



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326220 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200680046441. 9

(22) 申请日 2006. 11. 27

(30) 优先权数据

11/295, 764 2005. 12. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045481 2006. 11. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02007/067385 EN 2007. 06. 14

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 伊利斯·哈吉罗姆哈恩

斯科特·L·斯利斯科

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08J 5/22(2006. 01)

H01M 8/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002045085 A1, 2002. 04. 18,

US 2003152820 A1, 2003. 08. 14, 全文.

US 6277512 B1, 2001. 08. 21, 全文.

CN 1675292 A, 2005. 09. 28, 全文.

审查员 苗文俊

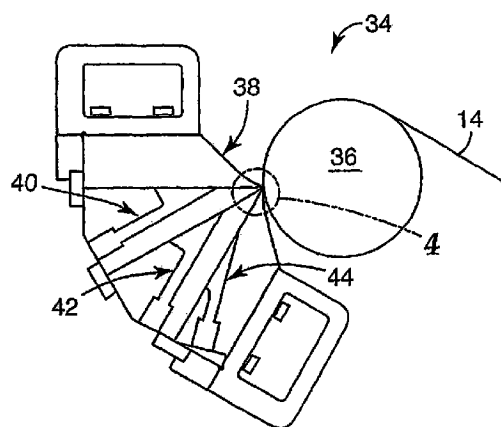
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

增强的离子传导膜

(57) 摘要

一种包括含有第一离聚物的第一层和多孔聚合物基底的离子传导膜,其中所述第一离聚物的至少一部分通过离聚物诱导的相分离渗透到多孔聚合物基底中。



1. 一种形成离子传导膜的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 由第一溶液涂布具有第一表面和第二表面的第一基层,所述第一溶液包括基本上溶解在第一溶剂中的增强聚合物;

b) 邻近所述基层的第一表面涂布第一离聚物层,所述第一离聚物层包括第一离聚物;

c) 邻近所述基层的第二表面涂布第二离聚物层,所述第二离聚物层包括第二离聚物;

d) 引发所述增强聚合物与所述第一溶剂的离聚物诱导的相分离,从而由所述基层形成多孔聚合物基底,并将所述第一离聚物的一部分和所述第二离聚物的一部分渗透到所述多孔聚合物基底中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一基层、所述第一离聚物层和所述第二离聚物层为共挤出的。

3. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括以下步骤:

e) 由第二溶液涂布具有第一表面和第二表面的第二基层,所述第二溶液包括基本上溶解在第二溶剂中的第二增强聚合物;

f) 邻近所述第二基层的第一表面涂布第三离聚物层,所述第三离聚物层包括第三离聚物;

g) 邻近所述第二基层的第二表面涂布第四离聚物层,所述第四离聚物层包括第四离聚物;

其中第三离聚物层邻近所述第二离聚物层被涂布。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第一基层、第一离聚物层、第二离聚物层、第二基层、第三离聚物层和第四离聚物层为共挤出的。

5. 根据权利要求3所述的方法,进一步包括以下步骤:

h) 引发所述第二增强聚合物与所述第二溶剂的离聚物诱导的相分离,从而由所述第二基层形成第二多孔聚合物基底,并将所述第三离聚物的一部分和所述第四离聚物的一部分渗透到所述第二多孔聚合物基底中。

增强的离子传导膜

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电化学应用的离子传导膜 (ICM)。具体地讲,本发明涉及利用多层涂层及相转化技术形成的增强离子传导膜。

背景技术

[0002] 离子传导膜在多种电化学应用中用作电解质膜,例如电化学装置

[0003] (例如燃料电池)、氯碱应用和蒸汽渗透/分离应用。对于燃料电池,离子传导膜可以用作能够传送质子的电解质膜(例如质子交换膜)。离子传导膜尤其适于燃料电池应用中,因为它们可以取代危害性的酸性液体电解质,例如用于磷酸燃料电池中的那些。

[0004] 例如质子交换膜燃料电池的燃料电池通常包含膜电极组件 (MEA),其为设置在一对气体扩散层之间的催化剂涂布膜。催化剂涂布膜本身通常包括设置在一对催化剂层之间的电解质膜,其中离子传导膜可以用作电解质膜。该电解质膜的两侧分别称为阳极部分和阴极部分。在通常的质子交换膜燃料电池中,氢燃料被引入到阳极部分中,其中氢发生反应并分解成质子和电子。电解质膜将质子传送到阴极部分,同时允许电子流过外部电路到达阴极部分,以提供电能。氧气被引入到阴极部分中,并与质子和电子发生反应生成水 and 热。

[0005] 用于上述应用中的离子传导膜通常需要足够的机械强度(例如抗撕裂性)。先前增强离子传导膜的机械强度的尝试涉及增加膜的厚度。然而,膜厚度的增加通常降低此类膜的离子传导性。此外,在小的厚度(例如小于约 50 微米)的内在薄弱的膜需要用另外的材料增强,但这也会不利地造成所得膜具有增加的厚度和降低的离子传导性。

发明内容

[0006] 本发明涉及离子传导膜以及制备离子传导膜的方法。所述离子传导膜包括含有第一离聚物的第一层和多孔聚合物基底,其中所述第一离聚物的至少一部分通过离聚物诱导的相分离渗透到多孔聚合物基底中。所述离子传导膜被机械增强并呈现良好的离子传导性以用于多种电化学应用中。

附图说明

[0007] 图 1 为具有外部电路的应用中的本发明膜电极组件的示意图。

[0008] 图 2 为本发明的离子传导膜的示意性截面图。

[0009] 图 3 为用于制造本发明的离子传导膜的三模头系统的示意图。

[0010] 图 4 为在图 3 中截取的部分 4 的放大图。

[0011] 图 5 为本发明的可供选择的离子传导膜的示意性截面图。

[0012] 图 6 为本发明的示例性离子传导膜的 SEM 显微图。

[0013] 图 7 为对于本发明的示例性离子传导膜和对照膜所测量的抗撕强度结果的图示。

[0014] 图 8 为对于本发明的示例性离子传导膜和对照膜所测量的燃料电池测试结果的

图示。

[0015] 尽管上述各图提出了本发明的数种实施例,但正如本文中所提到的,还可以想到其它的实施例。在所有情况下,本公开仅仅示例性而非限制性地给出本发明。应该理解,本领域的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施例,这些修改形式和实施例均在本发明原理的范围和精神之内。各图可能未按比例绘制。各图使用类似的参考标记来指示类似部件。

具体实施方式

[0016] 图 1 为具有外部电路 12 的应用中的膜电极组件 10 的示例图,其中膜电极组件 10 包括本发明的离子传导膜 14。膜电极组件 10 适用于例如质子交换膜燃料电池的电化学电池中,并且还包括阳极部分 16、阴极部分 18、催化剂层 20 和 22、以及气体扩散层 24 和 26。阳极部分 16 和阴极部分 18 通常是指膜电极组件 10 的阳极和阴极侧。

[0017] 离子传导膜 14 为设置在催化剂层 20 和 22 之间的质子交换膜,其中离子传导膜 14 与催化剂层 20 和 22 可以为催化剂涂布膜。如以下所讨论的,离子传导膜 14 被机械增强并呈现良好的质子传导性。这使得离子传导膜 14 在膜电极组件 10 制造和使用期间耐损坏,同时还容易使得质子在阳极部分 16 和阴极部分 18 之间传送。

[0018] 尽管本公开聚焦于在膜电极组件 10 中作为质子交换膜的离子传导膜 14,但是本发明的离子传导膜作为另外一种选择可以在多种电化学应用中用作电解质膜。例如,本发明的离子传导膜可以仅仅传导正电荷离子(即阳离子交换膜)或负电荷离子(即阴离子交换膜),或者仅仅传导一类离子(例如质子交换膜)。

[0019] 催化剂层 20 设置在离子传导膜 14 和气体扩散层 24 之间,其中气体扩散层 24 位于膜电极组件 10 的阳极部分 16 上。类似地,催化剂层 22 设置在离子传导膜 14 和气体扩散层 26 之间,其中气体扩散层 26 位于膜电极组件 10 的阴极部分 18 上。气体扩散层 24 和 26 各自均可以为任何合适的导电多孔基底,例如碳纤维构造(例如织造和非织造碳纤维构造)。气体扩散层 24 和 26 还可以被处理以增强或赋予疏水性。

[0020] 在膜电极组件 10 的操作期间,将氢燃料(H_2)引入到阳极部分 16 上的气体扩散层 24 中。作为另外一种选择,膜电极组件 10 可以利用其它燃料源,例如甲醇、乙醇、甲酸和重整气。燃料经过气体扩散层 24 并越过催化剂层 20。在催化剂层 20 处,燃料分解成氢离子(H^+)和电子(e^-)。离子传导膜 14 仅仅容许氢离子通过以到达催化剂层 22 和气体扩散层 26。电子一般来讲不能通过离子传导膜 14。这样的话,电子则以电流形式流过外部电路 12。此电流可为电气负载(例如电动马达)提供电力或者被导向能量存储装置(例如可充电电池)。将氧气(O_2)引入到阴极部分 18 上的气体扩散层 26 上。氧气经过气体扩散层 26 并越过催化剂层 22。在催化剂层 22 处,氧气、氢离子和电子组合产生水和热。

[0021] 图 2 为离子传导膜 14 的示意性截面图,其垂直于图 1 中所示的视图取向。如图 2 所示,离子传导膜 14 为包括阳极层 28、基底 30 和阴极层 32 的多层膜。基底 30 包括第一表面 30a 和第二表面 30b,其中阳极层 28 邻近第一表面 30a 设置,而阴极层 32 邻近第二表面 30b 设置。用于阳极层 28 和阴极层 32 的“阳极”和“阴极”的参考为了讨论的方便而使用,以示出相对位置(即,阳极层 28 邻近示于图 1 中的催化剂层 20 设置,而阴极层 32 邻近也示于图 1 中的催化剂层 22 设置)。

[0022] 基底 30 为多孔聚合物基底,其在组成上包括一种或多种含有微孔基础构造(即,遍及增强聚合物结构分布的多个微孔)的增强聚合物。如以下所讨论的,微孔渗透有来自阳极层 28 和阴极层 32 的离聚物。离聚物有利地渗透基底 30 的微孔的至少大部分,并且更有利地渗透基底 30 的微孔的基本上全部。此外,离聚物有利地以基本上均匀的方式渗透基底 30,其提供离聚物遍及基底 30 的均匀分配。渗透的离聚物容许基底 30 协助阳极层 28 和阴极层 32 传导质子通过离子传导膜 14。否则的话,基底 30 将有效地用作质子传送通过离子传导膜 14 的屏蔽。

[0023] 基底 30 的增强聚合物用于机械增强离子传导膜 14。若基底 30 不存在,则形成于阳极层 28 和 / 或阴极层 32 的质子交换膜将呈现良好的质子传导性。然而,质子交换膜还将具有低结构完整性,增加了制造和使用期间损坏的危险。渗透有离聚物的基底 30 的利用使得离子传导膜 14 具有良好的机械强度和质子传导性的组合。

[0024] 基底 30 的增强聚合物还有利地为热稳定的,其使得增强聚合物在干燥和退火操作期间保留其微孔的基础构造。合适的热稳定增强聚合物有利地具有至少约 180℃,更有利地至少约 200℃,甚至更有利地至少约 215℃的玻璃化转变温度。

[0025] 用于基底 30 的增强聚合物的合适材料的实例包括聚砜、聚醚砜亚胺、聚醚砜、聚四氟乙烯(PTFE)、PTFE 的三元共聚物、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟化乙烯-丙烯、聚偏二氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯 (THV)、超高分子量聚乙烯、液晶聚酯以及它们的组合。此类材料机械增强离子传导膜 14 并为热稳定的。用于基底 30 的增强聚合物的尤其合适材料的实例包括聚砜和聚醚砜亚胺,其提供良好的机械强度并具有高的玻璃化转变温度。在一个实施例中,增强聚合物还可以被磺化以增加质子传导性。

[0026] 阳极层 28 和阴极层 32 各自均在组成上包括一种或多种离聚物,其使得阳极层 28 和阴极层 32 用作离子传导膜 14 的阳极和阴极侧上的质子传送外壳。如以下所讨论的,在离子传导膜 14 形成期间,来自阳极层 28 和阴极层 32 的离聚物通过离聚物诱导的相分离渗透到基底 30 中。这样将阳极层 28 和阴极层 32 固定到基底 30 上(降低夹层剥离的危险)并使得基底 30 传导质子。

[0027] 用于阳极层 28 和阴极层 32 中的每一个的合适离聚物的实例包括质子交换膜离聚物,例如含有侧酸基(例如膦酰基、羧基和磺酰基)的成膜氟聚合物。合适侧基的实例包括含有化学式 $-R^1-SO_3Y$ 的磺酸基,其中 R^1 可以为支链的或无支链的全氟烷基、全氟烷氧基或全氟醚基,其包含 1 至 15 个碳原子和 0 至 4 个氧原子,并且其中 Y 为氢离子、阴离子或它们的组合。尤其合适的侧基的实例包括 $-OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3Y$ 、 $-O(CF_2)_4SO_3Y$ 以及它们的组合。

[0028] 合适的成膜氟聚合物也可包括一种或多种酸性端基,例如含有化学式 $-SO_3Y$ 的磺酰端基。酸性聚合物的主链可以部分或全部氟化。主链中的合适氟浓度基于主链的全部重量包括约 40 重量%或更多。在本发明的一个实施例中,含氟聚合物的主链为全氟化的。

[0029] 用于阳极层 28 和阴极层 32 中的每一个的尤其合适的离聚物材料的实例包括具有 800 至 1000 当量重的气态四氟乙烯共聚单体 (TFE) (含有化学式 $CF_2=CF_2$ 和 100.02 的分子量)与磺酰氟共聚单体 (MV4S) (含有化学式 $CF_2=CF_2O(CF_2)_4SO_2F$ 和 378.11 的分子量)的全氟磺酸共聚物,其中 MV4S 如美国专利 6,624,328 中所述制备(为水解的磺酸形式),其中所述全氟磺酸共聚物如美国专利申请 2004/0121210 中所述制备,并且其由 3M Corporation,

St. Paul, MN 制造。

[0030] 阳极层 28 和阴极层 32 可以包括相同的离聚物,或者作为另外一种选择,可以包括不同的离聚物。例如,阳极层 28 和阴极层 32 可以包括具有不同当量重的离聚物。较低当量重的离聚物具有较多的酸基,但据信造成水中溶胀。在阳极层 28 和阴极层 32 之一中使用较高当量重的离聚物而在相对侧中使用较低当量重的离聚物可提供增强的质子传导性、良好的机械强度和低的遇水溶胀之间的平衡。

[0031] 离子传导膜 14 可以通过将增强聚合物和离聚物初始溶解或分散于溶剂中以形成溶液而形成。用于形成阳极层 28、基底 30 和阴极层 32 的溶液在本文各自称为离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s。术语“溶液”在本文限定为包括全溶解、部分溶解和分散体。优选的是,用于提供增强聚合物溶液 30s 的增强聚合物几乎完全溶解在相应的溶剂中以进一步促进离聚物诱导的相分离。

[0032] 用于离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s 中的每一种的合适溶剂包括适合与增强聚合物和离聚物形成溶液的任何载液。合适溶剂的实例包括 1- 甲基-2- 吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺、一元醇 (例如甲醇和正丙醇) 以及它们的组合。NMP 尤其适于聚合物溶液 30s,因为其在组合物中提供足够的自由体积以容易去除残余溶剂,从而降低干燥操作期间起泡的危险。此外, NMP 为用于溶解例如聚砜和聚醚酰亚胺的增强聚合物的良好溶剂,并且为离聚物的良好成膜助剂。增强聚合物和离聚物中的任一种在其各自溶液中的合适浓度的实例为基于给定溶液的全部重量在约 5 重量%至约 50 重量%的范围内,尤其合适的浓度在约 10 重量%至约 30 重量%的范围内。

[0033] 在一个实施例中,增强聚合物溶液 30s 可以为亚稳态溶液,其中一种或多种离聚物分散于含溶解的增强聚合物的溶剂中。此类溶液提供更好的涂层特性并据信增强离聚物的渗透性。分散于亚稳态溶液中的离聚物的合适浓度的实例基于干重在约 10%至约 20% 的范围内。

[0034] 增强聚合物溶液 30s 可以被浇注为一个层,并用离聚物溶液 28s 和 32s 各自涂布在每一侧。涂布可以任何适宜的方式进行,其可以包括湿铸、挤出处理、刮涂、滑涂、淋幕式涂布、弯月面涂布以及湿压湿 (即其间未干燥的多个涂布头) 涂布方法,包括湿压湿滑涂、淋幕式涂布、弯月面涂布以及其它多层处理。涂布时,离聚物溶液 28s 和 32s 中的离聚物通过离聚物诱导的相分离使得增强聚合物与增强聚合物溶液 30s 中的溶剂实现相分离。相分离使得增强聚合物由溶剂中沉淀出,从而形成具有微孔的基础构造的基底 30。

[0035] 不受理论的束缚,实现相分离据信通过旋节线分解机理进行,其中离聚物溶液 28s 和 32s 担当凝结剂,其由基底 30 的每一侧渗透到新形成的微孔中。干燥时,来自离聚物溶液 28s 和 32s 以及增强聚合物溶液 30s 的溶剂被蒸发。溶剂蒸发还促进相分离并将渗透的离聚物锁定在基底 30 的微孔内。离聚物溶液 28s 和 32s 中没有渗透到基底 30 中的留下的离聚物形成阳极层 28 和阴极层 32。

[0036] 所得离子传导膜 14 通过基底 30 中的增强聚合物被机械增强,并由于阳极层 28、阴极层 32 中的离聚物以及渗透到基底 30 中的离聚物而呈现良好的质子传导性。离聚物诱导的相分离使得基底 30 在单步工艺中填充有离聚物材料,并且与将离聚物浸渍入预成形的多孔聚合物内的标准技术相比提供更均匀的微孔填充。

[0037] 图 3 为示出三模头系统 34 的示意图,其为适于以连续方法湿铸离子传导膜 14 的

三层共挤出系统。如图所示,三模头 34 包括鼓轮 36 和挤出头 38。鼓轮 36 为接纳来自挤出头 38 的挤出层的可旋转轮。鼓轮 36 有利地包括低粘衬垫(例如聚酸亚胺)以在共挤出和干燥操作期间支承离子传导膜 14。挤出头 38 包括挤出狭槽 40、42 和 44,它们各自为用于共挤出离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s 的通道。通过将必要厚度的精密金属片放置在模具的棒之间而确定有利的狭槽高度,所述棒被刻凹口至恰当的宽度和深度(未示出)。例如,增强聚合物溶液 30s 可以被引入到挤出狭槽 42 中以随后形成基底 30。类似地,离聚物溶液 28s 和 30s 可以各自被引入到挤出狭槽 40 和 44 中以随后在基底 30 的相对表面上形成阳极层 28 和阴极层 32。

[0038] 图 4 为在图 3 中截取的部分 4 的放大细部图,其示出各自由挤出狭槽 40、42 和 44 挤出的离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s。所得多层膜随后以顺时针方向卷绕在鼓轮 36 的周围并如以上所讨论的支承在衬垫上。离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s 中的每一种的挤出速率的实例在约一米/分钟至约三米/分钟的范围内。

[0039] 随着离聚物溶液 28s、增强聚合物溶液 30s 和离聚物溶液 32s 的层被挤出,离聚物溶液 28s 由顶侧接触增强聚合物溶液 30s,而离聚物溶液 32s 由底侧接触增强聚合物溶液 30s,如图 4 所示。因此,离聚物诱导的相分离发生于增强聚合物溶液 30s 的层的每一侧。离聚物溶液 28s 诱导增强聚合物的第一部分与增强聚合物溶液 30s 中的溶剂实现相分离,从而在增强聚合物内形成微孔。离聚物溶液 28s 随后由顶侧渗透到微孔内。

[0040] 以基本上同时的方式,离聚物溶液 32s 诱导增强聚合物的第二部分与增强聚合物溶液 30s 中的溶剂实现相分离,从而在增强聚合物内形成另外的微孔。离聚物溶液 32s 由底侧渗透到另外的微孔内。

[0041] 随后通过沿着一系列温度递增的干燥区域传递挤出膜,所述膜可以被干燥以蒸发溶剂。合适区域温度的实例在约 50℃至约 180℃的范围内。干燥操作期间合适线速度的实例取决于干燥烘箱的长度,并且在约一米/分钟至约三米/分钟的范围内。干燥操作期间,溶剂蒸发,从而使得离聚物锁定在基底 30 的多孔基础构造内。在溶剂已经基本上蒸发之后,离子传导膜 14 准备用于后成型加工步骤,例如膜电极组件 10 的退火、清洁、垫圈密封和构造。

[0042] 三模头系统 34 对于干燥时具有低膜厚度的湿铸膜也尤其有益。离子传导膜 14 的较低膜厚度容许较低的内部质量传递阻力并降低材料成本,而不破坏机械强度。另外,由于水分通过此类薄膜由阴极部分 18 向阳极部分 16 的反向扩散,燃料电池操作期间的水管理可得以改善。这相应地改善了膜电极组件 10 的质子传导性。用于离子传导膜 14 的合适膜厚度的实例包括小于约 30 微米的厚度,尤其合适的膜厚度包括小于约 15 微米的厚度,甚至更尤其合适的膜厚度包括小于约 10 微米的厚度。

[0043] 基于挤出狭槽 40、42 和 44 的相对尺寸以及所用的挤出速率和线速度,阳极层 28、基底 30 和阴极层 32 的相对层厚度也可以改变。阳极层 28 和阴极层 32 中的每一个与基底 30 相比的合适的层厚度比率的实例在约 1 : 1 至约 5 : 1 的范围内,尤其合适的层厚度比率在约 2 : 1 至约 3 : 1 的范围内。例如,阳极层 28、基底 30 和阴极层 32 的合适的层厚度可以各自包括 7 微米、2.5 微米和 7 微米。另外,挤出狭槽 40 和 44 和/或溶液流量可以改变,使得阳极层 28 和阴极层 32 具有不同的层厚度。最初,采用三个狭槽高度:250、180 和

125 微米,其中在 3mpm 下 250 微米对于小于 20 微米的最终厚度尤其有效。所有的垫片凹口的宽度为 125mm。

[0044] 用于基底 30 的厚层产生较强的膜(较高的抗撕强度),但是会由于界面剥离和/或不完整的相分离而遭遇降低程度的质子传导。因此,用于基底 30 的合适的层厚度的实例包括约 5 微米或更小的厚度,尤其合适的层厚度包括约 3 微米或更小的厚度。这种层厚度使得基底 30 为离子传导膜 14 提供良好的机械强度,同时还提供良好的质子传导性。

[0045] 图 5 为离子传导膜 114 的示意性截面图,其为适用于膜电极组件 10 中的可供选择的质子交换膜。如图所示,离子传导膜 114 类似于离子传导膜 14,不同的是离子传导膜 114 为五层膜,其包括阳极层 146、阳极基底 148、芯层 150、阴极基底 152 和阴极层 154。离子传导膜 114 还可以在尺寸上对分成上半部 114a 和下半部 114b,其中上半部 114a 和下半部 114b 中的每一个均大致类似于离子传导膜 14。离子传导膜 114 在其中需要厚的质子交换膜方面是有益的。如以上所讨论的,厚的质子交换膜通常降低给定膜的质子传导性。然而,离子传导膜 114 可以获得大的膜厚度,同时保留良好的质子传导性。

[0046] 阳极基底 148 包括第一表面 148a 和第二表面 148b,其中阳极层 146 邻近第一表面 148a 设置,而芯层 150 邻近第二表面 148b 设置。类似地,阴极基底 152 包括第一表面 152a 和第二表面 152b,其中芯层 150 邻近第一表面 152a 设置,而阴极层 154 邻近第二表面 152b 设置。类似于以上所讨论,“阳极”和“阴极”的参考为了讨论的方便而使用以示出相对位置。

[0047] 阳极基底 148 和阴极基底 152 是为离子传导膜 114 提供机械增强的多孔聚合物基底。类似于以上所讨论的图 2 中的基底 30,阳极基底 148 和阴极基底 152 各自均在组成上包括一种或多种含有微孔基础构造的增强聚合物。用于阳极基底 148 和阴极基底 152 的合适的增强聚合物的实例与以上关于基底 30 所讨论的那些相同。

[0048] 阳极层 146 和阴极层 154 用作离子传导膜 114 的阳极和阴极侧上的质子传送外壳。类似于以上所讨论的图 2 中的阳极层 28 和阴极层 32,阳极层 146 和阴极层 154 各自均在组成上包括一种或多种离聚物。用于阳极层 146 和阴极层 154 的合适离聚物的实例与以上关于阳极层 28 和阴极层 32 所讨论的那些相同。

[0049] 芯层 150 在组成上也包括一种或多种离聚物,并用作离子传导膜 114 的质子传送芯部区域。这样使得离子传导膜 114 实现较大的膜厚度而无需牺牲质子传导性。用于芯层 150 的合适离聚物的实例也与以上关于阳极层 28 和阴极层 32 所讨论的那些相同。用于离子传导膜 114 的尤其合适的构造包括使用高当量重的离聚物用于阳极层 146 和阴极层 154,以及低当量重的离聚物用于芯层 150。这种构造提供高机械强度与良好的质子传导性的组合。

[0050] 用于离子传导膜 114 的合适膜厚度的实例包括小于约 60 微米的厚度,尤其合适的膜厚度包括小于约 50 微米的厚度,甚至更尤其合适的膜厚度包括小于约 40 微米的厚度。用于阳极基底 148 和阴极基底 152 的合适的层厚度的实例与以上关于基底 30 所讨论的那些相同。类似地,阳极层 146 和阴极层 154 中的每一个与阳极基底 148 和阴极基底 152 相比的合适的层厚度比率的实例与以上关于阳极层 28 和阴极层 32 所讨论的相同。

[0051] 形成的离子传导膜 114 可以具有较大的膜厚度,部分是因为离聚物对增强聚合物的相对量与以上所讨论的用于离子传导膜 14 的相对量大致相同。因此,离聚物以基本上均

匀的方式渗透到阳极基底 148 和阴极基底 152 中。这样使得阳极基底 148 和阴极基底 152 协助阳极层 146、芯层 150 和阴极层 154 传送质子通过离子传导膜 114。

[0052] 离子传导膜 114 可以利用以上所讨论的图 3 和 4 中的三模头系统 34 以双浇注工艺形成。离子传导膜 114 的下半部 114b 可在初始由三模头系统 34 以与上述关于离子传导膜 14 所讨论的相同的方式浇注。随后可以对下半部 114b 进行干燥以促进阴极基底 152 的增强聚合物与来自芯层 150 的一半和阴极层 154 的离聚物进行离聚物诱导的相分离。溶剂在该干燥操作期间可以全部蒸发或部分蒸发。随后可在刚刚浇注的下半部 114b 之上由三模头系统 34 对上半部 114a 进行浇注。然后可以对离子传导膜 114 的整个膜进行第二次干燥操作,以促进阳极基底 148 的增强聚合物与来自阳极层 146 和芯层 150 的另一半的离聚物进行离聚物诱导的相分离。层合上半部 114a 于下半部 114b 之上,使得芯层 150 的每一半的离聚物共混在一起以形成芯层 150。这样就将上半部 114a 固定到下半部 114b 上以形成离子传导膜 114。所得离子传导膜 114 随后可以进行后成型加工步骤,例如膜电极组件 10 的清洁、垫圈密封和构造。

[0053] 作为另外一种选择,离子传导膜 114 可以利用燃料电池层合技术形成,该技术可以在初始涉及用三模头系统 34 获得一对离子传导膜 14 的湿铸件,如以上在图 3 和 4 中所讨论的,并由各自的低粘衬垫释放成对离子传导膜 14 中的每一个。这可以通过润湿或浸渍于环境水中而被促进。成对的离子传导膜 14 随后可以放置在一对 50 微米的有机硅衬垫片之间。所得组件接着可以被引入到热辊层合机的两个辊之间,其中上辊在约 140°C 下预热,下辊在约 132°C 下预热,并将压力设置为约 3.4 兆帕(约 500 磅/英寸²),以生产离子传导膜 114。在该层合工序期间,填充有离聚物的增大的孔可通过拉伸所得离子传导膜 114 实现。如以上所讨论,离子传导膜 114 随后可以进行后成型加工步骤。

[0054] 在可供选择的实施例中,不同数目的层可以用来由以上所讨论的那些形成本发明的离子传导膜。例如,在一个实施例中,可将单个离聚物层层合在基底上。在该实施例中,可以容许离聚物诱导的相分离进行,直至离聚物以大体上均匀的方式渗透到基底中。

[0055] 实例

[0056] 本发明在以下实例中有更具体的描述,所述实例仅为说明性的,因为本发明范围内的许多修改形式和变化对本领域的技术人员将显而易见。除非另外注明,以下实例提及的所有部件、百分比和比率均是基于重量,并且实例中所用的所有试剂均获自或可得自如下所述的化学品供应商,或者可以用常规技术合成。

[0057] 以下组成缩写用于以下实例中:

[0058] “聚砜”:具有重复单元 $[-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-Ph-SO_2-Ph-]$ 的聚砜,其中“Ph”代表苯环,并且其可从 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, MO 商购获得。

[0059] “3M 800PFSA”:具有 800 当量重的气态四氟乙烯共聚单体 (TFE) (含有化学式 $CF_2 = CF_2$ 和 100.02 的分子量) 与磺酰氟共聚单体 (MV4S) (含有化学式 $CF_2 = CF_2O(CF_2)_4SO_2F$ 和 378.11 的分子量) 的全氟磺酸共聚物,其中 MV4S 如美国专利 6,624,328 中所述制备(为水解的磺酸形式),其中所述全氟磺酸共聚物如美国专利申请 2004/0121210 中所述制备,并且其由 3M Corporation, St. Paul, MN 制造。

[0060] “3M 1000PFSA”:具有 1000 当量重的气态四氟乙烯共聚单体 (TFE) (含有化学式 $CF_2 = CF_2$ 和 100.02 的分子量) 与磺酰氟共聚单体 (MV4S) (含有化学式 $CF_2 = CF_2O(CF_2)_4SO_2F$

和 378.11 的分子量)的全氟磺酸共聚物,其中 MV4S 如美国专利 6,624,328 中所述制备(为水解的磺酸形式),其中所述全氟磺酸共聚物如美国专利申请 2004/0121210 中所述制备,并且其由 3M Corporation, St. Paul, MN 制造。

[0061] “NMP”:1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂,可从 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, MO 商购获得。

[0062] 实例 1A 至 8

[0063] 用于实例 1A 至 8 的离子传导膜采用涂布机/干燥机操作线依照以下工序制备。离子传导膜湿铸于三模头系统,所述系统含有上狭槽(用于第一离聚物层)、中狭槽(用于基底)和下狭槽(用于第二离聚物层)。用吸/排注射器泵(以商品名“PHD 2000”从 Harvard Apparatus, Holliston, MA 商购获得)将水与正丙醇的溶剂共混物中的 20% 的 3M 1000PFSA 分散体进料至上下狭槽。仍用吸/排注射器泵将 NMP 中的 15% 聚砜溶液进料至中狭槽。通过上狭槽、中狭槽和下狭槽的分散体与溶液的体积流量示于下表 1 中。表 1 还示出了用于湿铸多层膜的涂布速度。

[0064] 将挤出的多层膜湿铸到 10 英寸宽、2 密耳厚的聚酸亚胺衬垫(可以商品名“KAPTON”从 E. I. DuPont de Nemours and Company 商购获得)上。湿铸时,多层膜的中间层进行离聚物诱导的相分离。多层膜随后以 0.9 米/分钟(三英尺/分钟)的线速度通过三区域对流烘箱,以蒸发溶剂并将离聚物锁定在多孔聚合物基底的多孔基础构造中。三个区域各自保持在 60°C、71°C 和 160°C。干燥操作之后,实例 1 至 8 中所得离子传导膜如下所讨论进行测试。

[0065] 图 6 为对实例 1A 中的离子传导膜拍摄的 SEM 显微图。在图 6 的顶部和底部上示出的层为 3M 1000 PFSA 离聚物层。中间层为聚砜的多孔聚合物基底,其含有渗透 3M 1000 PFSA 离聚物的微孔构造。中间层的亮区为聚砜,而暗区为填充有 3M 1000 PFSA 离聚物的微孔。实例 1A 中的离子传导膜的整个膜厚度为 16.5 微米,其由夹在两个 7 微米的 3M 1000 PFSA 离聚物层之间的 2.5 微米的聚砜多孔基底组成。微孔基础构造的平均孔径为约 98 纳米,标准偏差为约 30 纳米。如图 6 所示,3M 1000 PFSA 离聚物以大体上均匀的方式渗透到聚砜多孔基底中。这使得实例 1A 中的离子传导膜呈现良好的质子传导性。

[0066] 实例 9

[0067] 实例 9 中的离子传导膜以与上述关于实例 1A 至 8 相同的方式进行制备,不同的是 20% 的 3M 800 PFSA 的分散体进料至上狭槽,而 20% 的 3M 1000 PFSA 的分散体进料至下狭槽。

[0068] 实例 10 和 11

[0069] 实例 10 和 11 中的离子传导膜以与上述关于实例 1A 至 8 相同的方式进行制备,不同的是 NMP 中 21.8% 的聚砜溶液代替 15% 的聚砜/NMP 溶液进料至中狭槽。另外,将挤出的多层膜湿铸到 6 英寸宽、2 密耳厚的聚酸亚胺衬垫(可以商品名“KAPTON”从 E. I. DuPont de Nemours and Company 商购获得)上。

[0070] 实例 12 至 14

[0071] 实例 12 至 14 中的离子传导膜以与上述关于实例 1A 至 8 相同的方式进行制备,不同的是亚稳态离聚物/聚砜溶液代替 15% 的聚砜/NMP 溶液进料至中狭槽。所述亚稳态溶液包括基于干重 14% 的 3M 1000 PFSA 和 86% 的聚砜。

[0072] 表 1 提供了三模头系统的上、中、下狭槽的体积流速,以及所得的用于实例 1A 至 14 中的 ICM 的湿铸多层膜的涂布速度。

[0073] 表 1

[0074]

实例	上狭槽流速 (ml/min)	中狭槽流速 (ml/min)	下狭槽流速 (ml/min)	涂布速度 (fpm)
实例 1A	23.4	4.1	23.4	10
实例 1B	23.4	4.1	23.4	10
实例 2	23.4	8.0	23.4	5
实例 3	24.0	8.0	24.0	5
实例 4	24.0	5.0	24.0	5
实例 5	24.0	5.0	24.0	10
实例 6	40.0	5.0	40.0	5
实例 7	23.4	8.1	23.4	10
实例 8	24.0	5.0	24.0	10
实例 9	24.0	5.0	24.0	10
实例 10	23.4	8.0	23.4	5
实例 11	23.4	6.0	23.4	5
实例 12	24.0	10.0	24.0	10
实例 13	24.0	10.0	24.0	5
实例 14	40.0	10.0	40.0	10

[0075] 实例 15 和 16

[0076] 实例 15 和 16 中的离子传导膜各自均涉及五层离子传导膜,其通过连接实例 9 中的两个离子传导膜制备。实例 15 中的离子传导膜通过用以上关于实例 1A 至 8 所讨论的三模头系统将第二多层膜湿铸到实例 9 中的离子传导膜之上来制备。第二多层膜用进料至下狭槽的 20% 的 3M 800 PFSA 的分散体和进料至上狭槽的 20% 的 3M1000 PFSA 的分散体进行湿铸,以确保低当量重的材料的连续性。所得五层膜随后再次通过对流烘箱。

[0077] 实例 16 中的离子传导膜通过用燃料电池层合技术层合实例 9 中的两个预成形的

离子传导膜来制备。这涉及由各自的聚酸亚胺衬垫通过浸渍于环境水中释放实例 9 中的每个离子传导膜。实例 9 中的离子传导膜随后可以放置在一对 50 微米的有机硅衬垫片之间。所得组件接着可以被引入到热辊层合机的两个辊之间,其中上辊在约 140℃下预热,下辊在约 132℃下预热,并将压力设置为约 3.4 兆帕(约 500 磅/英寸²),从而形成实例 16 中的设置在有机硅衬垫片之间的离子传导膜。

[0078] 实例 9 中的离子传导膜各自均具有约 15 微米的膜厚度。在第二连接步骤形成实例 15 和 16 中的离子传导膜之后,实例 15 和 16 中的离子传导膜各自均具有约 30 微米的层厚度。实例 15 和 16 中的离子传导膜各自均包含夹在一对渗透的聚砜基底之间的 3M 800PFSA 离聚物芯层,所述基底本身位于一对 3M 1000 PFSA 离聚物外层之间。这样的话,实例 15 和 16 中的离子传导膜各自均代表五层离子传导膜,其含有芯层中的较低当量重的离聚物和外离聚物层中的较高当量重的离聚物。

[0079] 实例 1A 至 7 和 10 至 14 中的抗撕强度测试

[0080] 实例 1A 至 7 和 10 至 14 中的离子传导膜的抗撕强度依照 ASTM D882-95 定量测量,其包括 5 厘米 (cm) 长度、2cm 宽度、15 至 50 微米层厚度和 0.2 至 0.8cm 系带的样本尺寸。应变速率为两毫米/分钟,并且工艺条件包括 25℃的温度、50%的相对适度和 50℃的温度、95%的相对湿度。表 2 提供了实例 1A 至 7 和 10 至 14 中的离子传导膜的抗撕强度结果,单位为兆帕 (MPa)。

[0081] 表 2

[0082]

实例	抗撕强度 (MPa)
实例 1A	9.0
实例 1B	7.5
实例 2	10.9
实例 3	9.5
实例 4	7.0
实例 5	5.9
实例 6	8.0
实例 7	10.0
实例 10	10.5
实例 11	6.0
实例 12	9.1

实例 13	7.7
实例 14	5.1

[0083] 图 7 为对实例 1A 和 1B 中的离子传导膜以及未机械增强的对照膜（比较例）所测量的抗撕强度分布图。表 2 中数据和图 7 示出了实例 1A 至 7 和 10 至 14 中的离子传导膜的良好抗撕强度。特别是，实例 2、7 和 10 中的离子传导膜呈现高抗撕强度。增加的抗撕强度源于多孔聚合物基底中增强聚合物的使用。聚砜多孔基底机械增强了本发明的离子传导膜，从而降低了制造和使用期间损坏离子传导膜的危险。

[0084] 实例 1A、1B、4、5、8、9、12、15 和 16 中的燃料电池测试

[0085] 实例 1A、1B、4、5、8、9、12、15 和 16 中的离子传导膜依照以下工序定量测量传导性。将每个离子传导膜放入维持在 70℃ 和 100% 相对湿度的燃料电池工位中。将氢气 (H₂) 流引入到阳极和阴极侧上，每侧的流量为 640 标准立方厘米每分钟，并且每侧均维持在 0psig 的环境压力下。随后对离子传导膜进行电流扫描，其以 0.05amp/cm² 的增量 (25 秒 / 点) 由 0.1amp/cm² 增加至 0.7amp/cm²。重复电流扫描四次并将电压对电流作图，其中图线斜率代表电阻。表 3 提供了在 0.8 伏和 0.6 伏的电池势能下燃料电池测试的电流密度结果。

[0086] 表 3

[0087]

实例	0.8 伏下的电流密度 (amp/cm ²)	0.6 伏下的电流密度 (amp/cm ²)
实例 1A	0.295	0.820
实例 1B	0.238	0.516
实例 4	0.159	0.505
实例 5	0.170	0.588
实例 8	0.255	0.755
实例 9	0.255	0.795
实例 12	0.058	0.235
实例 15	0.022	0.178
实例 16	0.179	0.560

[0088] 表 3 中的数据示出了实例 1A、1B、4、5、8、9、12、15 和 16 中的离子传导膜良好的电流密度。所述电流密度可以达到，因为离聚物（例如 3M 800 PFSA 和 3M 1000 PFSA）通过离聚物诱导的相分离渗透到聚砜多孔基底中。这使得用于本发明的离子传导膜中的聚砜多孔基底传送质子，而不是作为质子传送的屏蔽。特别是，实例 1A、1B、8 和 9 中的离子

传导膜在传导性方面优良,其中氢泵值由于增强的离聚物渗透到聚砜多孔基底中而低于 $100\text{mohm}\cdot\text{cm}^2$ 。另外,利用 SHIVA 燃料电池工位测量总的氟离子释放的加速耐用性测试对于实例 1A 中的离子传导膜给出约 350 小时的寿命,稍微低于 1.2 密耳 800 当量重的未增强膜的寿命。

[0089] 图 8 为对于实例 1A 中的离子传导膜以及未机械增强的对照膜(比较例)电池势能对电流密度的坐标图。如图所示,实例 1A 中的离子传导膜呈现与对照膜类似的质子传导性。然而,如以上所讨论的,实例 1A 中的离子传导膜还由于聚砜多孔基底的增强而呈现良好的抗撕强度。由于对照膜未机械增强,因此其将具有低结构完整性。相反,本发明的离子传导膜呈现出良好的质子传导性,同时还由于聚砜多孔基底而被机械增强。因此,本发明的离子传导膜为适用于例如燃料电池的多种电化学装置的坚固膜。

[0090] 尽管结合了优选的实施例对本发明进行了描述,本领域技术人员应该认识到,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,在形式和细节上可以进行改变。

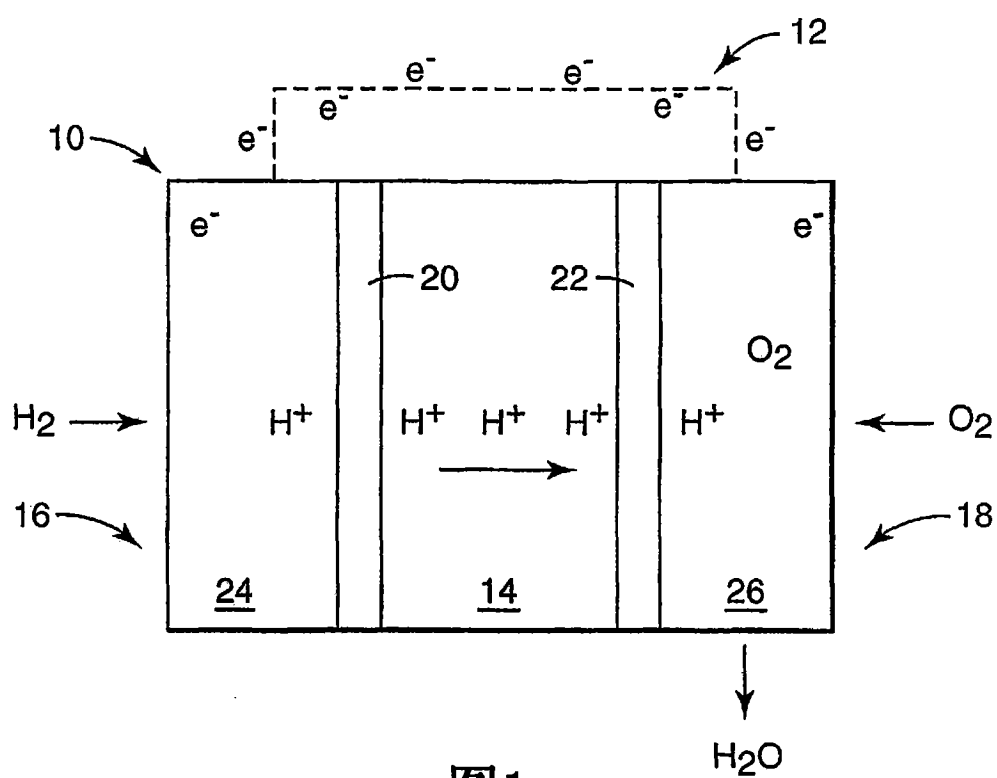


图1

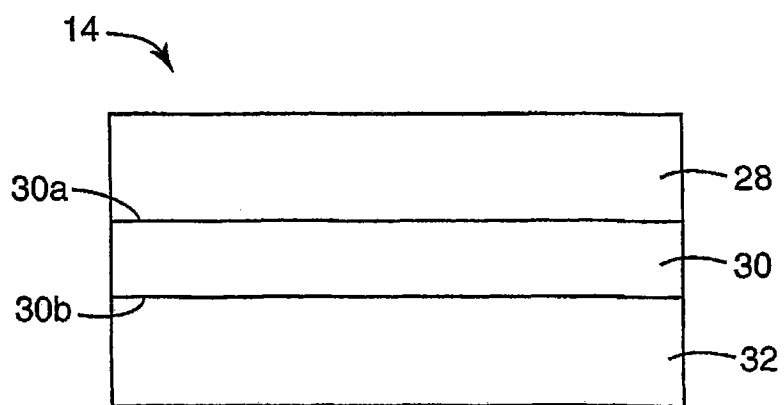


图2

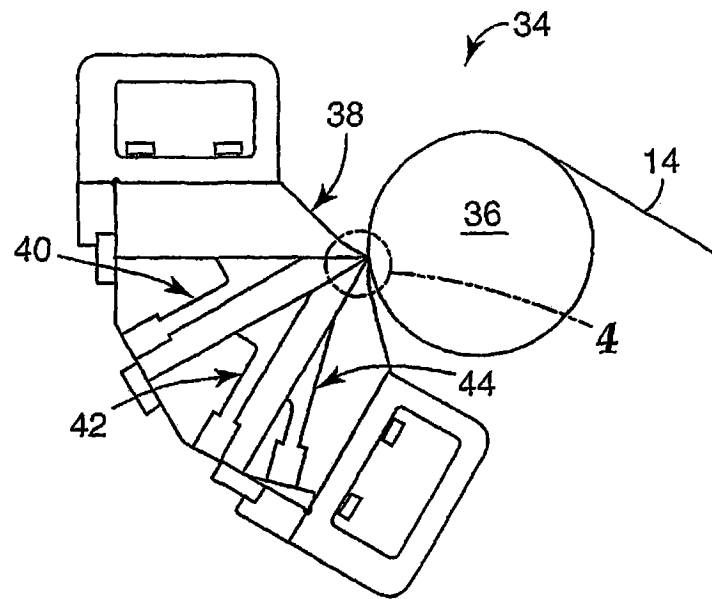


图 3

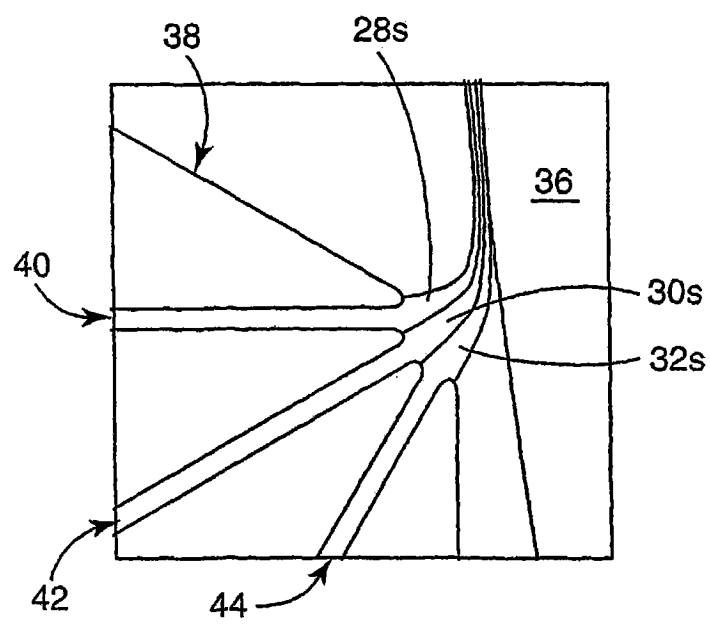


图 4

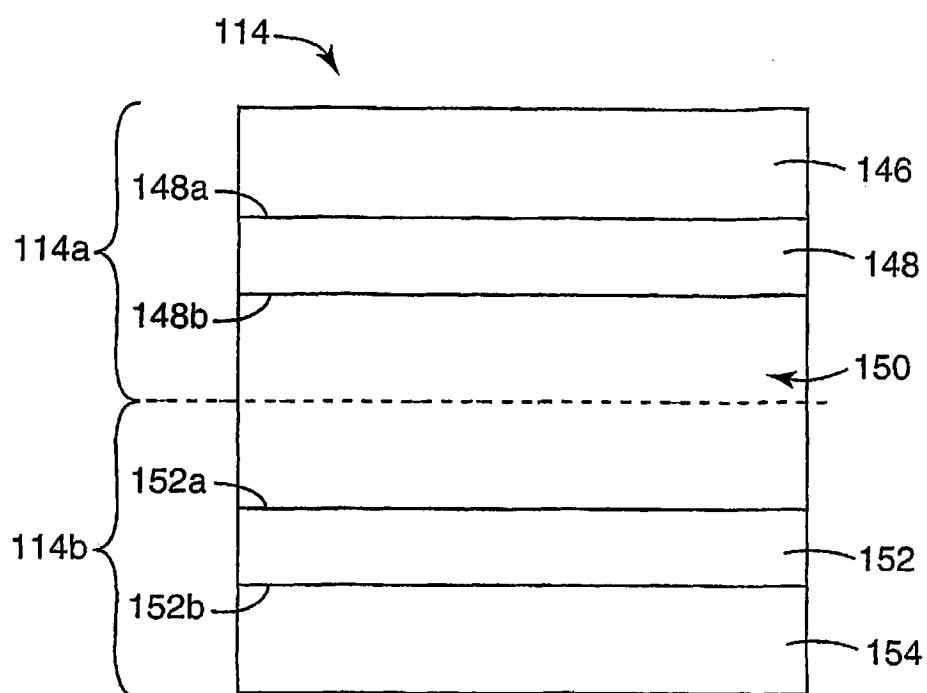
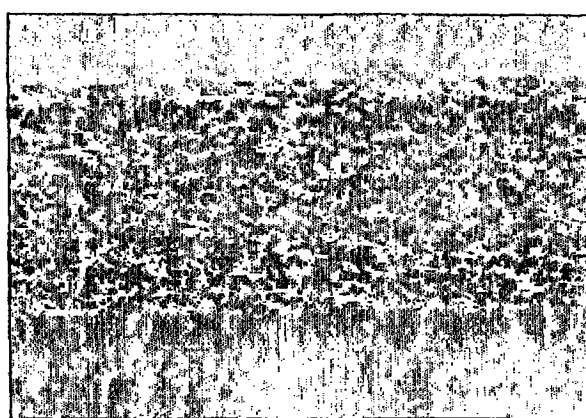


图 5



1.67 μm

图 6

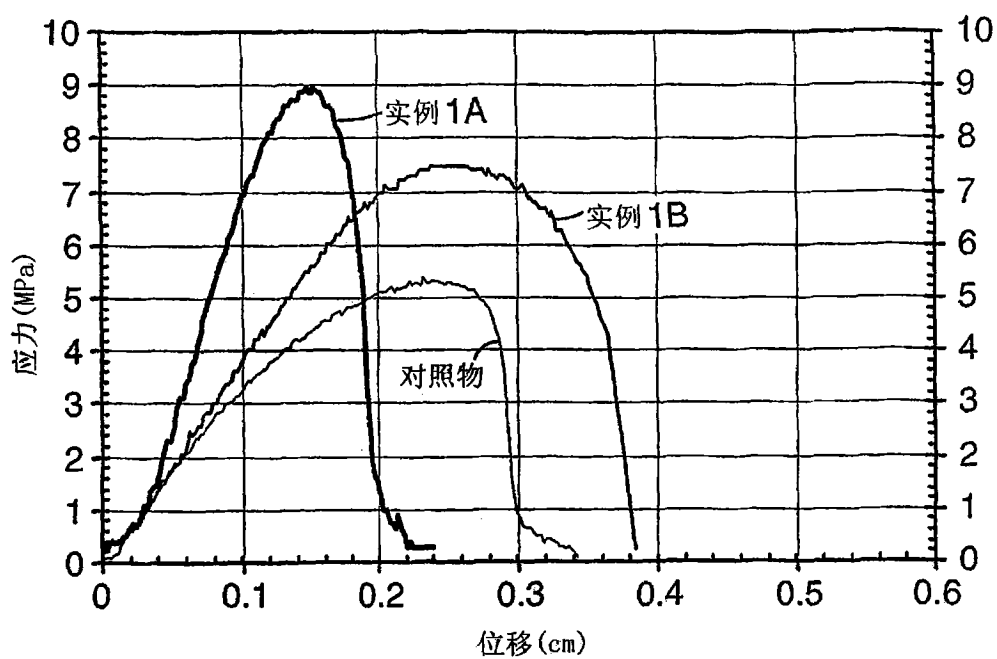


图 7

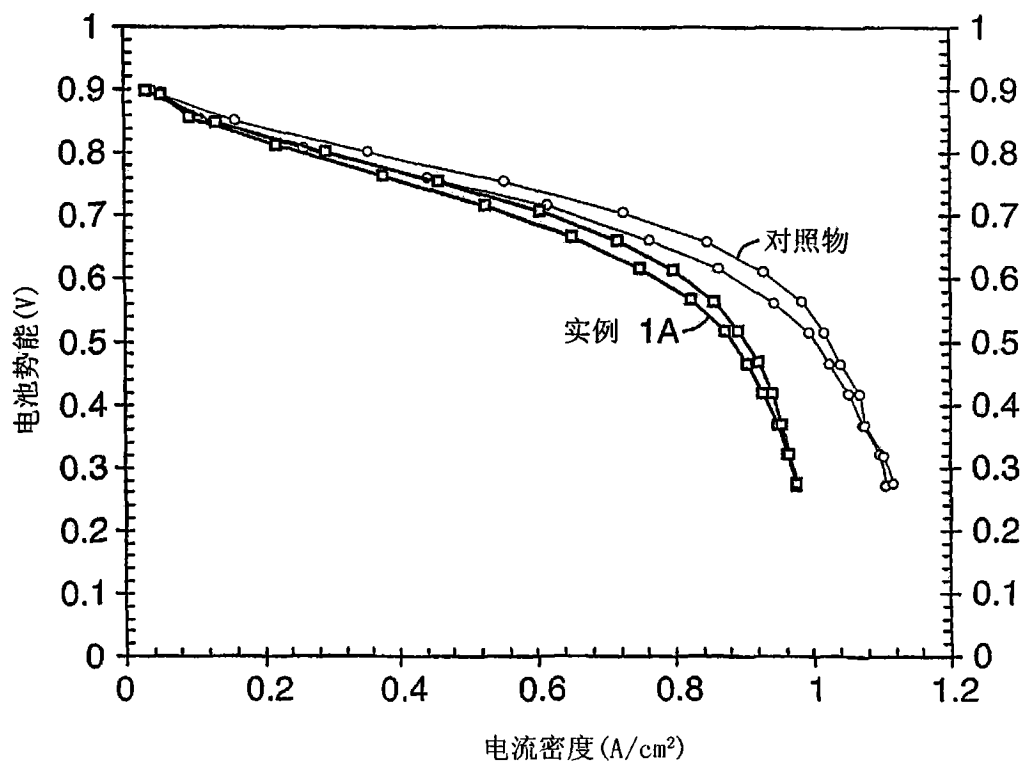


图 8