(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118339685 A
(43)申请公布日 2024.07.12

(21)申请号 202280076318.0
(22)申请日 2022.12.08
(30)优先权数据
2117685.4 2021.12.08 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2022/053130 2022.12.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/105229 EN 2023.06.15
(71)申请人 庄信万丰氢能科技有限公司
地址 英国伦敦
(72)发明人 J·库尔 A·迪金森 J·奥沙利文
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 王刚
(51)Int.Cl.
H01M 8/102(2006.01)
H01M 8/1039(2006.01)
H01M 8/1053(2006.01)
H01M 8/1058(2006.01)
C08J 5/22(2006.01)

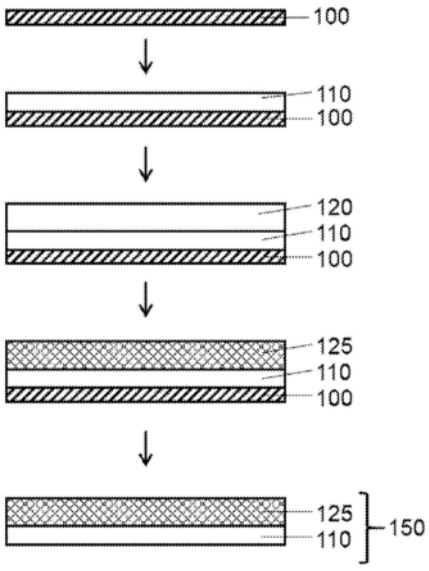
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

制造离子导电膜的方法

(57)摘要

根据本发明,提供了一种制造离子导电膜的方法。该方法包括以下步骤:(a)提供衬底;(b)将第一分散体沉积到该衬底上以形成第一层,其中该第一分散体包含离子导电聚合物;(c)将第二分散体沉积到该第一分散体上以在该第一层上形成第二层,其中该第二分散体包含离子导电聚合物;(d)提供包括孔的增强组分,使得该第二分散体浸渍该增强组分的这些孔中的至少一些孔;以及(e)干燥该第一层和该第二层,其中步骤(e)在步骤(c)和(d)之后进行。



CN 118339685 A

1.一种制造离子导电膜的方法,其中所述方法包括以下步骤:

(a)提供衬底;

(b)将第一分散体沉积到所述衬底上以形成第一层,其中所述第一分散体包含离子导电聚合物;

(c)将第二分散体沉积到所述第一分散体上以在所述第一层上形成第二层,其中所述第二分散体包含离子导电聚合物;

(d)提供包括孔的增强组分,使得所述第二分散体浸渍所述增强组分的所述孔中的至少一些孔;以及

(e)干燥所述第一层和所述第二层,

其中步骤(e)在步骤(c)和(d)之后进行。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一分散体具有的密度大于所述第二分散体的密度。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述第二分散体具有的表面张力小于所述第一分散体的表面张力。

4.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述第二分散体具有比所述第一分散体更高的对所述增强组分的润湿程度。

5.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述增强组分具有与所述第二层的厚度基本上相同的厚度。

6.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述第一分散体具有包含水、除水以外的极性溶剂或它们的混合物的连续相。

7.根据权利要求6所述的方法,其中基于所述第一分散体的所述连续相的所述总重量,所述连续相以<70重量%、优选10重量%-50重量%、或更优选20重量%-40重量%范围内的量包含除水以外的所述极性溶剂。

8.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述第二分散体具有含有水、除水以外的极性溶剂或它们的混合物的连续相。

9.根据权利要求8所述的方法,其中基于所述第二分散体的所述连续相的所述总重量,所述连续相以在50重量%-100重量%的范围内并且包括50重量%和100重量%、优选地在60重量%-90重量%的范围内并且包括60重量%和90重量%、或更优选地在70重量%-80重量%的范围内并且包括70重量%和80重量%的量包含除水以外的所述极性溶剂。

10.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述第一分散体和所述第二分散体同时沉积。

11.根据权利要求任一前述权利要求所述的方法,其中所述第一分散体和/或所述第二分散体使用狭缝式模具涂布工艺、刮涂、棒涂、喷墨印刷、凹版印刷、幕涂或喷涂工艺来沉积。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述狭缝式模具涂布工艺包括提供包括第一出口和第二出口的狭缝模头,其中所述第一分散体经由所述第一出口沉积到所述衬底上,并且所述第二分散体经由所述第二出口沉积到所述第一分散体上。

13.根据任一前述权利要求所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

(f)将第三分散体沉积到所述第二层上以形成第三层,其中所述第三分散体包含离子

导电聚合物;以及

(g)干燥所述第三层。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述沉积所述第三分散体的步骤在所述干燥所述第一层和所述第二层的步骤之后进行。

15.根据权利要求13或14所述的方法,其中所述第三层具有与所述第一层的厚度基本上相同的厚度。

16.根据任一前述权利要求所述的方法,所述方法还包括:在所述干燥所述第一层和所述第二层的步骤之后去除所述衬底的步骤。

17.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述衬底是催化剂层。

18.一种制造催化剂涂布的离子导电膜的方法,所述方法包括以下步骤:

提供使用根据权利要求1至17中任一项所述的方法制造的离子导电膜;以及

将催化剂层施加到所述离子导电膜。

19.一种制造膜密封组件的方法,所述方法包括以下步骤:

提供使用根据权利要求1至17中任一项所述的方法制造的离子导电膜;以及

将密封组分施加到所述离子导电膜。

20.一种制造膜电极组件的方法,所述方法包括以下步骤:

提供使用根据权利要求1至17中任一项所述的方法制造的离子导电膜;以及

将气体扩散电极施加到所述离子导电膜。

21.一种制造膜电极组件的方法,所述方法包括以下步骤:

提供使用根据权利要求18所述的方法制造的催化剂涂布的离子导电膜;以及

将气体扩散层施加到所述催化剂涂布的离子导电膜。

22.一种制造膜电极组件的方法,所述方法包括以下步骤:

提供使用根据权利要求19所述的方法制造的膜密封组件;以及

将气体扩散电极施加到所述膜密封组件。

23.一种用于电化学装置的离子导电膜,所述离子导电膜能够使用根据权利要求1至17中任一项所述的方法获得。

制造离子导电膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造离子导电膜诸如质子交换膜的方法。特别地,本发明涉及一种制造用于电化学装置诸如燃料电池或电解槽的离子导电膜的方法。本发明还涉及制造催化剂涂布的离子导电膜以及制造膜电极组件的相关联方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是包括被电解质隔开的两个电极的电化学电池。燃料(诸如氢气或醇(诸如甲醇或乙醇))被供应给阳极,并且氧化剂(诸如氧气或空气)被供应给阴极。电化学反应在电极处发生,并且燃料和氧化剂的化学能被转换成电能和热量。电催化剂用于促进阳极处燃料的电化学氧化和阴极处氧气的电化学还原。

[0003] 在以氢气为燃料或以醇为燃料的质子交换膜燃料电池(PEMFC)中,电解质是固体聚合物膜,它是电绝缘的且质子导电的。在阳极处产生的质子跨膜传输到阴极,在阴极处,质子与氧结合形成水。最广泛使用的醇燃料是甲醇,并且PEMFC的这种变体通常被称为直接甲醇燃料电池(DMFC)。

[0004] PEMFC的主要部件被称为膜电极组件(MEA),并且基本上由五层构成。中间层为聚合物离子导电膜。在离子导电膜的任一侧上存在电催化剂层,该电催化剂层包含设计用于特定电催化反应的电催化剂。电催化剂层是导电的。最后,邻近每个电催化剂层存在气体扩散层。气体扩散层必须允许反应物到达电催化剂层并且必须传导由电化学反应产生的电流。因此,气体扩散层必须为多孔的和导电的。

[0005] 常规地,MEA可通过下文概述的多种方法构造。

[0006] (i)可将电催化剂层施加到气体扩散层以形成气体扩散电极。可将两个气体扩散电极置于离子传导膜的任一侧并且层合在一起以形成五层MEA。

[0007] (ii)可将电催化剂层施加到离子导电膜的两个面以形成催化剂涂布的离子导电膜。随后,将气体扩散层施加到催化剂涂布的离子导电膜的两个面。

[0008] (iii)MEA可由在一侧上涂布有电催化剂层的离子导电膜、邻近该电催化剂层的气体扩散层以及在离子导电膜的另一侧上的气体扩散电极形成。

[0009] 已知的构造方法通常需要将离子导电膜加热至高于其玻璃化转变温度(T_g),这会损坏离子导电膜并且导致缺陷产品。

[0010] 聚合物离子导电膜可包含增强材料诸如平面多孔材料,该增强材料嵌入膜的厚度内,以改进膜的机械强度,并且因此增加MEA的耐久性和燃料电池的寿命。包含增强材料的MEA可容易出现膜卷曲。期望避免膜卷曲。

[0011] 此类聚合物离子导电膜还应用于其他电化学装置,诸如电解槽。可使用电解槽在碱性和酸性两种电解质系统中进行水的电解以产生高纯度的氢和氧。酸性电解系统通常采用固体质子导电聚合物电解膜,并且被称为聚合物电解质膜水电解槽(PEMWE)。PEMWE的电池内采用催化剂涂布的离子导电膜,其包括(质子导电)聚合物电解质膜,该聚合物电解质膜的任一面上施加有两个催化剂层(分别用于阳极反应和阴极反应)。为了完成电解池,将

通常为金属网的集电器定位在催化剂涂布的离子导电膜的任一侧。电解槽中使用的此类聚合物离子导电膜可使用与制造用于燃料电池的聚合物离子导电膜时使用的那些相同或类似的工艺来制造,并且易于出现相同问题。

发明内容

[0012] 为了促进电化学装置诸如燃料电池和电解槽的商业化,期望提高离子导电膜的制造速度。这将提高MEA的制造速率并且提高制造能力和装置产量。

[0013] 当制造增强的离子导电膜时,期望将增强材料居中嵌入膜的厚度内。通常,增强的离子导电膜的制造包括至少三个沉积和干燥循环,使得增强材料可在膜的厚度剧中定位。期望提高该方法的效率。

[0014] 本发明试图解决上述问题、期望和需求中的至少一些。例如,本发明提供了一种制造离子导电膜诸如质子传导膜的方法,该方法更加有效,并且因此增加制造产量。

[0015] 根据本发明的第一方面,提供了一种制造离子导电膜的方法,其中该方法包括以下步骤:

[0016] (a)提供衬底;

[0017] (b)将第一分散体沉积到该衬底上以形成第一层,其中该第一分散体包含离子导电聚合物;

[0018] (c)将第二分散体沉积到该第一分散体上以在该第一层上形成第二层,其中该第二分散体包含离子导电聚合物;

[0019] (d)提供包括孔的增强组分,使得该第二分散体浸渍该增强组分的这些孔中的至少一些孔,以及

[0020] (e)干燥该第一层和该第二层,

[0021] 其中步骤(e)在步骤(c)和(d)之后进行。

[0022] 在第一分散体干燥之前将第二分散体作为第二层沉积到第一分散体上(即,以在第一湿层上形成第二湿层)减少了制造过程中所需的离散的加热和干燥步骤的数量,并且允许更有效地制造离子导电膜。

[0023] 第一分散体和第二分散体是不同的。第一分散体和第二分散体通常具有不同的物理特性,诸如密度,以帮助降低第一层与第二层之间的混合速率。优选地,第一分散体的密度大于第二分散体的密度。

[0024] 根据本发明的第二方面,提供了一种制造催化剂涂布的离子导电膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0025] 提供使用根据第一方面的方法制造的离子导电膜;以及

[0026] 将催化剂层施加到该离子导电膜。

[0027] 根据本发明的第三方面,提供了一种制造膜密封组件的方法,该方法包括以下步骤:

[0028] 提供使用根据第一方面的方法制造的离子导电膜,或者提供使用根据第二方面的方法制造的催化剂涂布的离子导电膜;以及

[0029] 将密封组分施加到该离子导电膜或该催化剂涂布的离子导电膜。

[0030] 根据本发明的第四方面,提供了一种制造膜电极组件的方法,该方法包括以下步

骤:

[0031] 提供使用根据第一方面的方法制造的离子导电膜;以及

[0032] 将气体扩散电极施加到该离子导电膜。

[0033] 根据本发明的第五方面,提供了一种制造膜电极组件的方法,该方法包括以下步骤:

[0034] 提供根据第二方面的催化剂涂布的离子导电膜;以及

[0035] 将气体扩散层施加到该催化剂涂布的离子导电膜。

[0036] 根据第六方面,本发明提供了一种制造膜电极组件的方法,该方法包括以下步骤:

[0037] 提供根据第三方面的膜密封组件;以及

[0038] 将气体扩散电极施加到该膜密封组件。

[0039] 根据本发明的第七方面,提供了一种用于电化学装置的离子导电膜,该离子导电膜可使用根据第一方面的方法获得。

[0040] 虽然上面已经描述了本发明,但是本发明扩展到在上面或在下面的描述、附图或权利要求中阐述的特征的任何组合。例如,关于本发明的一个方面公开的任何特征可与本发明的另一个方面的任何特征组合。

附图说明

[0041] 现在将参考附图仅以示例的方式描述本发明的实施方案,其中:

[0042] 图1和图2示出了根据本发明的实施方案的示例性方法;

[0043] 图3是其中同时沉积第一层和第二层的沉积工艺的表示;

[0044] 图4示出了位于第一层顶部上的第二层,其中第二层的密度小于第一层的密度;

[0045] 图5示出了位于第一层顶部上的第二层,其中第二层具有比第一层低的离聚物浓度;

[0046] 图6示出了位于第一层顶部上的第二层,其中第二层的密度小于第一层的密度;并且

[0047] 图7是离子导电膜的横截面的扫描电子显微照片(SEM)。

具体实施方式

[0048] 本发明提供了一种制造离子导电膜诸如质子交换膜的方法。该离子导电膜可适用于电化学装置诸如燃料电池或电解槽。该方法包括以下步骤:

[0049] (a)提供衬底;

[0050] (b)将第一分散体沉积到该衬底上以形成第一层,其中该第一分散体包含离子导电聚合物;

[0051] (c)将第二分散体沉积到该第一分散体上以在该第一层上形成第二层,其中该第二分散体包含离子导电聚合物;

[0052] (d)提供包括孔的增强组分,使得该第二分散体浸渍该增强组分的这些孔中的至少一些孔,以及

[0053] (e)干燥该第一层和该第二层,

[0054] 其中步骤(e)在步骤(c)和(d)之后进行。

[0055] 技术人员将清楚的是,上述基本过程的许多变体是可能的,其中的一些变体在下面参考附图更详细地描述。然而,无论是否明确描述,所有此类变体都在本发明的范围内。

[0056] 在第一分散体干燥之前将第二分散体作为第二湿层沉积到第一分散体上减少了制造过程中所需的离散的加热和干燥步骤的数量。因而,本方法允许更快速地制造离子导电膜。而且,使用更少的加热和/或干燥步骤降低了制造过程中损坏离子导电膜的风险。这可使制造过程更可靠,减少缺陷产品。

[0057] 如本文所用,术语“分散体”意指其中分散相(例如,固体颗粒)分散在(液体)连续相中的体系。分散相包含离子导电聚合物。连续相包含一种或多种溶剂。

[0058] 第一分散体和第二分散体通常具有不同的物理特性,诸如密度。这可帮助第二分散体在第一分散体顶部上形成离散层,并且可帮助减弱干燥之前第一层与第二层之间的混合。

[0059] 例如,一种方法是控制第一分散体和第二分散体的相对密度。优选地,第一分散体的密度大于第二分散体的密度。当在20℃下测量时,第二分散体的密度可比第一分散体的密度小至少0.5%、优选至少1%、并且更优选至少5%。可将较低密度的第二分散体沉积在第一分散体上,使得第二分散体漂浮在第一分散体的顶部上。因此,第二分散体在第一层上形成离散的第二层。第一层和第二层至少在干燥步骤之前保持为离散层。第一层和第二层的分层结构在至少长到足以进行干燥步骤的时间尺度上得以保持。干燥步骤通常在已经沉积第二分散体之后少于10分钟、优选地少于3分钟、更优选地少于约1分钟、并且最优选地少于约30秒开始。可同时干燥第一层和第二层。可在50℃至100℃的范围内并且包括50℃和100℃、并且优选地60℃至80℃的范围内并且包括60℃和80℃的温度下干燥这些层。

[0060] 另一种方法是控制第一分散体和第二分散体的粘度。例如,如果当沉积分散体以分别形成第一层和第二层时第一分散体和/或第二分散体的粘度足够高,则第一分散体与第二分散体之间的混合速率可足够缓慢,使得第一层和第二层至少在干燥步骤之前保持为离散层。即,第一层和第二层的分层结构在至少长到足以进行干燥步骤的时间尺度上得以保持。

[0061] 另一种方法是控制第一分散体和第二分散体中离子导电聚合物的相对浓度。优选地,第二分散体中离子导电聚合物的浓度小于第一分散体中离子导电聚合物的浓度。以此方式,可将第二分散体沉积到第一分散体上以形成两个离散层。第一层和第二层可在至少长到足以进行干燥步骤的时间尺度上保持为离散层。

[0062] 尽管第一分散体和第二分散体形成离散层,但在第一分散体与第二分散体之间的界面处可能发生一定程度的混合。这种混合可在界面处形成共混层。共混层包含第一分散体和第二分散体的混合物。优选地,第一分散体与第二分散体之间的混合极少。第一分散体和第二分散体保持为基本上离散的湿层。优选地,第一层和第二层在干燥时保持为基本上离散的层。

[0063] 第一层和第二层形成分层结构。分层结构可以是亚稳定的。例如,如果施加适当高的剪切力,则可破坏分层结构。

[0064] 增强组分

[0065] 该方法包括在干燥第一层和第二层的步骤之前(即,在步骤(e)之前)提供增强组分的步骤。优选地,将增强组分提供到第二层中。优选地,增强组分是平面增强组分。增强组

分包括孔。第二分散体浸渍增强组分的这些孔中的至少一些孔。增强组分成为第二层的一部分。优选地,第二分散体浸渍增强组分的这些孔中的大多数(并且更优选地所有)孔。例如,第二分散体可浸渍增强组分的这些孔中的至少50%、优选至少75%、并且更优选至少90%(按增强组分中的孔的总数的比例计)。第二分散体可浸渍增强组分的孔体积的至少50%、优选至少75%、并且更优选至少90%。

[0066] 优选地,在将第二分散体沉积到第一层上之后,将增强组分提供到第二分散体中。即,优选地在步骤(c)之后进行步骤(d)。另选地,可在将第二分散体沉积到第一分散体上的步骤之前,将增强组分提供到第二分散体中,使得第二分散体浸渍增强组分的这些孔中的至少一些孔。即,可在步骤(c)之前进行步骤(d)。在这种情况下,可将增强组分和第二分散体一起沉积到第一分散体上,使得第二层包含第二分散体和增强组分。

[0067] 增强组分可赋予离子导电膜机械强度。增强组分可包含多孔增强材料诸如膨胀型聚四氟乙烯(ePTFE)材料,或纳米纤维网络诸如包含聚苯并咪唑(PBI)纤维或玻璃纤维的网络。增强组分可包括多个开孔,例如,如WO2016/083785A1中所述。

[0068] 增强组分可具有与第二层的厚度基本上相同的厚度。这可帮助控制增强组分在z方向上(即,在穿过平面的方向上)的位置。

[0069] 第二分散体可具有比第一分散体高的对增强组分的润湿程度。以此方式,可基本上防止第一分散体浸渍增强组分的孔。“润湿程度”(也称为“可润湿性”)是液体润湿表面(即,跨表面散布)的程度的量度。润湿程度可通过测量液体在表面上的接触角来确定。接触角可使用已知技术测量,诸如在室温下使用接触角测量仪。例如,可使用从日本埼玉县的协和界面科学株式会社(Kyowa Interface Science Co.,Ltd.of Saitama,Japan)商购获得的PCA-11接触角测量仪来测量接触角。较高的接触角(至多180°)对应于较低的润湿程度。较低的接触角对应于较高的润湿程度。当使用接触角测量仪在25℃的温度下测量时,第二分散体可具有比第一分散体低的在增强组分上的接触角。

[0070] 第二分散体对增强组分可基本上完全润湿。例如,当使用接触角测量仪在25℃的温度下测量时,第二分散体可具有<90°的对增强组分的接触角。第二分散体的表面张力可足够低以完全润湿增强组分。例如,当在25℃的温度下测量时,第二分散体可具有小于约38mN/m、优选地小于约28mN/m、并且更优选地小于约24mN/m的表面张力。表面张力可使用采用Wilhelmy板原理(如Vázquez,G等人,化学与工程数据杂志(J.Chem,Eng.Data),1995,40,611-614中所述)的张力计测量。

[0071] 第一分散体对增强组分可基本上不润湿。例如,当使用接触角测量仪在25℃的温度下测量时,第一分散体可具有>90°的对增强组分的接触角。第一分散体的表面张力可足够高,使得第一分散体对增强组分基本上不润湿。例如,当在25℃的温度下测量时,第一分散体可具有大于约30mN/m、优选地大于约38mN/m、并且更优选地大于约42mN/m的表面张力。表面张力可使用采用Wilhelmy板原理(如Vázquez,G等人,化学与工程数据杂志(J.Chem,Eng.Data),1995,40,611-614中所述)的张力计测量。优选地,第一分散体不浸渍增强组分的孔。例如,使用包含适当低的醇含量和/或适当高的水含量(以基于分散体的连续相的总重量的重量%计)的第一分散体可基本上防止第一分散体浸渍增强组分的孔。因此,可将增强组分直接设置在第一层的顶部上而不渗透到第一层中。因而,能够可靠地控制增强组分在z方向(即,穿过平面的方向)上的位置。以此方式,可减轻或消除膜卷曲,同时还提高制造

过程的效率。另外,提供与增强组分分离的离子导电第一层可提高跨离子导电膜的离子导电性。

[0072] 第一分散体

[0073] 第一分散体是第一离子导电膜层分散体。第一分散体具有包含一种或多种溶剂的连续相。第一分散体可具有包含水、极性溶剂(除水以外)或(优选地)它们的混合物(或由其组成)的连续相。极性溶剂可以是极性质子溶剂。优选地,极性溶剂是醇,更优选C_{1-4}醇。C_{1-4}醇可以是甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、n-丁醇、异丁醇、丁-2-醇和叔丁醇,或者它们的混合物。优选地,C_{1-4}醇是乙醇和/或丙-1-醇。最优选地,C_{1-4}醇是乙醇。优选地,连续相包含水和C_{1-4}醇(或基本上由其组成)。更优选地,连续相包含水以及乙醇或丙-1-醇中的至少一者(或基本上由其组成)。最优选地,连续相包含水和乙醇(或基本上由其组成)。

[0074] 基于连续相的总重量,第一分散体的连续相可以以<70重量%、优选10重量%-50重量%、或更优选20重量%-40重量%范围内的量包含除水以外的极性溶剂(例如,C_{1-4}醇)。连续相可以这些范围的界限的任何组合包含除水以外的极性溶剂。除非另外明确说明,否则本申请中公开的所有数值范围的上限和下限都包括在该范围内。

[0075] 第一分散体的连续相可以>30重量%、优选50重量%-90重量%、并且更优选60重量%-80重量%范围内的量包含水。连续相可以这些范围的界限的任何组合包含水。

[0076] 第一分散体包含分散在连续相中的离子导电聚合物。离子导电材料可以是质子导电聚合物或阴离子导电聚合物,诸如羟基阴离子导电聚合物。合适的质子导电聚合物的示例包括全氟磺酸离聚物(例如Nafion® (E.I.DuPont de Nemours and Co.)、Aciplex® (Asahi Kasei)、Aquivion™(Solvay Speciality Polymers)、Flemion® (Asahi Glass Co.)或基于磺化烃的离聚物,诸如购自FuMA-Tech GmbH(fumapem®P、E或K系列产品)、JSR Corporation、Toyobo Corporation等的那些。合适的阴离子导电聚合物的示例包括由德山株式会社制造的A901和来自FuMA-Tech GmbH的Fumasep FAA。

[0077] 基于第一分散体的总重量,第一分散体可以5重量%-80重量%、优选10重量%-50重量%、更优选15重量%-30重量%、并且最优选15重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。第一分散体可以这些范围的界限的任何组合包含离子导电聚合物。例如,第一分散体可以10重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。

[0078] 在步骤(e)之前,第一层是第一湿层。干燥第一层的步骤形成第一离子导电膜层,其通常是不导电的。适当地,第一层(并且因此第一离子导电膜层)是未增强的(即,不包含增强组分)。

[0079] 第二分散体

[0080] 第二分散体是第二离子导电膜层分散体。第二分散体可具有包含水、极性溶剂(除水以外)或(优选地)它们的混合物(或由其组成)的连续相。极性溶剂可以是极性质子溶剂。优选地,极性溶剂是醇,更优选C_{1-4}醇。C_{1-4}醇可以是甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、n-丁醇、异丁醇、丁-2-醇和叔丁醇,或者它们的混合物。优选地,C_{1-4}醇是乙醇和/或丙-1-醇。优选地,连续相包含水和C_{1-4}醇(或基本上由其组成)。更优选地,连续相包含水以及乙醇或丙-1-醇中的至少一者(或基本上由其组成)。最优选地,连续相包含水和乙醇(或基本上由其组成)。

[0081] 基于相应连续相的总重量,第二分散体的连续相与第一分散体的连续相相比可以更高的重量百分比包含除水以外的极性溶剂(例如,C_{1-4}醇)。

[0082] 基于相应连续相的总重量,第二分散体的连续相与第一分散体的连续相相比可以更低的重量百分比包含水。

[0083] 基于连续相的总重量,第二分散体的连续相可以50重量%-100重量%、优选60重量%-90重量%或最优选70重量%-80重量%范围内的量包含除水以外的极性溶剂(例如,C_{1-4}醇)。

[0084] 基于连续相的总重量,第二分散体的连续相可以0重量%-50重量%、优选10重量%-40重量%、并且最优选20重量%-30重量%范围内的量包含水。连续相可以这些范围的任何组合包含水和除水以外的极性溶剂。

[0085] 第二分散体包含分散在连续相中的离子导电聚合物。离子导电材料可以是质子导电聚合物或阴离子导电聚合物,诸如羟基阴离子导电聚合物。合适的质子导电聚合物的示例包括全氟磺酸离聚物(例如Nafion® (E.I.DuPont de Nemours and Co.)、Aciplex® (Asahi Kasei)、Aquivion™(Solvay Speciality Polymers)、Flemion® (Asahi Glass Co.)或基于磺化烃的离聚物,诸如购自FuMA-Tech GmbH(fumapem® P、E或K系列产品)、JSR Corporation、Toyobo Corporation等的那些。合适的阴离子导电聚合物的示例包括由德山株式会社制造的A901和来自FuMA-Tech GmbH的Fumasep FAA。第一分散体和第二分散体的离子导电聚合物可相同或不同。

[0086] 基于第二分散体的总重量,第二分散体可以5重量%-80重量%、优选10重量%-50重量%、优选15重量%-30重量%、并且最优选15重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。第二分散体可以这些范围的界限的任何组合包含离子导电聚合物。例如,第二分散体可以10重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。基于相应分散体的总重量,第一分散体和第二分散体可以基本上相同的或不同的重量百分比包含离子导电聚合物。基于相应分散体的总重量,第一分散体可以与第二分散体不同(即,更高或更低)的重量百分比包含离子导电聚合物。

[0087] 在步骤(e)之前,第二层是第二湿层。干燥第二层的步骤形成第二离子导电膜层,其通常是不导电的。

[0088] 步骤(b)和(c)

[0089] 可同时沉积第一分散体和第二分散体。即,可在将第二分散体沉积到第一分散体上的同时将第一分散体沉积到衬底上。同时沉积第一分散体和第二分散体可显著提高制造效率、制造速度,并且因此可显著提高制造能力和产量。

[0090] 可使用狭缝式模具(狭缝、挤压)涂布工艺(由此通过重力或在压力下经由狭缝将分散体挤出到衬底上)、刮涂、棒涂、喷墨印刷、凹版印刷、幕涂或喷涂工艺来独立地沉积第一分散体和第二分散体。这些示例性技术可基本上避免第一分散体与第二分散体之间的混合。可使用相同或不同的技术来沉积第一分散体和第二分散体。优选地,使用狭缝式模具涂布方法沉积第一分散体和第二分散体。更优选地,第一分散体和第二分散体使用双狭缝式模具涂布工艺沉积。狭缝式模具涂布工艺可包括提供包括第一出口和第二出口的狭缝模头。可经由第一出口将第一分散体沉积到衬底上。可经由第二出口将第二分散体沉积到第

一分散体上。狭缝式模具涂布(或双狭缝式模具涂布)可提供用于将第二分散体沉积到第一分散体上同时使湍流最小化并且因此使第一层与第二层之间的混合最小化的合适方法。

[0091] 步骤(e)

[0092] 步骤(e)在步骤(c)和(d)之后进行。步骤(e)包括干燥第一层和第二层两者。步骤(e)适当地包括从第一层和第二层去除基本上所有溶剂。

[0093] 第三分散体

[0094] 该方法还可包括以下步骤:

[0095] (f)将第三分散体沉积到第二层上以形成第三层,其中该第三分散体包含离子导电聚合物;以及

[0096] (g)干燥该第三层。

[0097] 通常,在干燥第一层和第二层的步骤之后(即,在步骤(e)之后)沉积第三分散体。另选地,可将第三分散体沉积到第二分散体上,以在第二(湿)层上形成第三(湿)层。干燥第三层的步骤形成第三离子导电膜层,其通常是不导电的。适当地,第三层(并且因此第三离子导电膜层)是未增强的(即,不包含增强组分)。

[0098] 干燥第一层、第二层和第三层的步骤可形成一三层离子导电膜。该三层离子导电膜包括干燥的第一层、干燥的第二层和干燥的第三层,其中干燥的第二层设置在干燥的第一层与干燥的第三层之间。干燥的第二层包含增强组分。优选地,干燥的第一层和干燥的第三层是未增强的。该三层离子导电膜可以是不导电的。该三层离子导电膜可适合用作燃料电池或水电解池的离子导电电解质。即,离子导电膜可以是电解质膜。

[0099] 在第二分散体仅浸渍增强组分的一些而非所有孔的情况下,第三分散体可浸渍增强组分的任何其余未浸渍的孔。第三分散体可具有与第一分散体或第二分散体相同或不同的组成。

[0100] 第三分散体是第三离子导电膜层分散体。第三分散体可具有包含水、极性溶剂(除水以外)或它们的混合物(或由其组成)的连续相。极性溶剂可以是极性质子溶剂。优选地,极性溶剂是醇,更优选C_{1-4}醇。C_{1-4}醇可以是甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、n-丁醇、异丁醇、丁-2-醇和叔丁醇,或者它们的混合物。优选地,C_{1-4}醇是乙醇和/或丙-1-醇。优选地,连续相包含水和C_{1-4}醇(或基本上由其组成)。更优选地,连续相包含水以及乙醇或丙-1-醇中的至少一者(或基本上由其组成)。最优选地,连续相包含水和乙醇(或基本上由其组成)。第三分散体的连续相可具有与第一分散体或第二分散体相同的组成。

[0101] 基于连续相的总重量,第三分散体的连续相可以>40重量%、优选50重量%-90重量%或更优选70重量%-80重量%范围内的量包含除水以外的极性溶剂(例如,C_{1-4}醇)。

[0102] 第三分散体的连续相可以<60重量%、优选10重量%-50重量%、并且更优选20重量%-30重量%范围内的量包含水。

[0103] 第三分散体包含分散在连续相中的离子导电聚合物。离子导电材料可以是质子导电聚合物或阴离子导电聚合物,诸如羟基阴离子导电聚合物。合适的质子导电聚合物的示例包括全氟磺酸离聚物(例如Nafion® (E.I.DuPont de Nemours and Co.)、Aciplex® (Asahi Kasei)、Aquivion™(Solvay Speciality Polymers)、Flemion® (Asahi Glass Co.)或基于磺化烃的离聚物,诸如购自FuMA-Tech GmbH(fumapem® P、E或K系列产品)、JSR

Corporation、Toyobo Corporation等的那些。合适的阴离子导电聚合物的示例包括由德山株式会社制造的A901和来自FuMA-Tech GmbH的Fumasep FAA。第三分散体的离子导电聚合物可与第一分散体或第二分散体的离子导电聚合物相同。

[0104] 基于第二分散体的总重量,第三分散体可以5重量%-80重量%、优选10重量%-50重量%、优选15重量%-30重量%、并且最优选15重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。第三分散体可以这些范围的界限的任何组合包含离子导电聚合物。例如,第三分散体可以10重量%-20重量%范围内的量包含离子导电聚合物。基于相应分散体的总重量,第三分散体可包含与第一分散体和/或第二分散体基本上相同重量百分比的离子导电聚合物。

[0105] 优选地,第三层具有与第一层基本上相同的厚度(在z方向上)。干燥的第三层可具有与干燥的第一层相同的厚度。因此,能够可靠地将任何增强组分在第一层与第三层之间居中定位在膜中(在z方向上),这可减轻膜卷曲。在增强组分的任一侧提供第一层和第三层可提高跨离子导电膜的离子导电性。

[0106] 衬底

[0107] 该方法还可包括在干燥第一层和第二层的步骤之后去除衬底的步骤。在沉积第三层的情况下,可在干燥第三层的步骤之后去除衬底。

[0108] 衬底提供第一分散体沉积到其上的表面。

[0109] 衬底可以是背衬层。背衬层在制造期间为离子导电膜提供支撑,并且如果不立即去除,可在任何随后的储存和/或传输期间提供支撑和强度。制成背衬层的材料应当提供所需的支撑,优选地与第一分散体兼容,优选地是第一分散体不可渗透的,能够经受在制备离子导电膜中涉及的工艺条件,并且能够容易地去除而不损坏离子导电膜。适合使用的材料的示例包括含氟聚合物(诸如聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯四氟乙烯(ETFE)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、氟化乙烯丙烯(FEP-六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物))和聚烯烃(诸如双向拉伸聚丙烯(BOPP))。其他示例包括能够在高温下、例如高达200℃的温度下保持其机械强度/完整性的层压体、多层挤压体和涂布膜/箔。示例包括以下各项的层压体:聚(乙烯-四氟乙烯共聚物)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN);聚甲基戊烯(PMP)和PEN;聚全氟烷氧基(PFA)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺(PI)。层压体可具有两层或更多层,例如ETFE-PEN-ETFE、PMP-PEN-PMP、PFA-PET-PFA、PEN-PFA、FEP-PI-FEP、PFA-PI-PFA和PTFE-PI-PTFE。这些层可使用粘合剂结合,诸如丙烯酸或聚氨酯。

[0110] 衬底可以是催化剂层。催化剂层可在如上定义的背衬层上,其中第一分散体沉积到催化剂层上。该方法还可包括在干燥第一层和第二层的步骤之后(或在步骤(g)(如果存在的话)之后)从催化剂层去除背衬层。在衬底是催化剂层的情况下,背衬层可以是气体扩散层。气体扩散层可保持附接到催化剂层。

[0111] 催化剂层包含催化剂。催化剂层可用于燃料电池或电解槽的电极(例如,阳极或阴极)。催化剂适当地为电催化剂。催化剂可以是细分的无载体金属粉末,或者可以是其中小金属纳米颗粒分散在导电粒子碳载体上的负载型催化剂。电催化剂金属适当地选自:

[0112] (i)铂族金属(即,铂、钯、铑、钌、铱和锇),

[0113] (ii)金或银,

[0114] (iii)贱金属,或

[0115] (iv)包含这些金属或它们的氧化物中的一种或多种的合金或混合物。优选的电催化剂金属为铂,其可与其他贵金属或碱金属形成合金。如果电催化剂为负载型催化剂,则金属颗粒在碳载体材料上的负载适当地在所得电催化剂重量的10重量%-90重量%、优选15重量%-75重量%的范围内。

[0116] 图1至图3描绘了本发明的示例性方法。为了清楚起见,每个层的尺寸(例如,厚度)没有按比例绘制。已经贯穿附图使用相同的附图标记来指代完全相同的特征和方法步骤。

[0117] 参考图1,将第一分散体沉积到衬底100上以形成第一层110。第一分散体包含离子导电聚合物。在第一分散体仍湿时将第二分散体沉积到第一分散体上,以在第一层110上形成第二层120。第二分散体包含离子导电聚合物。第二分散体通常具有比第一分散体低的密度,使得第二分散体漂浮在第一分散体的顶部上。第一层110和第二层120形成分层结构。在第二分散体仍湿时将多孔增强组分(诸如ePTFE材料或者PBI纤维的网络)铺设到第二层120上,以提供增强的第二层125。第二分散体浸渍增强组分的孔。优选地,第一分散体与第二分散体相比表现出更低的对增强组分的润湿程度,使得第一分散体不浸渍增强组分的孔。增强组分驻留在第二层内。增强组分驻留在第一层110的顶部上。随后干燥第一层和第二层以形成增强的离子导电膜150,其包括未增强的第一层110和增强的第二层125。如果需要,随后可去除衬底100。

[0118] 图2示出了本发明的另一个实施方案。以与关于图1所述相同的方式沉积和干燥第一分散体、第二分散体和增强组分。图2的实施方案包括将第三分散体沉积到第二层125上以形成第三层130的附加随后步骤。第三分散体包含离子导电聚合物。随后干燥第三层130。所得的产物是增强的离子导电膜250,其包括在未增强的第一离子导电层110与未增强的第三离子导电层130之间居中设置的增强的第二离子导电层125。如果需要,随后可去除衬底100。增强的离子导电膜250可用于燃料电池或电解槽。

[0119] 在图1或图2的任一方法中,可同时沉积第一分散体和第二分散体。即,可在仍沉积第一分散体时将第二分散体沉积到第一分散体上。优选地,在分别形成第一层和第二层之前,第一分散体和第二分散体彼此接触或形成界面。图3示出了其中同时沉积第一分散体和第二分散体的示例性方法。

[0120] 图3示出了优选的双头狭缝式模具涂布工艺,尽管也可使用替代的涂布技术。

[0121] 将衬底300定位在狭缝模头302下方。狭缝模头302是包括第一出口304和第二出口306的双狭缝模头。经由第一出口304将第一离聚物分散体310沉积到衬底300上。第一离聚物分散体310形成第一层312。以举例的方式,第一离聚物分散体310可具有连续相,该连续相包含40重量%的乙醇和60重量%的水(基于连续相的总重量)。

[0122] 在第一离聚物分散体310仍湿时将第二离聚物分散体320沉积到第一离聚物分散体310上,以形成第二层322。以举例的方式,第二离聚物分散体320具有连续相,该连续相包含80重量%的乙醇和20重量%的水(基于连续相的总重量)。第一离聚物分散体310具有比第二离聚物分散体320高的密度。第一分散体与第二分散体之间的混合极少。

[0123] 在沉积第一离聚物分散体和第二离聚物分散体时,狭缝模头302在标记为x的方向上相对于衬底300移动。通常,狭缝模头302在沉积过程中以基本上恒定的速度移动,这可帮助提供均匀的涂层厚度。

[0124] 图3示出了在第二层322中提供多孔增强组分330的步骤。在第一离聚物分散体310

和第二离聚物分散体320仍湿时将多孔增强组分330铺设到第二离聚物分散体320上。第二离聚物分散体320浸渍增强组分330的孔。然而,第一层312不浸渍增强组分330的孔。不希望受任何理论或臆测的束缚,据信第一层312对增强组分的较低润湿性基本上防止增强组分沉降到第一层312中。增强组分驻留在第二层322内。增强组分330直接驻留在第一湿层312的顶部上。因此,能够可靠地在z方向(如在图3中所见的竖直方向)上放置增强组分330,这可帮助避免膜卷曲。

[0125] 实施例1

[0126] 将第一分散体添加到样品瓶,该第一分散体包含10重量%的乙醇和90重量%的水(基于连续相的总重量)、25重量%的离聚物(基于第一分散体的总重量)。还将染料添加到第一分散体以便于识别目的。除此之外,染料在实质上并不显著影响分散体的特性。

[0127] 逐滴加入第二分散体,使得液滴沿样品瓶的侧壁流下,该第二分散体包含80重量%的乙醇和20重量%的水(基于连续相的总重量)和约17重量%的离聚物(基于第二分散体的总重量)。第二分散体具有比第一分散体低的密度。第二分散体420在第一分散体410的顶部上形成离散层,如图4所示。

[0128] 分层结构是亚稳定的。可通过施加剪切(混合)力不可逆地破坏分层结构。然而,在不受干扰时,这些层保持稳定长达48小时。

[0129] 实施例2

[0130] 将第一分散体添加到样品瓶,该第一分散体包含10重量%的乙醇和90重量%的水(基于连续相的总重量)、25重量%的离聚物(基于第一分散体的总重量)。还将染料添加到第一分散体以便于识别目的。除此之外,染料在实质上并不显著影响分散体的特性。

[0131] 逐滴加入第二分散体,使得液滴沿样品瓶的侧壁流下,该第二分散体包含10重量%的乙醇和90重量%的水(基于连续相的总重量)和15重量%的离聚物(基于第二分散体的总重量)。第二分散体具有比第一分散体低的离聚物浓度。第二分散体520在第一分散体510的顶部上形成离散层,如图5所示。

[0132] 分层结构是亚稳定的。可通过施加剪切(混合)力不可逆地破坏分层结构。然而,如果不受干扰,这些层保持稳定长达48小时。

[0133] 实施例3

[0134] 将第一分散体添加到样品瓶,该第一分散体包含25重量%的乙醇和75重量%的水(基于连续相的总重量)、20重量%的离聚物(基于第一分散体的总重量)。

[0135] 逐滴加入第二分散体,使得液滴沿样品瓶的侧壁流下,该第二分散体包含30重量%的乙醇和70重量%的水(基于连续相的总重量)和20重量%的离聚物(基于第二分散体的总重量)。第二分散体具有比第一分散体低的密度。第二分散体620在第一分散体610的顶部上形成离散层,如图6所示。

[0136] 分层结构是亚稳定的。可通过施加剪切(混合)力不可逆地破坏分层结构。然而,如果不受干扰,这些层保持稳定长达48小时。

[0137] 实施例4

[0138] 使用棒涂法将第一分散体涂布到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上以形成第一层。基于连续相的总重量,第一分散体包含60重量%的乙醇和40重量%的水的连续相。基于第一分散体的总重量,第一分散体还以约17重量%的量包含离聚物。第一层的湿层厚度为

30μm。

[0139] 使用棒涂法将第二分散体涂布到单独的PET衬底上以形成第二层。基于连续相的总重量,第二分散体包含20重量%的乙醇和80重量%的水的连续相。基于第二分散体的总重量,第二分散体还以约17重量%的量包含离聚物。第二层的湿层厚度为200μm。

[0140] 在第二层仍湿时将膨胀型PTFE片材(购自Ningbo Quantum Seal Co.Ltd.)放置到第二层中,直到第二分散体完全浸渍膨胀型PTFE片材的孔。随后在第一分散体和第二分散体仍湿时将膨胀型PTFE片材放置在第一层的顶部上。将膨胀型PTFE片材向下拉到第一层上,以确保膨胀型PTFE片材与第一层之间的良好接触。

[0141] 在对流烘箱中在80℃下干燥第一层和增强的第二层,以形成包括第一未增强层和第二增强层的离子导电膜。图7示出了位于背衬膜700上的干燥的离子导电膜的横截面的SEM图像。第一层710仅由离子导电聚合物组成。第二层720包含增强组分和离子导电聚合物。第一层710与增强的第二层720直接接触但保持分离。在该实施例中,第一分散体具有比第二分散体低的对增强组分的润湿性。因而,第一分散体不浸渍增强组分的孔,并且第一层保持为已知厚度的离散层,即使当在第一层仍湿时添加增强组分时也是如此。因此,能够在减少制造离子导电膜所需的干燥步骤的数量的同时可靠地控制增强组分的穿过平面的位置放置。

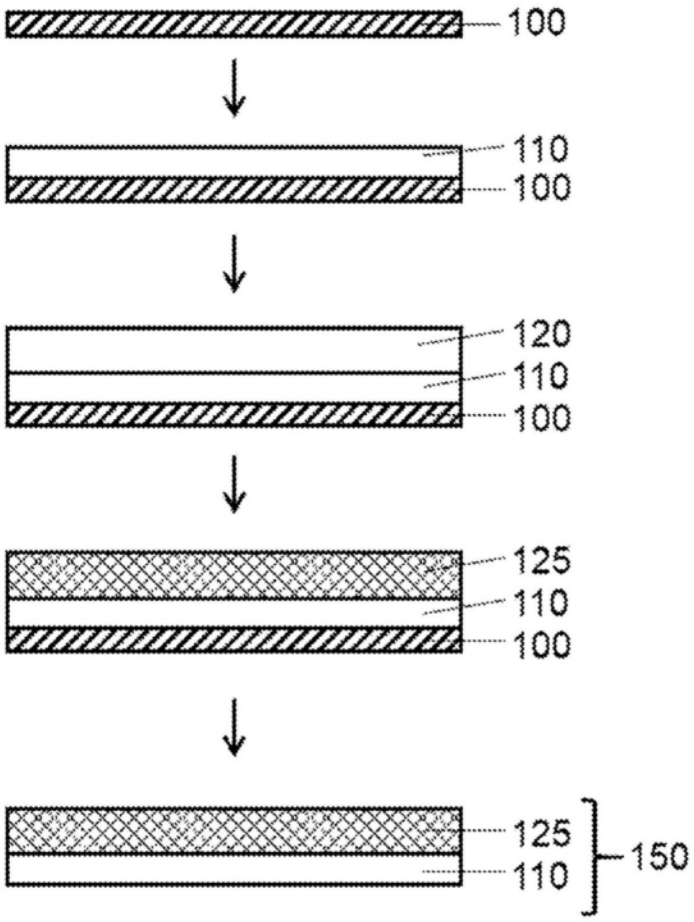


图1

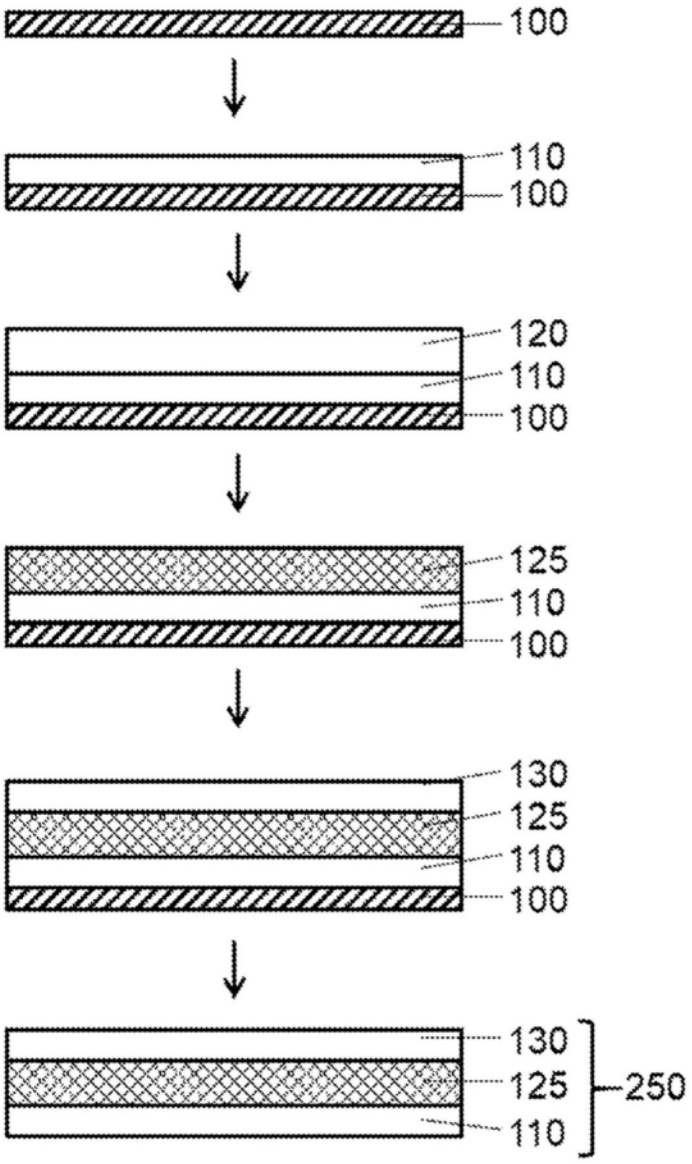

100
110
100
120
110
100
125
110
100
130
125
110
100
130
125
110
250

图2

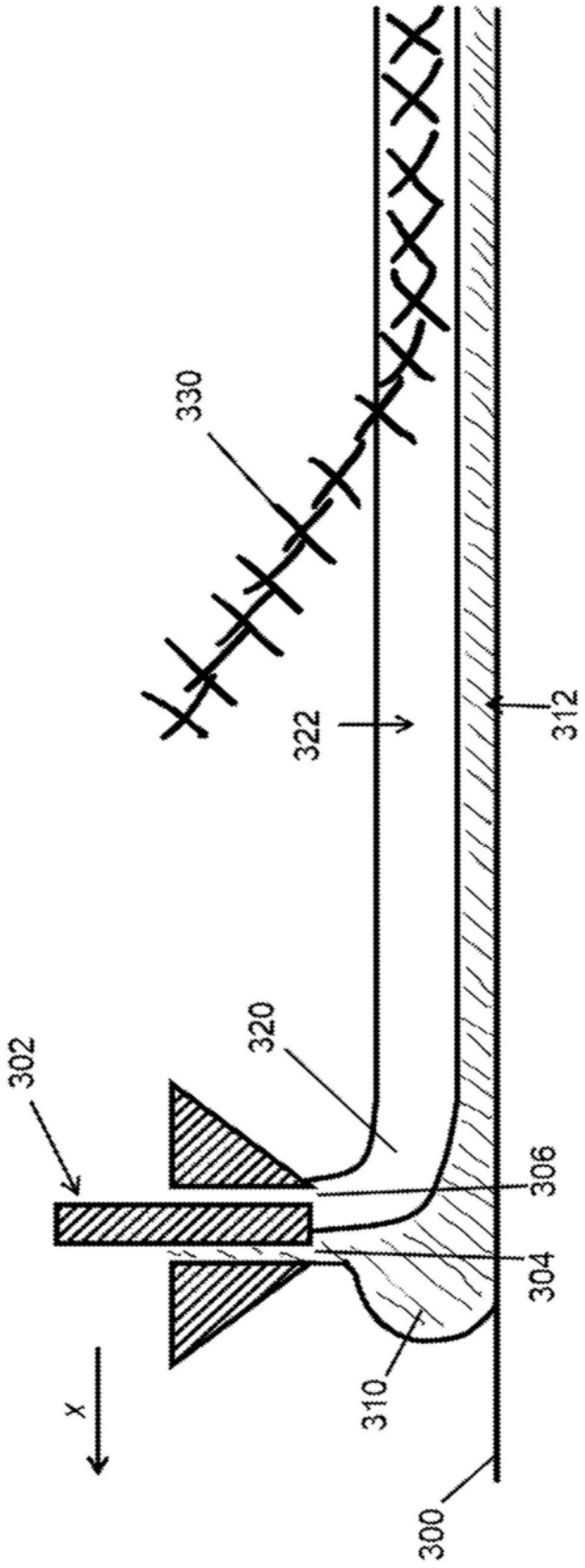
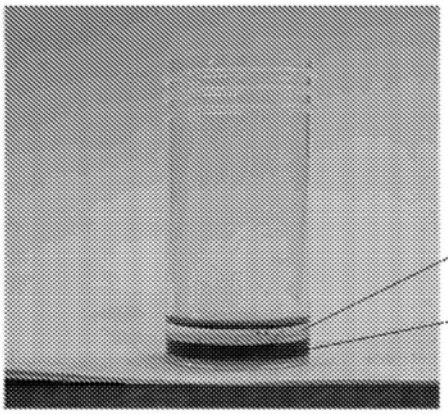
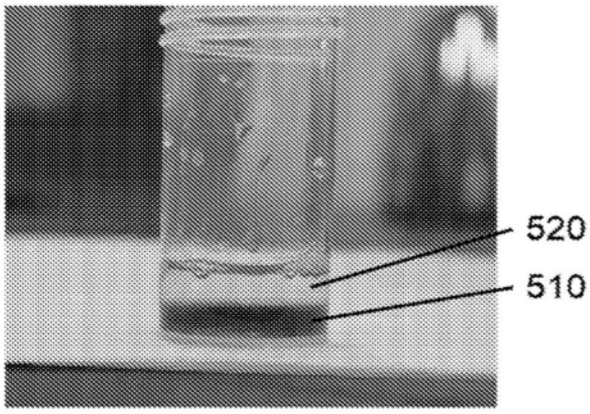


图3



80%的乙醇、漂浮在10%的乙醇处的25%的固体的顶部上的16.6%的固体（含染料）

图4



10%的乙醇、漂浮在10%的乙醇处的25%的固体的顶部上的15%的固体（含染料）

图5

30%的乙醇、在25%的乙醇的顶部上的20%的固体、20%的固体

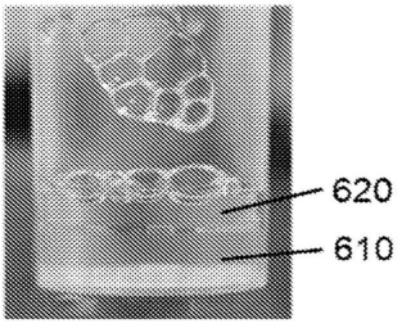


图6

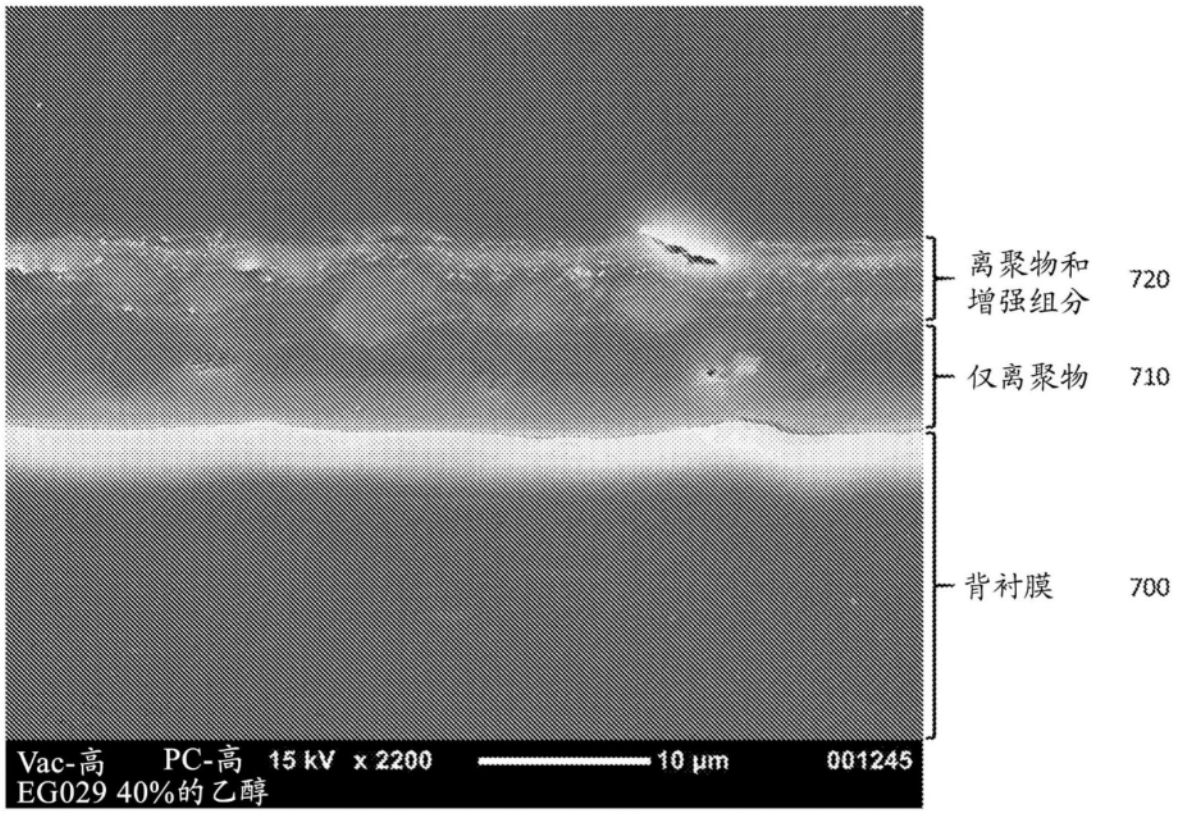

离聚物和
增强组分
720
仅离聚物
710
背衬膜
700
Vac-高 PC-高 15 kV x 2200 10 µm 001245
EG029 40%的乙醇

图7