

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/10

H01M 8/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03825159.0

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1701458A

[22] 申请日 2003.9.19 [21] 申请号 03825159.0

[30] 优先权

[32] 2002.11.14 [33] US [31] 10/294,098

[86] 国际申请 PCT/US2003/029938 2003.9.19

[87] 国际公布 WO2004/055932 英 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.16

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·K·德比 A·J·斯坦巴克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 燃料电池衬垫

[57] 摘要

本发明提供了一种衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括燃料电池膜电极组件和衬垫，当所述衬垫包括闭孔泡沫橡胶时，它通常是硅氧烷泡沫橡胶。所述膜电极组件(MEA)通常包括周边密封区域，其中所述MEA基本由其中心离子导电膜层或涂有催化剂的膜和闭孔泡沫材料组成，所述MEA任选附着有粘合剂。通常，本发明的衬垫的燃料电池膜电极不包括硬阻挡层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括燃料电池膜电极组件和衬垫，所述衬垫包括闭孔泡沫橡胶。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶包括硅氧烷。
3. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶基本由硅氧烷组成。
4. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它不包括硬阻挡
10 层。
5. 如权利要求 2 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它不包括硬阻挡层。
6. 如权利要求 3 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它不包括硬阻挡层。
- 15 7. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括周边密封区域，其中所述有衬垫的燃料电池膜电极组件基本上由离子导电膜和闭孔泡沫橡胶衬垫组成。
8. 如权利要求 7 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶包括硅氧烷。
- 20 9. 如权利要求 7 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶基本由硅氧烷组成。
10. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括周边密封区域，其中所述有衬垫的燃料电池膜电极组件基本上由离子导电膜、粘合剂和闭孔泡沫橡胶衬垫组成。
- 25 11. 如权利要求 10 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶包括硅氧烷。
12. 如权利要求 10 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔橡胶基本由硅氧烷组成。
13. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括周边密封

区域，其中所述有衬垫的燃料电池膜电极组件基本上由涂有催化剂的膜、闭孔泡沫橡胶衬垫组成。

14. 如权利要求 13 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶包括硅氧烷。

5 15. 如权利要求 13 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶基本由硅氧烷组成。

16. 如权利要求 1 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括周边密封区域，其中所述有衬垫的燃料电池膜电极组件基本上由涂有催化剂的膜、粘合剂和闭孔泡沫橡胶衬垫组成。

10 17. 如权利要求 16 所述的有衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶包括硅氧烷。

18. 如权利要求 16 所述的衬垫的燃料电池膜电极组件，其特征在于所述闭孔泡沫橡胶基本由硅氧烷组成。

燃料电池衬垫

- 5 本发明是根据 DOE 给予的合作协议 DE-FC02-99EE50582 在政府支持下完成了。
政府在本发明中具有一定的权利。

发明领域

- 本发明涉及有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括闭孔泡沫橡胶衬垫
10 (gasket) 并且通常没有硬阻挡层 (no hard stop layer)。

发明背景

- US2001/0019790 和 US2001/0019791 公开了一种燃料电池，它包括能模制成聚合物电解质膜的多叶片 (multi-lobe) 衬垫。所述衬垫优选是硅橡胶或氟
15 硅氧烷。

US6337120 公开了一种衬垫，它由液体橡胶通过注射成型成形到片材的凹槽中制成。

US6261711 公开了一种燃料电池的密封，它包括置于燃料电池流动板的凹槽的衬垫和相对的可压缩组件。两者由聚合物，如 EPDM 或硅氧烷聚合物制成。

- 20 US6159628 公开了一种燃料电池，它包括其周边注入热塑性材料的多孔基材。

US6080503 公开了一种燃料电池，其中 MEA 用粘合剂粘附到一块或多块隔板上。

- US6057054 的一些实施方式公开了一种 MEA，它具有同延的聚合物电解质
25 膜和多孔电极层，所述多孔电极层具有注入所述多孔电极层的密封材料如硅氧烷。该文献在其他实施方式中公开了一种 MEA，它具有注入其多孔电极层的密封材料，其中所述密封材料延伸超过所述 MEA。

US5928807 公开了一种聚合物电解质燃料电池，它包括弹性的、可塑性变形的导电石墨密封。

US5464700 公开了一种用于燃料电池膜电极组件 (MEA) 的衬垫系统, 以通过使用衬垫材料代替周边的聚合物电解质膜材料来使燃料电池中的聚合物电解质膜材料用量最少。所述衬垫材料优选是非亲水热塑性弹性体。

US5264299 公开了一种用于 MEA 的多孔支撑体, 所述 MEA 具有用弹性材料
5 (优选硅橡胶) 填充的周边部分。

US4721555 公开了一种插入电解电池的电极框架组件之间的固体密封装置。该文献描述了具有内隔板的电解电池, 如图 17 和 18 所述的氯-碱电池 (chlor-alkali cell), 以及没有内隔板的电解电池, 如氯酸盐电池。

10 发明概述

简要地, 本发明提供了一种有衬垫的燃料电池膜电极组件, 它包括燃料电池膜电极组件和衬垫, 所述衬垫包括闭孔泡沫橡胶 (例如硅氧烷泡沫橡胶) 且通常没有硬阻挡层。

本发明另一方面提供了一种有衬垫的燃料电池膜电极组件, 它包括周边密
15 封区域, 其中所述衬垫的燃料电池膜电极组件基本上由离子导电膜或涂有催化剂的膜 (catalyst coated membrane)、闭孔泡沫橡胶衬垫 (如硅氧烷泡沫橡胶衬垫)、任选的粘合剂组成, 且通常没有硬阻挡层。

在现有技术中没有提到而本发明提供的是, 有衬垫的燃料电池膜电极组件包括闭孔泡沫橡胶衬垫, 特别是不包括硬阻挡层的衬垫。

20 在本申请中:

“有衬垫的燃料电池膜电极组件”表示结合有一块或多块衬垫的燃料电池膜电极组件, 而不管所述衬垫是否粘合到膜电极组件上, 或者仅仅由机械力固定就位。

“泡沫橡胶”表示有回弹力的弹性聚合物的固体泡沫材料, 通常是天然橡
25 胶、合成橡胶、聚氨酯、氟硅橡胶, 或者最通常是硅橡胶。

“硬阻挡”或“硬阻挡层”表示除了离子导电膜层、催化剂层、气体扩散层、密封或衬垫层或者粘合层之外, 膜电极组件 (MEA) 中阻止固定厚度的 MEA 压缩或应变 (strain) 的层。

本发明的一个优点是提供了一种有衬垫的燃料电池膜电极组件, 它在各种

压缩条件下密封。

优选实施方式的详细描述

本发明提供了一种有衬垫的燃料电池膜电极组件，它包括燃料电池膜电极
5 组件和衬垫，其中所述衬垫包括闭孔泡沫橡胶，通常是硅氧烷泡沫橡胶。所述膜电极组件（MEA）通常包括周边密封区域，其中所述 MEA 基本由其中央离子导电膜层或涂有催化剂的膜层以及闭孔泡沫橡胶衬垫组成，所述闭孔泡沫橡胶衬垫任选附着有粘合剂。通常，本发明有衬垫的燃料电池膜电极组件不包括硬阻挡层。

10 膜电极组件（MEA）是质子交换膜燃料电池（例如氢燃料电池）的中心元件。燃料电池是通过燃料（如氢）和氧化剂（如氧）的催化结合产生有用电力的电化学电池。通常，MEA 包括离子导电膜（ICM）（也称为质子交换膜（PEM））它可用作固体电解质。ICM 的一面与阳极电极层接触，另一面与阴极电极层接触。各个电极层包括电化学催化剂，通常包括铂金属。气体扩散层（GDL）便
15 于气体输送到阳极和阴极电极材料中，以及从阳极和阴极电极材料离开，并传导电流。在典型的 PEM 燃料电池中，质子通过氢氧化在阳极上形成，并输送到阴极与氧气反应，从而使电流在连接电极的内部电路中流动。GDL 可称为流体输送层（FTL）或者扩散器（diffuser）/集电器（DCC）。所述阳极和阴极电极层可在制造过程中施加到 ICM 上，或施加到 GDL 上，只要它们置于完整 MEA
20 的 ICM 和 GDL 之间即可。在本发明的实践中，可使用任何合适的 MEA。

任何合适的 ICM 可用在本发明的实践中。所述 ICM 的厚度通常小于 50 微米，更优选小于 40 微米，还要优选小于 30 微米，最优选约 25 微米。所述 ICM 通常包括聚合物电解质，所述聚合物电解质是酸官能氟聚合物，如 Nafion®（DuPont Chmeicals, Wilmington DE）和 Flemion™（Asahi Glass Co.
25 Ltd., Tokyo, Japan）。用于本发明的聚合物电解质一般宜为四氟乙烯和一种或多种氟化、酸官能共聚单体的共聚物。所述聚合物电解质一般带有磺酸盐官能团。更通常地，所述聚合物电解质最好是 Nafion®。所述聚合物电解质的酸当量通常 1200 或更少，更优选 1100 或更少，还要优选 1050 或更少，最优选约 1000。

任何合适的 GDL 可用在本发明的实践中。所述 GDL 通常包括包含碳纤维的片材。通常，所述 GDL 是选自织造或非织造碳纤维结构的碳纤维结构。可用于本发明实践的碳纤维结构可包括：Toray™ Carbon Paper, SpectraCarb™ Carbon Paper, AFN™ 非织造碳布, Zoltek™ Carbon Cloth 等。所述 GDL 可用各种材料涂覆或浸渍，包括碳颗粒涂覆、亲水处理和疏水处理，例如用四氟乙烯 (PTFE)。

任何合适的催化剂可用在本发明的实践中。通常，可使用碳负载的催化剂颗粒。通常，碳负载的催化剂颗粒是 50—90 重量%的碳和 10—50 重量%的催化剂金属，所述催化剂金属通常包括用于阴极的铂和用于阳极的重量比为 2:1 的铂和钌。通常，所述催化剂以催化剂油墨的形式施加到 ICM 或 GDL 上。所述催化剂油墨通常包括聚合物电解质材料，它们可以是包括 ICM 的相同或不同的聚合物电解质材料。所述聚合物电解质通常是酸官能氟聚合物，例如 Nafion® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 和 Flemion™ (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)。用于本发明油墨中的聚合物电解质通常优选是四氟乙烯和一种或多种氟化的酸官能共单体的共聚物。通常，所述聚合物电解质带有磺酸盐官能团。最优选地，所述聚合物电解质是 Nafion®。所述聚合物电解质的当量通常为 1200 或更少，更优选为 1100 或更少，还要优选为 1050 或更少，最优选为约 1000。所述催化剂油墨通常包括催化剂颗粒在聚合物电解质分散体中的分散体。所述油墨通常包含 5—30% 的固体（即聚合物和催化剂），更优选为 10—20% 固体。所述电解质分散体通常是水性分散体，它还可包含醇和多元醇，如甘油和乙二醇。所述水、醇和多元醇的含量可进行调节，以改变所述油墨的流变性。所述油墨通常包含 0—50% 的醇和 0—20% 的多元醇。另外，所述油墨可包含 0—2% 的合适分散剂。所述油墨通常通过加热搅拌，然后稀释到可涂覆的稠度来制得。

所述催化剂可通过任何合适的方法施加到 ICM 或 GDL 上，包括用手和机械方法，包括用手刷、凹槽棒涂覆、带流体口模式涂覆 (fluid bearing die coating)、绕线棒涂覆 (wire-wound rod coating)、带流体涂覆 (fluid bearing coating)、狭缝给料刮涂 (slot-fed knife coating)、三辊涂覆、或转印。可用一次涂覆或多次涂覆得到涂层。当催化剂电极材料直接涂覆在 ICM 上时，得到三层结构是涂有催化剂的膜 (CCM)。术语 5 层 MEA 具体表示附着有 GDL

的 CCM。所述催化剂电极层可在制造过程中施加到 ICM 或 GDL 上，只要它们置于在完整 MEA 中的 ICM 和 GDL 之间即可，这样所得的 5 层 MEA 依次包括：GDL、催化剂、ICM、催化剂、GDL。所述 GDL 可通过任何合适方法与 MEA 的剩余部分连接，包括在加热和/或加压条件下层压。

- 5 或者，如美国专利 5338430（纳米结构电极嵌入固体聚合物电解质中）或美国专利 5879828（MEA 具有包括纳米结构元件的电极层）所述，可使用纳米结构的催化剂制造 CCM。

通常，所述催化剂限制在 MEA 的内部活性区域。但是，当使用纳米结构的催化剂时，所述催化剂通常延伸到所述 ICM 的边缘。通常，GDL 限制到 MEA 的内部区域。因此，所述 MEA 可包括周边密封区域，在那里，衬垫或密封材料可施加到 ICM 或 CCM 上。所述衬垫或密封可通过合适的粘合剂粘合到 MEA 上，或者仅通过机械力固定就位。当硬阻挡层加入所述 MEA 时，其通常位于所述衬垫或密封的下面。所述硬阻挡层可通过合适的粘合剂粘合到 MEA 和/或衬垫上，或者仅通过机械力固定就位。所述 MEA 的周边也可包括穿过 MEA 的孔，该孔也可穿过任何衬垫和/或任何硬阻挡层。这些孔可用作反应试剂或产物流体的歧管，或者用作冷却流体的歧管，在这种情况下，所述衬垫不仅可用来密封所述 MEA 活性区域的外边缘，也可用于保持所述歧管的整体性以及使之与活性区域隔开。这些孔也可用于机械目的，例如固定或定位，或者用于其他目的。

本发明的衬垫由闭孔泡沫橡胶制成。所述闭孔泡沫橡胶可由任何合适的有回弹力的弹性聚合物制成，包括天然橡胶、合成橡胶、聚氨酯、氟硅橡胶，或者最通常是硅氧烷橡胶。一种合适的闭孔硅氧烷泡沫橡胶是由 Rogers Corporation, High Performance Foams Division, Bisco Materials Units, 2300 East Devon Avenue, Elk Grove Village, Illinois 60007-6120 生产的，购自 Stockwell Rubber Company, Inc., 4749 Talbot St., Philadelphia, PA 19136 的产品 HT800，其标称厚度为 1/32"（0.79 毫米），并具有下述规格：

压缩力变形：在 25% 变形为 8psi（55 MPa）

在 70℃ 的压缩永久变形：<1%

在 100℃ 的压缩永久变形：<5%

密度：20lb/ft³（0.32 千克/升）

拉伸强度：45psi (310MPa)

伸长率：80%

体积电阻率： 10^{14} 欧姆-厘米

- 5 所述衬垫材料通常需要在 25%应变（变形）下压缩力小于 180MPa，更优选小于 120MPa，最优选小于 60MPa。所述衬垫材料通常在 70℃具有小于 5%的压缩永久变形，更优选小于 3%，最优选小于 1%。所述衬垫材料通常是不导电的。

10 所述衬垫可具有合适的非压缩厚度，这样它可用于密封。通常，所述衬垫的非压缩厚度为 GDL 的非压缩厚度的 50—300%，更优选为 GDL 厚度的 80—200%，最优选为 GDL 厚度的 100—150%。

本发明的 MEA 可用于燃料电池组中，如与本申请同日提交的待审美国专利申请号 10/294224 所述。

本发明用于燃料电池 MEA、电池组和系统的设计和制造。

- 15 本发明的各种改进和变化对于本领域的普通技术人员来说是显而易见的，它们并没有离开本发明的范围和原理。应该理解，本发明的并没有局限于上述的描述性实例。

20