



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102934273 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201180011272. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 23

H01M 8/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/22 (2006. 01)

1003230. 8 2010. 02. 26 GB

C25B 13/00 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2011/050353 2011. 02. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/104542 EN 2011. 09. 01

(71) 申请人 约翰逊马西燃料电池有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 J·D·B·沙尔曼 M·I·佩奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周李军 万雪松

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

膜

(57) 摘要

本发明公开一种加强膜,所述加强膜包括:
(i) 由金属、碳、聚合物或它们的复合物制成的平面加强组件,以及(ii) 离子传导材料,其特征在于所述平面加强组件是胞孔结构,包括多个离散胞孔,其中每个胞孔的壁贯穿所述组件的厚度,以使所述胞孔壁对于质子传导材料是不可渗透的,并且其中质子传导材料填充所述平面加强组件的胞孔。这样的膜使用在燃料电池或电解器中。

1. 一种加强膜,所述加强膜包括:

- (i) 由金属、碳、聚合物或它们的复合物制成的平面加强组件,以及
- (ii) 离子传导材料,

其特征在于所述平面加强组件是胞孔结构,包括多个离散胞孔,其中每个胞孔的壁贯穿所述组件的厚度,以使所述胞孔壁对于质子传导材料是不可渗透的,并且其中所述质子传导材料填充所述平面加强组件的所述胞孔。

2. 根据权利要求1所述的加强膜,其中所述平面加强组件是蜂窝结构。

3. 根据权利要求1或2所述的加强膜,其中所述平面加强组件的孔隙率大于30%。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的加强膜,其中所述离子传导材料是固体。

5. 根据权利要求4所述的加强膜,其中所述固体离子传导材料是质子传导聚合物或阴离子传导聚合物。

6. 根据权利要求4和5任一项所述的加强膜,其中所述固体离子传导材料在z方向上延伸超过所述填充胞孔,以使在所述平面加强组件的一面或两面上具有未加强固体离子传导材料层。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的加强膜,其中所述离子传导材料是液体。

8. 根据权利要求7所述的加强膜,其中所述液体离子传导材料是质子传导液体或阴离子传导液体。

9. 根据权利要求1至8任一项所述的加强膜,其中所有的所述胞孔都填充有离子传导材料。

10. 根据权利要求1至8任一项所述的加强膜,其中围绕所述平面加强组件的边缘的所述胞孔未填充有离子传导材料,以使在所述平面加强组件周边具有不存在离子传导材料的区域。

11. 一种涂布催化剂的加强膜,其包括根据权利要求1至10任一项的加强膜以及沉积在所述加强膜至少一侧上的电催化剂层。

12. 一种膜电极组件,其包括根据权利要求1至10任一项的加强膜。

13. 一种膜电极组件,其包括根据权利要求11的涂布催化剂的加强膜。

14. 一种燃料电池,其包括根据权利要求1至10任一项的加强膜。

15. 一种燃料电池,其包括根据权利要求11的涂布催化剂的加强膜。

16. 一种燃料电池,其包括根据权利要求12和13任一项的膜电极组件。

17. 一种电解器,其包括根据权利要求1至10任一项的加强膜。

18. 一种电解器,其包括根据权利要求11的涂布催化剂的加强膜。

19. 一种电解器,其包括根据权利要求12和13任一项的膜电极组件。

膜

[0001] 本发明涉及一种加强膜,并且特别涉及一种适用于燃料电池或电解器的加强膜。

[0002] 燃料电池是一种包括被电解液隔开的两个电极的电化学电池。燃料,诸如氢或醇,诸如甲醇或乙醇,被提供给阳极,并且氧化剂,诸如氧气和空气,被提供给阴极。电化学反应发生在电极处,并且燃料和氧化剂的化学能转变为电能和热。电催化剂被用于促进在阳极处燃料的电化学氧化和在阴极处氧气的电化学还原。

[0003] 在质子交换膜 (PEM) 燃料电池中,电解液是固态聚合膜。膜是电子绝缘但离子传导的。在 PEM 燃料电池中,膜是质子传导的,并且产生于阳极处的质子越过膜传输至阴极,在阴极处它们与氧结合而形成水。

[0004] PEM 燃料电池的主要组件称为膜电极组件 (MEA) 并且基本上由五层组成。中心层是聚合离子传导膜。在离子传导膜的任一侧上具有包含设计用于具体电催化反应的电催化剂层。最后,毗邻每个电催化剂层具有气体扩散层。气体扩散层必须允许反应物到达电催化剂层并且必须传导由电化学反应产生的电流。因此气体扩散层必须是多孔和电传导的。

[0005] 通常,MEA 能够由下文中略述的许多方法而构造:

[0006] (i) 电催化剂层可以涂敷于气体扩散层以形成气体扩散电极。两个气体扩散电极可放置在离子传导膜的任一侧并且层压在一起以形成五层 MEA;

[0007] (ii) 电催化剂层可涂敷于离子传导膜的两面以形成涂布催化剂的离子传导膜。接下来,气体扩散层涂敷于涂布催化剂的离子传导膜的两面。

[0008] (iii) MEA 可由以下形成:一侧上涂布电催化剂层的离子传导膜、毗邻该电催化剂层的气体扩散层、以及在离子传导膜的另一侧上的气体扩散电极。

[0009] 通常,对于大多数应用,需要几十个或几百个 MEA 来提供足够功率,因此组装多个 MEA 以组成燃料电池组。流场板用来隔离 MEA。该板提供多种作用:给 MEA 提供反应剂;移除产物;提供电连接;并且提供物理支撑。

[0010] 在 PEM 燃料电池中使用的传统离子传导膜一般由磺化的全氟化聚合材料(经常一般称为全氟磺酸 (PFSA) 离聚物)制成。由这些离聚物形成的膜以以下商标名称出售:Nafion®(例如 E. I. DuPont de Nemours and Co. 的 NR211 或 NR212)、Aciplex™(Asahi Kasei) 和 Flemion®(Asahi Glass KK)。其他氟化型膜包括以以下商标名称出售的那些:Fumapem®F(例如 FuMA-Tech GmbH 的 F-930 或 F-1030)、Solvay Solexis S.p.A 的 Aquivion™ 和 Golden Energy Fuel Cell Co., Ltd 的 GEFC-10N 系列。

[0011] 作为对全氟化和部分氟化的聚合物基离子传导膜的替代,可以使用基于非氟化的磺化或膦酸化烃聚合物的离子传导膜,并且特别是聚亚芳基聚合物。这些市售可得聚合物包括 Solvay Advanced Polymers 的 Udel®聚亚芳基砜 (PSU) 和 Veradel®聚亚芳基醚砜 (PES) 和 Victrex plc. 的 Victrex®聚亚芳基醚醚酮 (PEEK™)。基于烃聚合物的膜也被描述,诸如 FuMA-Tech GmbH 的 Fumapem®P、E 和 K 类型、JSR Corporation 的 JHY 和 JEM 膜、Toyobo Co. Ltd. 的 SPN 聚合物以及 Toray Industries Inc. 开发的膜。

[0012] 在设计为在较高温度(例如 150°C 至 190°C)下工作的 PEM 燃料电池中,膜可以是诸如聚苯并咪唑的聚合物,或者被磷酸浸渍的聚合物基质。由这些膜制成的 MEA 的实例包

括 BASF Fuel Cell GmbH 的 Celtec®-P 系列。其他 MEA 包括基于也被磷酸浸渍的包含吡啶类结构的芳香族聚醚聚合物的 Advent TPS®系列,出自 Advent Technologies S.A.。聚吡啶聚合物也能够使用,例如芳基或烷基取代的聚苯并咪唑(例如聚苯并咪唑-N-苯甲基磺酸酯)、聚苯并噁唑和聚苯并噻唑。

[0013] 基于 PFSA 或烃的离子传导膜可以包含加强件,通常整个的嵌入膜中,以提供改善的机械特性,诸如在水合和脱水上的增加的撕裂强度和减少的尺寸变化。所使用的加强件的实例包括具有节点和原纤维结构的网幅,经常由逆相分离和随后的拉伸制成、电纺网幅和非织造纤维网幅。优选的加强件可以是基于,但是不是唯一的,多孔网幅或诸如聚四氟乙烯 (PTFE) 的含氟聚合物的纤维,如 US6254978、EP0814897 和 US6110330 所述,或者聚偏二氟乙烯 (PVDF),或者替代材料例如 PEEK 或聚乙烯。

[0014] 不过,当使用在 MEA 中时,虽然与使用非加强膜的 MEA 可达到的寿命相比,现在可使用的加强膜的确增强耐久性,或者工作寿命,但是对于很多应用来说,仍旧具有进一步提高 MEA 的耐久性的需求。在工作过程中能够容易的形成膜中的针孔,并且在现有技术最新的加强膜中,这些针孔能够在平面内 (x 和 y) 方向上蔓延(延伸),尽管在比未加强的膜中更加曲折的路径,并且导致膜和膜电极组件故障。另外,现有技术最新的膜在 z 平面方向上缺少抗压缩性,这可以再次由于在工作叠层中经历的压缩应力导致变形和随后的故障。现有技术最新的加强膜同样易在潮湿-干燥循环过程中膨胀和收缩,这加剧膜中的薄点或弱点处的故障机理。膜越薄,这些问题越明显。

[0015] 本发明的一个目的是提供一种改进的加强膜,特别是用于燃料电池的膜,这种膜更加耐久并且解决现有技术最新的膜的问题。

[0016] 因此,本发明的第一方面提供一种加强膜,其适用于燃料电池,所述加强膜包括:

[0017] (i) 由金属、碳、聚合物或它们的复合物制备的平面加强组件,以及

[0018] (ii) 离子传导材料,

[0019] 其特征在于所述平面加强组件是胞孔结构,包括多个离散胞孔,其中每个胞孔壁贯穿所述组件的厚度,以使所述胞孔壁不能透过所述离子传导材料并且其中所述离子传导材料填充所述平面加强组件的胞孔。

[0020] 所述平面加强组件是具有贯穿其厚度 (z 方向) 的胞孔的多孔材料,使得从一个胞孔到另一个胞孔不存在互连。由此,我们指的是在所述胞孔之间不存在质子传导材料的迁移。不过,在一些实施方案中,设想所述胞孔的壁或支柱在精细尺度上也是多孔的。在所述胞孔壁中的这些孔足够细小,以至于不允许渗入所述质子传导材料,但是足够亲水,以允许水填充所述孔。因此,在合适的燃料电池中,在存在液态水时,这些孔能够使水分移动穿过所述厚度或者穿过所述加强件的平面。

[0021] 所述胞孔可以是规则的或不规则的形状,并且适合的每个胞孔具有从 10nm 到 1.0mm 的横截面直径。所述胞孔可全部具有大体上类似的尺寸或者可以具有一个尺寸范围。在优选实施方案中,平面加强组件是蜂窝结构。平面加强组件在 z 方向上的尺寸可以是 1 μm 到 500 μm,并且适合为 10 μm 到 200 μm。确切的尺寸将依赖于最终的结构和加强膜的用途。在 z 方向上尺寸的测定完全在本领域技术人员的能力之内。

[0022] 平面加强组件的孔隙率适合大于 30%,优选大于 50% 并且最优选大于 70%。所述孔隙率 (n) 根据方程式 $n = V_v/V_t \times 100$ 来计算,其中 n 是孔隙率, V_v 是孔隙体积并且 V_t 是

平面加强组件的总体积。平面加强组件的所述孔隙体积和总体积能够由本领域技术人员公知的方法来测定。

[0023] 具有胞孔结构的平面加强组件的实例包括通过以下制造的那些：挤出和切割或者通过部分层压条和随后在张力下膨胀（诸如 DuPont 的 Nomex® 或 Tyvec®）或其它方法、随后轧光的织造网、由在连续片中切割狭缝并施加张应力以形成膨胀网而制成的网、具有通过片厚度冲压或切割（例如通过激光）的孔的平面片、以及将材料铸入模具而制成的多孔片。适合地，所述平面加强组件包括通过以下制造的那些：挤出和切割或者通过部分层压条和随后在张力下膨胀或其它方法、随后轧光的织造网、由在连续片中切割狭缝并施加张应力以形成膨胀网而制成的网和将材料铸入模具而制成的多孔片。

[0024] 所述平面加强组件可以由提供膜所需的加强的任何材料制成。制造所述加强组件的适合的材料的实例是金属、碳、聚合物或它们的复合物。在许多实施方案中，期望材料为电绝缘体，但是在其他实施方案中其应该是弱电导体并且在一些情况中材料无所谓是导体或不是导体。优选所述材料在燃料电池环境中是稳定的并且能够与用于填充加强胞孔的任何离子传导材料形成结合。制备平面加强组件的材料也可以具有一些固有的离子传导性能，例如它可以由 PFSA 聚合物的高当量形式制成。

[0025] 离子传导材料可以是固体或液体。在一个实施方案中，离子传导材料是固体，诸如质子传导聚合物或阴离子传导聚合物，诸如羟基阴离子传导聚合物。合适的质子传导聚合物的实例包括全氟磺酸离聚物（例如 Nafion® (E. I. Dupont de Nemours and Co.)、Aciplex® (Asahi Kasei)、Aquivion™ (Solvay Solexis SpA)、Flemion® (Asahi Glass Co.)、Fumion®F 系列 (FuMa-Tech GmbH) 或者由烃聚合物制成的离聚物（例如基于聚亚芳基磺酸的 Fumion®P 系列 (FuMA-Tech GmbH) 或者磷酸浸渍的聚苯并咪唑（例如通过在二甲基乙酰胺中溶解 PBI 并且加入磷酸以浸渍 PBI）。适合的阴离子传导聚合物的实例包括由 Tokuyama Corporation 制造的 A901 和 FuMA-Tech GmbH 的 Fumasep FAA。

[0026] 在本发明的第二个实施方案中，离子传导材料是液体，诸如质子传导液体或阴离子传导液体，诸如容纳和保留在平面加强组件的孔中的羟基阴离子传导液体，以通过毛细作用力形成加强膜。适合的质子传导液体的实例包括磷酸和硫酸。阴离子传导液体的实例包括氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液。

[0027] 在本发明的加强膜中，平面加强组件的胞孔中的一些或全部填充有离子传导材料。在一个实施方案中，所有胞孔填充有离子传导材料，以使平面加强组件完全填充有离子传导材料。在第二实施方案中，围绕平面加强组件的边缘的胞孔未填充有离子传导材料，以使在平面加强组件周边具有不存在离子传导材料的区域（“第一边缘区域”）。

[0028] 在本发明的进一步方面中，当离子传导材料是固体离子传导材料时，固体离子传导材料在 z 方向上延伸超过填充胞孔，以使在平面加强组件的一面或两面上具有未加强固体离子传导材料层。再次，可具有不存在固体离子传导材料的第一边缘区域。

[0029] 当离子传导材料是固体时，可将它涂敷于平面加强组件，作为合适液体中的分散体，通过任何本领域中已知的技术，例如丝网印刷、旋转筛印刷、喷墨打印、喷雾、涂刷、沉浸或浸渍、棒式涂布、垫式涂布、凹版印刷、诸如辊上刀片或刮刀的缺口涂布技术（由此将涂层涂敷于基底上然后经过刀片和支撑辊之间的缝隙）、槽模（槽、挤出）涂布（由此将涂层通过重力或压力下经由槽挤出至基底）、诸如用 Meyer 棒的计量棒涂敷和凹版印刷涂布。适

合地,将填充的加强组件干燥以去除液体并形成固体离子传导材料。

[0030] 当离子传导材料是液体时,可通过本领域中任何已知的技术将它涂敷于平面加强组件,例如丝网印刷、旋转筛印刷、喷墨打印、喷雾、涂刷、沉浸或浸渍、棒式涂布、垫式涂布、凹版印刷、诸如辊上刀片或刮刀的缺口涂布技术(由此将涂层涂敷于基底上然后经过刀片和支撑辊之间的缝隙)、槽模(槽、挤出)涂布(由此将涂层通过重力或压力下经由槽挤出至基底)、诸如用 Meyer 棒的计量棒涂敷和凹版印刷涂布。

[0031] 本发明的加强膜可用在需要离子传导膜的任何电化学装置中。因此,本发明的进一步方面提供一种包括以上所述的加强膜的电化学装置。或者,提供以上所述加强膜在电化学装置中的用途。在本发明的一个优选实施方案中,加强膜被用在燃料电池中。在本发明的进一步优选实施方案中,加强膜被用在电解器中。因此本发明的进一步方面提供燃料电池或电解器的组件,其中所述组件包括本发明的加强膜。

[0032] 因此,本发明进一步提供涂布催化剂的加强膜,其包括根据本发明的加强膜和沉积在加强膜至少一侧上的电催化层。在一个实施方案中,涂布催化剂的加强膜具有沉积在加强膜两侧的电催化层。

[0033] 电催化层包括电催化剂,其可以是精密分割的未被负载的金属粉末或者可以是其中小金属颗粒分散在导电微粒碳载体上的负载的催化剂。电催化剂金属适合于选自

[0034] (i) 铂族金属(铂、钯、铑、钌、铱和锇),

[0035] (ii) 金或银,

[0036] (iii) 贱金属,

[0037] 或者包括一种或多种这些金属或它们的氧化物的合金或混合物。

[0038] 优选的电催化剂金属是铂,其可以与其他贵金属或贱金属合金。如果电催化剂是负载的催化剂,那么碳载体材料上的金属颗粒的负载量适合为所得电催化剂重量的 10-90wt% 的范围,优选 15-75wt%。

[0039] 电催化层可以适合包括其他组件,诸如离子传导聚合物,其被包括以改进在该层中的阴离子传导性。

[0040] 本发明的更进一步的方面提供包括以上所述的加强膜或涂布催化剂的加强膜的 MEA。所述 MEA 可以由很多种方法制成,包括但不限于:

[0041] (i) 本发明的加强膜可以夹在两个气体扩散电极之间(一个阳极和一个阴极);

[0042] (ii) 仅仅一侧涂布有电催化层的本发明涂布催化剂的加强膜可以夹在气体扩散层和气体扩散电极之间,所述气体扩散层接触加强膜涂布有催化层的一侧;或者

[0043] (iii) 两侧涂布有电催化层的本发明涂布催化剂的加强膜可夹在两个气体扩散层之间。

[0044] 阳极和阴极气体扩散层适合于基于传统的气体扩散基底。典型的基底包括无纺布或包括碳纤维和热固性树脂粘结剂的网络的网幅(例如来自 Toray Industries Inc. Japan 的可用的碳纤维纸的 TGP-H 系列、或者来自 Freudenberg FCCT KG, Germany 的可用的 H2315 系列、或者来自 SGL Technologies GmbH, Germany 的可用的 Sigracet®系列、或者来自 Ballard Power System Inc 的 AvCarb®系列、或者织造碳布。在被并入 MEA 之前,碳纸、网幅或布可提供有进一步的处理,从而或者使得其更可润湿(亲水)或者更防潮(疏水)。任何处理的性质依赖于燃料电池的类型和其被使用的工作条件。基底能够通过从液

体悬浮液浸渍而并入诸如无定形碳黑的材料而变得更可润湿,或者能够通过使用诸如 PTFE 或聚氟乙烯丙烯 (FEP) 的聚合物的胶状悬浮液浸渍基底的结构,随后干燥并在聚合物的熔点之上加热而变得更疏水。对于诸如 PEMFC 的应用,也可将微多孔层涂敷于气体扩散基底的接触电催化剂层的面上。微多孔层通常包括碳黑和聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE) 的混合物。

[0045] MEA 可以进一步包括密封和 / 或加强 MEA 的边缘区域的组件,如 W02005/020356 所述。MEA 通过本领域技术人员已知的常规方法组装。

[0046] 本发明的加强膜、涂布催化剂的加强膜或者 MEA 可以进一步包括添加剂。添加剂可以存在于加强膜、涂布催化剂的加强膜或者 MEA 的内部或者在涂布催化剂的加强膜或者 MEA 的情况下,可以存在于各个层之间的一个或多个界面处和 / 或一层或多层内。

[0047] 添加剂可以是选自以下的一种或多种:过氧化氢分解催化剂、自由基清除剂、自由基分解催化剂、自我再生的抗氧化剂、供氢体 (H 供体) 主要抗氧化剂、自由基清除剂辅助抗氧化剂、氧吸收剂 (去氧剂)。这些不同添加剂的实例可见于 W02009/040571 和 W02009/109780。优选的添加剂是二氧化铈 (铈土)。

[0048] 本发明的又进一步的方面提供包括以上所述的加强膜、涂布催化剂的加强膜或者 MEA 的燃料电池。在本发明的优选实施方案中,燃料电池或电解器是 PEM 燃料电池或 PEM 电解器。

[0049] 本发明的加强膜的好处是柔性的,又提供这些膜所需的耐久性。所述柔性允许使用卷到卷工艺来制造加强膜和包括加强膜的组件;这个工艺不能够用于其中加强组件为刚性且非柔性的加强膜。

[0050] 虽然主要参考 PEM 燃料电池描述了本发明,在其他种类的燃料电池或电化学装置中,不需要或需要少量的改变,同样也可以使用本发明。例如,在磷酸燃料电池 (PAFC) 中,两个电极通常被微粒材料基质隔开,所述材料诸如碳化硅结合聚醚砜,其孔隙率大于 38% (P. Stonehart 和 D. Wheeler, Modern Aspects of Electrochemistry, 38 号, 由 B. E. Conway 等编辑, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005, 400 页及以后)。本发明允许基质替换为平面加强组件,使用磷酸浸渍,提供对热磷酸具有合适抗性并可被磷酸润湿的材料。

[0051] 在碱性燃料电池中,电解质通常是强的钠或钾氢氧化物并且电极通过基质隔开,方式类似于对 PAFC 所述。本发明非常适合 MEA 用于碱性燃料电池,如果平面加强组件在碱性电解液中稳定并且被碱性电解液润湿。

[0052] 对于 PEM 燃料电池描述的所有实施方案同样适用于 PEM 电解器的 MEA。在这些 PEM 电解器中,横跨膜电极组件施加电压,以使向装置供给的水分别在阴极和阳极分解为氢气和氧气。对于 PEM 燃料电池,MEA 可以要求不同的催化剂组件,诸如阳极处的 Ir 和 Ru 基材料,但是其它非常类似于用于燃料电池的 MEA。

[0053] 现在将参考下列实施例进一步说明本发明。

[0054] 将 Sefar AG 的 PEEK (聚醚醚酮) 织造网 (SEFAR® PEEKTEX), 其被轧光以提供胞孔结构, 放置在两个 DuPont 的 Nafion® N117 膜之间。将该 Nafion® 117/PEEK 夹层结构放置在 PTFE 片、压垫和钛板之间。将该 Nafion® 117/PEEK 夹层结构在 177°C 下, 在 1600psi 下层压 5 分钟并且使之在压力下冷却。在加压之前, 针对气泡、皱纹和对准检查该结构。从钛

板、压垫和 PTFE 片上移除形成的加强膜并切割边缘。