

[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 200780048764.6

[43] 公开日 2009年11月4日

[11] 公开号 CN 101573823A

[22] 申请日 2007.12.21

[21] 申请号 200780048764.6

[30] 优先权

[32] 2006.12.29 [33] US [31] 60/882,754

[86] 国际申请 PCT/US2007/088618 2007.12.21

[87] 国际公布 WO2008/083091 英 2008.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.29

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 史蒂文·J·汉罗克

[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 郇春艳 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

制备耐用聚合物电解质膜的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制备耐用燃料电池聚合物电解质膜的方法，包括以下步骤：a) 提供聚合物电解质膜；b) 提供盐溶液，所述盐选自由锰盐和铈盐组成的组，或提供化合物粒子的悬浮液，所述化合物选自由氧化锰和氧化铈组成的组；以及 c) 采用选自由刷涂、喷涂和使用狭槽模具组成的组的方法，将所述溶液或悬浮液施加到所述聚合物电解质膜上。一些实施例包括将所述溶液定量地施加到所述聚合物电解质膜上。

1. 一种制备耐用燃料电池聚合物电解质膜的方法，包括以下步骤：

- a) 提供聚合物电解质膜；
- b) 提供盐溶液，所述盐选自由锰盐和铈盐组成的组；以及
- c) 将所述溶液施加到所述聚合物电解质膜的一侧。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述盐为锰盐。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述盐为铈盐。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤c)通过选自由以下方法组成的组的方法来实施：刷涂、喷涂和使用狭槽模具。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤c)通过将所述溶液定量地施加到所述聚合物电解质膜上来实施。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤c)通过喷涂或使用狭槽模具将所述溶液定量地施加到所述聚合物电解质膜上来实施。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中施加的溶液的量不会使所述聚合物电解质膜饱和。

8. 一种制备耐用燃料电池聚合物电解质膜的方法，包括以下步骤：

- a) 提供聚合物电解质膜；
- b) 提供化合物粒子的悬浮液，所述化合物选自由氧化锰和氧化铈组成的组；以及
- c) 将所述悬浮液施加到所述聚合物电解质膜的一侧。

-
9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述化合物为氧化锰。
10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述化合物为氧化铈。
11. 根据权利要求 8 所述的方法，其中步骤 c)通过选自由以下方法组成的组的方法来实施：刷涂、喷涂和使用狭槽模具。
12. 根据权利要求 8 所述的方法，其中步骤 c)通过将所述悬浮液定量地施加到所述聚合物电解质膜上来实施。
13. 根据权利要求 8 所述的方法，其中步骤 c)通过喷涂或使用狭槽模具将所述悬浮液定量地施加到所述聚合物电解质膜上来实施。
14. 根据权利要求 8 所述的方法，其中施加的悬浮液的量不会使所述聚合物电解质膜饱和。
15. 一种耐用燃料电池聚合物电解质膜，包括：
- a) 具有两个表面的聚合物电解质膜；以及
 - b) 位于所述聚合物电解质膜的一个表面上的化合物粒子层，所述化合物选自由氧化锰和氧化铈组成的组。
16. 根据权利要求 15 所述的耐用燃料电池聚合物电解质膜，其中所述化合物为氧化锰。
17. 根据权利要求 15 所述的耐用燃料电池聚合物电解质膜，其中所述化合物为氧化铈。
18. 一种燃料电池膜电极组件，所述组件包括根据权利要求 15 所述的耐用燃料电池聚合物电解质膜。

19. 一种燃料电池膜电极组件，所述组件包括根据权利要求 16 所述的耐用燃料电池聚合物电解质膜。

20. 一种燃料电池膜电极组件，所述组件包括根据权利要求 17 所述的耐用燃料电池聚合物电解质膜。

制备耐用聚合物电解质膜的方法

相关专利申请的交叉引用

本申请要求 2006 年 12 月 29 日提交的美国临时专利申请 No. 60/882754 的优先权, 该专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

本发明涉及在成形之后通过添加铈或锰添加剂来制备耐久性更好的燃料电池聚合物电解质膜(PEM)的方法。

发明内容

简而言之, 本发明提供制备耐用燃料电池聚合物电解质膜的方法, 该方法包括以下步骤: a)提供聚合物电解质膜; b)提供盐溶液, 所述盐选自自由锰盐和铈盐组成的组; 以及 c)采用选自自由刷涂、喷涂和使用狭槽模具组成的组的方法, 将溶液施加到聚合物电解质膜上。在一些实施例中, 步骤 c)可大致包括将溶液定量地施加到聚合物电解质膜上。

在另一方面, 本发明提供制备耐用燃料电池聚合物电解质膜的方法, 该方法包括以下步骤: a)提供聚合物电解质膜; b)提供化合物粒子的悬浮液, 所述化合物选自自由氧化锰和氧化铈组成的组; 以及 c)采用选自自由刷涂、喷涂和使用狭槽模具组成的组的方法, 将悬浮液施加到聚合物电解质膜上。在一些实施例中, 步骤 c)可大致包括将悬浮液定量地施加到聚合物电解质膜上。

在本申请中:

添加剂在聚合物膜中“均匀”分布是指存在的添加剂的含量的变化不超过 $\pm 90\%$, 更典型地不超过 $\pm 50\%$, 并且更典型地不超过 $\pm 20\%$;

聚合物的“当量”(EW)是指可中和一个当量的碱的聚合物重量;

“多价阳离子”是指具有2个或更多个正电荷的阳离子;

“高度氟化”是指含氟量为40重量%或更高,典型地为50重量%或更高,并且更典型地为60重量%或更高;以及

“酸式”是指对于阴离子官能团而言,其被质子中和。

本发明的优势是提供制备耐久性更好的聚合物电解质膜和燃料电池膜电极组件的方法。

具体实施方式

以引用方式并入本文的美国专利申请公开 No. 2006/0063054 A1 和 2006/0063055 A1, 以及美国专利申请 No. 11/261053 和 11/262268 提出使用铈或锰添加剂来提高聚合物电解质膜(PEM)的耐久性。本发明提供在膜成形后向 PEM 添加铈或锰添加剂来制备耐久性更好的 PEM 的方法。

根据本发明的膜电极组件(MEA)或聚合物电解质膜(PEM)可用于电化学电池,例如燃料电池。MEA 是质子交换膜燃料电池(例如氢燃料电池)的中心元件。燃料电池是电化学电池,此类电池通过燃料(例如氢)与氧化剂(例如氧气)的催化组合产生可用的电。典型的 MEA 包括作为固体电解质的聚合物电解质膜(PEM)(也称为离子导电膜(ICM))。PEM 的一面与阳极电极层接触,其反面与阴极电极层接触。在典型应用中,通过氢的氧化在阳极形成质子,质子穿过 PEM 到达阴极与氧气反应,使得电流在连接电极的外部电路中流动。每个电极层都包含电化学催化剂,典型地包含铂金属。PEM 在反应物气体间形成耐用的、无孔的、不导电的机械屏蔽,但 H^+ 离子却可以容易地穿过 PEM。气体扩散层(GDL)使气体易于在阳极和阴极材料间来回传送,并且可以导电。GDL 具有多孔性和导电性,并且通常由碳纤维构成。GDL 还可被称为流体传输层(FTL)或扩散器/集电器(DCC)。在一些实施例中,将阳极和阴极电极层施加到 GDL 上,并将所得的催化剂涂敷的 GDL 用

PEM 夹住以形成五层式 MEA。五层式 MEA 的五层按以下顺序排列：阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层、以及阴极 GDL。在其他实施例中，将阳极和阴极电极层施加到 PEM 的两面中的任一面上，并将所得的催化剂涂敷的膜(CCM)夹在两个 GDL 之间以形成五层式 MEA。

根据本发明的 PEM 可包含任何合适的聚合物电解质。可用于本发明的聚合物电解质通常具有连接到常见主链的阴离子官能团，典型地为磺酸基团，但是也可包括羧酸基团、酰亚胺基团、酰胺基团、或其他酸性官能团。可用于本发明的聚合物电解质为高度氟化的，并且最典型地为全氟化的。可用于本发明的聚合物电解质通常为四氟乙烯与一种或多种氟化的酸官能化共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括 Nafion[®] (DuPont Chemicals, Wilmington DE)和 Flemion[™] (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)。聚合物电解质可以为四氟乙烯(TFE)与 FSO₂-CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂ 的共聚物，如美国专利申请 10/322,254、10/322,226 和 10/325,278 中所述，以上专利申请以引用的方式并入本文。聚合物的当量(EW)通常为 1200 或更低，更典型地为 1100 或更低。在一些实施例中，可以使用 EW 非常低（典型地为 1000 或更低，更典型地为 900 或更低，并且更典型地为 800 或更低）的聚合物，与使用较高 EW 的聚合物相比，其通常具有改善的性能。

可通过任何合适的方法使聚合物形成膜。聚合物通常是从悬浮液进行铸塑而成。可使用任何合适的铸塑方法，包括刮棒涂布、喷涂、狭缝涂布、刷涂等等。另外，可在熔融过程（例如挤出）中由纯聚合物形成膜。成形之后，可对膜进行退火，典型的是在 120℃或更高，更典型的是在 130℃或更高，最典型的是在 150℃或更高温度下进行。在根据本发明的方法的一些实施例中，仅在退火之后（而非在退火之前）将添加剂加入膜中，因此退火条件不会受到添加剂存在的影响，添加剂的存在可能（例如）升高膜的玻璃化转变温度，从而需要更高的退火温度。PEM 的厚度典型地为小于 50 微米，更典型地为小于 40 微米，

更典型地为小于 30 微米，并且最典型地为约 25 微米。

在本发明的一个实施例中，当聚合物电解质膜成形之后，将溶液或悬浮液中的一种或多种铈或锰化合物施加到膜上。铈或锰更典型的是在溶液中。可使用任何合适的溶剂或溶剂组合，其可包括水、酒精、醚、酮、以及它们的组合。在一些实施例中，可使用比率为 70/30 至 60/40 的丙醇/水混合物。可使用任何合适的方法施加溶液或悬浮液，其可包括刷涂、喷涂或使用狭槽模具。通常使用可提供定量施加的方法，例如使用狭槽模具。喷涂也可提供定量施加。通常添加的溶液或分散体的量不会使膜饱和。这样可以避免膜溶胀。通常将溶液或悬浮液施加到聚合物电解质膜的仅一侧上，但是也可在单独的步骤中对其另一侧进行处理。当将氧化物粒子的悬浮液施加到聚合物电解质膜的一侧时，所得的聚合物电解质膜具有单侧氧化物粒子涂层。

在一些实施例中，添加剂化合物包含铈。铈可为任何合适的氧化态。在一些实施例中，添加剂溶液/悬浮液包含铈离子溶液，即铈盐。在一些实施例中，添加剂溶液/悬浮液在悬浮液中包含氧化铈。

如本文所用，铈盐是指包含铈阳离子的化合物，其中离子化铈的正电荷由阴离子的等量负电荷所平衡，不包括以 O^{2-} 氧阴离子作为铈阳离子的主要抗衡离子的化合物；即不包括氧化铈。盐可包含任何合适的阴离子，包括氯离子、溴离子、氢氧根、硝酸根、碳酸根、磺酸根、磷酸根、以及乙酸根等等。可存在不止一种阴离子。可存在无机和/或有机阴离子。合适的铈盐还可包含其他非铈有机或无机阳离子，包括其他金属阳离子或其他铵阳离子，包括有机铵阳离子。当过渡金属盐与酸式聚合物之间发生离子交换时，可能理想的是移除由释放的质子与原来的盐阴离子结合所形成的酸。因此，可优选地使用生成挥发性或可溶性酸的阴离子，例如氯离子或硝酸根。铈阳离子可为任何合适的氧化态，包括 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。在不期望受到理论束缚的情况下，据信至少一部分铈阳离子仍然存在于聚合物电解质中，因为它们与聚合物

电解质的阴离子基团的 H^+ 离子进行交换，并与这些阴离子基团相连。此外，据信多价铈阳离子可与聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联，从而进一步增加聚合物的稳定性。然而，在一些实施例中，铈盐可以固体或沉淀的形式存在。在其他实施例中，铈阳离子可以两种或更多种形式的组合存在，包括溶剂化阳离子，与 PEM 的束缚阴离子基团相连的阳离子，以及束缚在铈盐沉淀中的阳离子。以聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量计，添加的盐量所提供的铈离子电荷当量典型地在 0.001 至 0.5 之间，更典型地在 0.005 至 0.2 之间，更典型地在 0.01 至 0.1 之间，并且更典型地在 0.02 至 0.05 之间。

氧化铈化合物可以为晶态或非晶态。氧化铈化合物可包含(IV)氧化态、(III)氧化态、或这两种氧化态的铈。在一个实施例中，氧化铈化合物基本上不含金属铈。另外，氧化铈化合物可同时包含氧化铈和金属铈。另外，氧化铈化合物可作为氧化反应产物薄层被负载于金属铈粒子之上。在一个实施例中，氧化铈化合物可基本上不含其他金属元素。另外，氧化铈化合物可包含其他金属元素，从而被视为含氧化铈的混合金属氧化物化合物。含氧化铈的混合金属氧化物化合物的例子包括固体溶液，例如氧化锆-二氧化铈，以及多组分氧化物化合物，例如铈酸钡。以最终聚合物电解质或 PEM 的总重量计，添加的氧化铈化合物的量典型地在 0.01 至 5 重量%之间，更典型地在 0.1 至 2 重量%之间，并且更典型地在 0.2 至 0.3 重量%之间。氧化铈化合物的量（相对于聚合物电解质膜的总体积）典型地小于 1 体积%，更典型地小于 0.8 体积%，并且更典型地小于 0.5 体积%。氧化铈可以为具有任何合适粒度的粒子，其粒度通常在 1 至 5000nm 之间。在一些实施例中，优选的粒度在 200 至 5000nm 之间。在一些实施例中，优选的粒度在 500 至 1000nm 之间。

在一些实施例中，添加剂化合物包含锰。锰可为任何合适的氧化态。在一些实施例中，添加剂溶液/悬浮液包含锰离子溶液，即锰盐。在一些实施例中，添加剂溶液/悬浮液在悬浮液中包含氧化锰。

锰盐可包含任何合适的阴离子，包括氯离子、溴离子、硝酸根、碳酸根等等。当过渡金属盐与酸式聚合物之间发生离子交换时，可能理想的是移除由释放的质子与原来的盐阴离子结合所形成的酸。因此，可优选地使用生成挥发性或可溶性酸的阴离子，例如氯离子或硝酸根。锰阳离子可为任何合适的氧化态，但最典型地为 Mn^{2+} 。在不期望受到理论束缚的情况下，据信锰阳离子仍然存在于聚合物电解质中，因为它们与聚合物电解质的阴离子基团的 H^+ 离子进行交换并与这些阴离子基团相连。此外，据信多价锰阳离子可与聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联，从而进一步增加聚合物的稳定性。以聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量计，添加的盐量典型地在 0.001 至 0.5 个电荷当量之间，更典型地在 0.005 至 0.2 之间，更典型地在 0.01 至 0.1 之间，并且更典型地在 0.02 至 0.05 之间。

氧化锰可包含 MnO_2 和 Mn_2O_3 。以最终聚合物电解质或 PEM 的总重量计，氧化物的添加量典型地在 0.01 至 5 重量%之间，更典型地在 0.1 至 2 重量%之间，并且更典型地在 0.2 至 0.3 重量%之间。使得不能包含过量氧化锰的因素包括降低质子传导性，当氧化物含量大于 0.25 重量%时这个因素尤其重要。

为了制备 MEA 或 CCM，可通过任何合适的方法将催化剂涂敷到 PEM 上，这些方法包括手工和机械方法，包括手工刷涂、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷、或贴花转移。涂敷可一次完成或多次完成。

任何合适的催化剂均可用于本发明的操作中。通常使用碳载催化剂粒子。典型的碳载催化剂粒子含有 50 至 90 重量%的碳和 10 至 50 重量%的催化剂金属，催化剂金属通常包括用于阴极的 Pt，以及用于阳极的重量比率为 2:1 的 Pt 和 Ru。通常以催化剂墨水的形式将催化剂施加到 PEM 或 FTL 上。另外，可先将催化剂墨水涂敷到转移基底上，干燥

后再以贴花形式涂敷到 PEM 或 FTL 上。催化剂墨水通常包含聚合物电解质材料，该材料可以与组成 PEM 的聚合物电解质材料相同或不同。催化剂墨水通常包含聚合物电解质分散体中的催化剂颗粒分散体。墨水典型地包含 5%至 30%的固体（即聚合物和催化剂），并且更典型地包含 10%至 20%的固体。电解质分散体通常为水性分散体，它可以另外包含一元醇或多元醇，例如丙三醇和乙二醇。可以调整水、一元醇和多元醇的含量以改变墨水的流变性。墨水典型地包含 0 至 50%的一元醇和 0 至 20%的多元醇。此外，墨水可包含 0 至 2%的合适分散剂。典型的是通过在加热的同时进行搅拌、然后稀释到可涂敷的稠度来制备墨水。

根据本发明的 PEM 可另外包含多孔支承体，例如膨胀 PTFE 层等，其中多孔支承体的孔包含聚合物电解质。根据本发明的 PEM 可包含无孔支承体。根据本发明的 PEM 可包含交联聚合物。

为了制备 MEA，可通过任何合适的方法将 GDL 施加到 CCM 的两侧中的任一侧。任何合适的 GDL 均可用于本发明的操作中。通常 GDL 是由含碳纤维的片状材料构成。通常 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于本发明操作中的碳纤维构造可包括：Toray™ 碳纸、SpectraCarb™ 碳纸、AFN™ 非织造碳布、Zoltek™ 碳布等等。可使用多种材料对 GDL 进行涂敷或浸渍，包括碳粒涂敷、亲水处理和疏水处理，例如用聚四氟乙烯(PTFE)进行涂敷。

在应用中，通常将根据本发明的 MEA 置于两个刚性板（称为分配盘，也称为双极板(BPP)或单极板）之间。与 GDL 类似，分配盘必须可以导电。分配盘通常是由碳复合材料、金属、或镀覆金属材料制成。分配盘通常通过在面向 MEA 的表面上雕刻、研磨、模制或压模而成的一个或多个导流通道，将反应物或产物流体在 MEA 电极表面之间来回分配。这些通道有时被称为流场。分配盘可在层叠件中的两个连续 MEA 间来回分配流体，其中一个表面将燃料引向第一个 MEA 的阳极，而另

一个表面将氧化剂引向下一个 MEA 的阴极（并移除产物水），从而产生了术语“双极板”。另外，分配盘可仅在一个侧面上具有通道，从而仅在该侧面上来回分配 MEA 间的流体，这可称为“单极板”。如本领域中所用，术语双极板通常也涵盖单极板。典型的燃料电池组包含多个与双极板交替层叠的 MEA。

本发明可用于燃料电池的制造和操作。

在不背离本发明的范围和原则的前提下，本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的，并且应该理解，本发明不应不当地限于上文所述示例性实施例。