

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580037966.1

[43] 公开日 2007 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 101095256A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200580037966.1

[30] 优先权

[32] 2004.9.8 [33] US [31] 60/608,399

[86] 国际申请 PCT/US2005/031807 2005.9.8

[87] 国际公布 WO2006/029185 英 2006.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.8

[71] 申请人 复合燃料公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 D·奥尔梅耶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周 铁 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

膜以及具有粘结促进层的膜电极组件

[57] 摘要

本申请涉及膜电极组件(MEA)，其含有离子导电粘结促进层以提高在 MEA 内的 PEM 和催化剂层的界面处的结构稳定性。

1. 一种膜电极组件 (MEA)，其包含：
 - a. 包含第一离子导电聚合物和具有第一和第二表面的聚合物电解质膜 (PEM)；
 - b. 包含第二离子导电聚合物和催化剂的第一催化剂层，其中所述催化剂层具有第一表面，和
 - c. 与所述 PEM 的第一表面和所述催化剂的第一表面接触的粘结促进层，其中所述粘结促进层包含离子导电粘合剂组合物。
2. 权利要求 1 的 MEA，其中所述催化剂层起到电极的作用。
3. 权利要求 1 的 MEA，其中所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物中的至少一种。
4. 权利要求 3 的 MEA，其中所述粘合剂组合物进一步包含分散在所述第一或所述第二离子导电聚合物中的无机颗粒。
5. 权利要求 4 的 MEA，其中所述无机颗粒选自石墨的和无定形的碳粉，以及硅、钛和锆的氧化物。
6. 权利要求 4 的 MEA，其中所述无机颗粒的平均直径在 20nm 到 2000nm 之间。
7. 权利要求 1 的 MEA，其中所述离子导电粘合剂组合物包含两种或更多种离子导电聚合物。
8. 权利要求 7 的 MEA，其中至少一种所述离子导电聚合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物。
9. 权利要求 7 的 MEA，其中所述离子导电聚合物包含所述第一和所述第二离子导电聚合物。
10. 权利要求 1 的 MEA，其中所述粘合剂组合物进一步包含 T_m 或 T_g 低于 200℃ 的非离子聚合物。
11. 权利要求 1 的 MEA，其中所述粘合剂组合物含有包含在所述粘结促进层中的小孔。
12. 权利要求 1 的 MEA，其中所述粘结促进层的厚度在 200nm 到 5000nm 之间。
13. 权利要求 1 的 MEA，其中所述催化剂层与所述 PEM 通过所述粘结促进层的粘结力大于所述电极与所述 PEM 无粘结促进层的粘结力。

14. 一种制造膜电极组件 (MEA) 的方法, 其包括:

a. 提供包含第一离子导电聚合物并具有第一和第二表面的聚合物电解质膜 (PEM) 和具有第一表面并包含第二离子导电聚合物的第一催化剂层;

b. 将离子导电粘合剂组合物至少施加于所述 PEM 的第一表面或所述催化剂层的第一表面; 和

c. 紧密靠近放置所述 PEM 和所述催化剂层, 从而在所述 PEM 的第一表面及所述催化剂层的第一表面之间形成粘结促进层, 以形成 MEA。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述催化剂层起到电极的作用。

16. 权利要求 14 的方法, 进一步包括:

a. 提供包含第三离子导电聚合物和催化剂的第二催化剂层, 其中所述催化剂层包含第一表面;

b. 将离子导电粘合剂组合物至少施加于所述 PEM 的第二表面或所述第二催化剂层的第一表面; 和

c. 紧密靠近放置所述 PEM 与所述第二催化剂, 从而在所述 PEM 的第二表面及所述第二催化剂层的第一表面之间形成粘结促进层, 以形成 MEA。

17. 权利要求 14 的方法, 其中所述 MEA 在温度 $120 \sim 170^{\circ}\text{C}$, 压力 $25 \sim 120\text{kg/cm}^2$ 进行热处理。

18. 权利要求 14 的方法, 其中所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物中的至少一种。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述离子导电粘合剂组合物进一步包含分散在所述离子导电聚合物中的无机颗粒。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述无机颗粒选自石墨的或无定形的碳粉以及硅、钛和锆的氧化物。

21. 权利要求 14 的方法, 其中所述离子导电粘合剂组合物包含两种或更多种离子导电聚合物。

22. 权利要求 21 的方法, 其中至少一种所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物。

23. 权利要求 14 的方法, 其中所述离子导电粘合剂组合物进一步包含 T_m 或 T_g 低于 200°C 的非离子聚合物。

24. 权利要求 14 的方法, 其中所述离子导电粘合剂组合物进一步包含成孔剂。

25. 权利要求 14 的方法, 其中所述粘结促进层的厚度在 200nm ~ 5000nm 之间。

26. 权利要求 14 的方法, 其中所述第一或所述第二电极与所述 PEM 通过所述粘结促进层的粘结力大于所述第一或第二电极与所述 PEM 无粘结促进层的粘结力。

27. 一种组合物, 其包含 PEM, 和在所述 PEM 的至少一个表面之上、含有离子导电粘合剂组合物的粘结促进层。

28. 权利要求 27 的组合物, 其中所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物中的至少一种。

29. 权利要求 28 的组合物, 其中所述粘合剂组合物进一步包含分散在所述离子导电聚合物中的无机颗粒。

30. 权利要求 29 的组合物, 其中所述无机颗粒选自石墨的和无定形的碳粉以及硅、钛和锆的氧化物。

31. 权利要求 27 的组合物, 其中所述粘合剂组合物包含两种或更多种离子导电聚合物。

32. 权利要求 31 的组合物, 其中至少一种所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一或所述第二离子导电聚合物。

33. 权利要求 29 的组合物, 其中所述离子导电粘合剂组合物包含所述第一和所述第二离子导电聚合物。

34. 权利要求 27 的组合物, 其中所述粘合剂组合物进一步包含 T_m 或 T_g 低于 200℃ 的非离子聚合物。

35. 权利要求 27 的组合物, 其中所述粘合剂组合物含有包含在所述第一或所述第二离子导电聚合物至少之一中的小孔。

36. 权利要求 27 的组合物, 其中所述粘结促进层的厚度在 200nm ~ 5000nm 之间。

37. 燃料电池, 包含权利要求 1 的 MEA。

38. 电子装置, 包含权利要求 37 的燃料电池。

39. 电源, 包含权利要求 37 的燃料电池。

40. 交通工具, 包含权利要求 37 的燃料电池。

膜以及具有粘结促进层的膜电极组件

技术领域

本申请涉及聚合物电解质膜（PEM），其利用包含离子导电粘合剂组合物的粘结促进层来提高膜电极组件中 PEM 和催化剂层界面处的结构稳定性。

发明背景

使用聚合物电解质膜（PEM）的燃料电池的一个突出问题是 PEM 表面和催化层之间界面的不稳定性。无法形成并保持这种界面可导致催化层与 PEM 的分离及燃料电池内阻的升高。

Nafion®是一种已被用于制造 PEMs 的全氟化离子导电聚合物。当制备用于在 PEM 上形成催化层的催化剂墨水（catalyst inks）时，Nafion®还是所选择的离聚物。Nafion®已被用作 PEM 并被应用于催化剂层中。但是，当在直接甲醇燃料电池中或在较高的温度下使用时，Nafion®膜的应用受到限制。

为了克服 Nafion®的局限性，新的离子导电聚合物已经被开发出来。然而，使用这些聚合物制造的 PEMs 与由 Nafion®制备的催化层之间的界面不尽如人意。这主要是由于 PEM 聚合物和催化剂聚合物之间的物理及化学性质不同导致的。

发明概述

本发明旨在使用离子导电粘合剂组合物来增强聚合物电解质膜（PEM）与催化剂层之间的物理及电接触。

本发明包括含有由第一离子导电聚合物制备的 PEM 的膜电极组件(MEA)。含离子导电粘合剂组合物（有时称为粘合剂组合物）的粘结促进层与 PEM 的第一表面以及催化剂层的第一表面接触。催化层包括第二离子导电聚合物和催化剂。气体扩散层（GDL）可与催化层形成界面。

MEA 还可包括与 PEM 第二表面及第二催化层接触的第二粘合剂层。在一些实施方案中，第二催化层也与 GDL 层接触。

一般而言，离子导电粘合剂组合物至少包含 PEM 的离子导电聚合物或催化剂层的离子导电聚合物。在一些实施方案中，来源于 PEM 和催化剂层的离子导电聚合物被用于形成离子导电粘合剂组合物。

在可选择的实施方案中，固体颗粒如无机颗粒被分散到离子导电聚合物中以形成粘合剂组合物。这种颗粒的平均直径在 20nm 到 2,000nm 之间。它们可以是石墨的或无定形的碳粉或硅、钛及锆的氧化物。

在另一实施方案中，粘合剂组合物包含与非离聚物 (non-ionic polymer) 组合的离子导电聚合物。一般而言，非离聚物的 T_m 或 T_g 低于 200℃。在一个特别优选的实施方案中，非离聚物包含 1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

在进一步的实施方案中，粘合剂层包含至少含有第一或第二离子导电聚合物的一种或两者都含有的离子导电粘合剂组合物，其中小孔 (Pores) 分散在聚合物中。

粘结促进层的厚度一般在 200nm 到 5,000nm 之间。

本发明还包含制造膜电机组件 (“MEA”) 的方法。离子导电粘合剂组合物被应用于 PEM 的至少一个表面和/或催化层的表面。PEM 和催化层被紧密靠近放置在一起，从而形成在 PEM 和电极的催化层之间的粘结促进层以形成部分 MEA。催化层可作为电极或电极的一部分。

在多数实施方案中，PEM 的第二表面和/或第二催化层的表面用离子导电粘合剂组合物涂覆。然后，使 PEM 和第二电极紧密靠近放置以便在 PEM 和第二电极的催化层之间形成粘结促进层。第二催化层也可作为电极或电极的一部分。

然后 MEA 在温度 120 ~ 170℃，压力 25 ~ 120 公斤每平方厘米条件下热处理。

一般而言，通过粘结促进层将电极粘结到 PEM 上的粘结力大于电极没有通过粘结促进层就粘结到 PEM 上的粘结力。

发明之详细描述

本发明利用离子导电粘合剂组合物以在催化层和 MEA 的 PEM 之间形成粘结促进层。

用来制造 MEA 的 PEM 或粘合剂涂覆的 PEM 可以是本领域所知的多种不同的膜中的任何一种。特别优选的 PEM 包括公开在下列文献中的那些：2001 年 6 月 1 日提出申请，美国专利申请 09/872,770，题目为“Polymer Composition”；2003 年 1 月 23 日提出申请，申请号 10/351,257，题目为“Acid Base Proton Conducting Polymer Blend Membrane”；2003 年 5 月 13 日提出申请，申请号 10/438,186，题目为“Sulfonated Copolymer”；2003 年 2 月 20 日提出申请，申请号 10/449,299，题目为“Ion Conductive Copolymer”；以及 2003 年 11 月 13 日提出申请，申请号 60/520,266，题目为“Ion Conductive Copolymer Containing First and Second Hydrophobic Oligomers”，每个上述的文献均作为参考文献引入本专利中。这一方法也可用于本领域的技术人员所公知的其它膜中。例如，磺化三氟苯乙烯类（美国专利 5,773,480），酸碱聚合物（美国专利 6,300,381），聚亚芳基醚砜（美国专利申请 US2002/0091225A1）；接枝聚苯乙烯（Macromolecules, 35: 1348 (2002)）；以及聚酰亚胺（美国专利 6,586,561 以及 J. Membr. Sci. 160: 127(1999)）可用于制造在本发明中有用的聚合物电解质膜。其它 PEM 包括在日本专利申请 JP2003147076 及 JP2003055457 中公开的那些。一般而言，用于制造 CCM 膜的 PEM 是由磺化聚芳醚酮或全氟磺酸离聚物制成的。

术语“离子导电粘合剂组合物”指包含与（1）第二离子导电聚合物；（2）分散在离子导电聚合物中的无机颗粒；和/或（3）非离聚物组合的第一离子导电聚合物的组合物。如本文所述，离子导电聚合物也可含有小孔以促进粘结。

离子导电粘合剂组合物通常在 PEM 和催化剂层含不同离子导电聚合物时使用。在优选实施方案中，第一和第二离子导电聚合物被用来制备粘合剂聚合物组合物。这些第一和第二离子导电聚合物优选地分别与 PEM 及催化剂层中的离子导电聚合物相对应。相应地，离子导电粘合剂聚合物对 PEM 及催化剂层都有亲合性从而使得该组合可以作为粘合剂使用。例如，如果 PEM 含有以聚芳醚酮（PEEK）为骨架的离子导电聚合物，而催化层含有 Nafion®作为离聚物，那么 Nafion®和磺化的 PEEK 就可以组合形成离子导电粘合剂组合物。

尽管如此，粘合剂组合物的第一和/或第二离子导电聚合物并不需

要与 PEM 和催化剂层的离子导电聚合物相同。这样的情况下，第一和第二离子导电聚合物优选地与 PEM 和/或催化剂层的离子导电聚合物非常相关。例如，第一离子导电聚合物基于对 PEM 表面的粘结能力进行选择。第二离子导电聚合物基于它与催化剂层的粘结能力进行选择。

在另一实施方案中，上述离子导电聚合物与无机粒子、非离子聚合物和/或分散在其中的小孔结合使用。当 PEM 不是由 Nafion®制成而催化层是由 Nafion®制成时，Nafion®也可用作离子导电粘合剂组合物中的离子导电聚合物，即与无机颗粒，非离子聚合物或小孔结合。

当离子导电聚合物与无机颗粒混合时，所选的非离子颗粒应具有 20 ~ 2000nm 之间的平均直径。可使用的无机颗粒包括石墨的或无定形的碳粉或硅、钛和锆的氧化物。离子导电聚合物应在混合物中占足够的比例以使质子能够传导通过。含离子聚合物在组合物中的组成比例应优选为 10 ~ 95%，更优选为 25 ~ 90%，最优选为 50 ~ 80%。

当离子导电聚合物与非离子聚合物混合时，所选的非离子聚合物的熔点或玻璃化转变温度应小于 200℃。可使用的非离子聚合物包括聚偏二氟乙烯，偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，聚氟乙烯，聚乙烯，聚丙烯，聚丁二烯以及丁二烯、丙烯腈和/或苯乙烯的共聚物。在优选实施方案中，所用的非离子聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。离子导电聚合物应在混合物中占足够比例以使质子能够传导通过该层而不妨碍非离子导电聚合物提高对催化层的粘结的能力。含离子聚合物在组合物中的组成比例优选应为 10 ~ 95%，更优选为 25 ~ 90% 且最优选为 50 ~ 80%。

含小孔的粘合剂组合物通过将离子导电聚合物与成孔剂（porogen）组合制得。这种混合物被施加于 PEM 表面和/或电极的表面（即催化剂层的表面），接着用可以溶解成孔剂而不溶解离子导电聚合物的溶剂冲洗。干燥后，粘合剂涂覆的 PEM 和/或粘合剂涂覆的电极被相互紧密靠近放置在一起以便在催化层的表面及 PEM 表面之间形成粘合剂层。催化剂层的离子导电聚合物优选填充粘合剂组合物的小孔。PEM 的离子导电聚合物也可进入粘合剂层的小孔，这取决于它在形成 MEA 的条件下流入小孔的能力。

任何一种用于制造 PEM 的离子导电聚合物也可用作催化剂层中

的离聚物。尽管如此，用于形成催化层的离聚物优选是 Nafion®。

用于形成本发明中 MEA 的电极优选地包含催化剂层和气体扩散层。该催化剂层包含催化剂（如铂或铂/钌颗粒或以炭颗粒为载体的催化剂颗粒）以及离聚物如 Nafion®。气体扩散层（GDL）可含碳纸或织物，如 Toray 纸等。首先，含 GDL 以及第一催化剂层的电极可与离子导电粘合剂组合物以及 PEM 的第一表面组合使用以形成 MEA。

MEA 可进一步包含在 PEM 的第二表面及第二催化剂层之间的第二粘结促进层。离子导电粘合剂组合物可含有与（1）第四离子导电聚合物；（2）分散在离子导电聚合物中的无机颗粒；和/或（3）非离聚物结合的第三离子导电聚合物。其还可以包含形成在离子导电聚合物中的小孔。第三和第四离子导电聚合物可与以上用于形成第一粘合剂层的第一和第二离子导电聚合物相同或不同。如果催化剂层由相同的离子导电聚合物制成，第三和第四离子导电聚合物优选与第一及第二离子导电聚合物相对应。

在替代实施方案中，气体扩散层可铺设在胶粘物（decal）上。接着催化剂可被层置于 GDL 的裸露表面上。含胶粘物的电极可根据本发明的公开内容用于制备在 PEM 及存在于胶粘物上的催化层之间含有离子导电粘合剂层的 MEA。

实施例

实施例 1

将 5% 的 Nafion®PFSA 离聚物的 DMAc 溶液（9.5g）加入装有石墨化的碳颗粒（0.158g）的瓶中，从而固体 Nafion®和固体石墨化的碳的重量比为 3: 1。再加入另外的 DMAc 溶剂（3.0g），这样淤浆（slurry）中的最终固体重量百分比为 5%。淤浆在探针超声波仪（probe sonicator）中超声处理 10 分钟以形成离子导电粘合剂。基于磺化聚芳醚酮的聚合物电解质膜在 100℃ 的干燥箱中干燥 15 分钟。离子导电粘合剂使用 #6 棒涂覆器（rod-coater）涂于该膜的两面。粘合剂在室温下强迫通风干燥然后在干燥箱中 100℃ 干燥 45 分钟。得到的粘合剂涂覆的膜在热压机中温度 140℃ 压力约 10kg/cm² 热处理两分钟。

实施例 2

将 5%的 Nafion®PFSA 离聚物的 DMAc 溶液 (2.0g) 与 5%的磺化聚芳醚酮 DMAc 溶液 (2.0g) 混合。搅拌混合物一会。混合物在探针超声波仪中超声处理 10 分钟以形成离子导电粘合剂组合物。基于磺化聚芳醚酮的聚合物电解质膜在干燥箱中 100℃干燥 15 分钟。离子导电组合物通过#6 棒涂覆器涂于该膜的两面。粘合剂在室温下强迫通风干燥然后在干燥箱中 100℃干燥 45 分钟。得到的粘合剂涂覆的膜在热压机中温度 140℃压力约 10kg/cm²热处理两分钟。

实施例 3

将 5%的磺化聚芳醚酮的 DMAc 溶液 (3.0g) 与 5%的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的 DMAc 溶液 (1.0g) 混合。将混合物搅拌一会以形成离子导电粘合剂组合物。混合物使用探针超声波仪超声处理 10 分钟。基于磺化聚芳醚酮的聚合物电解质膜在干燥箱中 100℃干燥 15 分钟。离子导电粘合剂组合物通过#6 棒涂覆器涂于该膜的两面。粘合剂在室温下强迫通风干燥然后在干燥箱中 100℃干燥 45 分钟。

实施例 4

实施例 1、2 或 3 中制得的表面被涂覆的膜在 60℃在水中浸泡 16 小时。将其从水中移出并吸干。阳极 (GDL 炭纸上的 PtRu 电催化剂+Nafion®离聚物) 和阴极 (GDL 炭纸上的 Pt 电催化剂+Nafion®离聚物) 被置于膜的两边。阳极/膜/阴极层合物在压力 80kg/cm², 温度 150℃压制 3 分钟。