

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480026475.2

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 10 月 25 日

[11] 公开号 CN 1853301A

[22] 申请日 2004.7.14

[21] 申请号 200480026475.2

[30] 优先权

[32] 2003.7.14 [33] DE [31] 10331836.4

[32] 2003.10.30 [33] US [31] 10/699,158

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007794 2004.7.14

[87] 国际公布 WO2005/006473 德 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.14

[71] 申请人 乌米科雷股份两合公司

地址 德国哈瑙-沃尔夫冈

[72] 发明人 拉尔夫·祖贝尔 克劳斯·沙克

桑德拉·维特帕尔

霍尔格·齐亚拉斯 彼得·塞佩尔

京特·乌尔皮乌斯 贝恩德·迪尔曼

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

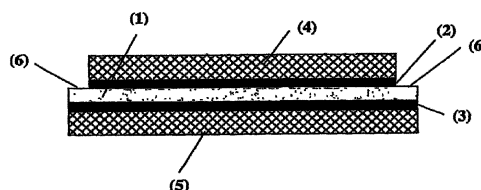
权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

用于电化学装置的膜电极组件

## [57] 摘要

本发明涉及用于电化学装置，特别是薄膜燃料电池的膜电极组件 (MEA)。该膜电极组件具有半共延设计，并包括离子传导性膜、两层催化剂层和在正面和背面上的不同尺寸的气体扩散层。第一气体扩散层具有比离子传导性膜更小的平面尺寸，而第二气体扩散层具有基本上与离子传导性膜相等的平面尺寸。因此，该离子传导性膜在正面上具有不由气体扩散层支撑的表面。该膜电极组件由于特别的构造而具有易于操作的稳定结构，其优点在于使反应气体彼此密封以及电特性。特别地，氢气渗透电流显著减少。本发明还描述了用于制造根据本发明的 MEA 的新方法，特别是热脉冲焊接法。该膜电极组件用于 PEM 燃料电池、直接甲醇燃料电池、电解槽和其他电化学装置。



1、用于电化学装置的膜电极组件，其包括：  
具有正面和背面的离子传导性膜（1），  
位于该正面上的第一催化剂层（2）和第一气体扩散层（4），和  
位于该背面上的第二催化剂层（3）和第二气体扩散层（5），  
其中，所述第一气体扩散层（4）具有比所述离子传导性膜（1）更小的平面尺寸，而所述第二气体扩散层（5）具有基本上与离子传导性膜（1）相等的平面尺寸。

2、根据权利要求1所述的膜电极组件，其中位于所述离子传导性膜（1）的正面上的催化剂层（2）和位于所述背面上的催化剂层（3）具有不同的平面尺寸。

3、根据权利要求1或2所述的膜电极组件，其中位于所述离子传导性膜（1）的正面上的催化剂层（2）和位于所述背面上的催化剂层（3）具有相同的平面尺寸。

4、根据权利要求1至3之一所述的膜电极组件，其中所述离子传导性膜（1）在所述正面上具有不由所述气体扩散层支撑的表面（6）。

5、根据权利要求1至4之一所述的膜电极组件，其中位于所述正面上的催化剂层（2）和位于所述背面上的催化剂层（3）包括含有贵金属的催化剂和任选的离子传导性材料。

6、根据权利要求 1 至 5 之一所述的膜电极组件，其中所述离子传导性膜包括有机聚合物，如质子传导性全氟化的聚合磺酸化合物、经掺杂的聚苯并咪唑、聚醚酮、聚砜或离子传导性陶瓷材料，并且该离子传导性膜的厚度为 10 至 200  $\mu\text{m}$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 之一所述的膜电极组件，其中所述气体扩散层包括多孔的导电性材料，如碳纤维纸、碳纤维非纺织物、碳纤维织物、金属网、金属化的纤维织物等。

8、根据权利要求 1 至 7 之一所述的膜电极组件，其中将所述气体扩散层（4，5）的边缘和所述离子传导性膜（1）中不由所述气体扩散层支撑的自由表面（6）由密封材料（7）加以封装。

9、根据权利要求 8 所述的膜电极组件，其中额外将所述密封材料注入所述气体扩散层（4，5）的边缘区域（7a）直至宽度至少为 0.5 mm。

10、根据权利要求 8 所述的膜电极组件，其中所述密封材料包括选自以下组中的热塑性聚合物：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、PVDF、聚酯、聚酰胺、聚酰胺弹性体、聚酰亚胺和聚氨酯；选自以下组中的弹性体：聚硅氧烷、聚硅氧烷弹性体、EPDM、氟弹性体、全氟弹性体、氯丁二烯弹性体、氟聚硅氧烷弹性体；和 / 或选自以下组中的热固性聚合物：环氧树脂、酚醛树脂和氰基丙烯酸酯。

11、根据权利要求 8 所述的膜电极组件，其中所述密封材料由化学惰性的电绝缘无机材料加以增强。

12、根据权利要求 8 所述的膜电极组件，其中所述密封材料以牢固粘结的方式与其他的周围塑料框架相连。

13、根据权利要求 8 所述的膜电极组件，其中所述密封材料包括多层抗蠕变性聚合物材料，它们通过粘结材料的层相互连接，并且同时与所述膜电极组件相连接。

14、根据权利要求 13 所述的膜电极组件，其中使用玻璃态转化温度 ( $T_g$ ) 大于  $100^{\circ}\text{C}$  的聚合物作为所述抗蠕变性材料。

15、根据权利要求 13 所述的膜电极组件，其中可使用选自以下组中的冷固化粘结剂或热固化粘结剂作为所述粘结材料：丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、环氧树脂、EVA、聚乙烯和丙烯等。

16、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其包括：使两层由催化剂涂覆的气体扩散层与离子传导性膜的正面和背面相连。

17、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其包括：使两层未被催化剂涂覆的气体扩散层与两面均由催化剂涂覆的离子传导性膜的正面和背面相连。

18、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其中使离子传导性膜 (1) 中不由气体扩散层支撑的表面 (6) 与密封材料直接接触。

19、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其中使所述膜电极组件与一个或多个由密封材料制成的预制框架相接触，并且用电热脉冲在压力下使膜电极组件和密封材料在直接接触中产生的区域连接在一起。

20、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其中通过增加的压力和 / 或升高的温度，或通过与空气湿气相接触和 / 或通过升高的温度，使密封材料固化。

21、用于制造根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件的方法，其中利用可热活化的聚合物将密封材料与周围的塑料框架相连接，并且在升高的温度下进行固化。

22、根据权利要求 1 至 15 之一所述的膜电极组件用于制造电化学装置，特别是燃料电池的电池叠层物的用途。

## 用于电化学装置的膜电极组件

### 技术领域

本发明涉及电化学技术领域并描述了用于诸如燃料电池（薄膜燃料电池、PEMFC、DMFC 等）、电解槽或电化学传感器的电化学装置的膜电极组件（“MEA”）。此外，本发明还描述了该膜电极组件的制造方法及其用途。

### 背景技术

燃料电池将位置相互分离的燃料和氧化剂于两个电极转化成电流、热量和水。可使用氢或富含氢的气体作为燃料，可使用氧或空气作为氧化剂。燃料电池内的能量转换过程的特征在于效率特别高。因此，燃料电池与电动机的组合作为传统内燃机的替代物具有越来越重要的意义。

聚合物电解质燃料电池（PEM 燃料电池）因为其结构紧凑、其功率密度及其效率高而尤其适用于电动汽车。

在本发明的范畴内，PEM 燃料电池叠层物应理解为燃料电池单元的层叠排列物。下文中燃料电池单元也被简称为燃料电池。它们在各种情形下均包含设置于所谓的双极板之间的膜电极组件（MEA），这些双极板也称作分隔板并用于引入气体和传导电流。

膜电极组件包含离子传导性膜，该离子传导性膜的两侧都设置有含催化剂的反应层，即电极。反应层中的一个被设置成用于氧化氢气的阳极，而第二反应层被设置成用于还原氧气的阴极。将包含碳纤维非纺织物、碳纤维纸或碳纤维织物的气体扩散层涂覆在这些催化剂层上。它们使反应气体容易到达电极，并使电池电流易于传导。阳极和阴极含有催化各反应（氢气的氧化或氧气的还原）的电催化剂。

优选使用元素周期表中的铂族金属作为催化活性成分。在多数情况下，使用所谓的载体催化剂，其中将催化活性的铂族金属以高度分散的形式涂覆在导体载体材料的表面上。铂族金属的平均晶粒尺寸约为 1 至 10 nm。已证明细碎的导体炭黑可作为载体材料。

这些离子传导性膜优选包含质子传导性聚合物材料。下文中这些材料也被简称为离子交联聚合物。优选使用具有磺酸基的四氟乙烯 / 氟乙烯基醚共聚物。这些材料例如由 DuPont 以商标名 Nafion<sup>®</sup> 销售。但也可使用其他材料，特别是不含氟的离子交联聚合物材料，如经掺杂的磺化聚醚酮或经掺杂的磺化或亚磺化的芳基酮以及经掺杂的聚苯并咪唑。合适的离子传导性膜如 O. Savadogo 的 “Journal of New Materials for Electrochemical System” I, 47-66 (1998) 所述。为了应用于燃料电池，这些膜通常要求厚度为 10 至 200  $\mu\text{m}$ 。

本发明描述了具有改善性能的膜电极组件 (MEA)，这些改善的性能包括功率、使用寿命以及气体空间或气体入口的密封度。将 PEM 燃料电池的气体空间对外部空气和各种其他反应气体的密封度对于安全性以及燃料电池技术的应用是重要的。

第 5,407,759 号美国专利描述了这些用于磷酸燃料电池 (PAFC) 的设计。该电池包含位于一对电极之间的磷酸和由金属氧化物和氟橡胶制成的密封框架。将附加的密封条安装在电极和密封框架之间。

其他用于膜电极组件的结构设计如第 3,134,697 号美国专利和 EP 700 108 A2 所述。这些设计的特征在于，膜形成了突出于电极的边缘，并在密封电池时将该边缘夹在电池板之间，并且若需要夹在其他密封件之间。

然而，具有突出的膜边缘的膜电极组件 (MEA) 在制造和装配中容易造成膜的机械损坏。因为膜必须使反应气体氢气和氧气的气体空间相互分离，所以这些损坏容易造成电池的故障。在使用非常薄的膜 (即厚

度最多为 25  $\mu\text{m}$ )时,特别容易造成膜的损坏。特别是在连续方法的 MEA 制造过程中,这会产生问题。

第 3,134,697 号美国专利公开了另一种构成 MEA 的方法,并描述了由聚合物材料制成的预切割框架的使用,其被设置在位于膜和双极板之间的电极周围。

EP 0 586 461 B1 建议了用于经密封的膜电极组件的不同的几何结构,其中将由两个气体扩散层和一层膜形成的膜电极组件用弹性密封材料封装和压缩。MEA 的封装以及随后的压缩,在膜损坏或膜穿孔时会导致电池的故障。

第 5,176,966 号美国专利描述了另一种设计。膜电极组件中包含碳纤维纸的多孔导电的气体扩散层将膜完全覆盖,即膜和气体扩散层具有相同的尺寸并且是“共延的”。将碳纤维层(“碳纤维纸”)和密封材料注入电化学活性区域的周围和流体传输开口的周围,从而实施密封。

DE 197 03 214 描述了一种膜电极组件,其同样具有共延设计,其中膜的两个表面均基本上完全被电极或气体扩散层覆盖。在膜电极组件的周围具有整体化的密封边缘,该密封边缘穿过至少一个电极的边缘区域。该密封材料除了位于正端面上,不与自由膜表面相接触。

在基于共延设计(即其中基本上整个膜表面均被气体扩散层或电极覆盖并支撑)的结构设计的情况下,燃料电池的电极(即阳极和阴极)在其边缘仅相互分隔几微米(通常小于 100  $\mu\text{m}$ )。当 MEA 被切割或分隔成单独的单元时并且在后续的加工步骤中,会产生电极短路的危险(例如通过气体扩散层的纤维)。这意味着在根据共延设计的 MEA 的制造过程中经常出现短路和故障。

共延设计的另一个问题是反应气体氧气(或空气)和氢气相互保持气密性的分隔。密封要求对气体扩散层的外围边缘区域进行完全注入。然而,该注入过程必须穿越直至位于气体扩散层之下的膜,以防止氢气泄漏到气体扩散层的外边缘。然而,因为气体扩散层和催化剂层中的细

孔，这几乎是不可能。密封材料与离子传导性膜的自由表面之间不存在直接的接触。因此，在共延设计中，更多的氢气渗透到膜电极组件的阴极，从而导致电池开路电压（OCV）降低，因而导致 MEA 电功率减少。

## 发明内容

因此本发明的目的在于提供克服了现有技术的缺陷并且特别具有改善的结构设计的膜电极组件。

该目的通过根据本发明的膜电极组件加以实现。该膜电极组件的有利的具体实施方案在下文中加以描述。本发明还涉及其制造、密封或注入的方法，以及根据本发明的膜电极组件在电化学装置中的用途。

根据本发明的膜电极组件具有离子传导性膜，其在正面和背面具有催化剂层，这些层均与气体扩散层相连接，其中与离子传导性膜相比第一气体扩散层具有更小的平面尺寸，而第二气体扩散层基本上与膜覆盖的范围相等。根据本发明的膜电极组件的结构如图 1 至 5 的截面图所示。

图 1 所示为根据本发明的具有所谓的“半共延”设计的膜电极组件的一个优选的具体实施方案。其中，(1) 代表离子传导性膜，该膜在正面和背面上与催化剂层 (2) 和 (3) 相接触。第一气体扩散层 (4) 的平面尺寸比膜 (1) 小，所以膜 (1) 在正面上具有不由气体扩散层 (4) 支撑的表面 (6)。膜 (1) 在下侧的整个面积上与催化剂层 (3) 相接触，并在整个面积上由气体扩散层 (5) 支撑。在此情况下，较小的气体扩散层被设定在膜的中心上。在成品膜电极组件中较小的第一气体扩散层 (4) 的外边缘到较大的第二气体扩散层 (5) 的外边缘沿着圆周的距离至少为 0.5 mm，优选为至少 1 mm。催化剂层 (2) 和 (3) 具有不同的平面尺寸，即它们的大小不同。

图 2 所示为根据本发明的具有半共延设计的 MEA 的第二个优选的具体实施方案。该结构基本上可与图 1 相比较，但催化剂层 (2) 和 (3) 具有相同的平面尺寸。第一气体扩散层 (4) 的面积比膜 (1) 小，所以膜 (1) 再次在其正面具有不由气体扩散层 (4) 支撑的表面 (6)。在该

具体实施方案中，催化剂层（2）和（3）的面积比离子传导性膜小。然而，在一个可代替的具体实施方案中，催化剂层（2）和（3）的平面尺寸可与离子传导性膜（1）相同。

图3所示同样为用合适的密封材料（7）密封根据本发明的膜电极组件的截面图。在此情况下，气体扩散层（4，5）的边缘和离子传导性膜（1）的不由气体扩散层支撑的表面（6）被密封材料（7）封装。该密封材料（7）可通过混入的粉末状或纤维状材料加以机械强化。

此外，如图4所示，可将该密封材料注入该气体扩散层（4，5）的边缘区域直至宽度至少为0.5 mm，优选为3至10 mm。额外注入这些气体扩散层（4，5）的位置由图中的（7a）表示。

图5所示为根据本发明的MEA的另一个具体实施方案，其具有由密封材料制成的多层框架。该框架优选包含两层抗蠕变密封材料（8），将它们分别施加在MEA的正面和背面。这些抗蠕变密封材料（8）的层利用其他密封材料（7）的层相互连接，并且同时和整个MEA相连接。设计整个框架的厚度，使MEA的气体扩散层（4，5）在组装的PEM电池中被最优地压缩。还可能存在其他密封材料层。

根据本发明的具有半共延设计的膜电极组件的一个重要特征是存在不由气体扩散层支撑或覆盖的自由膜表面（6）。惊人地发现，通过该特征实现在密封该膜电极组件边缘区域时的提高的气密性。这具有特别重要的意义，因为在更多的氢气渗透到燃料电池的氧气侧时会产生所谓的“热点”，在“热点”处氢气被催化燃烧。在短时间使用之后，这将导致电池的故障。但在更长时间使用PEM燃料电池叠层物中的MEA时特别会产生这些影响，并且显著缩短该叠层物的使用寿命。更多的氢气渗透到燃料电池的氧气侧表现为无电流时的电池开路电压（“OCV”）降低至小于920 mV的数值。此外也可利用循环伏安法测量渗透电流而计算氢气的渗透率。大于1.5 mA/cm<sup>2</sup>的渗透电流密度值表明发生了泄漏。将所

述测量方法用于本申请中，以证明具有半共延设计的膜电极组件性能的提高。

根据本发明的 MEA 的另一个优点在于，所述结构具有易于操作的稳定结构。该膜电极组件的两极或电极，由于根据本发明的结构，在边缘区域中的空间上相互分离得更远。这显著降低了短路的危险。在将 MEA 切割或分隔成单独的单元时和在其他后续加工步骤中，不存在例如通过来自气体扩散层的纤维导致的极短路的危险。

根据本发明的膜电极组件可利用所有本领域技术人员熟知的常规方法加以制造。

一种方法包括例如在离子传导性膜的正面和背面连接或层压两层涂覆催化剂的气体扩散层。将所述具有不同平面尺寸的气体扩散层用含有催化剂的墨水加以涂覆，并加以干燥。取决于墨水的组成，如此制造的催化剂层包括，含有贵金属的催化剂和任选的离子传导材料和其他的诸如成孔剂或 PTFE 的添加助剂。合适的墨水如第 1 176 452 号欧洲专利所述。然后通过加热和压力将它们与膜压制在一起，其中该膜的平面尺寸对应于更大的气体扩散层。该气体扩散层（GDL）可包含多孔的导电材料，如碳纤维纸、碳纤维非纺织物、碳纤维织物、金属网、金属化的纤维织物等（“用催化剂涂覆的气体扩散层的方法”）。

选择性地，还可使用涂覆催化剂的膜（“CCM”）。然后在另一个连接步骤中，在直接涂覆于膜上的催化剂层上涂覆气体扩散层，这些气体扩散层通常不涂覆催化剂。这里重要的是，两层气体扩散层基本上与膜的覆盖面积相等，并且两层气体扩散层小于膜（所谓的“用催化剂涂覆的膜的方法”）。

当然，这两种方法的混合形式和组合也可用于制造根据本发明的 MEA。

离子传导性膜通常包含质子传导性聚合物材料。优选使用具有磺酸基的四氟乙烯 / 氟乙烯基醚共聚物。这些材料例如由 DuPont 以商标名

Nafion<sup>®</sup>销售。但也可使用其他材料，特别是不含氟的离子交联聚合物材料，如经掺杂的磺化聚醚酮或经掺杂的磺化或亚磺化的芳基酮以及经掺杂的聚苯并咪唑。

可使用有机聚合物以密封根据本发明的膜电极组件，这些有机聚合物在燃料电池的工作条件下呈惰性并且不释放妨碍性物质。这些聚合物必须气密性地封装该气体扩散层。对这些聚合物的其他重要要求是，对于该离子传导性膜的自由表面具有良好的粘结性和良好的润湿特性。

合适的材料一方面是热塑性聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、PTFE、PVDF、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯或聚酯；另一方面是热固性聚合物，如环氧树脂或氰基丙烯酸酯。此外弹性体也是合适的，如硅氧橡胶、EPDM、氟弹性体、全氟弹性体、氯丁二烯弹性体、氟聚硅氧烷弹性体。

为施加聚合物密封材料，可将该聚合物以预切割的膜框架的方式或作为液体或注模组合物加以使用。

聚合物密封材料的另一个重要的特性是强度，特别是在机械负载下的抗蠕变强度。将该膜电极组件在燃料电池叠层物中机械压缩。在此情况下重要的是调节 MEA 的特定压缩率。这通常是通过如下方式调节特定的压缩力而实现的，将 MEA 压缩成特定的厚度，其特征在于使电池的功率最优化。在此情况下，调节电接触电阻的减少以及传输反应气体所需的 MEA 的气体扩散结构的厚度及孔隙率之间的最优化平衡。

若抗蠕变强度不足，则包含聚合物框架和任选的非活性聚合物电解质膜的 MEA 的边缘区域被不可逆地变形。在此情况下，电池板之间的空隙和用于 MEA 的空间变得更小，并且随着工作时间的推移，MEA 的压缩率增加。这特别适合于具有低玻璃态转化温度 ( $T_g$ ) 的聚合物，该玻璃态转化温度在 PEM 燃料电池的 50 至 100°C 的工作范围内。超过理想点的 MEA 的提高了的压缩率导致功率的下降，并且随后因为通过气体扩散结构的碳纤维的膜穿孔现象导致电池的故障。

在根据本发明的另一个具体实施方案（所谓的“多层”结构，参见图5）中，将具有高玻璃态转化温度（ $T_g$ ）、高熔点和高热变形稳定性的聚合物用于构成该聚合物框架。因为高玻璃态转化温度或高熔点，不可能在通常用于诸如离子交联聚合物膜的 PEM 燃料电池组件的温度范围内加工该聚合物。

因此，将这些框架材料与聚合物粘结材料相互连接，并与 MEA 的结构相连接。在此情况下，引入粘结材料作为两框架材料之间的中间层，并连接在自由膜的台阶上。此外，在使用框架时，在加热和压力的情况下使该材料流入气体扩散层和催化剂层的结构中，从而使聚合物框架和 MEA 相互连接。该粘结材料层的厚度应为 10 至 60  $\mu\text{m}$ ，优选为 30  $\mu\text{m}$ 。

将具有着高玻璃态转变温度（ $T_g$ ，大于 100°C，优选大于 120°C）和在 PEM 燃料电池的工作温度范围内具有高热变形稳定性的聚合物用作特别的抗蠕变材料。这些材料的实例是高熔点的聚酯、聚亚苯基硫化物和聚酰胺等。

可使用冷固化粘结剂和热固化粘结剂作为粘结材料，如丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、环氧树脂、EVA、聚乙烯和聚丙烯等。

为使根据本发明的框架更容易制造，应预先将粘结剂层涂覆到框架上。然后使具有粘结剂层的两个预先制成的框架相互粘合。随后将该膜电极组件置于框架的开口中，并且使该包裹物在加热和压力的情况下粘结。

当预切割膜用于密封根据本发明的膜电极组件时，可将 MEA 置于两个相应的由热塑性材料制成的预切割框架之间，并放入压机中。切割这些框架，使它们内部的切块尽可能精确地与各活动表面的形状相对应。然后使该聚合物膜材料在加热和压力的作用下熔化。然后以牢固粘结的方式封装半共延气体扩散结构的外部区域和膜的自由表面。

在根据本发明的另一个具体实施方案中，将填料混入聚合物框架材料中以增加该框架的抗蠕变强度。作为填料，可使用化学惰性和电绝缘

性的无机材料，如玻璃纤维或玻璃球。在制造密封框架之前，将这些材料引入聚合物框架材料中。增强材料通常的含量是 10 至 30 重量%。将该填料增强型聚合物根据常用的制膜法加工成薄膜，并切割成框架。这些框架可通过加热和压力与根据本发明的 MEA 结构相连接。

当将聚合物密封材料以液体形式或作为注模组合物加以使用时，利用常规应用技术，如刮刀、喷涂、浸渍、注模和不同的印刷技术，首先将该聚合物施加于膜电极组件的边缘区域上。然后进行聚合物的成型和固化。在此情况下，也可根据燃料电池层叠物的电池板的设计，成型为特定的结构。可根据聚合物的类型和性质，通过与空气湿气相接触和 / 或在升高的温度下而实施聚合物密封材料的固化。

根据本发明的 MEA 的气体扩散层可用聚合物材料在其外围区域内气密性地注入。为此，可将热塑性聚合物的框架加以切割，使它们的内部切块稍小于膜电极组件的较小气体扩散层的面积。然后将该聚合物材料在加热和压力作用下熔化。然后将其注入穿过两个半共延气体扩散层的外围区域直至达到膜，并且以牢固粘结的方式封装膜的自由表面和气体扩散层。

通过使用液体形式的聚合物密封材料可得到相同的结果。MEA 边缘区域里的密封材料的渗透宽度和渗透深度，可通过其粘度和湿润特性加以控制。可根据聚合物的类型，通过与空气湿气相接触和 / 或在升高的温度下而实施聚合物密封材料的固化。

本发明还涉及根据本发明的膜电极组件与聚合物密封材料框架的牢固连接的制造方法。该方法的特征在于，该 MEA 与一个或更多个预先制成的聚合物密封材料框架相接触，并且利用短时间电热脉冲，在压力下将 MEA 和聚合物密封框架在直接接触中产生的区域焊接在一起。该方法也称作“热脉冲焊接法”。

与传统的挤压和层压法相比，热脉冲焊接法的优点在于迅速的循环时间。加工成本明显少于注模法，因而热脉冲焊接法可以更灵活地适应

于变化的几何形状。在热脉冲焊接法中，通过使电热式的加热带穿过该材料而加热焊接区域；因此，在短时间内待焊接的材料中达到高温。因为加热带的质量低和热容量低，在切断电流之后，整个系统在非常短的时间内冷却到膜的凝固温度以下，并可将焊接的产品取出。因此，焊接时间和冷却时间比使用热挤压时的加工时间少一个数量级以上。

加热状态的持续时间在几秒的范围内，而样品在压力下实施冷却。设定带有电加热带的焊接工具，使它们仅位于 MEA 结构和聚合物框架材料的直接接触区域内，并且在需要时使聚合物框架材料自身承受热负荷。常见的加工参数是：温度在 100 至 220°C 的范围内，压力在 1 至 10 巴的范围内，加热时间为 1 至 20 秒。冷却时间为 20 至 60 秒。

另一个可能的具体实施方案包括通过液态聚合物密封材料将预切割的外部框架粘结到根据本发明的 MEA 上。在此情况下，也可使用所谓的可热活化的密封材料，其在第一固化步骤之后进一步升温产生粘结作用，然后最终固化。在该步骤中，预先制成的外部边缘可同时粘结。如此制造的成品膜电极组件是具有良好的机械操作性能的单片复合物，并且可用简单的方法引入燃料电池层叠物中。

## 具体实施方式

下列实施例用于阐述本发明。

### **实施例 1:**

#### 根据本发明的具有半共延设计（单层边缘）的膜电极组件的制造

首先制造两层均具有  $0.25 \text{ mg Pt/cm}^2$  的铂装载量的用催化剂涂覆的气体扩散层。在此情况下，使用 SIGRACET 30BC 型碳纤维非织物（经疏水化、具有补偿层；SGL 公司，Meitingen）。通过特定的切割提供：

- a) 尺寸为  $73 \times 73 \text{ mm}$  的气体扩散层 A，和
- b) 尺寸为  $75 \times 75 \text{ mm}$  的气体扩散层 B，和

- c) 尺寸为  $75 \times 75$  mm 的 Nafion® 112 膜 (Dupont 公司的 Fluoroproducts, Fayetteville USA)。

将气体扩散层 A 和 B 定位在膜的用催化剂涂覆的侧面上。将较小的气体扩散层 A 中心定位在膜上。随后将该结构在  $150^{\circ}\text{C}$  和  $150\text{ N/cm}^2$  的压力下压制。该成品膜电极组件具有 1 mm 的自由膜边缘的半共延设计。

为了密封如此制造的 MEA，从厚度为 0.21 mm 的聚酰胺薄膜 (Vestamelt 3261 型, Epurex 公司, Walsrode) 切割以下框架：

- a) 外部尺寸为  $100 \times 100$  mm 且内部尺寸为  $71 \times 71$  mm 和  
b) 外部尺寸为  $100 \times 100$  mm 且内部尺寸为  $75 \times 75$  mm。

将该带有气体扩散层 B 的膜电极组件向下中心定位在内部尺寸为  $71 \times 71$  mm 的框架 (厚度为 0.210 mm) 上。将另一个内部尺寸为  $75 \times 75$  mm 的框架 (总厚度为 0.210 mm) 定位在围绕该膜电极组件的外侧。同样将内部尺寸为  $71 \times 71$  mm 的框架 (厚度为 0.210 mm) 中心定位在较小的气体扩散层 A 的表面上。

将整个结构包装在两个分离膜之间，并首先在无压力的情况下在压盘温度为  $165^{\circ}\text{C}$  的热压机中加热 90 秒。然后压机的压力提高至 10 吨，并且在该压力下压制该结构 30 秒。随后冷却至室温。具有半共延设计的成品膜电极组件具有光滑且透明的塑料边缘，该边缘与 MEA 很好地粘结在一起。

### 比较例 1 (VB 1)

具有半共延设计的膜电极组件的制造基本上如实施例 1 所述。但所用的两层气体扩散层 (A, B) 和膜具有  $73 \times 73$  mm 的相等的平面尺寸。该 MEA 不具有自由膜周围的边缘。

使用相同的聚酰胺薄膜和相同的加工参数，如实施例 1 地实施 MEA 的密封。该 MEA 具有光滑且透明的塑料边缘，与实施例 1 相比，该边缘与 MEA 的粘结程度更低。

## 实施例 2

### 根据本发明的具有半共延设计（多层边缘）的膜电极组件的制造

如实施例 1 所述地制造根据本发明的具有半共延设计的膜电极组件。半共延 MEA 的尺寸为  $71 \times 71$  mm（较小电极）及  $75 \times 75$  mm（较大电极）和膜。MEA 的厚度为 650 至 700  $\mu\text{m}$ 。

同样提供：

- a) 由 Hostaphan RN (Mitsubishi Films 公司，厚度为 250  $\mu\text{m}$ ，PET，软化点  $> 250^\circ\text{C}$ ) 制成的外部尺寸为  $110 \times 110$  mm 且内部尺寸为  $71.5 \times 71.5$  mm 的框架，和
- b) 由 Hostaphan RN (Mitsubishi Films 公司，厚度为 250  $\mu\text{m}$ ，PET，软化点  $> 250^\circ\text{C}$ ) 制成的外部尺寸为  $110 \times 110$  mm 且内部尺寸为  $75.5 \times 75.5$  mm 的框架，和
- c) 由 Macromelt Q 5375-22 (Henkel 公司，聚烯烃热熔粘结剂，软化点约为  $140^\circ\text{C}$ ，厚度为 60  $\mu\text{m}$ ；在聚硅氧烷纸载体上) 制成的外部尺寸为  $110 \times 110$  mm 且内部尺寸为  $71.5 \times 71.5$  mm 的框架。

将该 Macromelt 制成的框架以粘结剂侧施加到两个 Hostaphan 框架中较大的一个上，使覆盖面积相等。将聚硅氧烷纸抽去，使粘结剂粘结在 Hostaphan 上。随后将第二个 Hostaphan 框架与粘结剂层相连接。如此产生的三层框架由两层 Hostaphan 层组成，它们通过 Macromelt 层相连接。然后将该三层框架结构在热压机中于  $130^\circ\text{C}$  和  $100 \text{ N/cm}^2$  下压制 30 秒，以改善粘结性。总厚度为 530  $\mu\text{m}$ 。将提供的半共延 MEA 置于框架的开口中，使较小的框架剪切块围绕较小的电极，而较大的框架剪切块围绕较大的电极。

然后将如此形成的包裹物在  $T = 150^\circ\text{C}$  且  $p = 200 \text{ N/cm}^2$  下于热压机中压制 15 秒。随后冷却至室温。

该具有半共延设计的成品膜电极组件具有光滑且透明的多层塑料边缘，该边缘与 MEA 很好地粘结在一起。电化学性能汇总于表 1 中。

### 实施例 3

#### 使用热脉冲焊接法制造根据本发明的具有半共延设计的膜电极组件

首先如实施例 1 所述地制造半共延的膜电极组件。

为了密封如此制造的 MEA，从厚度为 0.30 mm 的聚酰胺薄膜（Vestamelt 3261 型，Epurex 公司，Walsrode）切割以下框架：

外部尺寸为 100 × 100 mm 且内部尺寸为 73.5 × 73.5 mm，和

外部尺寸为 100 × 100 mm 且内部尺寸为 75.5 × 75.5 mm。

将矩形（102 mm × 102 mm，15.5 mm 的焊接宽度，Schirrmacher 公司，Trittau）的脉冲焊接工具安装到气动焊接压力机上。使用用于脉冲焊接机的脉冲发动机加以操作。安装 15.5 mm 宽的加热带，将它们于平行外部边缘且距离 100 mm 处放置。

将提供的半共延 MEA 置于两个框架的开口中，使较小的框架剪切块围绕较小的电极，而较大的框架剪切块围绕较大的电极。将如此制得的包裹物置于焊接压力机中，使焊接带完全覆盖两个平行的框架区域。

然后在 165°C 的温度和 3.5 巴的压力下进行焊接，加热 5 秒。在热脉冲之后，该压力机保持封闭 60 秒，以确保样品完全冷却。然后将这些样品从焊接压力机中取出，并与焊接带呈直角地放置。然后如上所述地进行横向焊接。

具有半共延设计的成品膜电极组件具有透明的塑料边缘，该边缘与 MEA 很好地粘结在一起。

### 实施例 4

#### （使用含有填料的密封材料）根据本发明的具有半共延设计的膜电极组件的制造

制备 Vestamelt 3261 颗粒 (Degussa, Düsseldorf) 和 5000 cpo 3 型玻璃球材料 (Potters-Ballottini 公司, Suffolk England; 直径为 60 至 80  $\mu\text{m}$ )。将由 20 重量%玻璃球材料和 80 重量%的 Vestamelt 3261 组成的混合物在捏合机 (实验室捏合机; 捏合室为 30 g/50 g; 制造商为 Brabender, 型号为 PL 2000/3) 内于 180°C 下强烈混合。然后将如此制得的混合物在 180°C 下压制成厚度为 300  $\mu\text{m}$  的膜。将该成品膜切割成框架。

然后进一步加工成具有聚合物密封框架的 MEA, 如实施例 3 所述。该具有半共延设计的成品膜电极组件具有非常好的抗机械蠕变性、稳定的塑料边缘, 该边缘同 MEA 很好的粘结在一起。

## 电化学测试

将来自实施例 1、实施例 2 和比较例 1 (VB 1) 的经密封的成品膜电极组件在 PEM 测试电池中加以测试, 该 PEM 测试电池具有在氢气 / 空气中工作的 50  $\text{cm}^2$  的活性电池面积。首先测量无电流的电池开路电压 (“OCV”)。然后利用循环伏安法 (CV) 测定从阳极侧渗透到阴极侧的氢气量 (“氢气渗透电流”)。表 1 将所测数值加以比较。与具有共延设计的 MEA (比较例 VB 1) 相比, 根据本发明的膜电极组件的气体空间之间的密封性明显更好。

表 1 具有共延和半共延设计的膜电极组件的电池开路电压 (“OCV”) 和氢气渗透电流的比较。

|            | 设计       | 电池开路电压<br>[OCV, mV] | 氢气渗透电流<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] |
|------------|----------|---------------------|---------------------------------|
| 对比例 (VB 1) | 共延       | 890                 | > 4                             |
| 实施例 1      | 半共延, 1 层 | 950                 | 0.89                            |
| 实施例 2      | 半共延, 2 层 | 963                 | n.d.                            |

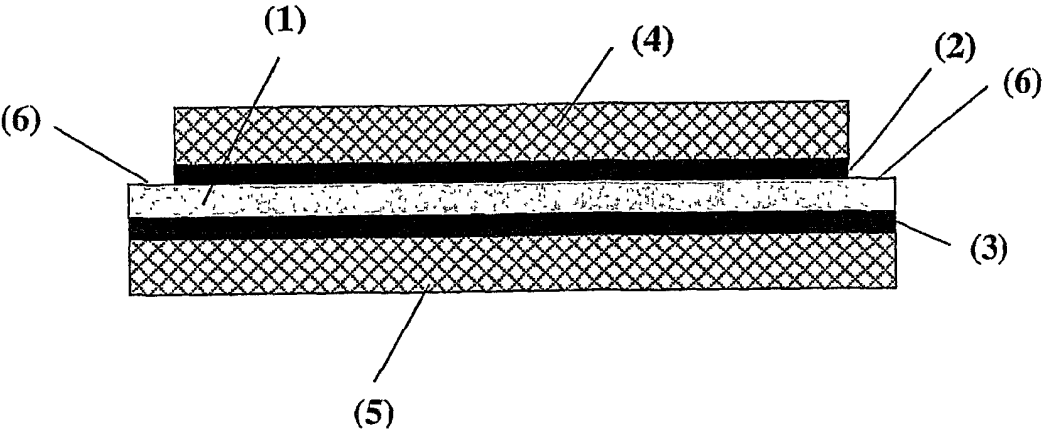


图 1

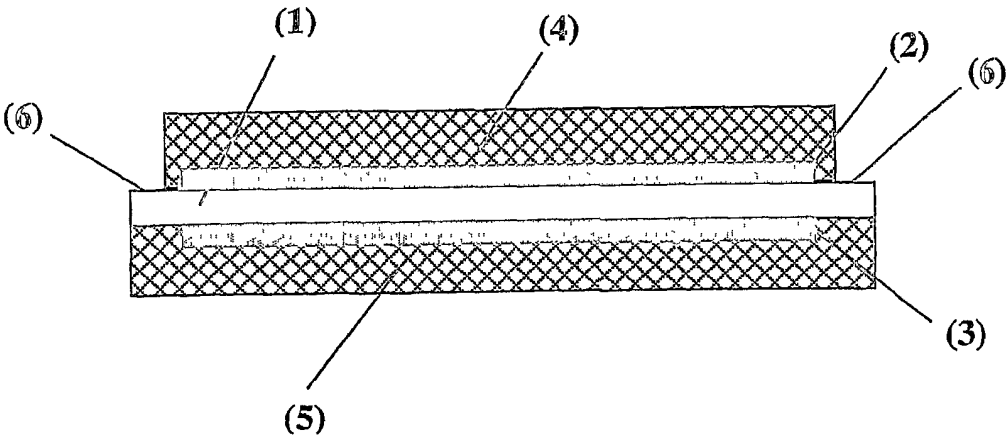


图 2

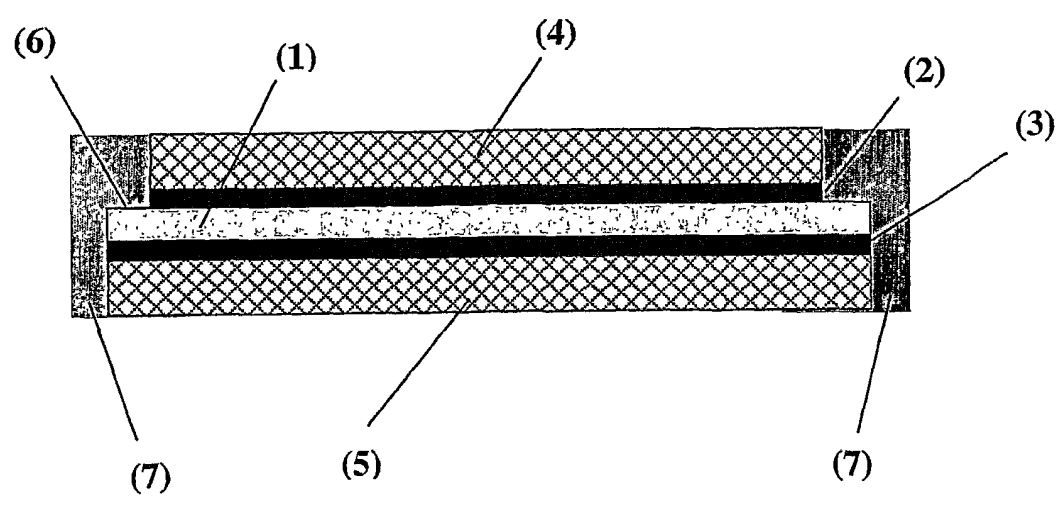


图 3

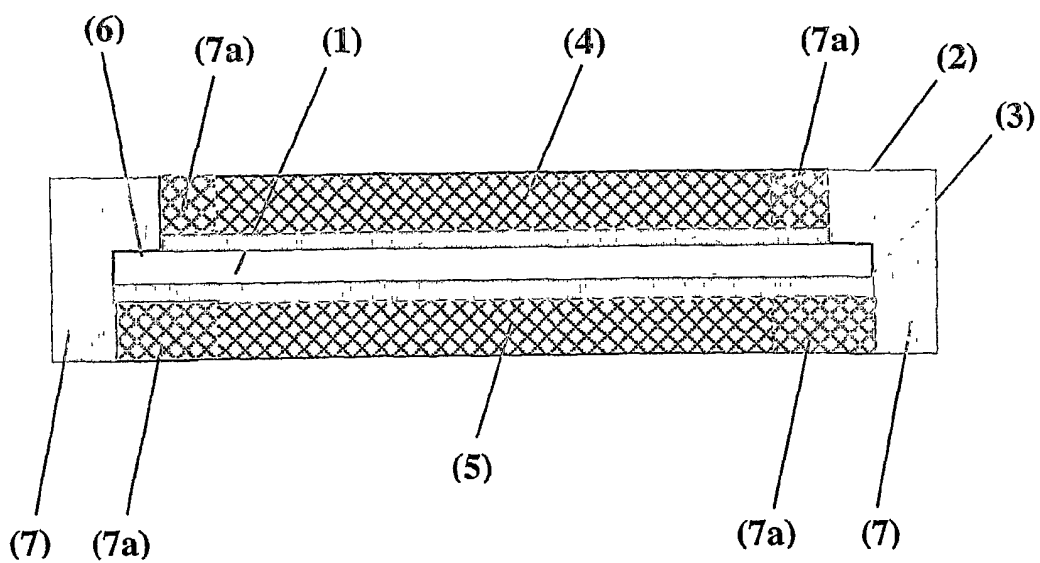


图 4

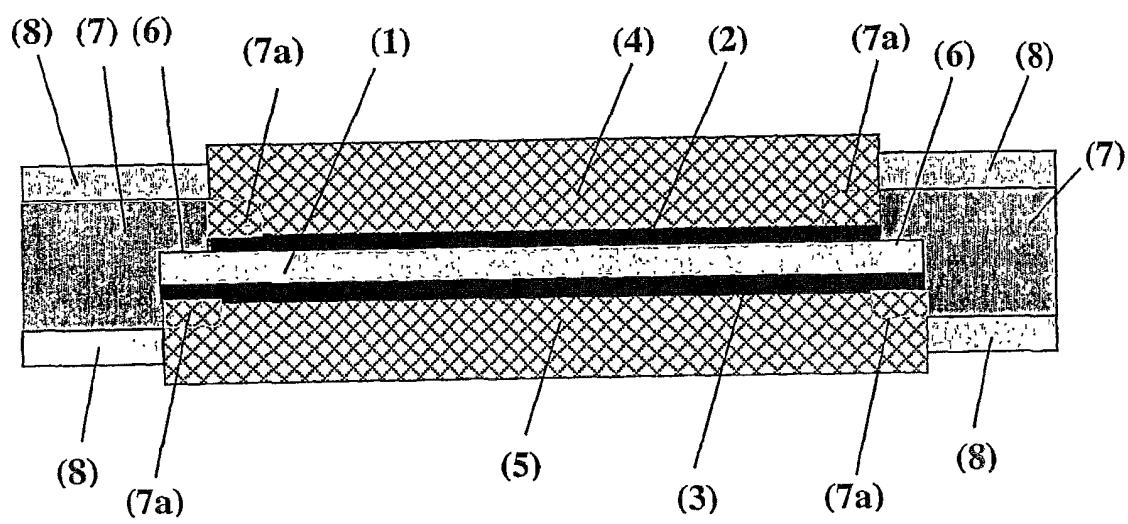


图 5