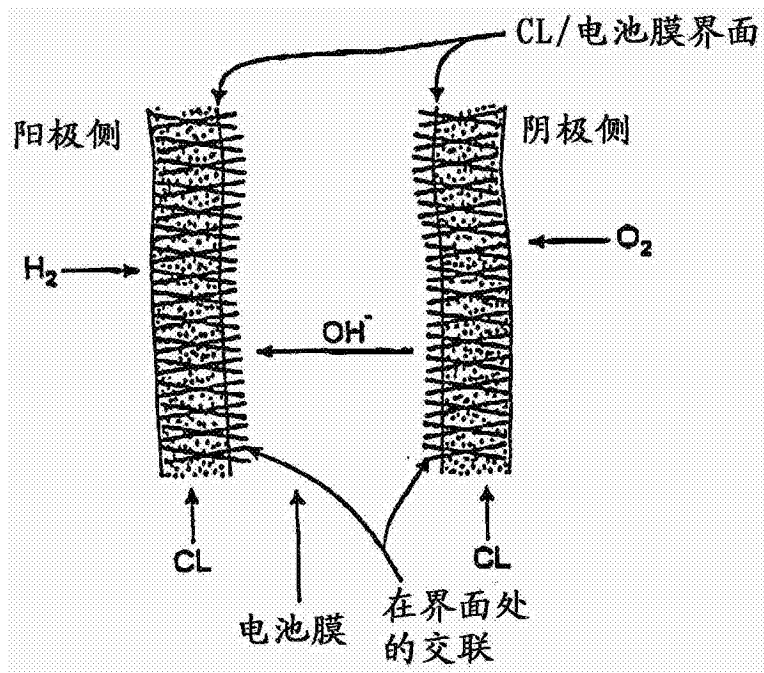


图2b

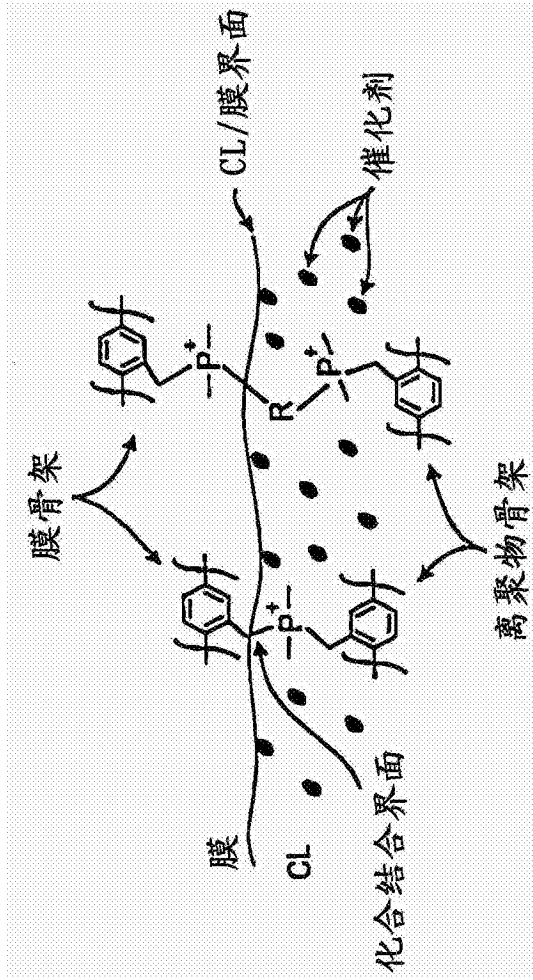


图3

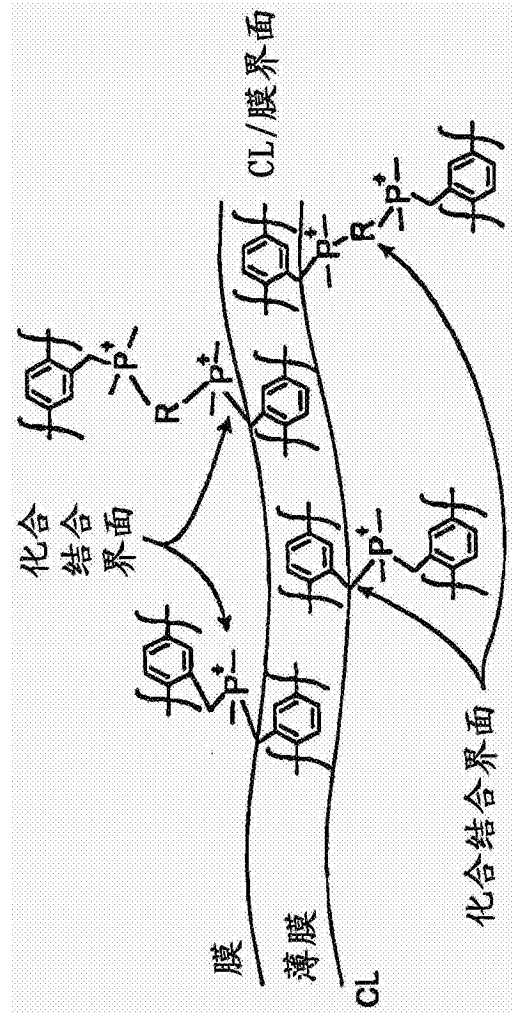


图4

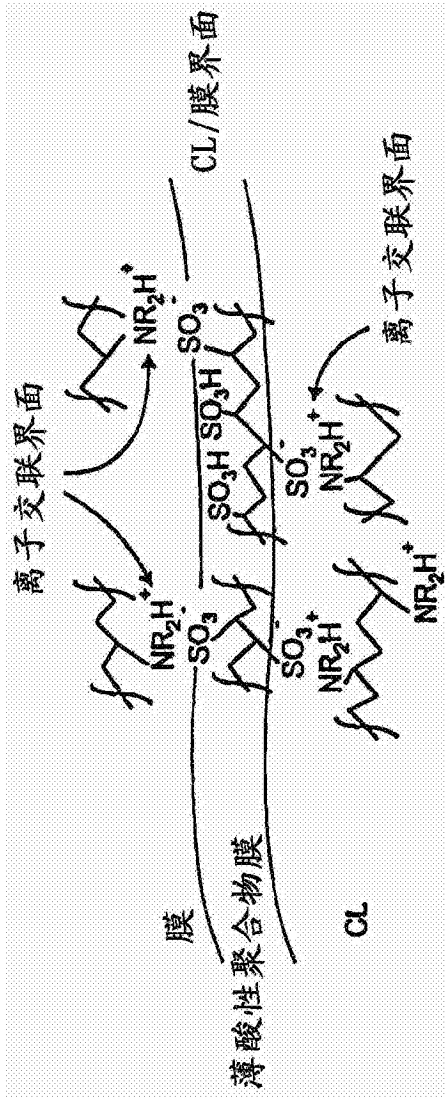


图5

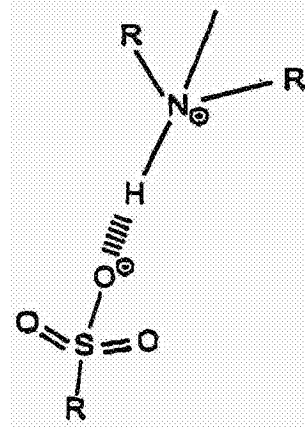


图6

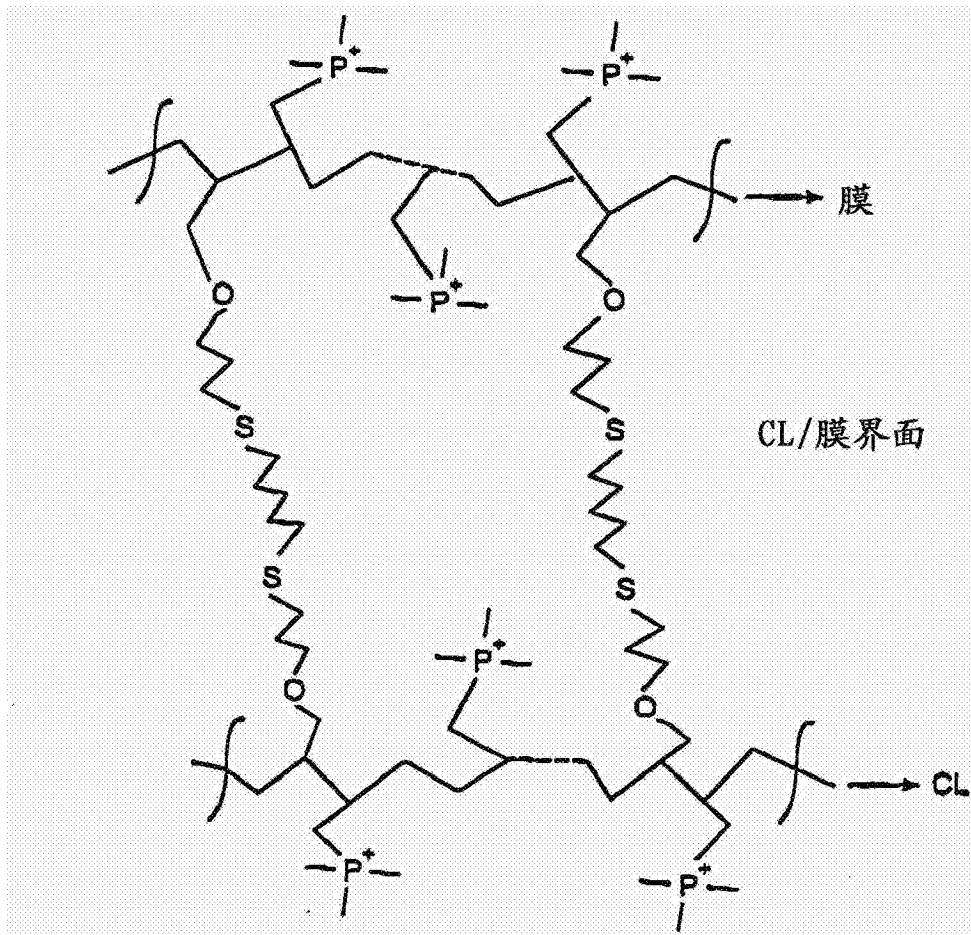


图7

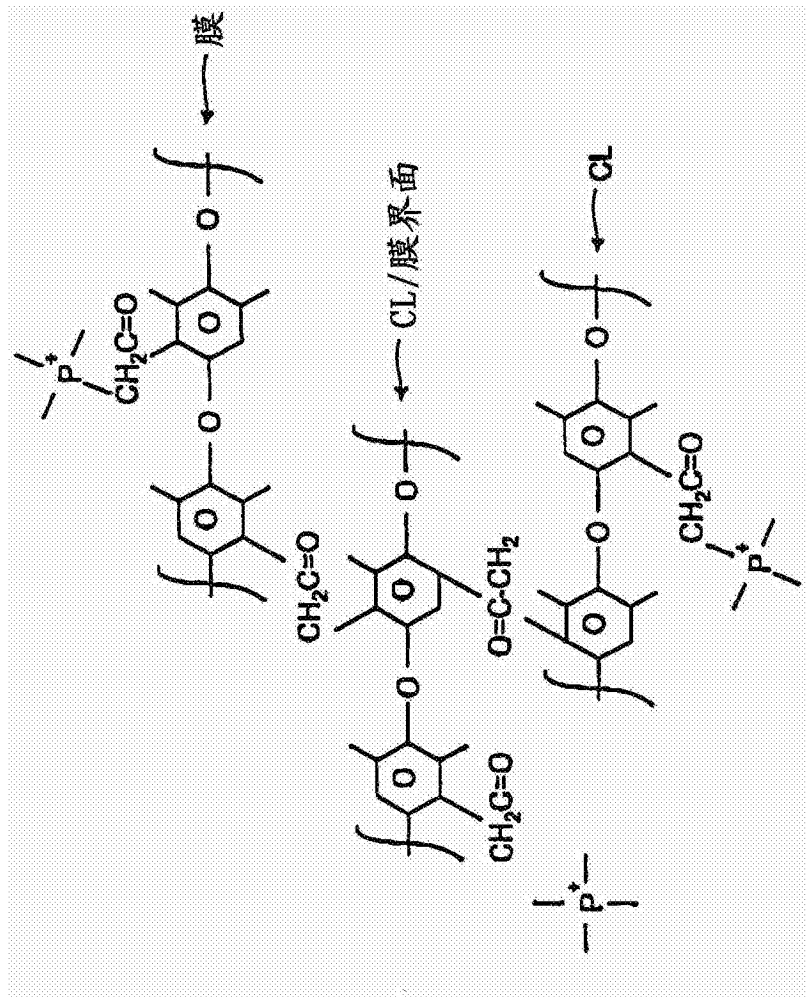


图8