

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819212.8

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100385721C

[22] 申请日 2003.6.11 [21] 申请号 03819212.8

[30] 优先权

[32] 2002.6.13 [33] US [31] 10/171,295

[86] 国际申请 PCT/US2003/018406 2003.6.11

[87] 国际公布 WO2003/107468 英 2003.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.8

[73] 专利权人 通用汽车公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 甄苏珊

[56] 参考文献

US5981097A 1999.11.9

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 庞立志

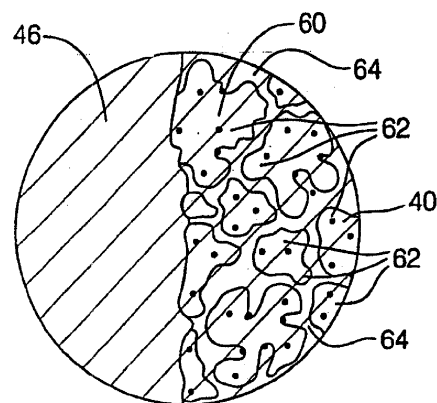
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制造膜电极装置的方法

[57] 摘要

提供了一种制造膜电极装置的方法。这种方法包括提供无孔的底物(72)，后者具有足够的完整性而可以重新使用，或者它被成形为一个环圈。一种淤浆被形成，它包括离子性导电材料(64)、电子导电性材料(60)、催化剂(62)和一种溶剂。淤浆被施敷到无孔底物上、例如，在不连续区域的图案中。淤浆被干燥而形成移画印花的图案。这些图案被粘接到膜上，然后底物从图案上以基本上不受损害的方式剥离，从而使它能够重新使用。



1. 一种用来制造膜电极装置的方法，它包括：
提供无孔底物，后者具有足够的结构完整性，可以重新使用；
形成一种淤浆，它包含离子性导电的材料，电子性导电的材料、
催化剂和一种溶剂；
把淤浆施敷在无孔底物上；
干燥施敷的淤浆以形成移画印花法的图案；
把所述图案粘接到膜上；和
从图案上以基本不受损害的条件剥离底物，使它可以重新使用。
2. 权利要求 1 的方法，它进一步包括此后清洗无孔底物的步骤。
3. 权利要求 2 的方法，其中的清洗步骤进一步包括把选自异丙醇、正丙醇、乙醇、甲醇和水的一种或多种溶剂，施敷到无孔底物上。
4. 权利要求 1 的方法，其中无孔底物包括一种金属薄膜。
5. 权利要求 4 的方法，其中的金属薄膜是通过把金属薄膜层压到另一种薄膜材料上而提供的，这另一种薄膜材料至少为无孔底物提供了某种结构完整性。
6. 权利要求 1 的方法，其中两种移画印花法的图案被形成，并且每个所说的图案通过热压被粘接到薄膜的相对的面上。
7. 权利要求 1 的方法，其中的干燥步骤包括将淤浆置于红外灯下。
8. 权利要求 1 的方法，其中的施敷步骤包括选自印刷和喷雾工艺的涂布方法。
9. 权利要求 1 的方法，其中的粘接步骤进一步包括在离子交联聚合物的玻璃化转变温度或高于此温度条件下的热压。
10. 权利要求 1 的方法，其中的电子性导电材料是碳，并且催化剂是一种金属。
11. 权利要求 1 的方法，其中的离子性导电材料是一种全氟磺酸盐离子交联聚合物。
12. 一种制造膜电极装置的方法，它包括：
提供无孔底物的转圈；
形成包含离子性导电材料、电子性导电材料、催化剂和溶剂的淤浆；

把淤浆施敷到无孔底物上，形成由不连续的区域组成的图案；

干燥淤浆以形成许多与在无孔底物上的不连续区域相应的移画印花图案；

把上述图案粘接到多个薄膜相对的面上，以形成多个膜电极装置；和

从无孔底物的转圈上剥离膜电极装置。

13. 权利要求 12 的方法，它进一步包括随后清洗无孔底物的步骤。

14. 权利要求 13 的方法，其中的清洗步骤进一步包括往无孔底物上施敷选自异丙醇、正丙醇、乙醇、甲醇和水的一种或多种溶剂。

15. 权利要求 12 的方法，其中无孔底物的转圈包含一层金属薄膜。

16. 权利要求 15 的方法，其中的金属薄膜被层压在另一种薄膜材料上，后者提供了额外的结构完整性。

17. 权利要求 12 的方法，其中把移画印花图案粘接到相反的面上的步骤是同时发生的。

18. 权利要求 12 的方法，其中无孔底物的转圈具有足够的结构完整性，可以被重新使用。

19. 权利要求 12 的方法，它进一步包括连续地把无孔底物的转圈进行移动。

20. 权利要求 12 的方法，其中的施敷步骤包括选自印刷和喷雾工艺的涂布方法。

21. 权利要求 12 的方法，其中粘接步骤包括在离子交联聚合物的玻璃化转变温度或高于此温度的条件下进行热压。

22. 权利要求 12 的方法，其中电子性导电材料是碳，并且催化剂是一种金属。

23. 权利要求 12 的方法，其中离子性导电材料是一种全氟磺酸盐的离子交联共聚物。

制造膜电极装置的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及 PEM/SPE 燃料电池，并且更具体地是涉及一种制造电极和膜电极装置的方法。

发明背景

[0002] 电化学电池能合乎各种应用的需要，特别是当它以燃料电池的形式运作时。燃料电池已被提议用于许多应用场合，包括电动车辆的动力设备以替代内燃机。在一种燃料电池设计中，使用一种固体聚合物电解质（SPE）膜或质子交换膜（PEM），来在阳极和阴极之间提供离子交换。气体和液体燃料都可以在燃料电池中使用。实例包括氢和甲醇，优选氢。氢被提供到燃料电池的阳极上。氧（以空气的形式）是电池氧化剂并被提供到电池的阴极上。电极被制成多孔性的导电材料，诸如编织石墨、石墨化的薄片或炭纸，以使得燃料能分散在面向燃料供应电极的膜表面上。一种典型的燃料电池被描述于 USPN 5, 272, 017 和 USPN 5, 316, 871（Swathirajan 等人）。

[0003] 燃料电池涉及的重要问题包括，电化学反应发生的反应表面、催化这种反应的催化剂、离子电导介质和传质介质。燃料电池所产生的功率成本部分地依赖于制备电极和膜电极装置（MEA）的成本。燃料电池所产生的功率成本之所以大于与之竞争的产生功率的替代方法的成本，部分地就是归因于制备这类电极和 MEAs 的成本。然而，基于氢的燃料电池产生的功率是合乎需要的，因为氢是环保可以接受的，而且氢燃料电池是有效的。

[0004] 这样，就希望改进这类装置的制造并降低其成本，从而使燃料电池用于运输方面更有吸引力。

发明概述

[0005] 按照本发明的一个方面，是提供了一种用来制造膜电极装置的方法。按照本发明这方面所提供的方法，包括提供一种无孔底物，后者具有足够的结构完整性，可以重新使用。一种淤浆被形成，其中

包含离子性导电材料、电子性导电材料、催化剂和一种溶剂。把淤浆施敷到无孔底物上,并进行干燥以形成移画印花用的图案。这种图案被粘接到膜上,然后从图案上在基本上不受到损伤的条件下剥离底物,从而使它能被重新使用。

[0006]按照本发明的另一个方面,是提供一种制造膜电极装置的方法。按照这方面,这种方法包括提供一种无孔底物的转圈。也形成一种淤浆,其中包含离子性导电材料、电子性导电材料、催化剂和一种溶剂。把淤浆施敷到底物上形成不连续区域的图案。淤浆被干燥以形成许多相应于底物上的不连续区域的移画印花图案。把这些图案粘接到许多膜的相反的面以形成许多膜电极装置。这种膜电极装置再从无孔底物的转圈上剥离。

[0007]由下面的提供的详尽描述,本发明进一步的应用性领域将变得很明显。应该理解这些详尽描述和具体实例虽然指明了本发明优选的实施方案,但仅打算用于示例说明的目的,而不想限制本发明的范围。

附图简述

[0008]由附图的详尽描述,本发明将变得更充分地理解,其中:

[0009]图 1 是一个未组装的电化学燃料电池的示意图,它具有按本发明优选实施方案制备的膜电极装置;

[0010]图 2 是图 1 膜电极装置横截面的图片说明;

[0011]图 3 是具有石墨片的另一种优选膜电极装置类似于图 2 的图片说明;

[0012]图 4 是显示图 2 所示膜电极阴极侧的一部分放大视图的图片说明;

[0013]图 5 是说明按照本发明优选方法的流程图;

[0014]图 6 是显示在图 5 所示工艺的步骤中金属箔底物上电极层的图片说明;

[0015]图 7 是显示有阳极、膜、阴极和底物片在图 5 所示工艺步骤中的膜电极装置的图片说明;

[0016]图 8 是按照本发明优选的连续方法组装膜电极的工艺和设备的图片说明; 以及

[0017]图9显示的是按图5工艺形成的膜电极装置的电池电势对电流密度的函数图形,与用ePTFE作为移画印花底物所形成的膜电极装置的电池电势对电流密度函数图形的比较。

优选实施方案的详述

[0018]以下优选实施方案的描述在性质上仅仅是示例说明性的,它不应以任何方式限制本发明和它的应用或它的用途。例如,虽然本发明在这里是参照燃料电池来描述,但它也可以一般地应用于电化学电池。

[0019]本发明是致力于形成用于燃料电池中的电极和膜电极装置。在详尽描述本发明之前,了解燃料电池的一些基本元件和膜电极装置的组件是有帮助的。参照图1,其中以图片的未组装形式显示出并入了膜电极装置12的电化学电池10。说明的电化学电池10被组建为燃料电池。电化学电池10包括不锈钢端板14、16;石墨方块18、20,其上带有开口22、24使气体的分布变得容易;垫片26、28;涂碳的集电器30、32,它们分别带有连接线31、33;以及膜电极装置12和所包含的电解质。两套石墨方块、垫片和集电器,即18、26、30和20、28、32分别被称为各自的气体 and 电流传输装置36、38。阳极连接线31和阴极连接线33被用来和外电路相连接,外电路可包括其它的燃料电池。

[0020]电化学燃料电池10包括气体反应物,其中之一是由燃料源37提供的燃料,另一个是由源39提供的氧化剂。从源37、39来的气体分别经各自的气体 and 电流传输装置36和38扩散到MEA12相反的一面。分别地,36和38也被称为电导气体分布介质。

[0021]参照图2,按照本发明优选实施方案制备的膜电极装置12包括多孔性的电极40,它在燃料一边形成阳极42,在氧一边形成阴极44。阳极42通过固体聚合物电解质(SPE)膜46与阴极44分离。SPE膜46提供离子传输通道使燃料电池10中的反应变得容易进行。电极42、44通过电极42、44之间的最初接触提供质子转移,并且离子交联聚合物46为这样的质子转移提供基本上连续的聚合物接触。按此,电池10的膜电极装置12具有膜46,它把第一和第二个相对的表面50、52分隔开,并在表面50、52之间具有一定的厚度或中间膜区域

53。各自的电极 40，即阳极 42 和阴极 44，在表面 50、52 相应的一边很好地粘接在膜 46 上。

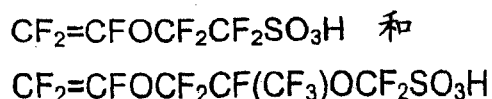
[0022]参看图 3，按照本发明工艺制造的另一种优选的 MEA 包括各自的电极 40（阳极 42，阴极 44），它进一步包括各自的第一和第二个四氟乙烯（四氟乙烯涂布、浸渍过的）石墨片 80、82，它们在膜 46（图 3 中）的各自一边。阳极活性材料被安置在膜的第一表面 50 和第一薄片 80 之间；阴极活性材料被安置在第二表面 52 和第二薄片 82 之间。每片涂四氟乙烯的薄片 80、82 的厚度约为 7.5 至 13 密耳。

[0023]本发明所用的固体聚合物电解质（SPE）膜 46，在本领域是一种众所周知的离子导电材料。典型的 SPE 膜已被描述于美国专利 4,272,353 和 3,134,697，以及 Journal of Power Sources，第 29 卷第 367-387 页。

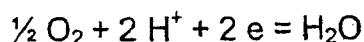
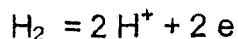
[0024]这种 SPE 膜或薄片，是离子交换树脂膜，这种树脂在它们的聚合物结构中包括离子基团；它的一种离子组份被固定或保持在聚合物基质上，并且至少有一种其它的离子组份是运动的、可被置换的离子，后者通过静电平衡与固定的离子组份缔合在一起。运动离子在适当条件下被其它离子置换的能力赋予这些材料以离子交换特性。

[0025]这种离子交换树脂，可通过聚合一些成份的混合物来制备，其中之一含有离子组份。一大类阳离子交换、质子导电性树脂，是所谓磺酸阳离子交换树脂。在磺酸膜中，阳离子交换基团是水合的磺酸基，它通过磺化反应被连接在聚合物骨架上。

[0026]把这些离子交换树脂形成膜或薄片，在本领域中也是众所周知的。优选的类型是全氟化磺酸聚合物电解质，其中整个膜结构具有离子交换特性。这些膜可在市场买到，市售磺化的全氟化碳、质子导电膜的典型实例是 E. I. DuPont de Nemours & Co. 以商品名称 Nafion 出售的产品。其它类似物由 Asahi Glass and Asahi Chemical Company 出售。这类质子导电膜可以通过例如具有下列结构的单体来表征：



[0027]在本发明的电化学燃料电池 10 中，膜 46 是阳离子可渗透的质子导电膜，具有 H^+ 离子作为运动离子；燃料气体是氢、氧化剂是氧或空气。整个电池反应是氢氧化成水，在阳极 42 和阴极 44 上分别发生的反应如下：



[0028]因为氢被用作燃料气体，所以总的电池反应的产物是水。典型地，产物水在阴极 44 上被排出，阴极是在氧一边的电极 40。典型地，然后通过简单地流走或蒸发让水排出。不过，如果需要，也可以提供装置在水形成时收集它并将其从电池 10 带走。

[0029]在电池 10 中良好的水控制，可使电化学燃料电池 10 成功地长期运作。在载流燃料电池 10 的聚合物电解质膜 46 内，水含量的空间变化源于水和质子 (H^+) 由阳极 42 运送到阴极 44 的电渗阻力、在阴极 44 上通过氧还原反应产生的水、进口气流的增湿条件以及水从阴极 44 向阳极 42 的“反扩散”。水控制技术和与之有关的电池 10 的设计，被描述于美国专利 5,272,017 ('017) 和 5,316,871 ('871) 中，它们分别以其整体在此引入作为参考。虽然水控制对于燃料电池 10 的运作是一个重要的方面，但同样重要的是，在整个电极 40 上达成燃料和氧化剂的良好分布和运动。为达到这一目的，重要的是要有一个电极 40，它具有比较均匀的多孔结构并且具有良好的结构完整性。

[0030]催化剂移画印花图案，是按后面描述的方法，由催化剂淤浆的干燥层形成的。这种催化剂移画印花图案包含碳，并且催化剂分布和填充量，是按照发生在燃料电池 10 中的氢氧化反应和氧还原反应的需要来决定的。此外，有效的质子转移是通过埋置在膜 46 内的电极提供的。按此，电池 10 的膜电极 12 具有膜 46 把相对的表面 50、52 分隔开，在表面 50、52 之间保留着一定厚度或中间膜区域 53。各自的电极 40，即阳极 42 和阴极 44 被很好的粘接在膜 46 上，各自相应于表面 50、52 当中的一面。电极 40 良好的孔隙率和结构完整性，使膜电极装置 12 的形成变得容易。

[0031]如图 4 所示，每个电极 40 形成相应的一组粉细分开的碳颗

粒 60，它支承在很粉细分开的催化剂颗粒 62 上，并且质子导电材料 64 与这些颗粒相混合。应该注意形成阳极 42 的碳颗粒 60 可能和形成阴极 44 的碳颗粒 60 不相同。此外，在阳极 42 上的催化剂填充量也可以和阴极 44 上的不相同，虽然阳极 42 和阴极 44 上的碳颗粒和催化剂填充特性可能不相同，但是两个电极 40 的基本结构仍然一般地是相类似的，如取自图 2 的图 4 放大部分所显示的那样。

[0032]为了引导 H^+ 离子到催化剂 62 进行反应提供连续的途径，质子（阳离子）导电材料 64 被分散在每个电极 40 的整个表面，并和碳颗粒及催化剂颗粒 60、62 混合在一起，安置在许多由催化剂颗粒所限定的孔隙中。按此，在图 4 中，可以看到质子导电材料 64 围绕着碳颗粒和催化剂颗粒 60、62。

[0033]碳颗粒定义的孔隙中，有一些是在碳颗粒 60 中以空洞形式存在的内部孔隙 62；而另一些孔隙是在相邻碳颗粒之间的空隙。内部孔隙也被称为微孔，它一般具有的等价半径（尺寸）小于大约 2 纳米（nm）或 20 埃。外部孔隙也被称为中孔，它一般具有的等价半径（尺寸）超过约 2 纳米并可高达 20 纳米或 200 埃。存在于碳颗粒物质中的总表面积被称为 BET 表面积，用 $m^2/克$ 表示。BET 表面积计量了存在于物质中的中孔和微孔两者的表面积。像这里所使用的，术语“孔隙”和“一些孔隙”既是指中孔和微孔，也是用来指内部和外部的孔隙，除非另外指明。

[0034]膜电极装置 12 具有充分的气体运动和分布，使反应物、即燃料、氧化剂和催化剂之间的接触达到最大。这一区域是一种多孔的催化层，它形成电极 40、70 并包含催化剂颗粒 62、电子导电材料颗粒 60 及离子导电材料颗粒 64。这种干燥的多孔催化剂层是一种移画印花图案，一旦铸塑溶剂被除去，它就变成电极 40。表征良好电极 40 的三个标准是，气体通向催化剂层的途径、电连续性和质子通向离子交联聚合物的途径。一种典型的离子交联聚合物是全氟化磺酸聚合物，用来制造膜电极装置 12 的典型离子交换聚合物是 Nafion。

[0035]参照图 5 的流程图，本发明的一种优选的工艺包括制造催化剂淤浆，如在 100 所指示的那样。催化剂淤浆常被称为墨汁，并且这一术语在这里可以互换地使用。像这里所使用的术语混合物，是指已被混合在一起的一些物质的组合，并且打算用来涵盖混合物、淤浆

或溶液。术语淤浆是指这样一种混合物，其中在连续的流体相、通常是液相中有一些悬浮的未溶解的材料，并且在液相中的液体一般是溶剂。术语溶液是指这样一种混合物，其中一种溶质被溶解在一种溶剂中，从而形成包含两种或多种不同物质的单一相。催化剂淤浆最初被制备成质子导电聚合物的溶液，后者在这里被称为离子交联聚合物（例如 Nafion），它带有电子导电材料、典型地是碳的颗粒，以及催化剂的颗粒。

[0036] 电子导电性材料，例如碳，典型地是淤浆的催化剂支承物，并且催化剂典型地是一种金属。这样，催化剂层状分散物是由支承在高表面碳，诸如 Vulcan XC-72 上的贵金属催化剂和一种离子交联聚合物溶液，诸如 Nafion (DuPont Fluoroproducts, NC) 在一种溶剂中形成的溶液的混合物所组成。优选的催化剂包括一些金属诸如铂 (Pt)、钯 (Pd)；以及金属 Pt 和钼 (Mo)、Pt 和钴 (Co)、Pt 和铑 (Ru)、Pt 和镍 (Ni)、Pt 和锡 (Sn) 的混合物。离子交联聚合物典型地是以它在选定溶剂中、以所需的初始浓度买来的，并加入另外的溶剂，将离子交联聚合物的浓度调节到在淤浆中所需的浓度。淤浆供选择地可包含聚四氟乙烯。催化剂和催化剂载体通过诸如超声波或球磨这类技术被分散到淤浆中，在典型淤浆中平均附聚物的尺寸在 50 至 500 纳米范围内。用不同的分散技术所制造的淤浆，在性能上会有稍许变化，这是由于产生的颗粒大小范围有一些差异所致。

[0037] 催化淤浆的形成包含 1 克 5 至 80 重量%催化活性材料在碳上、例如 Pt 在碳上的一类，以及 8 克 1 至 30 重量%离子交联聚合物溶液和一种溶剂的一类。催化剂填充量，在碳上的重量%是按照需要和具体应用的要求来选择的。离子交联聚合物对碳的重量比率优选在 0.20:1 至 2.0:1 范围内，更优选是在 0.25:1 至 1:1 范围内。

[0038] 在淤浆中，固体物对液体物的比率优选在 0.15:1 至 0.35:1 范围内，这相当于固体在淤浆中按重量计含量为 13%至 27%。更优选的范围为 0.2:1 至 0.3:1 或按重量%计算固体物在淤浆中的含量为 16%至 23%。对于给出的说明书，溶剂约占淤浆质量的 80%，催化剂、离子交联聚合物和碳约占其余 20%。可使用的溶剂包括醇类，例如异丙醇和正丙醇，乙醇，甲醇，水，或水和醇类的混合物。高度优选溶剂在室温是可挥发的。

[0039]工艺的下一步涉及把催化剂淤浆涂布到底物上,后者如102所指示的那样具有足够的结构完整性,可以重新使用。底物优选无孔的金属片材。这种无孔底物可以用任何适宜的材料来制造。无孔的金属底物最好是用选自铝、铜、金、镍、铂、银、不锈钢、钛和锡这类金属来制造;更优选用铝、镍、不锈钢、钛和锡;还更优选底物是用铝来制造。

[0040]这种无孔金属底物优选具有足够的厚度,以使它在运作过程中,不会受到损害(例如当被置于这里所公开的温度、压力和加工步骤条件下时)。有一些以前的底物,例如,与本发明的无孔金属底物形成对照,在移画印花图案的剥离步骤中已知具有可被变形的强度。最好是,不要使无孔金属底物由于膜电极装置的形成过程而被置于皱折条件下。相反,这种无孔金属底物也不要太厚,以致在膜电极形成之后不能从膜电极装置上使底物被剥离。这种无孔金属底物优选厚度至少为大约1密耳(0.03毫米)的片材,更优选厚度至少为2.5密耳(0.06毫米)。底物厚度优选约5密耳(0.13毫米);更优选小于大约0.35密耳(0.09毫米)。

[0041]金属底物结构完整性的一部分,可通过把比较薄的金属片材或金属箔层压到另一种片材上来提供。即使在这种情况下,金属片材也会有足够的结构完整性,使它在膜电极装置的形成过程中不受到损伤,从而使层压物能重新使用。例如,这类层压底物的金属片材优选不会由于膜电极装置形成工艺的结果而产生裂纹或丢失材料。

[0042]这种无孔底物也优选使用这样的金属底物,它进一步能使底物的重新使用性变得容易。此外,由于它的无孔性质,淤浆组份也不能渗入到底物的孔隙中去。因为在几次使用之间无需从底物孔隙中除去什么组份,所以底物容易重新使用。例如,底物表面在几次使用之间只要用一种溶剂把表面简单地擦净就行。在几次使用之间用来清洗底物的溶剂优选前面已经讨论过的那些溶剂。

[0043]由于无孔金属底物的结构完整性,底物的边(例如,角落处)可能具有足够刚性,以致如果让它不适当地接触SPE膜,就可能对后者造成损伤。不适当的接触导致膜电极装置的损伤,诸如通过刺穿SPE膜。这样,也要优选底物的尺寸,使得它的边在加工过程中保持和SPE膜分开。类似地,优选无孔金属底物被这样操作,即要使得

在加工过程中不让它不适当地接触到 SPE 膜。

[0044]如在流程中的 102 所指示的,制备好的催化剂淤浆被涂布到无孔的金属底物 72 上。例如,这种催化剂淤浆以一层或多层被铺展在金属底物上,并在 104 处被干燥,形成具有预先选定的催化剂浓度的移画印花图案。催化剂淤浆可通过任何涂布技术被施敷到底物上,例如,可通过印刷工艺或喷涂工艺。优选的工艺有网板印刷工艺或 Mayer 棒涂布工艺。Mayer 棒涂布也被称为用计量棒涂布,在网板印刷或涂布工艺的领域中是众所周知的。厚度范围为 3 至 25 微米或更厚的涂层是容易获得的,并可在通过 Mayer 棒涂布的底物上被干燥。已经干燥好的催化剂层 70 的移画印花图案经放大后的横截面,被说明于图 6 中的底物 70,可继续参看图 5。

[0045]催化剂层 70 被干燥,如流程图中 104 所指示的那样。层 70 是通过从催化剂层 70 中挥发掉溶剂来干燥的。依赖于在淤浆中的溶剂,施敷的淤浆被干燥以及从中除去溶剂所选用的温度范围在室温至 100℃ 之间。红外灯可被用来使干燥过程要得容易。干燥也可借助抽真空来完成。干燥也可供选择地分两步进行。刚刚涂布之后,移画印花图案可在 25℃ 干燥一段时间。典型地,这一初步干燥时间为约 10 分钟至约 20 分钟。接着,移画印花图案可在红外灯下干燥,直到所有溶剂被除去。在室温或在红外灯下干燥,可充分地除去催化剂层中的所有溶剂。干燥步骤之后,移画印花图案被称重以测定其固体物含量。均匀的催化剂层如图 6 所示,它在干燥步骤之后产生在底物上。

[0046]如图 5 流程的 106 所示,上述催化剂层然后通过热压粘接到聚合物电解质膜上,热压可在升高的压力条件下,在离子交联聚合物的玻璃化转变温度或高于该温度下进行。在此温度下,离子交联聚合物(例如 Nafion)开始流动,并由于受压而很好地分散到形成的多孔结构中。通过在高于玻璃化转变温度条件下进行加工,在电极和膜之间可以形成良好的粘接。

[0047]参照图 7,这种工艺优选把金属底物 72 和已干燥的催化剂 70 阳极层放置在 SPE 膜 46 的一边,并把金属底物 72 和已干燥的催化剂 70 阴极层 44' 放在 SPE 膜 46 的相反一边。这样,优选同时地把干燥的催化剂层 42、44 两者热压到 SPE 膜 46 的两边。这一过程典型地被称为移画印花图案,因为这种转移过程涉及把已干燥的催化剂层 70、

即电极膜 40, 施敷到膜 46 上。供选择地, 也可以分别把移画印花图案 70 相继地粘接到膜 46 上。

[0048] 回转 to 图 5, 底物 72 然后从已干燥的催化剂层 40、70 剥离, 如 108 所示, 同时留下形成的膜电极装置, 如图 2 中所示那样。底物 72 可在热压后的任何时间被除去。底物 72 可以在让底物稍为冷却以后简单地拉出。底物 72 优选对电极 40、70 具有比较低的粘合性。这种低粘合性能保证在把电极 40、70 粘接到膜 46 以后, 底物 72 将能够从电极 40、70 剥离。然后可取出形成的膜电极装置 12, 它可以被积累供后续使用, 也可以立即进一步加工成燃料电池组。底物 72 然后优选溶剂洗净, 如在 110 指示的以及前面已讨论过的那样。底物 72 然后可供重新使用, 如 112 指示的那样, 催化剂淤浆再次被涂布到底物上, 如在 102 所示那样。这一过程可以重复许多次。

[0049] 参照图 8, 它说明一种优选的工艺实施方案, 从淤浆制备站开始, 它被指示于 114。这种工艺使用两卷底物 72, 每卷按箭头指示方向环绕各滚筒 116 作连续的环运动。在涂布站 118, 一层淤浆层 70 被涂敷到底物 72 上。最好是, 催化剂淤浆或墨汁是以图案涂布到底物上的。例如, 淤浆可用印刷工艺或喷涂工艺铺展, 如前面描述过的那样。在干燥站 120, 淤浆 70 被干燥, 并且干燥后的淤浆 70 形成阳极 42 和阴极 44。干燥站 120 优选包括红外干燥灯。在一个供选择的实施方案中, 干燥站简单地是空间的延伸, 它足够让室温下淤浆通过这种延伸而被干燥。

[0050] 将一卷 SPE 膜 46 中心地提供于带有形成电极 42、44 的干燥淤浆的支承物 72 之间。热压站 122 使用一对加热的辊来把电极 42、44 (它们被安置在底物 72 上并排布成图 7 中所示的样子) 热压到 SPE 膜 46 的两边。供选择地, 加热的平板可用来代替辊。带有电极 40、70 的支承物 72 被热压到膜 46 上, 那里电极 40、70 是在支承物 72 和膜 46 之间。热压之后, 支承物 72 即在剥离站 124 处从膜 46 上剥离, 这是通过围绕滚筒 116 使底物转向, 留下干燥的电极薄膜 70 在膜 46 的两边而实现的。

[0051] 供选择地, 提供一种支承物部件 (图上未显示), 在它上面 SPE 膜 46 可以运动。这种支承部件优选与底物 72 相同的材料制成。电极移画印花图案 40、70 在底物 72 上被分隔开, 从而在第一次

热压操作期间, SPE 膜 46 的一边有移画印花图案粘接在上面, 而在 SPE 膜 46 的对面一边, 只有支承部件和空白的底物 72 压在它上面。然后 SPE 膜由于被粘接到移画印花图案上, 而将它的支承部件转移到底物 72 上。由另一卷底物 72 来的第二个电极移画印花图案 40、70, 然后被安置在 SPE 膜的相反一边, 并通过第二次热压操作, 把它粘接到膜上。然后把底物 72 从用这种工艺形成的膜电极上剥离, 后者是在 72 被清洗并返回到涂敷站 118 重新使用之前实施的。

[0052]回到图 8 的实施方案, 底物 72 然后通过清洗站 126, 在那里底物被, 例如, 用溶剂喷雾然后擦净以除去溶剂。此后, 底物 72 即返回到图案涂布站 118, 这可通过环绕滚筒 116 运行来实现。这样, 上述工艺即可利用同一底物 72 再次重复。

[0053]膜电极装置在从非多孔性底物层 72 剥离之前, 如图 7 中所示。装置包括电解质膜 46, 它每一边的电极 40、70 和每个电极 40、70 的支承材料 72。这种带有多孔支承层的膜电极装置被热压, 使电极 40、70 和膜 46 之间形成强的粘接。在把膜电极装置用于燃料电池之前可将底物材料 72 除去。这种操作程序在制造膜电极装置时可被应用于阳极和阴极的制作。

[0054]如前所述, 所说明的设备能够, 例如, 以连续的或分步的工艺来操作。在分步工艺中底物的转圈运动优选分步起动和停止。更优选采用连续工艺, 这时底物的转圈连续地运动。例如, 如说明的加热挤压滚筒或供选择的运动板即使在热压操作过程中也可用来使底物的转圈连续运动。

[0055]对上述实施方案可以作出许多修饰。例如, 可以使用单一的底物圈, 并使 SPE 膜的每一边热压上同种底物的不同移画印花图案。这样, 在第二个图案被热压到 SPE 膜相反一边之前, 可将第一个图案剥离。

[0056]实施例: 下面是按照这里所述工艺制备的膜电极装置的实施例。先用催化剂制备出催化剂墨汁, 催化剂优选包括按重量计约 20% 至约 80% 的支承在碳上的 Pt 或 Pt 合金, 其余重量百分数即碳含量。具体地说, 50% Pt 和 50% C 的催化剂被用于这一实施例中。在这种情况下, 是用 1 克 50 重量% 的 Pt 被装载在 XC-72 Vulcan 碳 (马萨诸塞州 Natick 的 E-Tek, Inc. 生产) 上的催化剂。

[0057]这种催化剂与 8 克 5 重量%的 Nafion 溶液 (SE-5112) 相混合, 该溶液可从 DuPont 公司买来, 作为本实施例中的离子交联聚合物, 从 Asahi Glass 公司买来的 Flemion 以及其它类似产物也可被用作离子交联聚合物。溶液中的溶剂为 60 重量%水和 35 重量%醇类。此外, 可往混合物中加入水和醇, 以使得混合物中水和醇的总量, 提升到占混合物的大约 30 重量%至大约 59 重量%。这一混合物, 或淤浆, 在使用前进行球磨 24 小时。结果就得到催化剂墨汁。

[0058]这种墨汁通过 Mayer 棒涂布工艺被涂布在移画印花图案底物上, 后者为厚度 3 密耳的铝箔片。使用合适的 Mayer 棒尺寸, 来获得所需厚度及随后的催化剂填充量。在这个实施例中, 使用了编号为 80 的 Mayer 棒, 干燥的催化剂层厚度约 14 微米, 得到的催化剂填充量为大约 0.4 毫克 Pt/厘米²。

[0059]涂布后, 移画印花图案在室温干燥, 直至大部分溶剂被挥发。在这一实施例中, 初始的干燥时间为大约 15 分钟。但是, 可将底物在室温继续干燥另外 30 分钟或更长时间。供选择地, (如在本实施例中), 移画印花图案可进一步在红外 (IR) 灯下干燥约 5 分钟至约 10 分钟, 以蒸发掉任何残留溶剂。

[0060]干燥之后, 可将另外一层稀的离子交联聚合物溶液 (稀释成 Nafion 在甲醇中的 1 重量%溶液), 供选择地喷雾到干燥的催化剂层顶部, 如本实施例这样。分析数据指出, 没有离子交联聚合物被吸收进箔状底物内, 因此, 所有在墨汁中的离子交联聚合物都被转移到膜上。喷雾这另一层离子交联聚合物溶液, 可以改善催化剂层和聚合物电解质膜之间的接触, 从而导致接触电阻的降低。在喷雾稀的离子交联聚合物溶液之后, 底物再一次在红外灯下干燥约 5 分钟, 以驱除任何残留的溶剂。

[0061]如上所述, 完全形成并干燥后的移画印花图案, 被安置在聚合物电解质膜的每一边。这种催化剂移画印花图案, 被安排在聚合物电解质膜相对的两边, 并且箔片底物朝外地暴露着。在这一实施例中, 依赖于膜电极装置的尺寸, 这一构造在 400 psi 和 145℃温度条件下, 被热压约 4 分钟至约 8 分钟。对于本实施例这样一个 50 厘米²的膜电极装置, 包括粗略为同样尺寸的移画印花图案在内, 热压操作为约 4 分钟至约 5 分钟。

[0062]然后，在从膜电极装置的每一边剥离铝箔底物以前，把该膜电极装置在室温冷却约一分钟。除去底物后，只剩催化剂移画印花图案保留在膜的每一边。这样就最终形成了膜电极装置（MEA）。这一装置也被称为催化剂涂布的膜（CCM）。底物然后可被重新使用，即在它上面形成别的移画印花图案。

[0063]参照图 9，它提供了一条极化曲线，后者说明电池电压和电流密度之间的关系。所作曲线相应于用这里描述的工艺制造的膜电极装置，后者用 3 密耳厚度的铝箔作为移画印花图案底物。也作出了用延伸的 PTFE 作为底物的工艺制造的膜电极装置的极化曲线。如看到的那样，用两种方法所制得的膜电极装置的极化曲线实际上是相同的。不过使用本发明方法时，如前面已讨论过的那样，在使用制作在可重新使用的底物上的移画印花图案时达到了节省费用的益处。

[0064]本发明的描述在性质上仅仅是示例说明性的，这样，那些并不偏离本发明要旨所作的改变也打算包括在本发明范围以内。这类改变不应被认为是偏离了本发明的精神和范围。

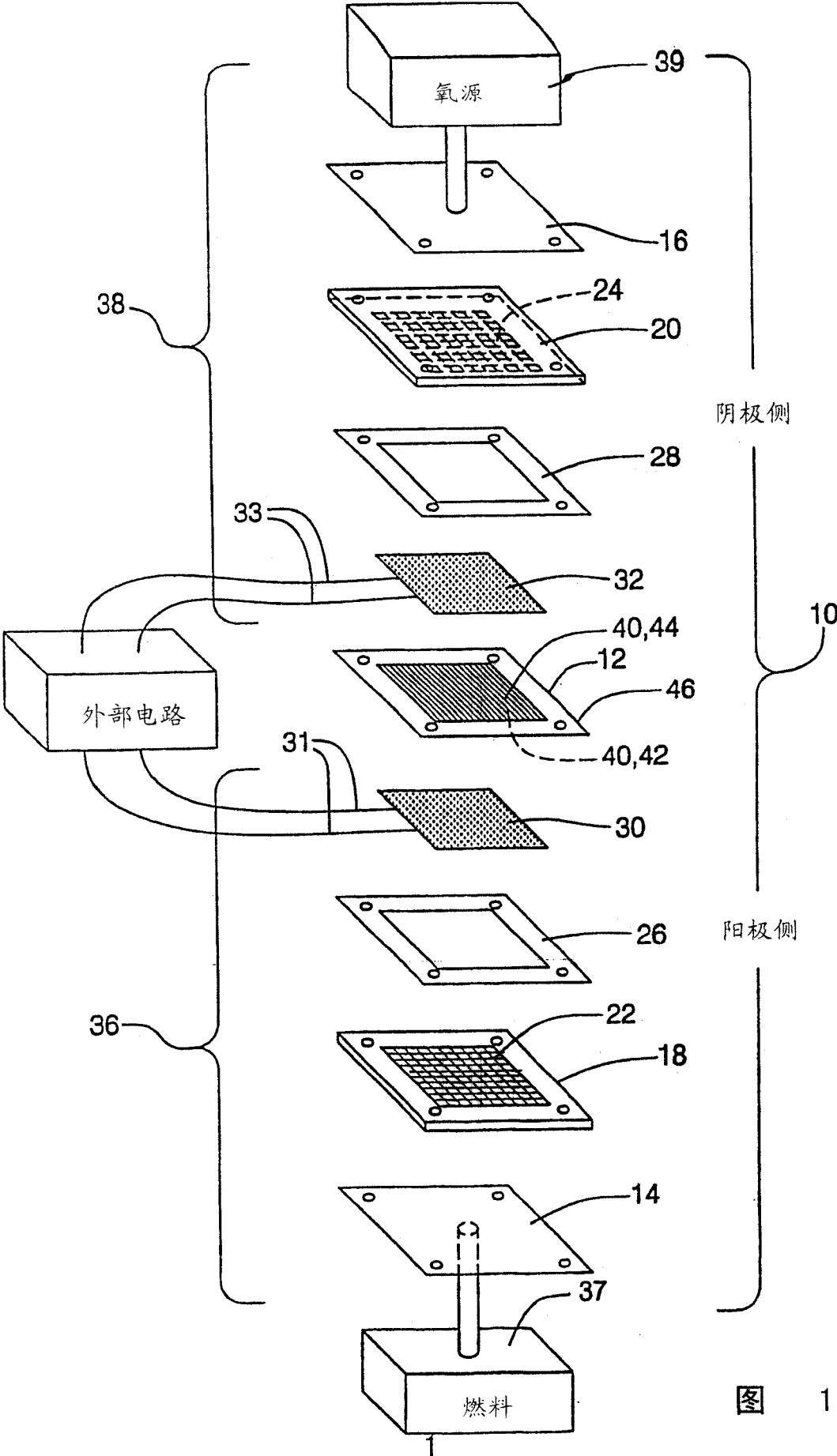


图 1

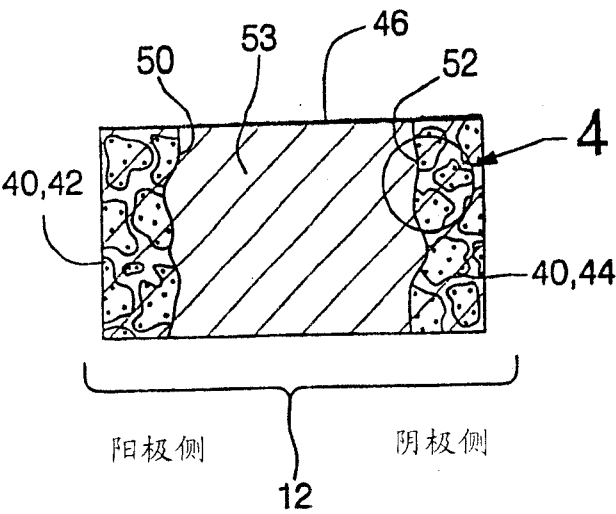


图 2

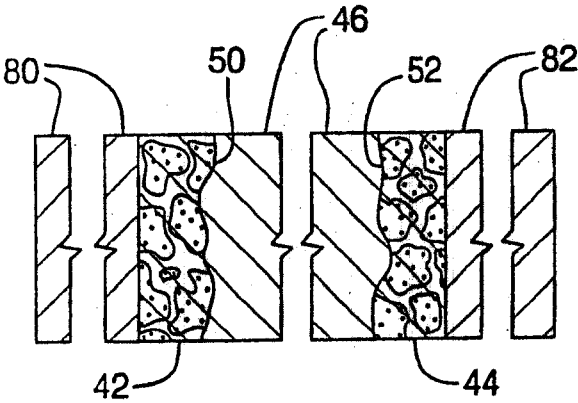


图 3

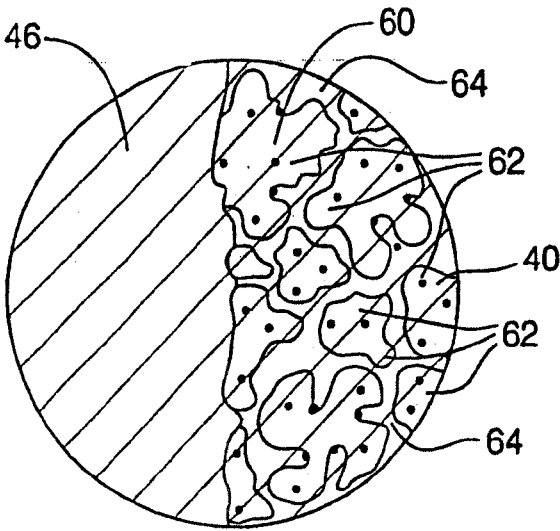


图 4

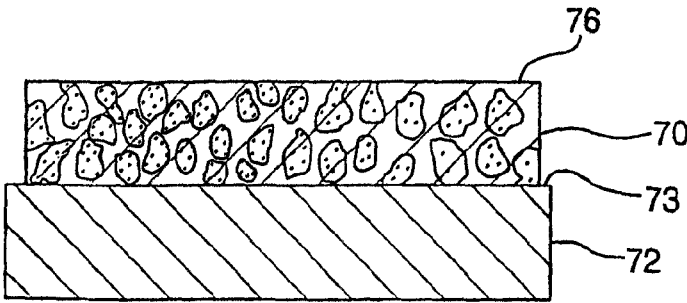
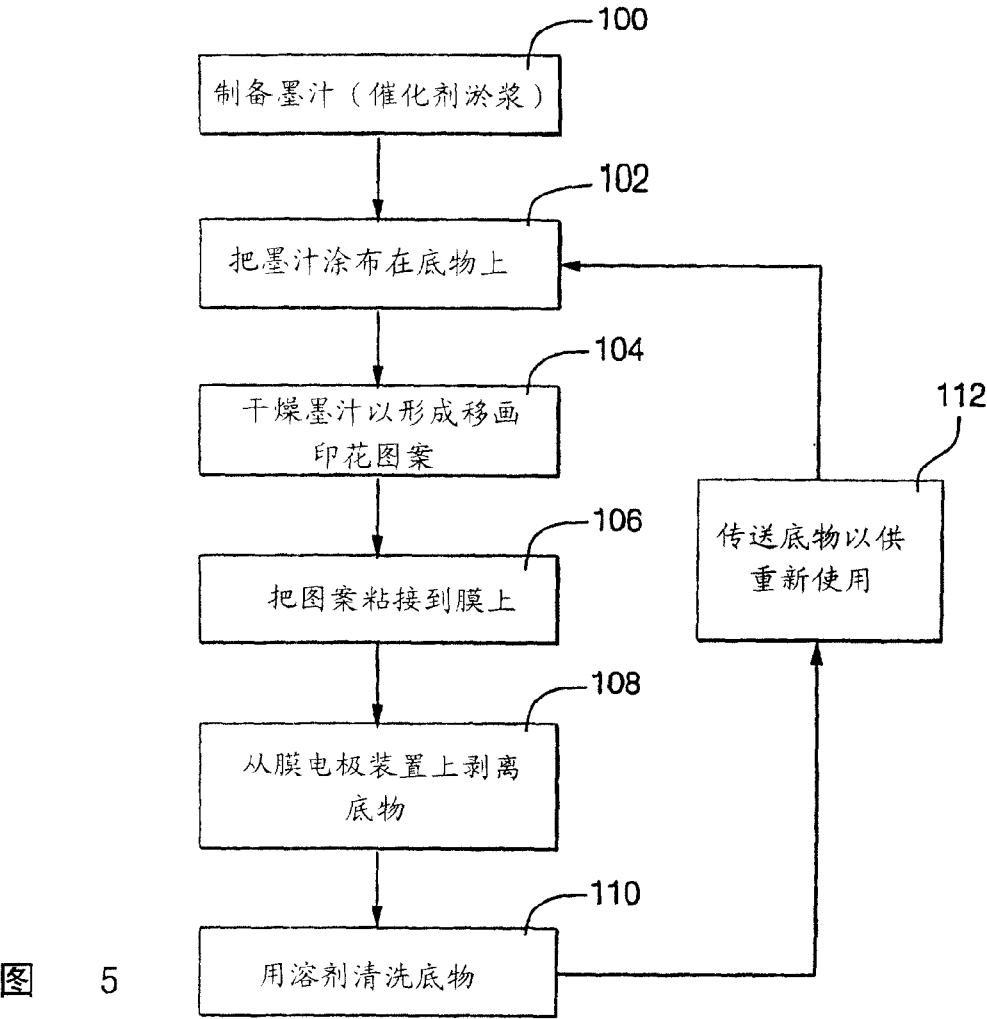


图 6

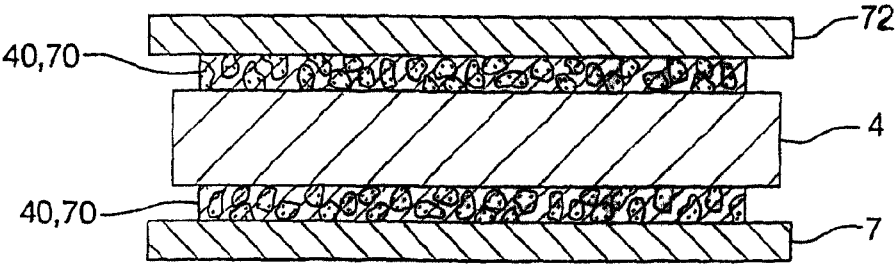


图 7

