(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119866394 A
(43)申请公布日 2025.04.22

(21)申请号 202380058591.5
(22)申请日 2023.09.28
(30)优先权数据
2214254.1 2022.09.29 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2023/052510 2023.09.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/069174 EN 2024.04.04
(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 W·班盖 C·贝尔纳迪尼
詹姆斯·史蒂文斯 C·扎立提斯
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马爽 黄健
(51)Int.Cl.
C25B 1/04(2021.01)
C25B 9/23(2021.01)
C25B 13/05(2021.01)
C25B 13/08(2006.01)
H01M 8/00(2016.01)
H01M 4/86(2006.01)
H01M 8/1004(2016.01)
H01M 4/88(2006.01)

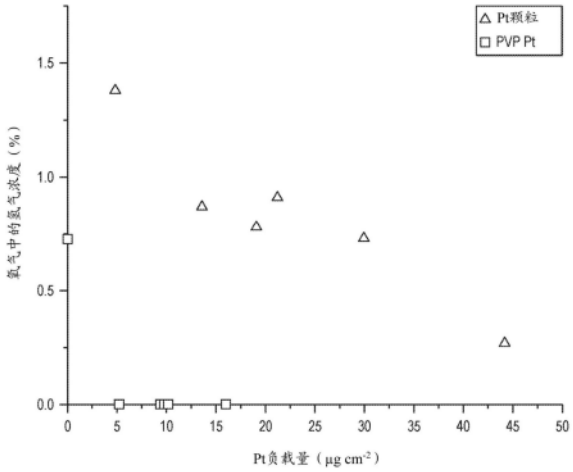
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

方法和膜

(57)摘要

一种用于产生离子导电膜的方法,该离子导电膜包括含重组催化剂的膜层。该膜层由包含重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体的油墨制造。还提供了用于电化学装置诸如燃料电池或水电解槽的离子导电膜,这些离子导电膜具有含重组催化剂的膜层,该膜层包含分散的重组催化剂纳米颗粒、纳米颗粒稳定剂和离子导电聚合物。



CN 119866394 A

1.一种用于产生离子导电膜的方法,所述离子导电膜包括含重组催化剂的膜层,所述方法包括以下步骤:

(i)提供重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体;

(ii)将所述稳定化分散体与离子导电聚合物混合以形成油墨;

(iii)由所述油墨制造所述膜层。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述重组催化剂纳米颗粒包含铂和/或钯。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体包含纳米颗粒稳定剂,所述纳米颗粒稳定剂具有比步骤(ii)中使用的所述离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述稳定化分散体包含聚合物纳米颗粒稳定剂。

5.根据权利要求3或权利要求4所述的方法,其中所述纳米颗粒稳定剂是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(iii)包括将所述油墨沉积到基材诸如背衬片材、离子导电聚合物层或背衬片材上的催化剂层上。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述基材是第一离子导电聚合物层,并且所述方法包括步骤(iv)添加第二离子导电聚合物层,使得所述含重组催化剂的膜层被设置在所述第一离子导电聚合物层与所述第二离子导电聚合物层之间。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括在所述膜的至少一个面上形成催化剂层以形成催化剂涂覆膜的步骤。

9.根据权利要求8所述的方法,所述方法还包括将密封材料施加到所述催化剂涂覆膜的至少一个面的步骤。

10.一种用于制造离子导电膜的油墨,所述油墨包含重组催化剂纳米颗粒、纳米颗粒稳定剂和离子导电聚合物。

11.根据权利要求10所述的油墨,其中所述纳米颗粒稳定剂是聚乙烯吡咯烷酮。

12.一种用于电化学装置诸如燃料电池或水电解槽的离子导电膜,其中所述离子导电膜通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法或使用根据权利要求10或权利要求11所述的油墨来产生。

13.一种用于电化学装置诸如燃料电池或水电解槽的离子导电膜,所述离子导电膜包括含重组催化剂的膜层,所述膜层包含分散的重组催化剂纳米颗粒、纳米颗粒稳定剂和离子导电聚合物。

14.根据权利要求13所述的离子导电膜,其中所述纳米颗粒稳定剂具有比所述离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值。

15.根据权利要求13或权利要求14所述的离子导电膜,其中所述重组催化剂纳米颗粒呈离散纳米颗粒簇的形式。

16.根据权利要求13至15中任一项所述的离子导电膜,其中所述纳米颗粒稳定剂是聚合物,诸如聚乙烯吡咯烷酮。

17.根据权利要求13至16中任一项所述的离子导电膜,其中所述重组催化剂纳米颗粒至少部分地涂覆有所述纳米颗粒稳定剂。

18.根据权利要求13至17中任一项所述的离子导电膜,其中所述纳米颗粒的平均粒度小于50nm。

19.根据权利要求13至18中任一项所述的离子导电膜,其中所述膜具有在30μm至90μm的范围内并且包括30μm和90μm的厚度。

20.根据权利要求13至19中任一项所述的离子导电膜,其中所述含重组催化剂的膜层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm的厚度。

21.根据权利要求13至20中任一项所述的离子导电膜,其中所述膜是包括多个离子导电聚合物层的单个粘附聚合物膜。

22.根据权利要求13至21中任一项所述的离子导电膜,所述离子导电膜包括第一离子导电聚合物层和第二离子导电聚合物层,并且其中所述含重组催化剂的膜层被设置在所述第一离子导电聚合物层与所述第二离子导电聚合物层之间。

23.根据权利要求22所述的离子导电膜,其中所述第一离子导电聚合物层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm,优选地在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm的厚度。

24.根据权利要求22或权利要求23所述的离子导电膜,其中所述第二离子导电聚合物层具有在10μm至90μm的范围内,优选地在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm的厚度。

25.一种用于电化学装置诸如燃料电池或水电解槽的催化剂涂覆膜,所述催化剂涂覆膜包括根据权利要求12至24中任一项所述的离子导电膜。

26.一种水电解槽,所述水电解槽包括根据权利要求12至24中任一项所述的离子导电膜或根据权利要求25所述的催化剂涂覆膜。

27.一种燃料电池,所述燃料电池包括根据权利要求12至24中任一项所述的离子导电膜或根据权利要求25所述的催化剂涂覆膜。

方法和膜

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于电化学装置(诸如水电解槽和燃料电池)的离子导电膜、结合此类离子导电膜的催化剂涂覆膜以及它们的生产方法。

背景技术

[0002] 可在碱性体系和酸性体系两者中进行水的电解以产生高纯度的氢气和氧气。采用固体质子导电聚合物电解质膜或质子交换膜(PEM)的那些电解槽被称为质子交换膜水电解槽(PEMWE)。利用固体阴离子导电聚合物电解质膜或阴离子交换膜(AEM)的那些电解槽被称为阴离子交换膜水电解槽(AEMWE)。

[0003] 离子导电膜(诸如PEM和AEM)也用于燃料电池中。在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中,该膜是质子导电的,并且将在阳极处产生的质子跨过该膜传输至阴极,其中它们与氧气组合以形成水。

[0004] 催化剂涂覆膜(CCM)可在电化学装置(诸如电解槽和燃料电池)内使用。此类CCM包括离子导电膜(诸如PEM或AEM),其中阳极催化剂层和阴极催化剂层中的至少一者施加到该膜的面上。

[0005] 对于水电解槽应用,在此类阴极催化剂层中使用析氢反应(HER)催化剂,例如包含铂(诸如在碳载体上的铂)的HER催化剂。析氧反应(OER)催化剂用于电解槽阳极催化剂层中。对于PEMWE应用,合适的OER催化剂包括铱或氧化铱(IrOx),或者含有铱和钌两者的氧化物。对于AEMWE应用,也可以使用非铂族金属OER催化剂,诸如镍、钴、铁和铜的合金和氧化物。

[0006] 对于燃料电池应用,氧还原反应(ORR)催化剂用于阴极催化剂层中,并且氢氧化反应(HOR)催化剂用于阳极催化剂层中。对于PEMFC应用,合适的阴极催化剂材料和阳极催化剂材料包括铂族金属(PGM)或PGM与一种或多种其他金属的合金,例如铂或铂与一种或多种其他金属的合金。

[0007] 通常由非离子导电聚合物形成的单独的膜层可以围绕CCM的边缘区域定位,例如定位在离子导电膜的不存在电催化剂的暴露表面上(但也将常常重叠在电催化剂层的边缘上),以提供密封以防止反应物和产物气体逸出,以加强和强化CCM的边缘,并且提供用于支撑后续部件(诸如副垫圈或弹性垫圈)的合适表面。粘合剂层可以存在于密封膜层的一个或两个表面上。

[0008] CCM可以结合到膜电极组件(MEA)中,该膜电极组件(MEA)基本上由五层组成。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解反应的电催化剂。最后,与每个电催化剂层相邻的是气体扩散层或多孔传输层,这取决于最终的MEA应用和叠堆配置。此类层允许反应物到达电催化剂层并且允许产物离开。

[0009] 期望减小此类离子导电膜的厚度以最小化电子电阻和离子电阻。然而,同样重要的是,最大限度地减少穿过膜的任何氢渗透,以避免氢气与氧气混合以及相关联的安全问

题。

[0010] 对于水电解槽,有益的是即使在跨过膜的高压差下也保持低水平的氢渗透。在电解槽操作期间使用高压是有利的,因为它降低了对所产生的氢气的压缩要求并且降低了操作成本。这已导致使用厚度超过125μm并且通常接近200μm或更厚的膜。目前使用的膜的示例包括Nafion™N115(厚度125μm)或Nafion™N117(厚度175μm)。

[0011] 已知产生包括重组催化剂的质子交换膜,这些重组催化剂催化氢气与氧气之间的反应以形成水并因此降低氢渗透水平。例如,在WO2020/148545(庄信万丰燃料电池有限公司(Johnson Matthey Fuel Cells Ltd))中描述了可将包含在石墨烯载体上的铂的催化剂引入质子交换膜中。另外,CN114874475(佛山清极能源科技有限公司(FOSHAN CLEANEST ENERGY TECH CO LTD))描述了负载在中空聚多巴胺微球上的铂颗粒在质子交换膜中的用途。在这种情况下,铂颗粒定位在催化剂载体表面上的膜内。

[0012] 还已知将铂纳米颗粒结合到离子导电膜中。例如,US10,476,094(LG化学有限公司(LG Chem Ltd))描述了包括多孔聚合物载体的增强膜。在多孔聚合物载体的两个表面和孔中的表面上提供铂纳米颗粒。为了制备该膜,将多孔载体浸入铂前体的溶液中,随后通过添加还原剂还原该前体。这种方法具有许多制造缺点。例如,多孔聚合物载体在铂前体溶液中的浸渍可导致载体在浸渍期间的溶胀和/或变形,并且这种浸渍和干燥方法难以在大制造规模上复制。此外,共定位强化剂组分和铂纳米颗粒的要求限制了可用于通过改变膜构型来优化性能的范围,并且限制了分散纳米颗粒的能力。

[0013] 在以下中描述了涉及将Pt纳米颗粒局部沉积到PTFE膜的孔上的类似方法:论文“用于燃料电池应用的增强和自增湿复合膜(Reinforced and self-humidifying composite membrane for fuel cell applications)”;Liu等人,《膜科学杂志(Journal of Membrane Science)》,330(2009)357-362。在US2015/0236354(Solvicore股份有限公司(Solvicore GMBH&Co.KG))中还描述了包含纳米尺寸的贵金属颗粒和离聚物组分的胶态分散体可通过用液体酸性离聚物组分溶解合适的贵金属前体、随后通过还原步骤来形成。这种胶态分散体不含其他成分。

[0014] 将重组催化剂颗粒结合到离子导电膜层中仍然具有挑战性。难以可重复地产生含有离子导电聚合物和催化剂颗粒的一致油墨,其在储存时保持它们的性能。通常,这意味着这种油墨必须在制造前不久制备,因此降低了制造灵活性。

[0015] 重组催化剂的加入也增加了离子导电膜的成本,因此期望对于给定量的重组催化剂使氢渗透的减少最大化。

[0016] 仍然需要进一步开发用于产生离子导电膜的有效且可规模化的方法,并且增强此类膜以使得能够在跨过膜的高压差下有效操作。

发明内容

[0017] 本发明人已经令人惊讶地发现,重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体可有利地与离子导电聚合物组合以形成适于离子导电膜制造的油墨,并且这种油墨在延长的时间段内表现出纳米颗粒尺寸稳定性。本发明人还发现可使用这种油墨产生离子导电膜,这些油墨显示出催化剂纳米颗粒在膜层内的优异分散。

[0018] 因此,在本发明的第一方面中,提供了一种用于产生离子导电膜的方法,该离子导

电膜包括含重组催化剂的膜层,该方法包括以下步骤:

[0019] (i)提供重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体;

[0020] (ii)将该稳定化分散体与离子导电聚合物混合以形成油墨;

[0021] (iii)由该油墨制造该膜层。

[0022] 在本发明的第二方面中,提供了一种用于制造离子导电膜的油墨,该油墨包含重组催化剂纳米颗粒、纳米颗粒稳定剂和离子导电聚合物。

[0023] 还发现可产生包含分散在离子导电聚合物层中的纳米颗粒稳定剂和重组催化剂纳米颗粒的离子导电膜。已发现此类膜在如实施例中所述的测试期间提供氢渗透水平的增强降低。因此,在本发明的第三方面中,提供了一种离子导电膜,诸如质子交换膜或阴离子交换膜,该离子导电膜包括含重组催化剂的膜层,该膜层包含分散的重组催化剂纳米颗粒、纳米颗粒稳定剂和离子导电聚合物。

[0024] 此类膜特别适用于水电解槽中。

[0025] 第三方面的离子导电膜可以通过或可通过第一方面的方法获得。

[0026] 第三方面的离子导电膜作为催化剂涂覆膜(CCM)的组分具有特殊的用途。因此,在本发明的第四方面中,提供了一种用于电化学装置诸如水电解槽或燃料电池的CCM,该CCM包括根据第三方面所述的膜。

[0027] 适当地,该CCM用于水电解槽,诸如PEM水电解槽。在此类情况下,该CCM包括用于催化析氢反应的阴极催化剂层和/或用于催化析氧反应的阳极催化剂层。通常,该阴极催化剂层包含铂和/或该阳极催化剂层包含铱。

[0028] 该CCM也可用于燃料电池,诸如PEM燃料电池。在此类情况下,该CCM包括用于催化氧还原反应的阴极催化剂层和/或用于催化氢氧化反应的阳极催化剂层。

[0029] 在本发明的第五方面中,提供了一种水电解槽或燃料电池,该水电解槽或该燃料电池包括根据第三方面所述的膜或根据第四方面所述的催化剂涂覆膜。

附图说明

[0030] 图1示出了本发明的电解质膜的示例布置的示意图。

[0031] 图2示出了本发明的催化剂涂覆膜的示例布置的示意图。

[0032] 图3示出了包含PVP稳定化铂纳米颗粒和离子导电聚合物的油墨的稳定性测试结果。

[0033] 图4示出了包括含铂膜层的膜的扫描电子显微术-能量分散X射线(SEM_EDX)分析结果。

[0034] 图5示出了催化剂涂覆膜的氢渗透测试结果。

[0035] 图6示出了催化剂涂覆膜的进一步氢渗透测试结果。

具体实施方式

[0036] 现在将阐述本发明的优选的和/或任选的特征。除非上下文另有需求,否则本发明的任何方面都可与本发明的任何其他方面组合。除非上下文另有需求,否则任何方面的任何优选的和/或任选的特征可单独地或组合地与本发明的任何其他特征组合。

[0037] 本发明提供一种用于产生具有含重组催化剂的膜层的离子导电膜的方法,以及包

括这种膜层的离子导电膜。可优选的是,离子导电膜为质子交换膜(PEM),诸如用于水电解槽的PEM。然而,本领域技术人员应当理解,本文所述的方法和含重组催化剂的膜层还可用于其他类型的电解质膜,诸如用于燃料电池的PEM,以及用于水电解槽、燃料电池或其他应用的阴离子交换膜。

[0038] 含重组催化剂的层包含重组催化剂纳米颗粒。如本文所用,术语纳米颗粒涉及粒度在1nm至100nm的范围内并且包括1nm和100nm的颗粒。

[0039] 重组催化剂是催化氢气和氧气之间反应以形成水的催化剂。因此,用于本发明的离子导电膜中的重组催化剂可以是能够催化氢气与氧气之间的反应以形成水的任何催化剂,从而减少或防止氢气或氧气或这两者渗透穿过膜。

[0040] 适当地,重组催化剂选自包含以下各项的列表:

[0041] i)铂族金属(即,包含铂、钯、铱、铑、钌和锇的元素的族);

[0042] ii)金;

[0043] iii)贱金属,诸如铁、镍、钴或铬;

[0044] iv)包含上述元素中的一种或多种的合金;

[0045] v)任意上述物质的混合物。

[0046] 适当地,重组催化剂包括铂或钯,或基本上由铂或钯组成(即,纳米颗粒是铂纳米颗粒或钯纳米颗粒)。另选地,重组催化剂可以为与上述元素中的一种或多种形成合金的铂,例如铂-钯合金、铂-铱合金、铂钴合金或铂-钌合金。

[0047] 优选地,分散体中的重组催化剂纳米颗粒是未负载的。术语“未负载的”将易于被技术人员理解。例如,应当理解,重组催化剂颗粒不通过物理键或化学键(例如通过离子键或共价键)或非特异性相互作用(诸如范德华力)结合或固定到固体催化剂载体(诸如碳载体)上。未负载的纳米颗粒的使用在电化学操作期间提供增加的膜稳定性,避免经由催化剂载体的腐蚀或其他化学或电化学反应的降解途径,并且使得能够在膜层内更大地分散。

[0048] 该方法包括步骤(i)提供重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体。本领域技术人员应当理解,稳定化纳米颗粒分散体包含在液相中的固体催化剂纳米颗粒,该液相包含至少一种纳米颗粒稳定剂,其与纳米颗粒相互作用以防止纳米颗粒团聚。此类药剂另外在合成期间充当封端剂。

[0049] 如本文所述的方法涉及在随后的油墨形成步骤中混合稳定化分散体与离子导电聚合物的步骤之前形成稳定化纳米颗粒分散体的第一步骤。因此,本领域技术人员应当理解,用于形成稳定化纳米颗粒分散体的稳定剂或每种稳定剂与步骤(ii)中用于形成油墨的离子导电聚合物不同。

[0050] 合适的纳米颗粒稳定剂选自与催化剂纳米颗粒表面相互作用,防止催化剂纳米颗粒的聚集和聚结并且使得能够形成纳米颗粒分散体的那些药剂。纳米颗粒表面的这种稳定化通常是通过纳米颗粒与稳定剂的极性官能团之间的相互作用。通常,稳定剂包含酰胺、羧酸、磺酸、胺、醇或醚官能团。可优选的是,稳定剂包含酰胺或醚官能团。可进一步优选的是,稳定剂包含叔酰胺基团。在一些实施方案中,稳定剂不具有酸性官能团。在一些实施方案中,稳定剂不具有磺酸官能团。优选地,纳米颗粒稳定剂是水溶性的,诸如水溶性聚合物。优选的是,纳米颗粒稳定剂在25℃下具有至少1mg/mL,优选地至少10mg/mL或更优选地至少100mg/mL的水溶解度。

[0051] 可优选的是,稳定剂具有比步骤(ii)中使用的离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值。

[0052] 适当地,稳定化分散体包含聚合物纳米颗粒稳定剂。可优选的是,稳定化分散体包含聚合物纳米颗粒稳定剂,该聚合物纳米颗粒稳定剂具有比步骤(ii)中使用的离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值。还可优选的是,聚合物纳米颗粒稳定剂具有比步骤(ii)中使用的离子导电聚合物低的重均分子量。

[0053] 可进一步优选的是,聚合物稳定剂包含酰胺官能团,诸如叔酰胺官能团,例如吡咯烷酮官能团(诸如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或包括乙烯基吡咯烷酮作为第一聚合单元的共聚物)。

[0054] 适当地,稳定剂是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。已发现使用PVP在全氟磺酸(PFSA)聚合物的存在下会提供优异的分散稳定性,并且提供比单独具有PFSA的纳米颗粒大的纳米颗粒分散稳定性。

[0055] 适当地,稳定剂是重均分子量在5,000至50,000的范围内并且包括5,000和50,000的PVP。此范围被认为会提供分散稳定性与聚合物加工性的容易性之间的适当平衡。可进一步优选的是,聚合物稳定剂是具有在8,000至45,000的范围内并且包括8,000和45,000的重均分子量的聚乙烯吡咯烷酮。

[0056] 通常,稳定化分散体在水性介质诸如水中形成。

[0057] 适当地,重组催化剂纳米颗粒以在0.5g L^{-1}至10g L^{-1}的范围内并且包括0.5g L^{-1}和10g L^{-1}的量存在于分散体中,例如在重组催化剂纳米颗粒是铂颗粒的情况下,此类颗粒通常以在0.5g_{Pt} L^{-1}至10g_{Pt} L^{-1}的范围内并且包括0.5g_{Pt} L^{-1}和10g_{Pt} L^{-1}的量存在。可使用本领域技术人员已知的技术,诸如蒸发或交叉流过滤来调节纳米颗粒浓度。

[0058] 适当地,步骤(i)中形成的分散体具有比+25mV更正或比-25mV更负的ζ电势。ζ电势可使用电泳光散射测量,例如使用Zetasizer Ultra(马尔文帕纳科公司(Malvern Panalytical))。

[0059] 本领域技术人员将知晓用于产生合适的催化剂纳米颗粒分散体的方法。例如,分散体可通过连续流动水热合成产生。适当地,这种合成可在混合反应器中进行,诸如在通过引用并入本文的WO2015075439A1(诺丁汉大学)中描述的混合反应器。

[0060] 催化剂纳米颗粒分散体也可通过将合适的催化剂前体与稳定剂在溶剂诸如水中混合,然后原位形成纳米颗粒来产生。例如,在铂纳米颗粒的情况下,可通过将铂前体诸如氯铂酸(H_2PtCl_6)、硝酸铂或Pt(acac)与稳定剂在溶剂诸如水中混合,然后例如使用硼氢化钠或甲醛还原铂前体来产生分散体。这种制备的示例描述于Du,Y.K.,《应用聚合物科学杂志(Journal of Applied Polymer Science)》,第99卷,23-36(2006)中,该文献通过引入并入本文。

[0061] 该方法包括步骤(ii)将稳定化分散体与离子导电聚合物混合以形成油墨。通常,这通过形成离子导电聚合物的分散体,然后将此分散体与重组催化剂纳米颗粒的稳定化分散体混合来实现。

[0062] 本领域技术人员将知晓用于制备离子导电膜的合适的离子导电聚合物。离子导电聚合物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® (科幕公司(Chemours

Company))、Aciplex® (旭化成株式会社(Asahi Kasei))、Aquivion™(索尔维特种聚合物公司(Solvay Speciality Polymers))、Flemion® (旭硝子玻璃公司(Asahi Glass Co.))或基于磺化烃的离聚物,诸如作为fumapem®P、E或K系列产品可从FuMA科技股份有限公司(FuMA-Tech GmbH)获得的那些(JSR公司(JSR Corporation)、东洋纺公司(Toyobo Corporation)等)。合适的阴离子导电聚合物的示例包括由德山株式会社(Tokuyama Corporation)制造的A901和A201、来自FuMA科技股份有限公司的Fumasep FAA以及来自Ionomr公司(Ionomr)的Aemion聚合物。

[0063] 在膜用于PEM电化学装置的情况下,离子导电聚合物适当地是质子导电聚合物,并且特别是部分氟化的磺酸聚合物或完全氟化的磺酸聚合物。合适的质子导电聚合物的示例包括全氟磺酸(PFSA)聚合物。可优选的是,离子导电聚合物是PFSA聚合物并且具有大于750EW、大于760EW、大于770EW或大于790EW的当量质量(EW)。例如,可优选的是,离子导电聚合物是具有在750EW至1200EW的范围内并且包括750EW和1200EW(诸如在770EW至1000EW的范围内并且包括770EW和1000EW,或在800EW至900EW的范围内并且包括800EW和900EW)的当量质量的PFSA聚合物。

[0064] 离子导电聚合物通常分散在有机溶剂和水的混合物中。例如,溶剂可以是醇(例如乙醇或丙醇)和水的混合物。有机溶剂(诸如乙醇)与水的体积比可在95:5至60:40的范围内并且包括95:5和60:40,诸如在90:10至70:30的范围内并且包括90:10和70:30。配制溶剂以实现期望的分散、涂覆和干燥特征。

[0065] 油墨还可包含自由基还原添加剂(例如,过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)。例如,相对于离子导电聚合物的重量,自由基还原添加剂(诸如二氧化铈)可以在0.15重量%至0.35重量%的范围内并且包括0.15重量%和0.35重量%,诸如在0.20重量%至0.30重量%的范围内并且包括0.20重量%和0.30重量%的重量百分比提供在分散体中。一旦稳定化分散体与离子导电聚合物混合,通常将自由基还原剂添加到油墨中。

[0066] 所形成的油墨通常包含以下物质或基本上由以下物质组成:

[0067] (i)离子导电聚合物,诸如质子导电聚合物,例如PFSA离聚物。相对于油墨组分的总重量,离子导电聚合物通常以在5重量%至25重量%的范围内并且包括5重量%和25重量%,诸如在10重量%

[0068] 至20重量%的范围内并且包括10重量%和20重量%的重量百分比提供在油墨中;

[0069] (ii)重组催化剂纳米颗粒,诸如钯或铂纳米颗粒。通常,相对于油墨组分的总重量,催化剂纳米颗粒以在0.01重量%至0.40重量%的范围内并且包括0.01重量%和0.40重量%的量存在于油墨中,诸如在0.01重量%Pt至0.40重量%Pt的范围内并且包括0.01重量%

[0070] Pt和0.40重量%Pt的铂纳米颗粒;

[0071] (iii)纳米颗粒稳定剂,诸如聚合物纳米颗粒稳定剂,例如PVP。通常,相对于油墨组分的总重量,纳米颗粒稳定剂以在0.05重量%至2重量%的范围内并且包括0.05重量%和2重量%,诸如在0.05重量%至0.50重量%范围内并且包括0.05重量%和0.50重量%的量存在于油墨中;

[0072] (iv)任选地,自由基还原添加剂,诸如二氧化铈(CeO_2),相对于油墨组分的总重

量,该自由基还原添加剂的量通常为以下重量百分比:在0.15重量%至0.35重量%的范围内的范围内并且包括0.15重量%和0.35重量%。

[0073] 其中组分(i)至(iv)分散在溶剂中,诸如醇(例如乙醇或1-丙醇)和水的混合物,例如醇:水:95:5至60:40的体积比。

[0074] 该方法包括步骤(iii)由该油墨制造膜层。膜层通常通过将油墨沉积到基材上以形成层来形成。

[0075] 可使用狭缝式模具涂覆工艺(由此通过重力或在压力下经由狭缝将分散体挤出到基材上)、刮涂、棒涂、喷墨印刷、幕涂、喷涂或浇注工艺来沉积涂料组合物。优选地,可使用狭缝式模具涂覆、棒涂或喷墨印刷来沉积涂料组合物。使用狭缝式模具涂覆的沉积可以是特别优选的。

[0076] 将涂料组合物沉积到基材上以形成膜层。在一些情况下,离子导电膜由单个膜层形成。另选地,离子导电膜可以由两个或更多个层(诸如在两个与七个层之间)形成。层数将由例如期望膜的厚度和期望组合物在整个膜上的变化程度来确定(例如膜可含有一个或多个包含诸如ePTFE或添加剂(诸如自由基还原催化剂)等强化剂聚合物的层)。

[0077] 通常,基材是背衬片材、离子导电层、背衬片材上的催化剂层或气体扩散电极上的催化剂层。本领域技术人员应当理解,基材的选择将取决于膜的结构和生产阶段。

[0078] 在膜由单个膜层形成的情况下或者在多层膜的生产开始时,基材通常是背衬层。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,可以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,优选地与油墨兼容,优选地是油墨不可渗透的,能够经受在生产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))。

[0079] 在生产催化剂涂覆膜的一些情况下,例如通过印刷或使用已知的涂覆技术在背衬层上提供催化剂层。随后,可将涂料组合物沉积到催化剂层上,使得催化剂层被设置在背衬层与通过沉积油墨形成的膜层之间。

[0080] 在一些情况下,通常当离子导电膜厚度使得需要多道工序以便构建膜结构时,基材是先前形成的膜层。应当理解,离子导电膜可以通过层的顺序沉积形成。作为示例,离子导电膜可以如下形成。在第一道工序中,可以将含有离子导电聚合物的油墨沉积到背衬层上以形成第一离子导电聚合物层,随后将其干燥。在第二道工序中,将油墨沉积到第一离子导电聚合物层上以形成第二离子导电聚合物层。随后,干燥第二离子导电聚合物层。继续进行这种施加和干燥的顺序,以根据需要产生另外的离子导电聚合物层,从而形成期望的膜结构。本领域技术人员应当理解,如上文所述的含重组催化剂的油墨根据最终膜结构的需要用于涂覆工序中的一个或多个涂覆工序中。

[0081] 通过如本文所述的方法形成的膜可以用于催化剂涂覆膜的生产中。在这种情况下,该方法可以包括在膜的第一面和/或第二面上形成催化剂层以形成阳极和/或阴极的步骤。本领域技术人员应当理解,用于阴极和阳极的催化剂的具体类型是根据例如膜是用于燃料电池还是电解槽以及膜是如先前所述的PEM还是AEM来选择的。此外,可以改变沉积方法,例如可以通过例如热压将催化剂层从贴花转移至膜,或者可以将催化剂油墨直接印刷

到膜上。

[0082] 本发明还提供离子导电膜,诸如PEM或AEM,其包含含有重组催化剂的膜层,该膜层包含分散的重组催化剂纳米颗粒。这种膜特别适用于电解槽应用。离子导电膜可以通过或可通过上文所述的方法获得。

[0083] 通常,离子导电膜具有小于或等于100μm的厚度。可优选的是,该膜具有小于或等于95μm、90μm或85μm的厚度。可优选的是,该膜具有至少10μm,诸如至少15μm、至少20μm、至少25μm、至少30μm或至少40μm的厚度。可进一步优选的是,该膜具有在10μm至100μm的范围内并且包括10μm和100μm,诸如在15μm至100μm的范围内并且包括15μm和100μm、在20μm至100μm的范围内并且包括20μm和100μm、在30μm至100μm的范围内并且包括30μm和100μm、在30μm至90μm的范围内并且包括30μm和90μm或在40μm至90μm的范围内并且包括40μm和90μm的厚度。

[0084] 离子导电膜厚度(和膜的层的厚度)可通过扫描电子显微术(SEM)在0%相对湿度下测量。在膜的横截面上进行SEM分析,并且在多个(例如10个)点处测量膜和/或层厚度。随后,通过计算测量值的算术均值来测定厚度值。通常,在包埋在树脂中、研磨和抛光的膜的横截面上进行SEM测量。

[0085] 离子导电膜包括含重组催化剂的膜层。本领域技术人员应当理解,膜可包括多于一个含重组催化剂的膜层,诸如两个或更多个含重组催化剂的膜层。可优选的是,膜具有单个含重组催化剂的膜层。

[0086] 重组催化剂纳米颗粒分散在膜层中。膜层还包含离子导电聚合物和纳米颗粒稳定剂,其各自适当地如上文关于方法所述。在本文中,分散在膜层中意指纳米颗粒分布在整个膜层中,即,它们不位于此层的离散区域中,诸如在强化剂组分的表面上。本领域技术人员应当理解,术语“分散的”不排除纳米颗粒的聚集,但是在这种情况下,簇本身分布在整个膜层中。

[0087] 适当地,重组催化剂纳米颗粒具有小于50nm的平均尺寸,诸如在1nm至50nm的范围内并且包括1nm和50nm。可优选的是,重组催化剂纳米颗粒具有在1nm至40nm的范围内并且包括1nm和40nm、在1nm至30nm的范围内并且包括1nm和30nm、在1nm至20nm的范围内并且包括1nm和20nm或在1nm至10nm的范围内并且包括1nm和10nm的平均尺寸。膜中重组催化剂纳米颗粒的平均粒度可通过透射电子显微术(TEM)测定,例如通过TEM分析膜的横截面,并且根据所得的图像通过图像分析测量颗粒群(例如100个)的尺寸,并且然后计算平均(均值)值。

[0088] 通常,重组催化剂纳米颗粒基本上呈离散纳米颗粒簇的形式。在这种情况下,纳米颗粒以单个纳米颗粒的形式存在,这些单个纳米颗粒以簇共定位,而不是以纳米颗粒聚集体或团聚体的形式存在,其中纳米颗粒通过纳米颗粒表面-纳米颗粒表面相互作用粘结在一起。不受理论的约束,提出纳米颗粒的这种布置可提供与氢气到达催化位点的更大可接近性相关的益处。通常,簇具有在100nm至500nm的范围内并且包括100nm和500nm的平均尺寸。膜中重组催化剂纳米颗粒簇的平均粒度可通过透射电子显微术(TEM)测定,例如通过TEM分析膜的横截面,并且根据所得的图像通过图像分析测量簇群(例如100个)的尺寸,并且然后计算平均(均值)值。

[0089] 膜层包含如上文所述的纳米颗粒稳定剂,诸如聚合物纳米颗粒稳定剂,例如聚乙

烯吡咯烷酮。通常,重组催化剂纳米颗粒至少部分地涂覆有纳米颗粒稳定剂。

[0090] 如上文所述,可优选的是,纳米颗粒稳定剂具有比含重组催化剂的膜层中使用的离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值。不受理论的约束,具有比离子导电聚合物高的疏水性和/或低的吸水值的纳米颗粒稳定剂的使用具有通过增加氢气接近重组催化剂纳米颗粒表面的速率和促进从催化剂表面除去形成的水来改善重组催化剂效率的潜力。这提供了增加的氢气和氧气的重组速率,并因此对于膜中给定的催化剂装载量,增强了对氢渗透的保护。离子导电聚合物和纳米颗粒稳定剂的吸水值可通过使材料样品干燥,然后测量样品在浸入水中之前和之后(例如在23℃下24小时)的重量来测定。例如,吸水值可通过以下来测量:(i)在烘箱中使样品干燥直到重量稳定为止;(ii)在干燥器中冷却样品;(iii)对样品进行称重;(iv)将样品浸入水中(例如在23℃下24小时);(iv)取出样品并用无绒布轻拍擦干;并且(v)对样品进行重新称重。

[0091] 优选地,离子导电膜具有在1μg/cm^{-2}至30μg/cm^{-2}的范围内并且包括1μg/cm^{-2}和30μg/cm^{-2}的重组催化剂(例如,铂)负载量,诸如在5μg/cm^{-2}至25μg/cm^{-2}的范围内并且包括5μg/cm^{-2}和25μg/cm^{-2},或在8μg/cm^{-2}至15μg/cm^{-2}的范围内并且包括8μg/cm^{-2}和15mg/cm^{-2},或在1μg/cm^{-2}至10μg/cm^{-2}的范围内并且包括1μg/cm^{-2}和10μg/cm^{-2},或在1μg/cm^{-2}至5μg/cm^{-2}的范围内并且包括1μg/cm^{-2}和5μg/cm^{-2}。已经发现,该范围的催化剂负载量提供了在使用期间降低氢渗透水平和与在膜中包含催化剂相关联的成本之间的适当平衡。催化剂负载量可通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

[0092] 通常,含重组催化剂的膜层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm的厚度。与使用更薄的催化剂层(例如施加到膜表面的催化剂层)相比,纳米颗粒在至少5mm的膜层中的分散提供了改进的膜稳定性益处。厚度大于30mm的含重组的膜层的使用不需要显著减少氢渗透,并且可能会提供制造困难,特别是当形成非层压膜结构时。膜层的厚度可通过对如上所述膜的横截面的SEM分析来测定。可优选的是,含重组催化剂的膜层具有在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm,诸如介于7μm与15μm之间的厚度。此类厚度提供了由所形成的膜引起的氢渗透的减少与制造效率之间的适当平衡。

[0093] 优选的是,膜通过不需要层压步骤来形成膜的方法形成,例如通过经由液相沉积工艺(诸如印刷、喷涂或涂覆)在彼此顶部上沉积多层离子传导聚合物。

[0094] 优选的是,膜是包括多个离子导电聚合物层的单个粘附聚合物膜。本文所用的术语“粘附”是指膜不含内部层压界面。

[0095] 离子传导膜的层压包括将至少两个固体离子传导膜挤压和/或粘结在一起,此类膜任选地涂覆有催化剂层。在两个膜之间形成层压界面,其中单独膜的固体表面被压制和/或粘结在一起。层压界面包括物理缺陷。此外,层压界面的结构和/或化学性质也不同于主体聚合物材料的结构和/或化学性质。这是因为当形成固体膜时,固体膜的外表面具有与主体材料中的那些不同的表面特征。例如,在空气界面处的膜表面上形成疏水性表层。拉曼光谱术可检测这种差异。因此,当两个固体膜被压制在一起时,由两个固体表面形成的层压界面在化学和/或结构形式上与离子传导聚合物材料的主体相比是不同的。因此,显微镜和光谱技术可区分离子传导聚合物层之间的层压界面与经由液相沉积过程(诸如印刷、喷涂或层的涂覆)以构建多层结构形成的界面。即,非层压界面在结构上和/或化学上与层压界面不同,并且不仅仅是制造方法的特征。此外,在没有制造方法的先验知识的情况下,非层压

界面可被标识为在膜中是非层压的。用于检测层压界面的分析技术的示例包括横截面SEM。界面处结晶度的变化可使用横截面TEM检测。用于检测层压界面的其他技术包括13C/1H/19F固态NMR、中子衍射和/或两种或更多种上述技术的组合。

[0096] 由于离子传导聚合物膜之间的层压界面处的物理缺陷和/或化学变化,此类界面可增加多层离子传导膜的电阻。因此,已经发现有利的是通过沉积分散在液态溶剂中的离子导电聚合物层以构建多层膜结构,而不是经由离子传导聚合物的单独的固体层/膜的层压来制造多层膜离子传导膜。

[0097] 优选地,膜包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可优选的是,含重组的膜层不包含强化剂聚合物。

[0098] 强化剂材料可包括用离子导电聚合物浸渍的多孔强化剂聚合物片材,该强化剂材料任选地是膨体聚四氟乙烯(ePTFE)。由于典型的强化剂聚合物材料不传导离子,或者不充分传导离子,因此使用多孔强化剂聚合物形成强化剂层,该多孔强化剂聚合物通过材料的孔利用离子导电聚合物浸渍以提供从层的一侧到层的另一侧的离子传导路径。

[0099] 优选地,膜包含自由基还原添加剂(例如,过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)。应当注意,过氧化物可分解以形成一系列自由基(O、OH、OOH),并且自由基还原添加剂可降低这些自由基中的一种自由基、多种自由基或全部自由基的量。自由基还原添加剂可分散在含重组的膜层中。

[0100] 通常,膜被配置为使得,参考图1,含重组催化剂的膜层(1)被设置在第一离子导电聚合物层(2)与第二离子导电聚合物层(3)之间。在此类构型中,第一离子导电聚合物层(2)的第二面(4)和第二离子导电聚合物层(3)的第二面(5)各自向内朝向含重组催化剂的膜层(1)。第一离子导电聚合物层(2)的第一面(6)和第二离子导电聚合物层(3)的第一面(7)是膜的外表面,即当结合到例如水电解槽中时面向阳极和阴极。

[0101] 适当地,膜由设置在第一离子导电聚合物层与第二离子导电聚合物层之间的含重组催化剂的膜层组成。本领域技术人员将理解,第一离子导电聚合物层和第二离子导电聚合物层可由一个或多个子层形成,该一个或多个子层可具有相同或不同的组成。

[0102] 在膜用于PEM电化学装置的情况下,第一离子导电聚合物层和第二离子导电聚合物层中存在的离子导电聚合物适当地是质子导电聚合物,并且特别是部分氟化的磺酸聚合物或完全氟化的磺酸聚合物。合适的质子导电聚合物的示例包括全氟磺酸离聚物。可优选的是,第一离子导电层和/或第二离子导电层中的离子导电聚合物与含重组催化剂的膜层中的离子导电聚合物相同。可另选地优选的是,第一离子导电层和/或第二离子导电层中的离子导电聚合物与含重组催化剂的膜层中的离子导电聚合物不同。

[0103] 通常,强化剂聚合物和/或自由基还原剂(例如过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)存在于第一离子导电聚合物层和/或第二离子导电聚合物层中。

[0104] 可优选的是,第一离子导电聚合物层的厚度小于第二离子导电聚合物层的厚度。这种不对称性使得含重组催化剂的膜层能够比水电解槽构型中的阴极更靠近阳极放置,这被认为有利于减少氢渗透。

[0105] 可优选的是,第一离子导电聚合物层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm,诸如在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm、或在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm、或在7μm至15μm的范围内并且包括7μm和15μm的厚度。第一离子导电聚合物层的此

类厚度被本发明人认为在形成的用于水电解槽的CCM中提供阳极层与重组催化剂之间的合适距离,以提供氢渗透的显著减少。

[0106] 可优选的是,第二离子导电聚合物层具有在10μm至90μm的范围内并且包括10μm和90μm,诸如在20μm至70μm的范围内并且包括20μm和70μm、在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm或在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm的厚度。

[0107] 离子导电聚合物层的厚度可例如通过在膜的制造过程期间改变离子导电聚合物的多个沉积工序数量来调节,或者通过在离子导电聚合物的沉积期间中改变泵速来调节。

[0108] 可优选的是,膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子导电层,该第一离子导电层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子导电层,该第二离子导电层的厚度在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm;和(iii)含重组催化剂的膜层,该含重组催化剂的膜层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且被设置在第一离子导电层与第二离子导电层之间。在此类构型中,优选的是,第二离子导电层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。已经发现,此类膜结构提供了膜电阻与氢渗透水平之间特别适当的平衡。

[0109] 可优选的是,膜包括以下项、由以下项组成:(i)第一离子导电层,该第一离子导电层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子导电层,该第二离子导电层的厚度在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm;和(iii)含重组催化剂的膜层,该含重组催化剂的膜层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且被设置在第一离子导电层与第二离子导电层之间。在此类构型中,优选的是,第二离子导电层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可进一步优选的是,第二离子导电层含有两个强化剂聚合物区域,诸如包含强化剂聚合物(诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI))的两个子层。此类膜结构使得能够在跨过膜的特别高的气体压差下操作,同时保持氢渗透和低膜阻力。

[0110] 如本文所述的膜可适当地用作催化剂涂覆膜(CCM)的一部分。此类CCM具有施加到膜的面上的阳极催化剂层和/或阴极催化剂层。这些膜还可用于其中将阳极催化剂层和阴极催化剂层中的一个或多个施加到位于膜的任一侧(诸如气体扩散层或多孔传输层)的基材上的系统中。

[0111] 在用于水电解槽的CCM的情况下,可将阴极催化剂层施加到包含用于催化析氢反应的催化剂的膜的表面。可优选的是,阴极催化剂层包含铂,例如碳载铂催化剂。催化剂材料可配制成油墨,非原位印刷到PTFE片材上,并且通过热压转移到膜上。另选地,可将油墨直接涂覆到膜上。

[0112] 在用于水电解槽的CCM的情况下,可将阳极催化剂层施加到包含用于催化析氧反应的催化剂的膜的表面。在CCM用于PEMWE的情况下,可优选的是,阳极催化剂层包含铱,诸如氧化铱或铱与另一种或多种金属的混合氧化物。

[0113] 阳极材料可配制成油墨,适当地在离子导电聚合物中,非原位印刷到PTFE片材上,并且通过热压转移到膜上。另选地,可将油墨直接涂覆到膜上。

[0114] 通常,CCM包括膜,该膜包括第一离子导电聚合物层和第二离子导电聚合物层,其中含重组催化剂的膜层被设置在第一离子导电聚合物层与第二离子导电聚合物层之间,如上文所述。优选的是,CCM被配置为使得含重组催化剂的膜层比阴极催化剂层更靠近阳极催

化剂层。可进一步优选的是,第二离子导电聚合物层的厚度大于第一离子导电聚合物层的厚度。此类构型被提出以在减少氢渗透方面具有益处。

[0115] 适当地,CCM被配置为使得,参考图2,第一离子导电聚合物层(2)的第二面(4)和第二离子导电聚合物层(3)的第二面(5)各自向内朝向含重组催化剂的膜层(1)。阳极催化剂层(8)(如果存在的话)被设置在第一离子导电聚合物层(2)的第一面(6)上。阴极催化剂层(9)(如果存在的话)被设置在第二离子导电聚合物层(3)的第一面(6)上。

[0116] 可优选的是,催化剂涂覆膜包括膜,该膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子导电层,该第一离子导电层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子导电层,该第二离子导电层的厚度在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm;和(iii)含重组催化剂的膜层,该含重组催化剂的膜层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且被设置在第一离子导电层与第二离子导电层之间,并且其中第一离子导电聚合物层的第二面和第二离子导电聚合物层的第二面各自向内朝向含重组催化剂的膜层,并且其中如上文所述的阳极催化剂层被设置在第一离子导电层的第一面上和/或如上文所述的阴极催化剂层被设置在第二离子导电层的第一面上。在此类构型中,优选的是,第二离子导电层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。

[0117] 可优选的是,催化剂涂覆膜包括膜,该膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子导电层,该第一离子导电层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子导电层,该第二离子导电层的厚度在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm;和(iii)含重组催化剂的膜层,该含重组催化剂的膜层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且被设置在第一离子导电层与第二离子导电层之间,并且其中第一离子导电聚合物层的第二面和第二离子导电聚合物层的第二面各自向内朝向含重组催化剂的膜层,并且其中如上文所述的阳极催化剂层被设置在第一离子导电层的第一面上和/或如上文所述的阴极催化剂层被设置在第二离子导电层的第一面上。在此类构型中,优选的是,第二离子导电层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可进一步优选的是,第二离子导电层含有两个强化剂聚合物区域,诸如包含强化剂聚合物(诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI))的两个子层。

[0118] 现将参考以下实施例描述本发明,提供这些实施方案是为了帮助理解本发明,而不是为了限制本发明的范围。

[0119] 实施例

[0120] 实施例1-使用PVP形成铂纳米颗粒的稳定化分散体。

[0121] 使用在升高的温度和压力下操作的连续流动水热反应器,由硝酸铂水溶液和2w/v%PVP(MW 10,000)水溶液制备铂纳米颗粒在水中的PVP稳定化分散体。使用ICP测量的分散体中的Pt负载量为3.93g/L。

[0122] 动态光散射(DLS)分析表明分散体中PVP-Pt簇的z平均值为280nm,其中小角X射线散射(SAXS)分析表明铂纳米颗粒的尺寸在1nm至10nm的范围内。

[0123] 实施例2-包含PVP稳定化铂纳米颗粒和离子导电聚合物的油墨的形成

[0124] 将实施例1中制备的水性分散体与另外的水和EtOH混合以产生含乙醇的水混合物(重量%比率4:1)。添加干燥PFSA离聚物(3M公司(3MCorporation),EW-800)以产生~17重量%离聚物和0.08重量%Pt油墨。使用辊式混合机混合油墨。

[0125] 动态光散射(DLS)分析表明分散体中Pt-PVP簇的z平均直径为1200nm。

[0126] 通过在1天后和3个月后测量z平均直径来评估油墨在储存期间的稳定性。结果显示在图3中,其显示DLS分析曲线没有变化,表明高稳定性和抗团聚性。

[0127] 实施例3-包括含铂膜层的膜的制备

[0128] 通过将根据实施例2的方法制备的油墨层刮涂到15μm厚的PFSA膜上并且在室温下干燥形成的层来制备含有含铂膜层的膜。

[0129] 通过具有能量分散X射线分析的扫描电子显微术(SEM-EDX)分析所形成的膜的横截面。这表明含铂膜层具有约30μm的厚度。含铂膜层的SEM-EDX图像的放大截面示出于图4中。这表明铂的纳米颗粒分布在整个膜层中。

[0130] 实施例4-包括含铂膜层的膜的制备和通过低温TEM进行的分析

[0131] 使用液氮将根据实施例2制备的油墨在低温切片机中冷冻,并且使用金刚石刀切成切片。将一个切片置于铜网上并解冻,形成<100nm厚的膜。

[0132] 通过低温透射电子显微术(低温TEM)分析所形成的膜。此分析表明,膜中的铂纳米颗粒具有在1nm至10nm的范围内的平均粒度,并且呈离散的Pt纳米颗粒簇的形式。

[0133] 使用算法由低温TEM图像测量铂颗粒之间的平均最近邻距离。将此数据与比较膜的分析进行比较,该比较膜结合了含铂膜层,该含铂膜层具有相同Pt负载量但由含有来自铂黑源的Pt颗粒而没有任何稳定剂的油墨制备。这表明,当由稳定化纳米颗粒分散体形成膜时,颗粒间距离显著减小,因此增加了Pt在膜层中的分散。

[0134] 实施例5-结合具有含铂膜层的膜的CCM的形成和氢渗透测试。

[0135] 通过将10mm的重组催化剂层(使用实施例3中描述的方法)浇铸在80μm的PFSA膜上,然后将产物层压在15μm厚的PFSA膜上,使得重组催化剂层位于两个PFSA膜之间,来制备厚度为~105mm的复合膜。通过将Pt/C阴极催化剂层(其中Pt负载量为0.4mg cm^{-2}的Pt)和IrOx阳极催化剂层(其中Ir负载量为2mg cm^{-2})层压在复合膜的任一侧上获得CCM。通过在173℃和800PSI下热压2分钟来实现层合。

[0136] 还制备了具有相同催化剂层的CCM的比较实施例,这些催化剂层形成于以下上:(i)80微米PFSA膜,不含任何重组催化剂(图5中的“80μm对照”);以及(ii)如实施例5中所制备的膜,但重组催化剂层是由添加了Pt颗粒的油墨形成的(未使用纳米颗粒的稳定化分散体,图5中的“Pt”)。

[0137] 催化剂涂覆膜(CCM)的测试

[0138] 氢渗透

[0139] 使用以下方法在不同压力下测量每个CCM的氢渗透水平:

[0140] 制备结合待测试的催化剂涂覆膜的水电解电池。将电池温度保持在80℃,并且将阳极压力和阴极压力设定为2巴。接着,将电流密度设定为2A/cm^2。将阴极压力从2巴逐步增加到6巴、到10巴,其中每步最少持续45分钟。通过来自全球分析解决方案公司(Global Analysis Solutions)的紧凑型GC 4.0气相色谱仪(GC)测量阳极气体出口处的氧气中的H_2%。在膜中具有PVP-Pt颗粒的CCM在压力改变之前在2巴测试下没有达到平衡,因此没有给出此值的数据,然而该数据保持低于0.4%氢渗透。

[0141] 图5示出了CCM的氢渗透测试结果。这些结果表明,由PVP-Pt颗粒形成的膜提供了氢渗透的最大降低。

[0142] 实施例6-使用PVP和甲醛形成铂纳米颗粒的稳定化分散体。

[0143] 将$Pt(NO_3)_4$(相当于1g Pt)添加到水(500mL)中并搅拌。添加PVP10(平均分子量10,000,8.5g),随后添加甲醛(37％于水中,20.8g)。将混合物加热至68℃,然后冷却至室温并搅拌过夜以形成分散体。

[0144] 实施例7-含有PVP稳定化纳米颗粒的离子导电聚合物油墨的形成

[0145] 将稳定化Pt纳米颗粒水性分散体(根据类似于实施例6的方法形成)与乙醇和水混合以产生乙醇:水重量比为80:20的混合物。将干燥离聚物(3M公司,800EW)添加到混合物中以产生分散体,其中离聚物固体为～17％wt。

[0146] 实施例8-在一定范围的Pt负载量下的氢渗透测试

[0147] 制备具有不同负载量的稳定化Pt纳米颗粒和以下结构的一系列催化剂涂覆膜:

[0148] (1)含Pt/C的正极层

[0149] (2)～60微米PFSA膜(具有两种ePTFE强化剂)

[0150] (3)～10微米含Pt的重组催化剂层

[0151] (4)～10微米PFSA膜层

[0152] (5)含氧化铱(IrOx)的负极层

[0153] 层2、3和4使用涂膜器(狭缝式模具和烘漆机)施涂。在高于离聚物转变温度(160℃)的温度下使用层压将层1和5附接到复合层2-3-4。

[0154] 重组催化剂层用以下来制备:(i)含有使用类似于实施例7的方法的方法制备的PVP稳定化Pt纳米颗粒(图6中的“PVP-Pt”)的离子导电聚合物油墨;或(ii)含有未负载的Pt颗粒(不使用PVP)(图6中的“Pt颗粒”)的离子导电聚合物油墨。

[0155] 测试CCM的氢渗透,如图6中所示。这表明,使用稳定化纳米颗粒分散体(Pt-PVP)即使在低铂负载量下也可以在测试条件下实现穿过膜的氢气的几乎完全反应,当与未用稳定化纳米颗粒分散体制备的比较CCM一起考虑时具有显著改善的性能。

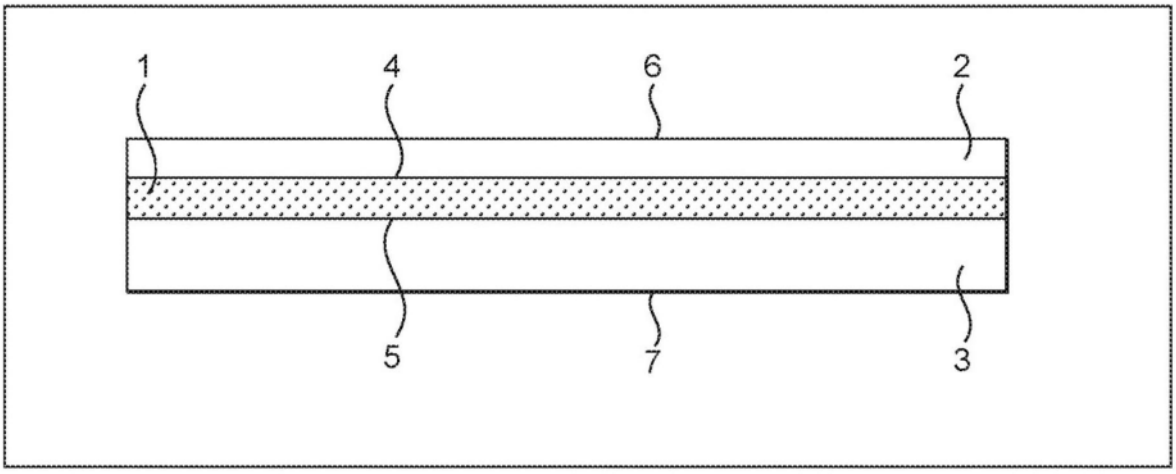


图1

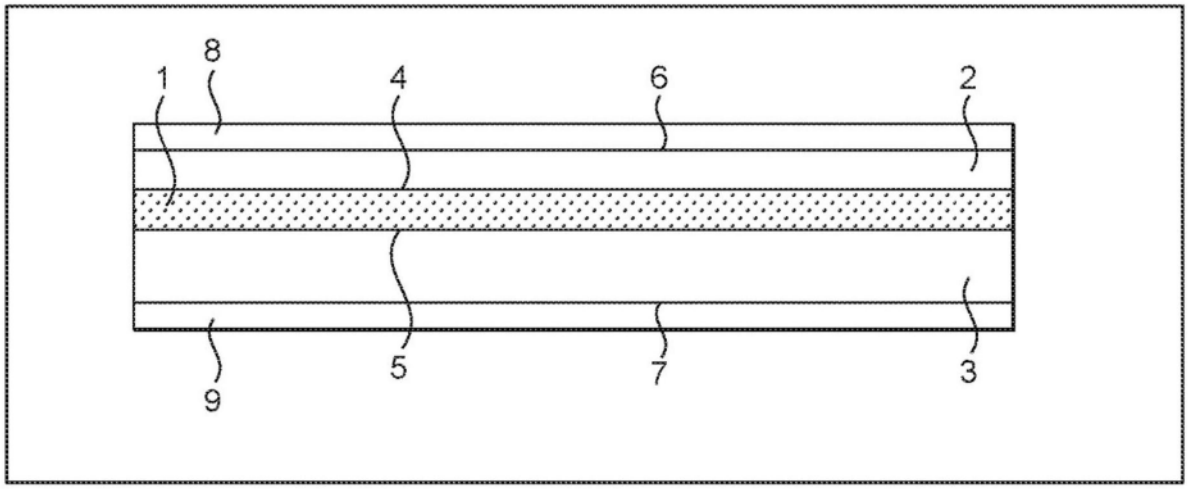


图2

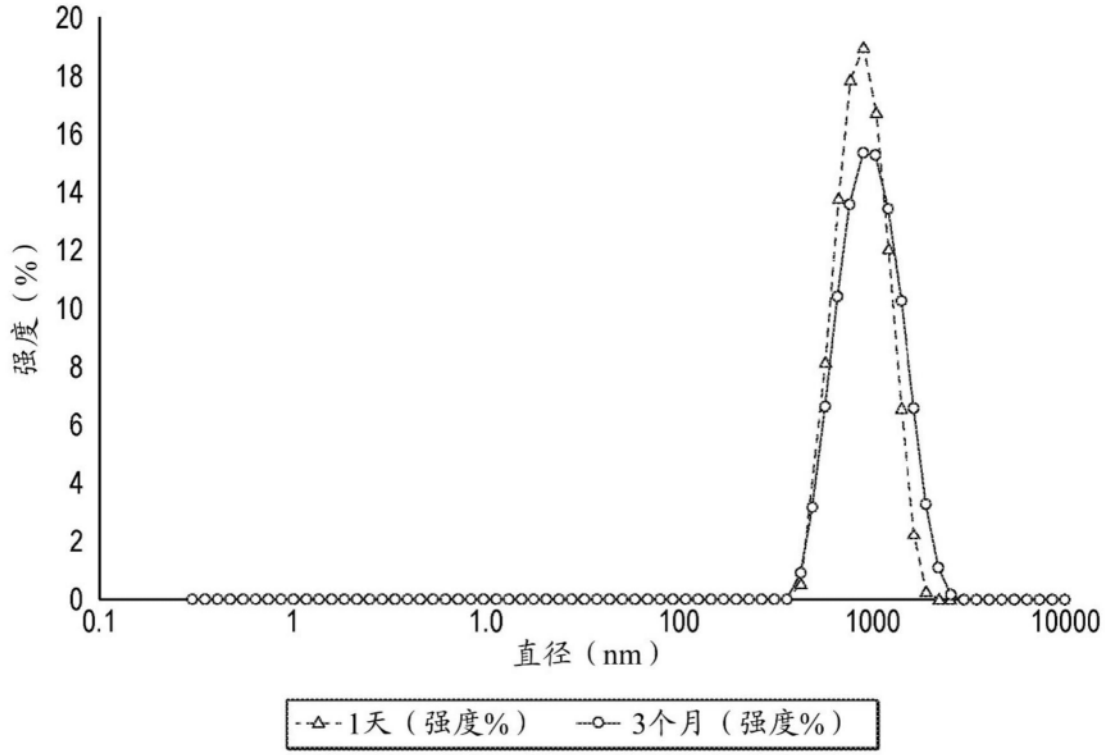

20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
强度（%）
0.1
1
1.0
100
1000
10000
直径（nm）
1天（强度%）
3个月（强度%）

图3

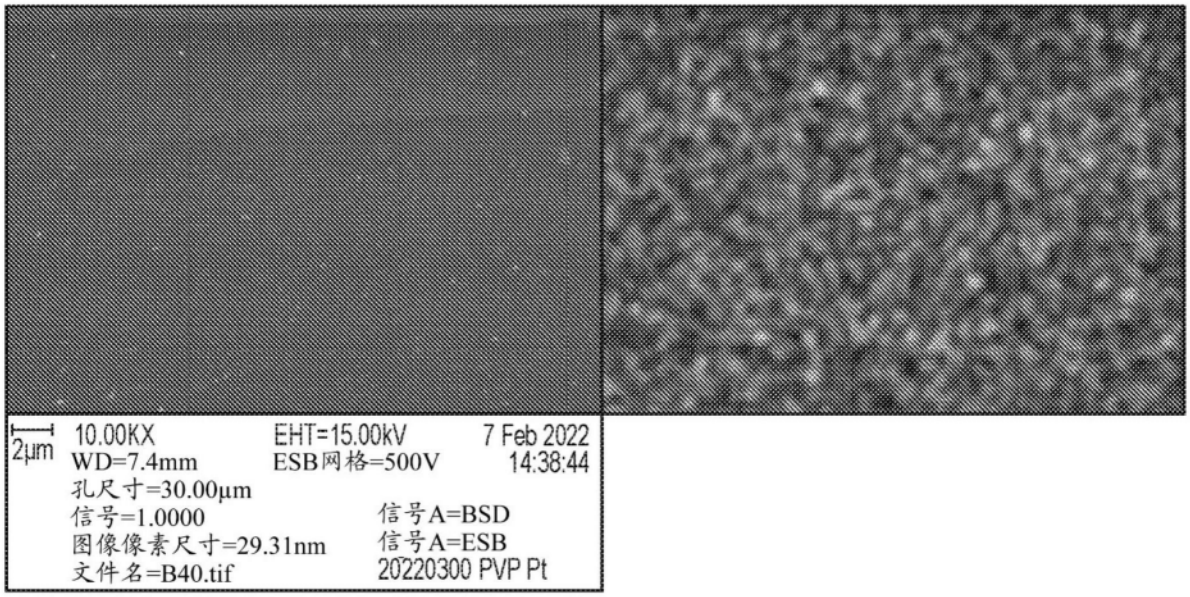

2μm
10.00KX
WD=7.4mm
EHT=15.00kV
ESB网格=500V
7 Feb 2022
14:38:44
孔尺寸=30.00μm
信号=1.0000
图像像素尺寸=29.31nm
文件名=B40.tif
信号A=BSD
信号A=ESB
20220300 PVP Pt

图4

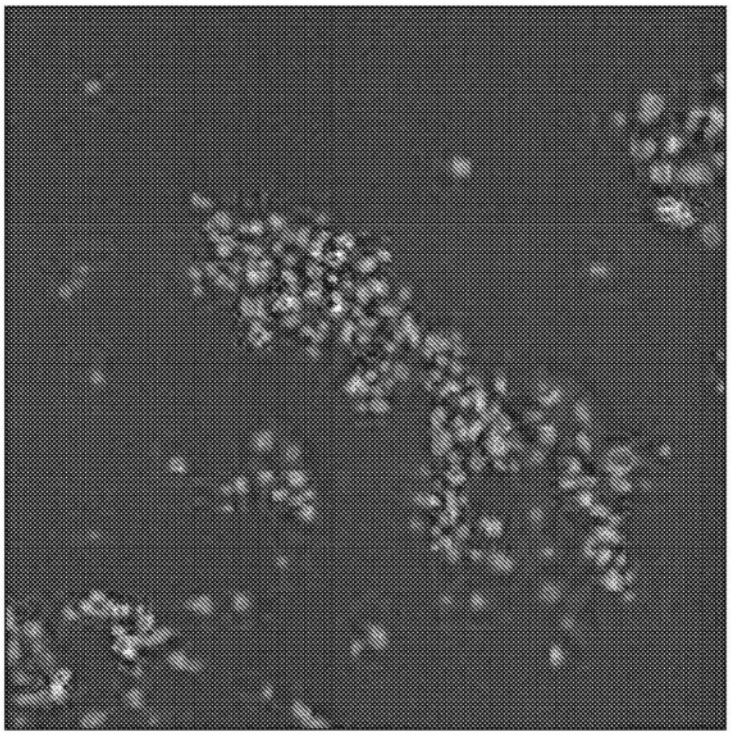


图4(续)

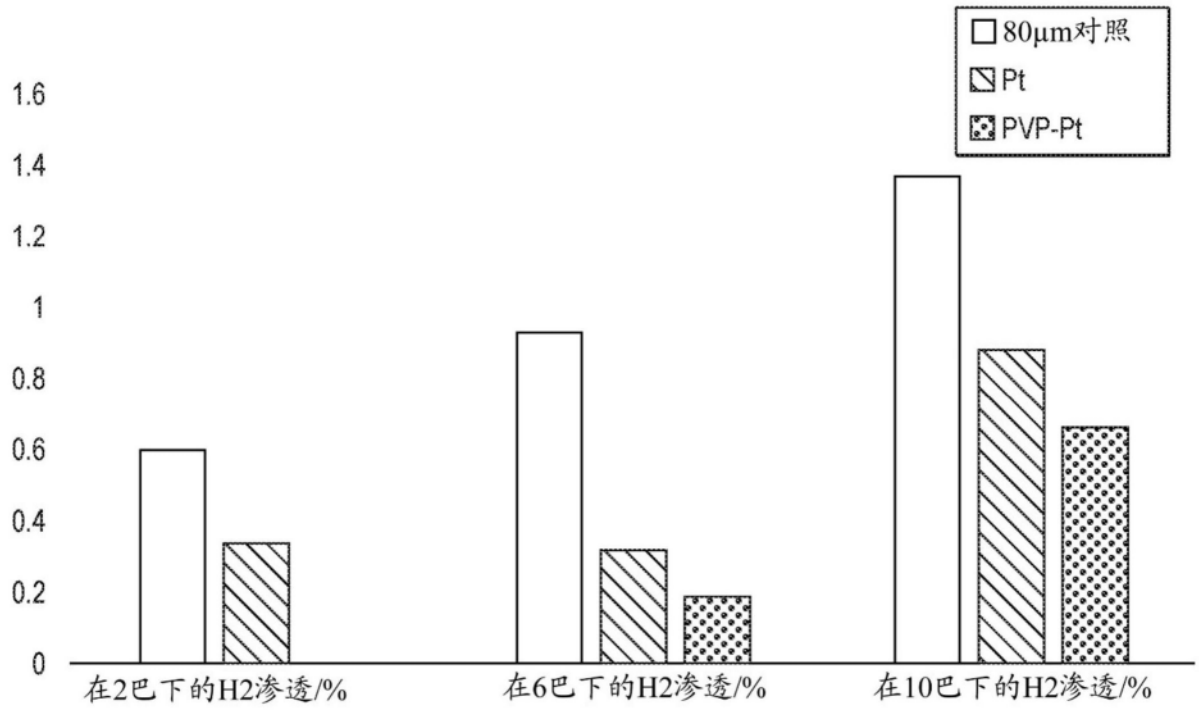

80μm对照
Pt
PVP-Pt
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
在2巴下的H2渗透/%
在6巴下的H2渗透/%
在10巴下的H2渗透/%

图5

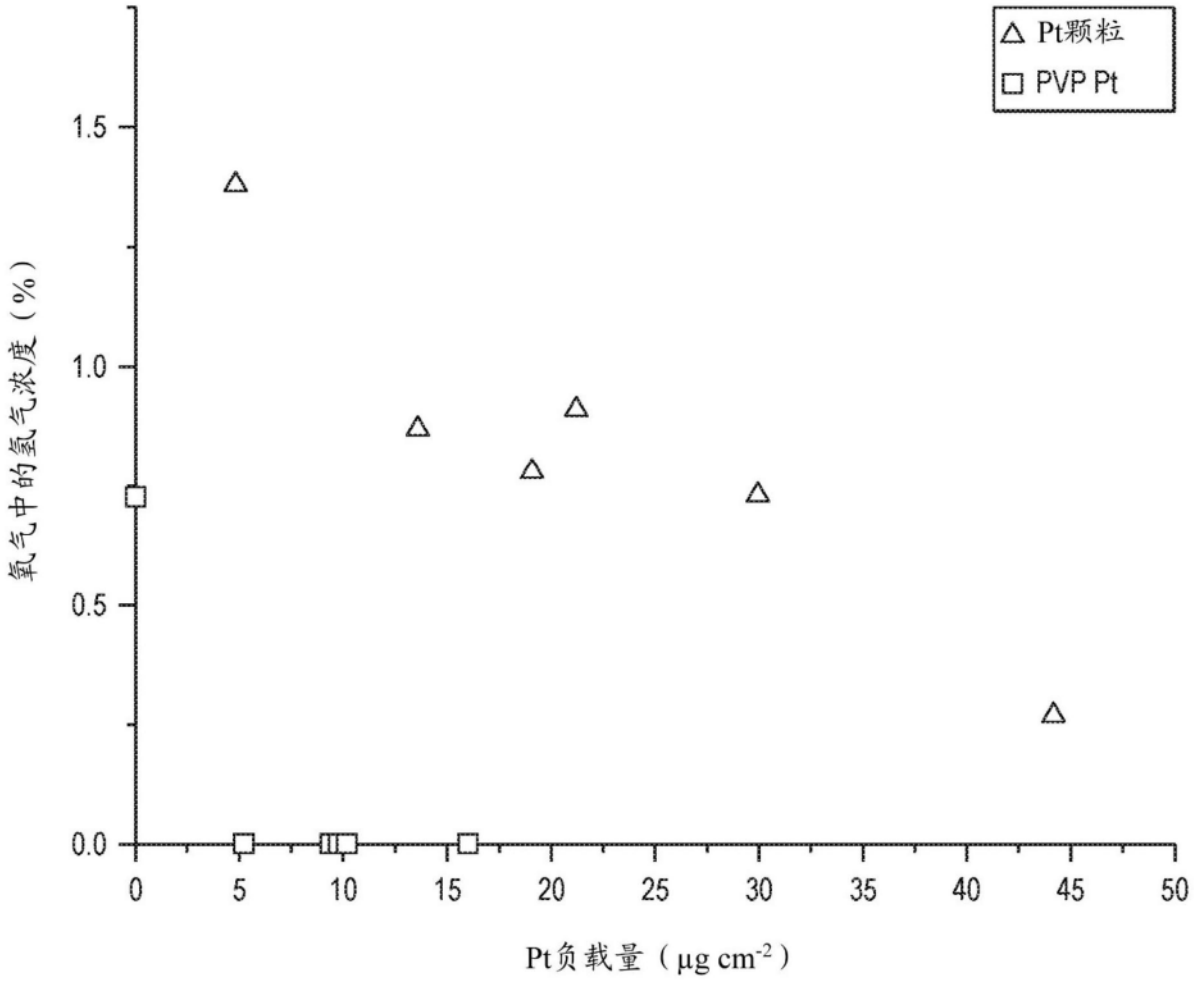

Pt颗粒
PVP Pt
氧气中的氢气浓度（%）
1.5
1.0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Pt负载量（μg cm-2）

图6