

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01M 4/86 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022463.2

[45] 授权公告日 2009年4月15日

[11] 授权公告号 CN 100479238C

[22] 申请日 2004.8.5

[21] 申请号 200480022463.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.5 [33] KR [31] 10-2003-0054098

[86] 国际申请 PCT/KR2004/001969 2004.8.5

[87] 国际公布 WO2005/013396 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[73] 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 李尚铉 金革年 文高永 郑夏澈

朴京一 宋星旻

[56] 参考文献

US5415888A 1995.5.16

JP9-180727A 1997.7.11

JP2001-345110A 2001.12.14

审查员 蒲俊红

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

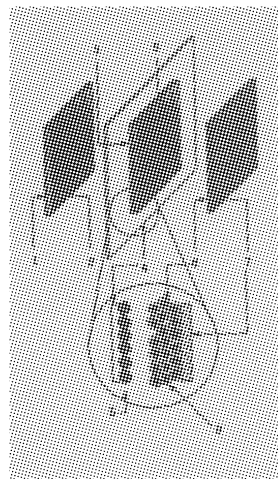
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 7 页

[54] 发明名称

具有最小界面阻力的混合膜电极组合件及其  
制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种膜电极组合件及其制造方法，该膜电极组合件包括：由阳极和阴极组成的电极，所述阳极包括气体扩散层和含催化剂材料的活性层，所述阴极包括扩散层和含催化剂材料的活性层；和插入到阳极和阴极之间的电解质膜，其在膜的一侧或两侧包括含催化剂材料的活性层，将电极热压到电解质膜上，其中在气体扩散层上涂布活性层时，活性层的粘度范围为 100cPs 至 10,000cPs。本发明的膜电极组合件具有在膜与电极之间的低界面阻力、以及很高的催化剂有效性和优良的功率密度，并能够大量生产。



1. 一种膜电极组合件，其包括：

由阳极和阴极组成的电极，所述阳极包括气体扩散层和含催化剂材料的活性层，所述阴极包括扩散层和含催化剂材料的活性层；和

插入到阳极和阴极之间的电解质膜，其在膜的一侧或两侧包括含催化剂材料的活性层，将电极热压到电解质膜上，

其中按如下在电极的气体扩散层上形成活性层：用电解质粉末涂布催化剂，将涂布的催化剂粉末与溶剂混合，以制得催化剂油墨，将该催化剂油墨涂布到气体扩散层上；以及

其中在气体扩散层上涂布活性层时，活性层的粘度范围为 100cPs 至 10,000cPs，以及在电解质膜上涂布活性层时，活性层的粘度小于 10cPs。

2. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中在气体扩散层上涂布活性层时，活性层的粘度范围为 1,000cPs 至 10,000cPs。

3. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中用电解质涂布形成电极活性层的催化剂粒子。

4. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中在电解质膜的阳极侧表面上涂布的催化剂与阳极活性层的催化剂相同，在电解质膜的阴极侧表面上涂布的催化剂与阴极活性层的催化剂相同。

5. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中通过幕涂法将气体扩散层上的活性层涂布到气体扩散层上。

6. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中通过喷涂法将电解质膜上的活性层涂布到电解质膜上。

7. 如权利要求 1 所述的膜电极组合件，其中电解质膜上形成的活性层的量为气体扩散层上形成的活性层重量的 1-100wt%。

8. 一种制造权利要求 1 至 7 的膜电极组合件的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在电解质膜表面上形成含催化剂材料的活性层；
- (b) 在气体扩散层表面上形成含催化剂材料的活性层；和
- (c) 将气体扩散层热压到电解质膜上，

其中按如下进行步骤(b)：用电解质粉末涂布催化剂，将涂布的催化剂粉末与溶剂混合，以制得催化剂油墨，将该催化剂油墨涂布到气体扩散层上以形成活性层；以及

其中，将步骤(a)中被施用到电解质膜上的活性层的粘度控制在小于 10cPs 的范围内，以及将步骤(b)中被施用到气体扩散层上的活性层的粘度控制在 100cPs 至 10,000cPs 的范围内。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中在步骤(a)中，通过喷涂法将气压法供给的催化剂油墨涂布到干电解质膜上。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中在步骤(a)中，通过热干燥器将电解质膜保持在干燥状态。

11. 如权利要求 8 所述的方法，其中以 20-100℃的操作温度进行步骤(a)。

12. 如权利要求 8 所述的方法，其中在 50-200℃的操作温度和 5-100kg/cm<sup>2</sup> 的压力下进行步骤(c)。

13. 如权利要求 8 所述的方法，其中步骤(b)还包括对气体扩散层进行干法涂布过程。

## 具有最小界面阻力的混合膜电极组合件及其制造方法

### 技术领域

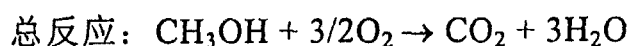
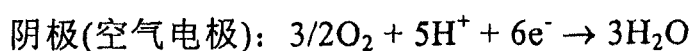
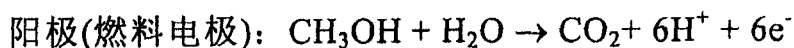
本发明涉及膜电极组合件(MEA)及其制造方法,膜电极组合件是燃料电池的关键组件。更具体地,本发明涉及适于大量生产并且在膜和电极之间具有低界面阻力的膜电极组合件、及其制造方法。

### 背景技术

作为新型的发电机,近来燃料电池受到了许多关注。在不远的将来,燃料电池将作为汽车电池、发电用电源或便携式电源而取代现有的发电机。

聚合物电解质燃料电池是一种直流发电机,它通过电化学反应将燃料的化学能直接转化为电能。它包括配有膜电极组合件和双极板的连续堆积复合体,所述膜电极组合件是燃料电池的心脏,所述双极板用于收集产生的电力并提供燃料。膜电极组合件是指该组合件包括:在燃料(甲醇水溶液或氢)与空气之间发生电催化反应的电极;和传递氢离子的聚合物膜。

在一方面,所有电化学反应均由两个单独的反应组成,即发生在阳极(燃料电极)的氧化反应和发生在阴极(空气电极)的还原反应,其中用聚合物电解质膜将两个电极相互隔开。在直接甲醇燃料电池中,将甲醇和水代替氢提供给阳极,将甲醇氧化过程中产生的氢离子通过聚合物电解质膜传递到阴极,通过与供应到阴极的氧进行还原反应来产生电力。该反应如下:



直接甲醇燃料电池的电极典型地为扩散电极。该电极由两个层组成：气体扩散层(电极载体层)和活性层。气体扩散层用作载体并用于扩散燃料，气体扩散层由碳纸或碳布制成。活性层与聚合物电解质膜相邻以引起充分的电化学反应，活性层由分散在碳粒子中的铂催化剂粒子、或者铂黑或合金黑制成。在三相界面区域发生电化学反应，在该区域内，从气体扩散层扩散的燃料暴露给在电解质膜与活性层的铂催化剂粒子之间的界面。因此，扩大电化学反应中可利用的三相反应区域面积，并以最大可能的程度将铂催化剂置于三相反应区域内，这对于提高性能是很重要的。但是，与液体电解质不同，固体聚合物电解质膜能渗入到电极中的深度被限制在  $10\mu\text{m}$ ，由此限制了可扩大的三相反应区域的面积，并且对于暴露于三相反应区域的铂催化剂，仅一部分能参与燃料电池中的电化学反应。因此，为了增加燃料电池的功率密度，需要如下电极结构：其三相反应区域的面积达到最大，将最大可能量的铂置于接触电解质的活性层内。

在直接甲醇燃料电池的初始发展阶段，使用按如下方式制造的电极：通过喷涂等在用作扩散层的碳纸或碳布上添加铂黑粒子，以形成活性层，通过热压法将活性层粘着到电解质膜上。但是，现有结构的问题在于，活性层和电解质膜之间的界面阻力很大，使得结构效率很低，大量催化剂粒子渗入扩散层，因此没有参与反应，这说明高价的贵重催化剂是无效的。

在解决这些问题的努力中，提出了如同在贴花印刷方法(美国专利 6,391,486)和溅射沉积方法(美国专利 6,171,721)中的直接在电解质膜上形成催化层的方法。

但是，贴花印刷方法包括：独立地形成活性层，然后用电解质膜层压活性层，但是该方法对于层压步骤需要的温度高于电解质膜的玻璃化转变温度，因此需要单独的预处理，这使得方法复杂化。另一个

问题是不能适当传递独立形成的活性层。

在溅射沉积方法中，可增加催化剂效率，但是催化剂的结晶性质会导致形成厚度大于  $1\mu\text{m}$  的薄膜，从而阻止阳离子的迁移。因此，仅有非常少量的催化剂会不可避免地被使用，导致功率密度减少。此外，溅射沉积方法的问题在于，不能获得高于给定水平的功率密度，因为半导体过程的特性而使用高真空区域，这增加了生产成本和时间，使得该方法不适于大量生产。

虽然上述涂布方法有其自身的优点，但它们也有严重的问题，即难以在固体聚合物电解质膜和纳米级催化剂粒子间形成稳定的界面。

#### 附图简述

图 1 为本发明混合膜电极组合件的示意图。

- 1: 阳极扩散层;
- 2: 阳极活性层;
- 3: 电解质膜活性层;
- 4: 电解质膜(聚合物膜);
- 5: 电解质膜活性层;
- 6: 阴极活性层;
- 7: 阴极扩散层; 和
- 8: 用电解质涂布的催化剂。

图 2 显示了在如下两种情况之间将电解质膜层压到催化活性层的状态的比较，一种情况为在扩散层上形成催化层(图的上部)，另一种情况为在电解质膜上形成催化层(图的下部)。

图 3 为分别用作扩散层的碳布(左侧)和碳布(右侧)的显微镜照片。

图 4 显示了，根据涂布扩散层时所用催化剂油墨的粘度，催化剂粒子如何参与反应。

图 5 为制备催化剂油墨的方法示意图。

图 6 为使用掩模涂布催化活性层的电解质膜的透视图。

图 7 为用丝网印刷法在气体扩散层上涂布活性层的方法示意图。

- 9: 丝网印刷机;
- 10: 自动进料口;
- 11: 活性层(催化层);
- 12: 压缩辊; 和
- 13: 气体扩散层(碳纸或碳布)。

图 8 显示了比较例 1 和 2 以及实施例 1 中制造的膜电极组合件的电流-电压曲线和功率密度曲线。

图 9 不仅显示了根据电极中催化剂油墨的粘度说明活性层涂布状态的示意图, 而且显示了电极的照片, 通过使用丝网印刷法, 在扩散层上涂布粘度分别为 75cPs(比较例 3)、1,000cPs(实施例 1)、和 15,000cPs(比较例 4)的催化剂油墨, 制造所述电极。

图 10 显示了实施例 1 与比较例 3 和 4 中制造的膜电极组合件的电流-电压曲线和功率密度曲线。

图 11 为电极前侧(左图)和后侧(右图)的照片, 在比较例 5 中, 通过模具式涂布法以 75cPs 的条件在该电极上涂布活性层。

图 12 显示了实施例 1 与比较例 6 中制造的膜电极组合件的电流-电压曲线和功率密度曲线。

图 13 显示了在比较例 7 中, 通过丝网印刷技术涂布活性层的电解质膜的照片。

图 14 显示了实施例 2 和 3 制造的膜电极组合件中, 气体扩散层上涂布的催化层结构。

图 15 显示了氢燃料电池(PEMFC)的电流-电压曲线和功率密度曲线, 所述电池分别包括在实施例 2 和 3 中制造的膜电极组合件。

## 发明内容

因此, 本发明的目的是提供一种新型的制造方法, 其能解决现有技术中发生的形成不稳定界面的问题, 并增加催化剂的有效性。

为了制造能克服上述在现有技术中存在的缺点的膜电极组合件

(MEA), 本发明人进行了大量研究, 从而发现, 与在电解质膜或扩散层上涂布活性层相比, 如果使用混合涂布技术, 其中将含催化剂材料的活性层分别涂布在形成界面阻力的电解质膜和扩散层上, 则能够降低界面阻力, 此外, 在扩散层上形成活性层时控制粘度可增加催化剂的有效性。基于这些发现完成了本发明。

此外, 通过有利于大量生产的幕涂法如丝网印刷、模具式涂布或刮刀涂布, 用混合涂布技术在气体扩散层上涂布活性层。

在一个方面, 本发明提供了膜电极组合件, 其包括: 由阳极和阴极组成的电极, 所述阳极包括气体扩散层和含催化剂材料的活性层, 所述阴极包括扩散层和含催化剂材料的活性层; 和插入到阳极和阴极之间的电解质膜, 在膜的一侧或两侧包括含催化剂材料的活性层, 将电极热压到电解质膜上, 其中在气体扩散层上涂布活性层时, 活性层的粘度范围为 100cPs 至 10,000cPs(参见图 1)。

在另一方面, 本发明提供了制造该膜电极组合件的方法, 该方法包括如下步骤: (a)在电解质膜表面上形成含催化剂材料的活性层; (b)在气体扩散层表面上形成含催化剂材料的活性层; 和(c)将气体扩散层热压到电解质膜上, 其中, 将步骤(b)中施用到气体扩散层上的活性层的粘度控制在 100cPs 至 10,000cPs 范围。在该方法中, 可以同时、按顺序或以相反的顺序进行步骤(a)和(b)。

本发明的特征在于, 在制造膜电极组合件时, 将催化活性层分别涂布到电解质膜和扩散层上, 在扩散层上形成活性层时, 为了减少界面阻力、以及增加催化剂有效性和生产率, 控制活性层的粘度。

#### (1)减少界面阻力

燃料电池中的反应主要发生于催化活性层和电解质膜之间的界面处。也就是说, 使催化剂产生的阳离子通过电解质膜, 在对面的催化



剂上发生电化学反应。由于这个原因，电解质膜和催化活性层之间(形成三相反应区域)的层压状态非常重要。

从图 2 中可见，如果直接在电解质膜上形成催化活性层，将获得电解质膜和催化活性层之间的良好层压状态。另一方面，即使进行热压，在扩散层上涂布催化剂也会阻碍催化剂产生的阳离子迁移至电解质膜，因为电解质膜(nafion)渗入催化活性层中的深度受到限制。

可以用阻抗测量法检查界面阻力。例如，使用 Zahner IM6 阻抗分析仪，通过双电极阻抗法测量单个电池中 MEA 的阻抗，即：在 1M-1kHz 区域内，以 5mV 的交流电幅度，用 400sccm 流速的氢气通过参比电极，用 2000sccm 流速的空气通过工作电极，从而测量阻抗，结果显示，直接涂布(在电解质膜上形成活性层的情况)的界面阻力为  $25-30\text{m}\Omega \times 6.25$ ，间接涂布(在扩散层上形成活性层的情况)的界面阻力为  $35-40\text{m}\Omega \times 6.25$ 。

因此，本发明的目的在于，在膜电极组合件中，通过在电解质膜和气体扩散层两者上都涂布催化活性层来减少界面阻力。

## (2)增加催化剂有效性

增加催化剂有效性的第一种方法是增加 MEA 中催化剂的电化学利用效率，第二种方法是在制造 MEA 的过程中增加催化剂的涂布量。

(a)燃料电池中的电化学反应发生在催化剂(例如 Pt 或 Pt-Ru)、燃料(例如甲醇溶液)、和离子交联聚合物(例如 nafion 离子交联聚合物)均存在的三相反应区域内。因此，不在三相反应区域内的催化剂不参与反应，这降低了催化效率。

如果在气体扩散层(GDL)上形成催化层时使用稀催化剂油墨，则尺寸小于约  $1\mu\text{m}$  的催化剂粒子会渗入到扩散层的孔中(参见图 3 和 11)，

从而减少反应中使用的催化剂量。为了增加催化效率(即电化学反应中 MEA 的效率), 催化剂粒子必须不损失到扩散层(GDL)中(参见图 4)。

为了这个目的, 本发明的特征在于, 通过空气喷涂法, 用催化活性层涂布离子交联聚合物膜(Nafion 膜), 即发生主要反应的电解质膜, 通过丝网印刷或模具式涂布, 将高粘度催化剂油墨涂布到气体扩散层(GDL)上。这样可以制造催化活性层, 而不会使催化剂损失到扩散层中。

(b)在用于将催化层涂布到电解质膜的空气喷涂法中, 喷制催化剂粒子的粘合速率非常低, 为约 30wt%, 损失率为剩余的 70%, 这降低了催化剂有效性。因此, 本发明的特征在于, 为了减少电极的界面阻力, 将少量催化层涂布到电解质膜上, 为了增加催化剂有效性, 将大部分催化活性层涂布到扩散层上(对于旋转丝网印刷法, 粘合速率大于 90%)。

### (3)增加生产率

在将大部分催化活性层涂布到扩散层上时, 本发明利用了幕涂法如丝网印刷、模具式涂布或刮刀涂布, 这使得大量生产很容易。

下面详细描述本发明。

#### 1. 制备用于活性层的催化剂油墨

在燃料电池中, 阳极(燃料电极)和阴极(空气电极)的活性层内都包含用于电化学反应的催化材料。

可用于本发明的催化剂材料包括: Pt 黑、Pt-Ru 黑、碳载铂(镀铂的碳, Pt/C)、碳载铂-钌(Pt-Ru/C)、铂-钼(Pt-Mo)黑、碳载铂-钼(Pt-Mo)、铂-铑(Pt-Rh)黑、碳载铂-铑、和其它铂基合金。

阳极用催化剂优选为 Pt-Ru 或 Pt-Ru/C, 阴极用催化剂优选为 Pt

或 Pt/C。阳极反应产生的 CO 会使催化剂中毒，从而降低催化剂活性。为了防止这种现象，优选使用 Ru 作为助催化剂。

可以将催化剂粒子分散在碳粒子中，或用铂黑或合金黑制造催化剂粒子。

可用于本发明的催化剂载体的例子包括基于炭黑的所有常规载体，例如 Vulcan XC-72R、Vulcan XC-72、乙炔黑、Kejon 黑、和珠状炭黑(black pearl)，以及导电络合氧化物如氧化铂和氧化钌。

在与阳极表面相对的电解质膜表面上施用的活性层催化剂材料优选与阳极上的活性层材料相同，与阴极表面相对的电解质膜表面上施用的活性层催化剂材料优选与阴极上的活性层材料相同。

但是，分别被施用到扩散层和电解质膜上的催化剂油墨的组成和涂布方法是彼此不同的。换句话说，用小于 10cPs 的低粘度催化剂油墨涂布电解质膜，因为优选用空气喷涂法涂布它。而且，优选用 100-10,000cPs、更优选 1,000-10,000cPs 的高粘度催化剂油墨涂布气体扩散层(GDL)，从而优选通过丝网印刷、刮刀涂布或模具式涂布法来涂布它。

阳极活性层的溶剂/分散介质优选与阴极活性层的溶剂/分散介质相同。可用于本发明的溶剂/分散介质的非限制性例子包括：水、丁醇、异丙醇(IPA)、甲醇、乙醇、正丙醇、乙酸正丁酯、和乙二醇。

催化剂油墨中溶剂/分散介质的含量优选为所用催化剂重量的 1-30%倍。催化剂油墨的粘度可根据催化剂的量而改变，根据粘度确定涂布方法。

为了增加催化剂的利用效率，重要的是制备催化剂油墨，其中催

化剂在该催化剂油墨中充分分散，不发生聚集。为了这个目的，在本发明中优选以合适的量混合异丙醇(IPA)、NAFION 溶液和水，制得充分分散的溶剂混合物，将其与催化剂混合并搅拌，以使催化剂充分分散，然后进行 5 分钟超声研磨处理，以使该混合物与催化剂均匀混合。关于催化剂油墨的制造方法，参见图 5。

阳极活性层用催化剂油墨的组成包含但不限于：Pt-Ru 或 Pt-Ru/C、Nafion 离子交联聚合物(占催化剂重量的 30wt%)、和溶剂(为催化剂重量的 1-30 倍)，阴极活性层用催化剂油墨的组成包含但不限于：Pt 或 Pt/C、Nafion 离子交联聚合物(占催化剂重量的 30wt%)、和溶剂(为催化剂重量的 1-30 倍)。

## 2. 在电解质膜上涂布催化剂油墨(第一步)

电解质膜作为氢离子( $H^+$ )的导体。

可用于本发明中的电解质膜的非限制性例子包括：Nafion™膜(由 DuPont Corp 制造，全氟磺酸)、Flemion(Asahi glass Co.)、aciplex(Asahi Chemical Co.)、和 Gore-select(Gore Co.)、以及所有阳离子电解质膜。

电解质膜可以是复合电解质膜，或是表面经亲水处理的膜。

优选通过气压法来供应催化剂油墨，并通过喷涂法将催化剂油墨涂布到完全干燥的电解质膜上，从而用催化剂涂布电解质膜。在这种情况下，涂布到电解质膜上的活性层的粘度范围优选为 1-10cPs。

在第一步中，优选用喷涂法将催化剂油墨涂布到电解质膜的表面上。这是因为喷涂法具有如下优点，即允许在聚合物电解质膜表面上直接形成催化剂薄层，从而确保了连续界面并增加催化剂的有效性。另一个原因是，通过丝网印刷法将催化活性层涂布到电解质膜上会使电解质膜变形(参见图 13)。

此时，在制造膜电极组合件的过程中，为了防止催化剂油墨的溶剂溶胀电解质膜，将电解质膜保持在干燥状态是很重要的。因此在喷涂过程中，优选使用热干燥器连续蒸发催化剂油墨溶剂，以将电解质膜保持在干燥状态。为了这个目的，优选使用空气喷涂法。

喷涂法的一个例子是使用喷枪。

在用喷枪喷涂时，可以使用的载气的例子包括惰性气体如氮气和空气。在用喷枪喷涂时，载气的压力可以在 0.01atm 至 2atm 范围内。

在电解质膜上形成活性层时，操作温度优选在 20℃至 100℃范围内。操作温度大于 120℃会引起 Nafion 的降解问题，因为它接近 140℃，即 Nafion 的玻璃化转变温度(Tg)。此外，操作温度可以根据所用电解质膜的 Tg 而改变。

除了喷涂法，将催化剂油墨涂布到电解质膜上的方法还包括物理气相沉积法，它用 RF 磁控管溅射或热蒸发器在膜上涂布非常少量的催化剂。具体地，为了防止溅射所致的催化剂晶体生长，可以采用与碳或导电材料一起进行共溅射。

优选使用掩模将活性层涂布到电解质膜上。也就是优选形成图案。这是因为要求电解质膜的面积大于反应所需的面积，因为它必须不仅作为电解质的迁移通道，而且还必须抑制反应物(甲醇或氢、氧)的流动(参见图 6)。

电解质膜上形成活性层的量优选为扩散层上形成活性层重量的 1-100wt%。优选以小于 1 $\mu$ m 的厚度在电解质膜上形成活性层。这是因为在扩散层上涂布大部分催化剂是有利的，因为对于大量生产，涂布法如丝网印刷比喷涂法更有利。

### 3. 在扩散层上涂布催化剂油墨(第二步)

虽然扩散层上所用催化剂油墨的材料组成与电解质膜上所用催化剂油墨的材料组成相同,但优选其包含的溶剂比率不同于电解质膜上所用催化剂油墨的溶剂比率。具体地,优选扩散层上的催化剂油墨具有稠的粘度,而电解质膜上的催化剂油墨具有稀的粘度。

可以用碳纸或碳布(由 SGL、toray 等制造)形成扩散层。

如果使用甲醇作为燃料,为了有效地供应甲醇,优选由未用 Teflon 进行防水涂布的碳纸或碳布制成阳极所用的扩散层。在这种情况下,为了除去反应后产生的水,优选由用 5-20wt% Teflon 进行防水涂布的碳纸制成阴极扩散层。

用于在气体扩散层上形成活性层的催化剂油墨的粘度优选为 100-10,000cPs,更优选 1,000-10,000cPs。

在扩散层上形成活性层的过程中,最重要的是控制催化剂油墨的粘度。这是因为,在扩散层上形成活性层的过程中,膜电极组合件的电流-电压曲线和功率密度随着对粘度的控制而改变。也就是说,如果催化剂油墨粘度很低,催化剂粒子就会渗入多孔扩散层内,使得不参与反应的催化剂粒子显著增加,以至于催化剂性能不足,需要使用大量的催化剂。具体地,在阳极的扩散层侧,渗入的催化剂粒子会严重阻碍燃料甲醇溶液的扩散。由于这个原因,需要高粘度的催化剂油墨。

在扩散层上涂布活性层用催化剂油墨的方法包括幕涂法(例如丝网印刷、刮刀涂布或模具式涂布)和喷涂法。

为了防止催化剂粒子(小于  $1\mu\text{m}$ )渗入扩散层的内部孔而降低催化剂的有效性,需要使用具有最高可能粘度的催化剂油墨。因此,幕涂

法比喷涂法如空气喷涂更有利。此外，幕涂法对大量生产是有利的。

在气体扩散层上形成催化层时，优选使用被电解质粉末涂布的催化剂，以形成三相反应区域，同时有利于控制催化剂油墨的粘度。然后，优选将用电解质(Nafion)涂布的催化剂粉末与溶剂或分散介质混合。所用溶剂或分散介质的例子包括水和醇，例如丁醇、异丙醇(IPA)、和正丙醇(NPA)。如果将 Nafion 溶液添加到催化剂油墨中以形成三相反应区域，则会降低催化剂油墨的粘度，使催化剂油墨不适于丝网印刷。因此，优选通过预处理过程控制催化剂的粘度，在预处理过程中，将 Pt 黑或 Pt-Ru 黑添加到 Nafion 溶液中，在干燥箱中干燥 Nafion 溶液的溶剂，从而在催化剂粒子表面上仅涂布 Nafion 电解质。通过上述催化剂预处理过程，可以根据催化剂与溶剂的混合比容易地确定催化剂的粘度。

使用丝网印刷机，在气体扩散层上涂布按上述制备的催化剂油墨的过程示于图 7 中。

因为对于大量生产，涂布方法如丝网印刷比喷涂法更有利，所以在扩散层上涂布大部分催化剂是有利的。因此，当在扩散层上形成大部分活性层时，优选在电解质膜上形成厚度小于  $1\mu\text{m}$  的活性层。

在气体扩散层上形成活性层的步骤中，优选在涂布催化层后，干燥剩余的催化剂油墨的溶剂。优选用热轧法干燥气体扩散层上形成的活性层，从而制造电极。

#### 4. 电极和电解质膜的组合

通过热压，将涂布到电解质膜上的活性层粘合到被涂布到气体扩散层上的活性层(催化层)上，从而制造膜-电极组合件(MEA)。

优选在  $50\text{-}200^\circ\text{C}$  的温度和  $5\text{-}100\text{kg}/\text{cm}^2$  的压力下，将电极热压至电

解质膜。

### 有利效果

本发明的膜电极组合件在膜和电极之间的界面阻力很低，而且催化剂有效性很高，并具有优良的功率密度，能够大量生产。

### 实施本发明的最佳方式

下面将通过实施例详细详述本发明。但是应理解，这些实施例是为了说明本发明而给出，并非用于限制本发明的范围。

### 实施例 1

#### 步骤 1：涂布电解质膜侧面

在电解质膜的阳极侧上使用 Pt-Ru 黑作为催化剂，在电解质膜的阴极侧上使用 Pt 黑作为催化剂。以合适的量将 Nafion 溶液、IPA 和水相互混合，以制得充分分散的溶剂混合物。将溶剂混合物与每种催化剂以如下比率混合：催化剂 : Nafion 干重 : 分散介质=1 : 0.3 : 50，搅拌，以使催化剂充分分散，通过超声 5 分钟使它们均匀混合，从而制得催化剂油墨。催化剂油墨的粘度为 1cPs。

用过氧化氢和硫酸预处理用作电解质膜的 Dupont Nafion 膜，然后插入到用作掩模的不锈钢格栅中。用热干燥器在不锈钢格栅的后侧将 Nafion 膜加热 20 分钟，以完全除去水分。热干燥器中的温度为 80°C。然后，取出按上述制备的每种催化剂油墨(阳极侧为 Pt-Ru 黑，阴极侧为 Pt 黑)，用喷枪以 0.1-20cc/cm<sup>2</sup> 的量喷到格栅的前侧，从而形成厚度小于 1μm 的活性层。此时，载气的压力范围为 0.01-2atm，在喷涂过程中，通过用热干燥器在格栅后侧加热 Nafion 膜，连续蒸发催化剂油墨的溶剂。

#### 步骤 2：涂布扩散层

对于用于阳极上的扩散层，使用未用 Teflon 进行防水涂布的碳纸和碳布，以有效供应甲醇。对于用于阴极的扩散层，使用用 5-20wt%



Teflon 进行防水涂布的碳纸，以除去反应后产生的水。

进行如下预处理，其中分别将 Pt 黑催化剂和 Pt-Ru 黑催化剂添加到 Nafion 溶液中，在干燥箱中干燥 Nafion 溶液的溶剂，从而在催化剂粒子的表面上仅涂布 Nafion 电解质。

使用按上述预处理的 Pt-Ru 黑作为阳极催化剂，使用按上述预处理的 Pt 黑作为阴极催化剂。以合适的量将 IPA 和水相互混合，以制得充分分散的溶剂混合物，然后以如下比率与每种催化剂混合：催化剂:Nafion 干重:分散介质=1:0.3:3。搅拌所得混合物，以使催化剂充分分散，通过超声 5 分钟使它们均匀混合，从而制得催化剂油墨。催化剂油墨的粘度为 1000cPs。

通过图 7 所示的丝网印刷机，将按上述制得的各种催化剂油墨涂布到扩散层上，从而制造催化剂含量为约  $4\text{mg}/\text{cm}^2$  的电极。用热轧法干燥扩散层上形成的活性层，从而制得扩散电极。

### 步骤 3：电极和电解质膜的组合

将含活性层的 Nafion 电解质膜放到按上述制造的两个电极之间，在  $140^\circ\text{C}$  和  $5\text{-}100\text{kg}/\text{cm}^2$  压力下热压 3-10 分钟，从而制得膜电组合件 (MEA)。在该 MEA 中，Nafion 电解质膜稍大于电极，电极和 Nafion 电解质膜的尺寸分别为  $5\text{cm}^2$  和  $16\text{cm}^2$ 。

#### 比较例 1(直接涂布)

重复实施例 1，除了在制造 MEA 时，通过空气喷涂法，仅在电解质膜上使用粘度为 1cPs 的催化剂油墨直接形成催化层(活性层)。

#### 比较例 2(间接涂布)

重复实施例 1，除了在制造 MEA 时，通过空气喷涂法，仅在扩散层上使用粘度为 1cPs 的催化剂油墨涂布催化层(活性层)，然后通过热

压法与电解质膜组合。

比较例 3(用粘度小于 100cPs 的催化剂油墨涂布扩散层)

重复实施例 1, 除了在扩散层上涂布催化层(活性层)时, 使用粘度为 75cPs 的催化剂油墨。

比较例 4(用粘度大于 10,000cPs 的催化剂油墨涂布扩散层)

重复实施例 1, 除了在扩散层上涂布催化层(活性层)时, 使用粘度为 15,000cPs 的催化剂油墨。

比较例 5(用粘度小于 100cPs 的催化剂油墨模具式涂布扩散层)

重复实施例 1, 除了通过模具式涂布法, 用粘度为 75cPs 的催化剂油墨将催化层(活性层)涂布到扩散层上。

图 11 为按比较例 5 制造的电极的前侧(左图)和后侧(右图)的照片。

如图 11 所示, 可以发现, 如果使用粘度小于 100cPs 的催化剂油墨, 则催化剂粒子将渗入电极载体(扩散层), 以渗入到扩散层后侧。催化剂粒子渗入扩散层会增加燃料的传质阻力, 因此对性能有负效应。

比较例 6(通过喷涂法在扩散层上涂布催化剂)

重复实施例 1, 除了通过喷涂法, 用粘度为 1cPs 的催化剂油墨将催化层(活性层)涂布到扩散层上。也就是说, 通过喷涂法, 将活性层涂布到扩散层和电解质膜这两者上。

比较例 7(通过丝网印刷将催化剂油墨涂布到电解质膜上)

重复实施例 1, 除了通过丝网印刷法, 使用粘度为 1000cPs 的催化剂油墨将催化层(活性层)涂布在电解质膜上。

如图 13 所示, 当通过丝网印刷法(一种大量生产方法)将活性层涂

布到电解质膜上时，会使用作电解质膜的 Nafion 膜发生严重变形。由于电解质膜的严重变形，催化剂粒子为被均匀涂布，从而不可能制造 MEA。

## 实施例 2

重复实施例 1，除了用 Pt/C(碳载 Pt)分别代替 Pt-Ru 黑和 Pt 黑来作为催化剂(参见图 14)。

## 实施例 3(未用 Nafion 涂布的催化剂粒子的用途)

重复实施例 2，除了在制备要涂布到扩散层上的催化剂油墨时，将未用 Nafion 溶液预处理的催化剂粒子与 IPA、Nafion 溶液和水的溶剂混合物混合，以制备催化剂油墨(参见图 14)。

## 实验

### 1. 测量界面阻力(实施例 1 和比较例 2)

通过双电极阻抗方法，用 Zahner IM6 分析仪测量单个电池中 MEA 的电导率。使 400sccm 氢气扩散通过参比电极，使 2000sccm 空气扩散通过工作电极，以 5mV 的交流电幅度测量 1M-1kHz 区域内的阻抗。

比较例 2(间接涂布)的膜电极组合件的界面阻力为  $35-40\text{m}\Omega \times 6.25$ ，而按实施例 1(直接涂布)通过分别涂布活性层而制得的膜电极组合件具有低的界面阻力，为  $25-30\text{m}\Omega \times 6.25$ 。

### 2. 测量功率密度(实施例 1 与比较例 1 和 2)

测量实施例 1 与比较例 1 和 2 中制造的膜电极组合件的功率密度。

在下列单个电池的操作条件下测量功率密度：阳极催化剂：Pt/Ru 黑；阴极催化剂：Pt 黑；操作温度：80℃；催化剂的用量： $4\text{mg}/\text{cm}^2$ ；燃料：2M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ；1000cc/min 氧；环境压力。

图 8 为膜电极组合件制造方法的功率密度曲线。如图 8 所示，可以发现，按照实施例 1 使用混合涂布法，其功率密度增加了超过 50%。

也就是说，从图 8 中可发现，即使以相同的量使用催化剂，也会显示出不同的性能，间接-直接混合涂布法具有优良的性能。这提示按本发明制造的膜电极组合件具有很高的催化剂有效性。

3. 在扩散层上丝网印刷时，按粘度测量涂布状态和功率密度(实施例 1 与比较例 3 和 4)

图 9 不仅显示了按照电极中催化剂油墨的粘度说明活性层涂布状态的示意图，而且显示了电极的照片，通过使用丝网印刷法，分别将粘度为 75cPs(比较例 3)、1,000cPs(实施例 1)、和 15,000cPs(比较例 4)的催化剂油墨涂布到扩散层上，从而制得所述电极。

从图 9 中可明显看出，在用粘度小于 100cPs(75cPs)的催化剂油墨丝网印刷的比较例 3 的电极中，由于催化剂油墨的粘度很低，催化剂粒子渗入了扩散层。因此，比较例 3 的电极会损失催化剂，并阻碍燃料的扩散。在用粘度大于 10,000cPs(15,000cPs)的催化剂油墨丝网印刷的比较例 4 的电极中，因为催化剂油墨的流动性很差，电极被不均匀涂布。

在一方面，在下列单个电池的操作条件下测量实施例 1 与比较例 3 和 4 制造的膜电极组件的功率密度：

阳极催化剂：Pt/Ru 黑；阴极催化剂：Pt 黑；操作温度：80℃；催化剂的用量：4mg/cm<sup>2</sup>；燃料：2M CH<sub>3</sub>OH；1000cc/min 氧；环境压力。

如图 10 中所示，比较例 3(75cPs)的情况显示性能急剧降低，因为丝网印刷使催化剂粒子堵塞了扩散层的孔，从而在高电流区域造成燃料的传质阻力。一方面，比较例 4(15,000cPs)的情况显示在低电流区域内性能很低，因为催化剂油墨的涂布性很差，催化剂粒子的涂布量低

于所需的装载量。

#### 4. 涂布方法的功率密度(实施例 1 和比较例 6)

测量实施例 1 与比较例 6 制造的膜电极组合件的功率密度。

在下列单个电池的操作条件下测量功率密度：

阳极催化剂：Pt/Ru 黑；阴极催化剂：Pt 黑；操作温度：80℃；催化剂的用量：4mg/cm<sup>2</sup>；燃料：2M CH<sub>3</sub>OH；1000cc/min 氧；环境压力。

在比较例 6 的情况中，通过喷涂法在用作扩散层的碳纸或碳布上形成活性层，用热压法将该活性层与电解质膜组合，喷涂法使明显大量的催化剂粒子渗入到扩散层中，使它们不可能参与反应，并且成为燃料甲醇溶液扩散的阻力。因此，如图 12 中所示，可以发现，在比较例 6 中，在反应很活跃地发生而要求有效供应燃料反应物(甲醇或氢)的高电流区域，传质不平稳，这严重损害了性能。

#### 5. 根据是否用 Nafion 涂布催化剂粒子所得的功率密度(实施例 2 和 3)

在氢燃料电池(PEMFC)中，测量实施例 2 和 3 中制造的膜电极组合件的功率密度。

按照下列单个电池的操作条件测量功率密度：

阳极催化剂：Pt/C；阴极催化剂：Pt/C；操作温度：70℃；催化剂的用量：0.4mg/cm<sup>2</sup>；燃料：H<sub>2</sub>；和环境空气压力。

图 15 显示了在用电解质(Nafion)涂布催化剂粒子的实施例 2 和未用电解质(Nafion)涂布催化剂粒子的实施例 3 之间的比较。如图 15 中所示，用被电解质(Nafion)涂布的催化剂粒子制造的电极具有相对较低的传质阻抗，说明其性能优越。

在实施例 2 中，将用电解质(Nafion)涂布的催化剂粒子涂布到扩散层上，形成电极结构，以最大限度地保留催化剂粒子中的孔，如图 14 的左图所示。通过形成能将燃料顺利供应到催化剂活性部分的通道，保留的孔提高了电极性能。

图1

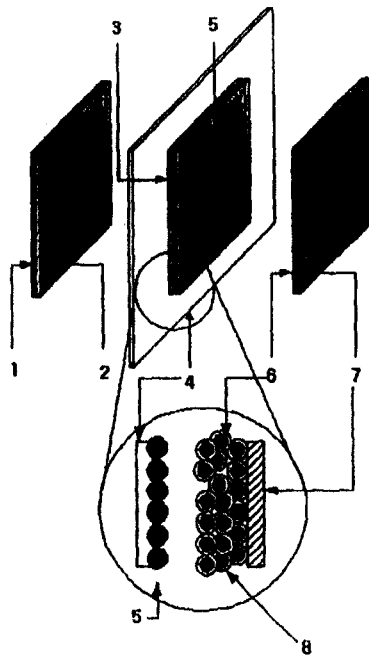


图2

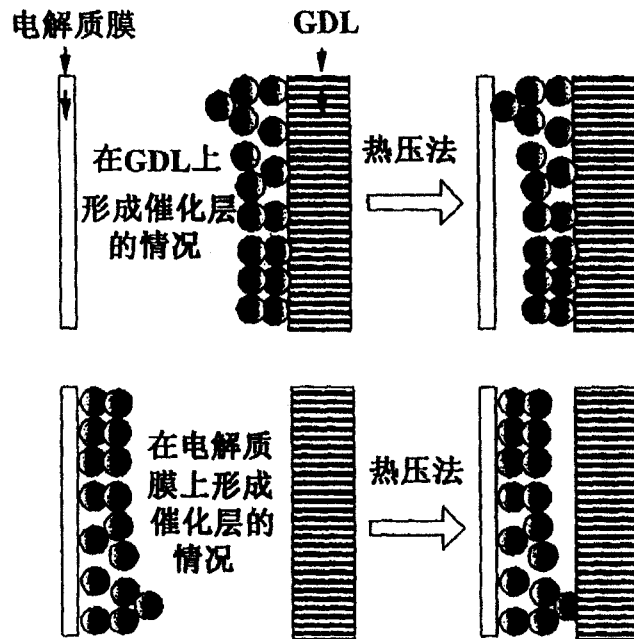






图6

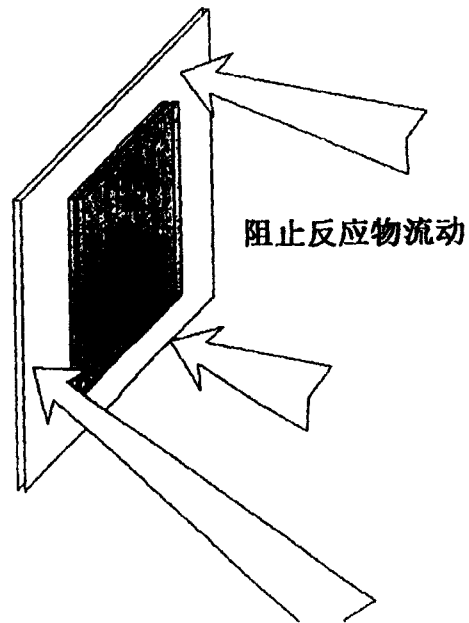


图7

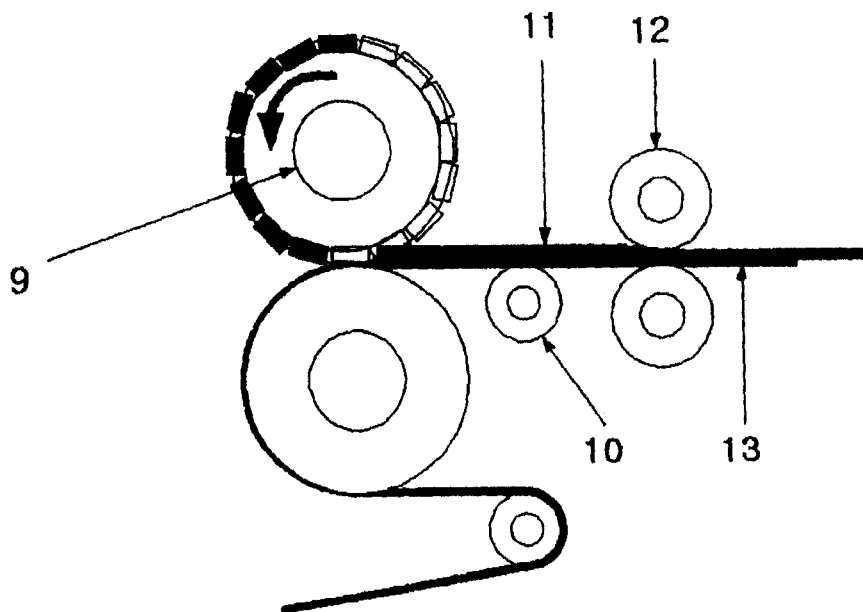


图8

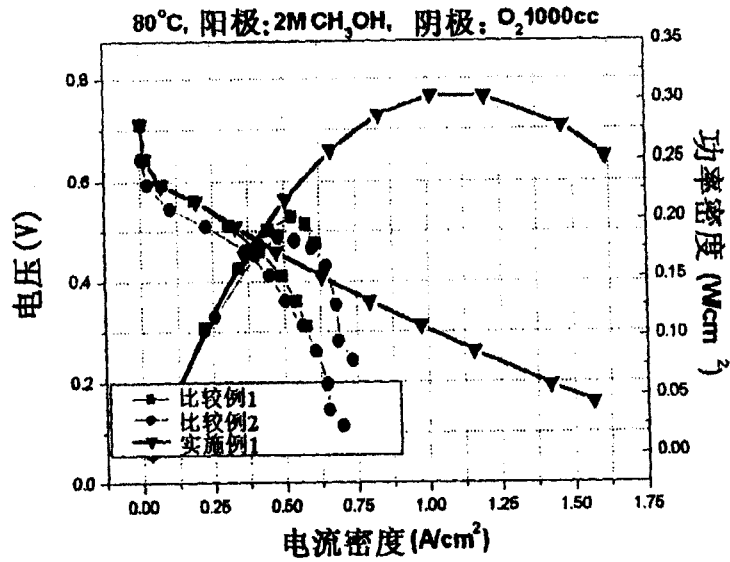


图9

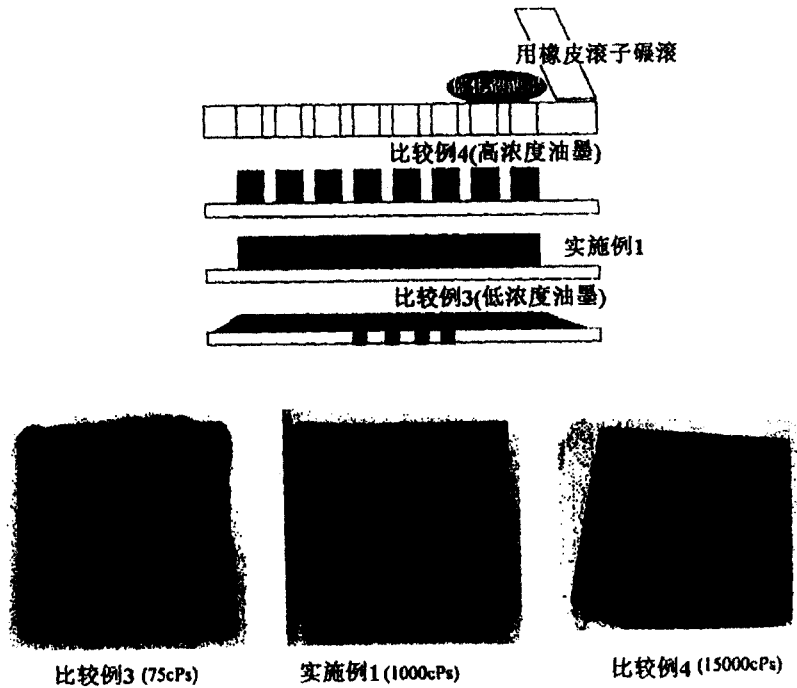


图10

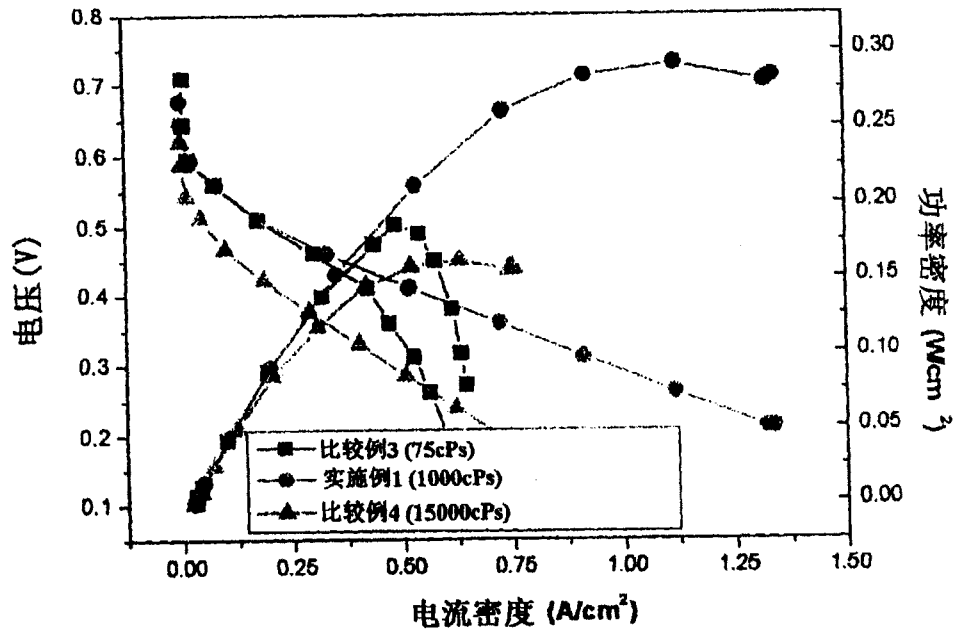


图11

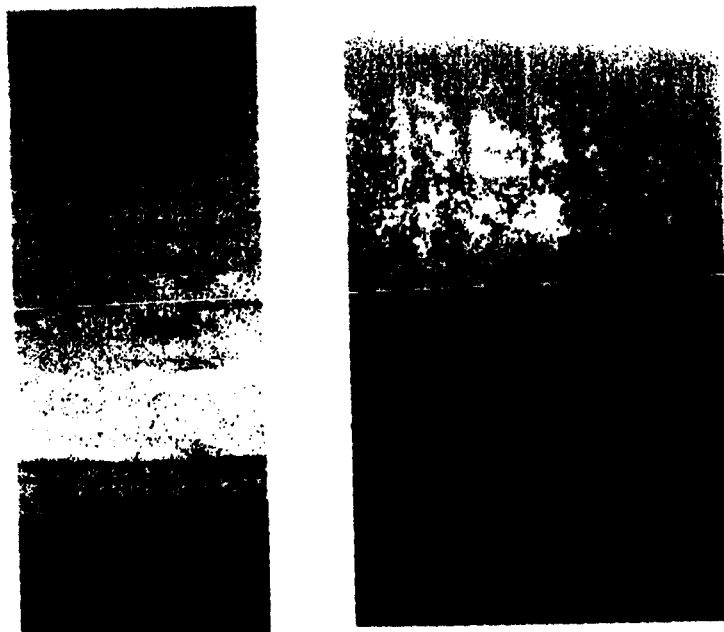


图12

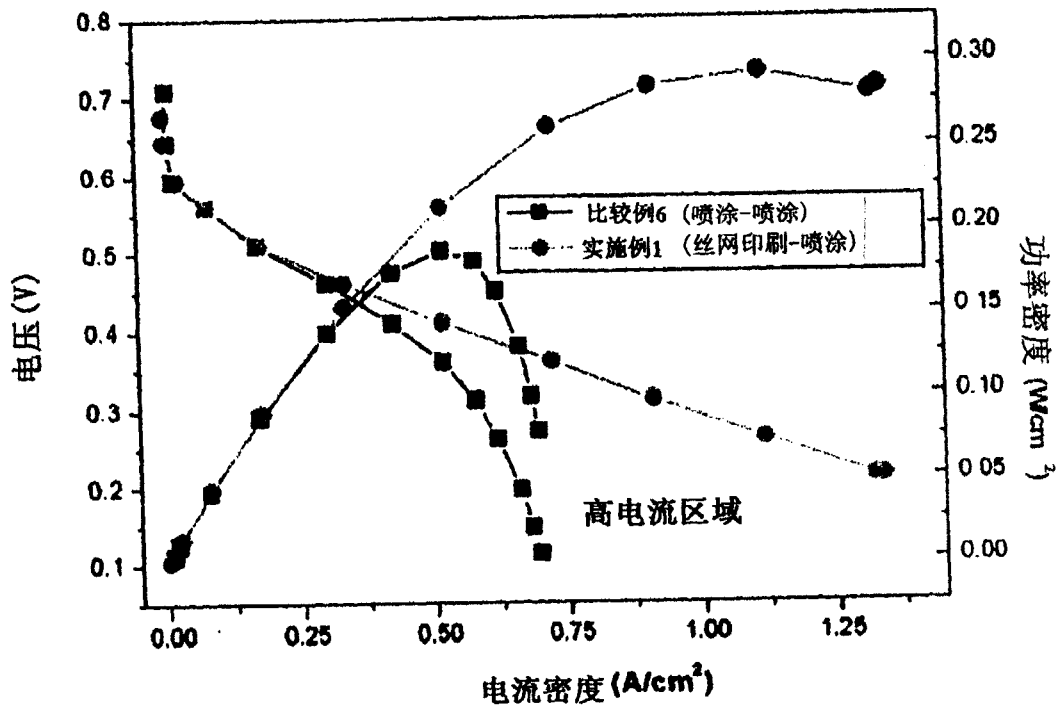


图13



图14

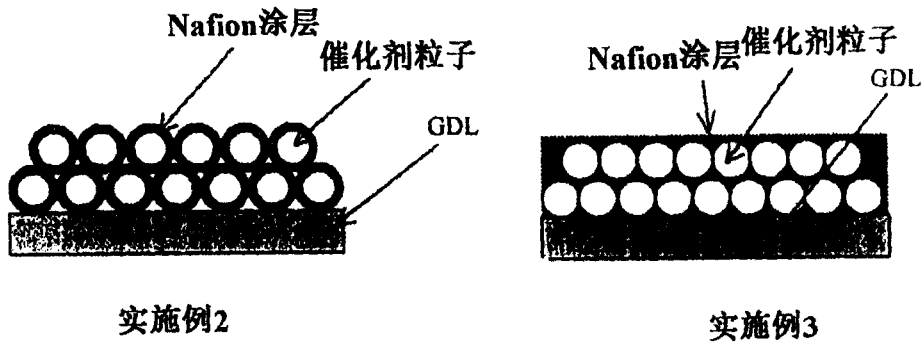


图15

