



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101136480 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200710147969. 1

附图 .

(22) 申请日 2007. 08. 30

US 2004/0081880 A1, 2004. 04. 29, 说明书
1-4 页, 附图 1, 2A, 2B, 2C.

(30) 优先权数据

10-2006-0083524 2006. 08. 31 KR

审查员 刘博

(73) 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 韩相日 孙寅赫 张文烨 李翰奎

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 徐江华 王珍仙

(51) Int. Cl.

- H01M 8/02 (2006. 01)
- H01M 4/86 (2006. 01)
- H01M 4/88 (2006. 01)
- H01M 8/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 8-148176 A, 1996. 06. 07, 说明书, 附图 1-5.

CN 1466792 A, 2004. 01. 07, 说明书 2-8 页,

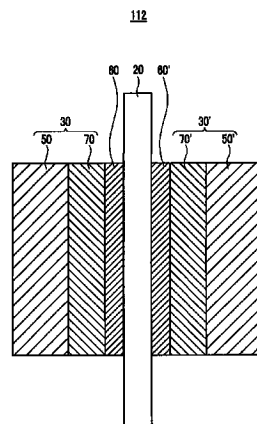
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 8 页

(54) 发明名称

燃料电池用膜电极组件, 其制备方法及其燃料电池系统

(57) 摘要

本发明提供一种用于燃料电池的膜电极组件, 一种制备该膜电极组件的方法, 和一种包括该膜电极组件的燃料电池系统。所述膜电极组件包括相对布置的阳极和阴极, 和置于所述阳极和阴极之间的聚合物电解质膜。所述聚合物电解质膜具有表面粗糙度, 并且金属层在所述膜的至少一侧上随机地形成。



1. 一种用于燃料电池的膜电极组件,包括:
相对布置的阳极和阴极;和
聚合物电解质膜,所述膜置于所述阳极和阴极之间,且在所述膜至少一个侧面具有表面粗糙度,以及
在所述膜至少一侧上、随机形成的金属层,其中所述阳极或阴极的至少一个包括电极基板以及位于所述金属层和所述电极基板之间的催化剂层,其中所述金属层包含金属 Au。
2. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述膜的平均表面粗糙度为 200nm ~ 2 μ m。
3. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述膜在其一侧或两侧被图案化。
4. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述膜包含具有质子传导性的聚合物树脂。
5. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述膜包含在其侧链具有阳离子交换基团的聚合物树脂,所述阳离子交换基团选自由磺酸基团、羧酸基团、磷酸基团、麟酸基团及其衍生物所组成的组中。
6. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述金属层具有纳米结的形式。
7. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述金属层布置于所述膜与阳极相邻的一侧。
8. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述聚合物电解质膜和金属层的厚度比在 25 : 1 ~ 1500 : 1 的范围内。
9. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述金属层的厚度在 100nm ~ 2 μ m 的范围内。
10. 根据权利要求 1 所述的膜电极组件,其中所述金属层在所述膜的两侧随机形成。
11. 一种制备用于燃料电池的膜电极组件的方法,包括:
通过表面处理在聚合物电解质膜的表面形成表面粗糙度;
在具有表面粗糙度的聚合物电解质膜上形成金属层;和
在所述聚合物电解质膜上形成阳极和阴极,其中所述阳极或阴极的至少一个包括电极基板以及位于所述金属层和所述电极基板之间的催化剂层,其中所述金属层包含金属 Au。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述膜包含具有质子传导性的阳离子交换树脂。
13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述表面处理以选自由砂纸处理、喷沙、电晕处理、摩擦、压制、等离子体处理、电子束辐射及其组合所组成的组中的方法来进行。
14. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述金属层通过选自由溅射法、物理气相沉积、化学气相沉积、等离子体增强的化学气相沉积、热化学气相沉积、离子束蒸发、真空热蒸发、激光消融术、热蒸发、电子束蒸发及其组合所组成的组中的方法来形成。
15. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述金属层以施加 3 ~ 9mA 的电流的溅射法来形成。
16. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述金属层通过进行 50 ~ 300 秒的溅射来形成。
17. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述膜和金属层的厚度比在 25 : 1 ~ 1500 : 1

的范围内。

18. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述金属层的厚度在 100nm ~ 2 μ m 的范围内。

19. 根据权利要求 11 所述的方法,其中在所述聚合物电解质膜上形成催化剂层,并且使该具有催化剂层的聚合物电解质膜与电极基板相结合,或者使其上形成有催化剂层的电极基板与所述聚合物电解质膜结合。

20. 一种燃料电池系统,包括:

至少一个发电元件,其适合于通过燃料和氧化剂之间的电化学反应来发电,所发电元件包括:

膜电极组件,其包括:

相对布置的阳极和阴极;和

布置于所述阳极和阴极之间,在至少一侧具有表面粗糙度的聚合物电解质膜;

在所述膜的至少一侧随机形成的金属层,其中所述阳极或阴极的至少一个包括电极基板以及位于所述金属层和所述电极基板之间的催化剂层,其中所述金属层包含金属 Au;

布置于所述膜电极组件的每一侧的隔板;

燃料供给装置,其适合于提供燃料给所述发电元件;和

氧化剂供给装置,其适合于提供氧化剂给所述发电元件。

燃料电池用膜电极组件,其制备方法及其燃料电池系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于燃料电池的膜电极组件,一种制备该膜电极组件的方法,以及包括该膜电极组件的燃料电池系统。

背景技术

[0002] 燃料电池是通过氧化剂和诸如氢气或烃类物质的燃料进行电化学反应产生电能的发电系统,所述烃类物质例如甲醇、乙醇、天然气等。这样的燃料电池是一种能替代矿物燃料的清洁能源。它包括由单位电池组成的电池堆,并产生各种范围的功率输出。由于其具有小型锂电池四到十倍的能量密度,已重点用作小型便携能源。

[0003] 典型的示例性的燃料电池包括聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 和直接氧化燃料电池 (DOFC)。直接氧化燃料电池包括以甲醇为燃料的直接甲醇燃料电池。

[0004] 聚合物电解质燃料电池虽然具有高能量密度和高功率的优点,但缺点在于需要谨慎处理氢气,并需要辅助设备,例如用于重整烃类气体以产生作为燃料气的氢气的燃料重整处理器。

[0005] 相反,直接氧化燃料电池的能量密度比所述气体型燃料电池低,但是它的优点是液体型燃料易于处理,运行温度低,并且不需额外的燃料重整处理器。所以,已被认为是合适的用于小型普通电器设备的便携能源系统。

[0006] 在上述燃料电池中,发电的电池堆基本包括几个到许多个相邻堆叠的单元电池。每个单元电池由膜电极组件 (MEA) 和隔板 (也称为双极板) 形成。膜电极组件由阳极 (也称为“燃料电极”或“氧化电极”) 和阴极 (也称为“空气电极”或“还原电极”) 构成,该阳极和阴极被聚合物电解质膜分隔。

[0007] 燃料被提供到阳极并吸附在阳极催化剂上,该燃料被氧化以产生质子和电子。电子通过外部电路移动到阴极,质子则通过聚合物电解质膜也移动到阴极。此外,氧化剂被提供到阴极,然后氧化剂、质子和电子在阴极催化剂上反应产生电和水。

[0008] 一种具有良好的导电性、机械性能和耐化学品性的全氟磺酸树脂膜 (NAFION[®]) 通常用作聚合物电解质膜。该全氟磺酸树脂膜具有 130 ~ 180 μm 的厚度以抑制烃燃料的横穿 (crossover)。然而,该全氟磺酸树脂膜越厚,质子传导性越差,聚合物电解质膜的费用也越高。

[0009] 特别地,取决于温度和水化程度,与铂催化剂电极热压在一起的聚合物电解质膜经过 15 ~ 30% 的膜厚度和体积改变,并导致以 3 ~ 50wt% 甲醇作为燃料时,最大超过 200% 的体积改变。电解质膜这样的厚度增加对作为电极基板的气体扩散层施加了压力,所以在长期运行中,在表面方向上的尺寸改变引起催化剂颗粒和电解质膜之间的界面上的物理性能恶化。

发明内容

[0010] 本发明的一个实施方式提供了一种膜电极组件,其在聚合物电解质膜和催化剂层之间具有极好的粘附力,在聚合物电解质膜中具有良好的保水性,并减少由于渗透压的降低而引起的燃料的横穿,从而提高了电池性能。

[0011] 本发明的另一个实施方式提供了一种制备所述燃料电池用膜电极组件的方法。

[0012] 本发明的又一个实施方式提供了一种包括所述膜电极组件的燃料电池系统。

[0013] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种膜电极组件,其包括:相对布置的阳极和阴极;和置于所述阳极和阴极之间的聚合物电解质膜。所述聚合物电解质膜具有表面粗糙度,并且金属层在所述膜的至少一侧上随机布置。

[0014] 根据本发明的再一个实施方式,提供了一种制备膜电极组件的方法,包括如下过程。表面处理所述膜使其具有表面粗糙度,在该具有表面粗糙度的膜上形成金属层来制备聚合物电解质膜,并将该聚合物电解质膜置于阳极和阴极之间。

[0015] 根据本发明的又一个实施方式,提供了一种燃料电池系统,其包括:发电元件;向所述发电元件供给燃料的燃料供给装置;和向所述发电元件供给氧化剂的氧化剂供给装置。所述发电元件包括膜电极组件和位于该膜电极组件每一侧的隔板,并且该发电元件通过燃料和氧化剂之间的电化学反应来发电。

附图说明

[0016] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的膜电极组件的截面示意图;

[0017] 图 2 是根据本发明的另一个实施方式制备膜电极组件的方法的流程示意图;

[0018] 图 3 是根据本发明的另一个实施方式的燃料电池系统的结构示意图;

[0019] 图 4 是在根据实施例 1 制备单电池的过程中,经喷沙表面处理后的聚合物电解质膜横断面的扫描电镜 (SEM) 照片;

[0020] 图 5 是在根据实施例 1 制备单电池的过程中,经喷沙表面处理后的聚合物电解质膜表面的 SEM 照片;

[0021] 图 6 是在根据实施例 1 制备单电池的过程中,通过 Au 溅射置于经表面处理的聚合物电解质膜上的金属层表面的 SEM 照片 (比例尺大小:1 μ m);

[0022] 图 7 是在根据实施例 1 制备单电池的过程中,通过 Au 溅射置于经表面处理的聚合物电解质膜上的金属层表面的 SEM 照片 (比例尺大小:40 μ m);

[0023] 图 8A 是在根据实施例 1 制备单电池的过程中,包括通过 Au 溅射置于经表面处理的聚合物电解质膜上的金属层的聚合物电解质膜横断面的 SEM 照片;

[0024] 图 8B 是图 8A 中金属层的局部放大图;

[0025] 图 9A 是根据实施例 3、对比例 1 和对比例 2 制备的聚合物电解质膜在真空烘箱中 60°C 干燥 1 小时后,用差示扫描量热仪 (DSC) 测得的保水性曲线图;

[0026] 图 9B 是根据实施例 3、对比例 1 和对比例 2 制备的聚合物电解质膜在 60°C 下用蒸馏水浸润 1 小时并干燥后,用差示扫描量热仪 (DSC) 测得的保水性曲线图;

[0027] 图 10A 是根据实施例 3 和对比例 1 制备的膜电极组件在 50°C 下的 CO 溶出伏安法的曲线图;

[0028] 图 10B 是根据实施例 3 和对比例 1 制备的膜电极组件在 70°C 下的 CO 溶出伏安法的曲线图。

具体实施方式

[0029] 根据本发明的一个实施方式的燃料电池的膜电极组件由聚合物电解质膜和位于该聚合物电解质膜两侧的阳极和阴极构成。所述膜电极组件通过燃料的氧化和氧化剂的还原来发电。这样的膜电极组件的所述反应受聚合物电解质膜与电极之间界面的粘附力和接触面积影响。所述粘附力和接触面积越大,反应发生得越好。

[0030] 一般来说,聚合物电解质膜是一种全氟磺酸树脂膜。越厚的全氟磺酸树脂膜其尺寸稳定性和机械性能越好,但是会提高膜的阻抗。越薄的膜提供越低的膜阻抗,但是降低了机械性能,从而未反应的燃料气体和液体倾向于穿过聚合物膜而造成运行过程中未反应燃料的流失以及较低的电池性能。并且,在使用如甲醇、乙醇和丙醇的烃类燃料的直接氧化燃料电池中,由于烃类燃料通过聚合物电解质膜转移到阴极,并在阴极中氧化,阴极中氧化剂还原空间减小,降低了电池的性能。

[0031] 所以,希望开发一种控制聚合物电解质膜和电极之间的界面的技术,和一种控制物理和化学界面性质的技术来防止膜电极组件的耐受力由于催化剂层的分离而恶化,从而使电极催化剂的效率最大化。

[0032] 根据本发明的一个实施方式,有可能提高聚合物电解质膜和催化剂层间的粘附力,增加接触面积,改善聚合物电解质膜的保水性,并减少由降低的渗透压引起的燃料的横穿。这可以通过在膜电极组件中形成具有合适的表面粗糙度的膜并在该膜上随机地形成金属膜来实现。

[0033] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的膜电极组件的截面示意图。

[0034] 参考图 1,本发明的膜电极组件 112 包括聚合物电解质膜 20 和位于该聚合物电解质膜 20 两侧的用于燃料电池的电极 30 和 30'。金属层 60 和 60' 随机形成于膜 20 的至少一面上。同时,电极 30 和 30' 包括电极基板 50 或 50' 和形成于所述电极基板表面上的催化剂层 70 或 70'。

[0035] 膜 20 行使离子交换功能,也就是说,在聚合物电解质膜 20 中,它将在阳极 30 的催化剂层 70 中产生的质子转移到阴极 30' 的催化剂层 70' 中。

[0036] 在一个实施方式中,膜 20 可以在一面具有粗糙度,或在另一个实施方式中两面都具有粗糙度,来增加与金属层 60 和 60' 以及电极的催化剂层 70 或 70' 的接触面积以获得高功率输出。在一个实施方式中,膜 20 可以具有 200nm ~ 2 μm 的平均表面粗糙度 R_a ,在另一个实施方式中,具有 500nm ~ 2 μm 的平均表面粗糙度 R_a 。当膜 20 的平均表面粗糙度小于 200nm 时,与催化剂层的活化比表面积小,经过长时间后与催化剂层的粘附力可能减少。当膜 20 的平均表面粗糙度超过 2 μm 时,膜 20 的机械强度可能会降低,这也是不希望的。

[0037] 膜 20 的一面或两面可以图案化。在膜 20 上形成的图案可以是规则图案。当图案不规则时,可能造成不均匀的电流和燃料电池性能的降低。

[0038] 在一个实施方式中,膜 20 可具有 50 ~ 150 μm 范围内的厚度,在另一个实施方式中,具有 110 ~ 140 μm 的厚度。当膜 20 厚度小于 50 μm 时,机械强度变差。当其厚度大于 150 μm 时,膜的阻抗升高,这是不希望的。

[0039] 所述膜可以包括高质子传导性聚合物。在一个实施方式中,所述质子传导性聚合物可以是在其侧链上具有选自磺酸基团、羧酸基团、磷酸基团、膦酸基团及其衍生物组成

的组中的阳离子交换基团的聚合物树脂。

[0040] 在一个实施方式中,所述质子传导性聚合物可以包括选自如下组中的至少一种:含氟聚合物、苯并咪唑类聚合物、聚酰亚胺类聚合物、聚醚酰亚胺类聚合物、聚苯硫醚类聚合物、聚砜类聚合物、聚醚砜类聚合物、聚醚酮类聚合物、聚醚醚酮类聚合物和聚苯基喹噁啉类聚合物。根据一个实施方式,聚合物电解质膜包括选自如下组中的质子传导性聚合物:聚(全氟磺酸)(NAFION[®])、聚(全氟羧酸)、四氟乙烯和含有磺酸基的氟代乙烯基醚共聚物、脱氟的聚醚酮硫化物、芳基酮、聚(2,2'-(间-亚苯基)-5,5'-二苯并咪唑)和聚(2,5-苯并咪唑)。

[0041] 在质子传导性聚合物的离子交换基团中的H可被Na、K、Li、Cs或四丁基铵取代。当质子传导性聚合物末端的离子交换基团中的H被Na取代时,使用NaOH。当H被四丁基铵取代时,使用氢氧化三丁基铵。K、Li、或Cs也可通过使用适当的化合物取代。取代H的方法是相关领域中已知的,因而不再在此详述。

[0042] 膜20包括在其至少一侧、随机布置的金属层60和60'。随机布置的意思是所述金属层60和60'不形成覆盖膜20的封闭的层。

[0043] 布置在膜20一侧或两侧的金属层60和60'不仅提高了膜20与催化剂层70和70'之间的协作性能,还降低了燃料的横穿。所以,理想的是将金属层布置于膜20的两侧,而不是在膜20的任意一侧形成金属层。在一个实施方式中,当金属层被布置在一侧时,理想的是布置于邻近阳极的一侧。

[0044] 在一个实施方式中,金属层60和60'可以以纳米结(nano nodule)或纳米角的形式随机地布置于膜20中。在另一个实施方式中,金属层60和60'以纳米结的形状形成。当金属层具有纳米结形状时,该金属层是多孔的,并且因为该金属层界面的形态在三维上被增加,因此这是有利的。

[0045] 在一个实施方式中,金属层60和60'包括选自Au、Pt、Ru、W、Pd、Fe及其合金中的至少一种金属。在另一个实施方式中,金属层60和60'包括Au。

[0046] 如上所述,金属层60和60'中包括的金属起催化剂的作用,并且由于其具有纳米颗粒的大小,所以它提高了聚合物电解质膜20的保水性,从而在高温下将该聚合物电解质膜的湿度维持在预定的水平。

[0047] 同样,金属层60和60'中的金属通过关于电-氧化(electro-oxidation)的双功能机制直接定量地增加了氧化物种类的数量。所以,可改善燃料氧化反应的电极活性。

[0048] 在一个实施方式中,膜20和金属层60和60'具有25:1~1500:1的厚度比例,在另一个实施方式中,为100:1~260:1。当膜与金属层的厚度比例在此范围内时,金属层中金属元素的共催化效应被最大化。由于维持了多孔状态而提高了比表面积,这正是所希望的。当厚度比例不在此范围时,金属层的密度升高。由于这导致了更少的燃料的进入,所以这不是所希望的。

[0049] 在一个实施方式中,金属层60和60'的厚度可以在100nm~2μm范围内,在另一个实施方式中,为500nm~1μm。当该金属层的厚度小于100nm时,由金属层形成所得到的效果不显著。当该金属层的厚度大于2μm时,它为燃料提供的通路纤细。

[0050] 阳极30和阴极30'分别布置于聚合物电解质膜两侧。

[0051] 阳极30和阴极30'中的至少一个包括电极基板50和50',以及布置于电极基板

50 和 50' 上的催化剂层 70 和 70'。

[0052] 阳极和阴极的电极基板 50 和 50' 分别支持该阳极 30 和阴极 30', 并提供将燃料和氧化剂转移到催化剂层 70 和 70' 的通路。这样的电极基板 50 和 50' 可以是导电基板。关于电极基板 50 和 50', 使用导电的基板, 例如碳纸、碳布、碳毡和金属布 (包括金属布纤维或金属化聚合物纤维的多孔膜), 但是不限于此。

[0053] 电极基板 50 和 50' 可以用含氟树脂处理, 以使其防水, 这样可防止在燃料电池运行期间产生的水导致扩散效率变差。在一个实施方式中, 所述含氟树脂可以是选自如下组中的一种: 聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚全氟烷基乙烯基醚、聚全氟磺酰氟烷氧基乙烯基醚、聚全氟乙烯丙烯、聚一氯三氟乙烯及它们的共聚物, 但不限于此。

[0054] 在前述电极基板 50 和 50' 与催化剂层之间可增加多微孔层 (MPL, 未示出), 以增加反应物的扩散效果。该微孔层通常包括具有特定粒径的导电粉末。在一个实施方式中, 所述导电材料可包括但不限于: 碳粉、碳黑、乙炔黑、活性碳、碳纤维、富勒烯、纳米级碳或其组合。所述纳米级碳可包括例如碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米线、碳纳米角、碳纳米环或其组合的材料。

[0055] 该多微孔层通过在导电基板上涂布包括导电粉末、粘合剂树脂和溶剂的组合物而形成。在一个实施方式中, 所述粘合剂树脂可包括但不限于聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚全氟烷基乙烯基醚、聚全氟磺酰氟烷氧基乙烯基醚、聚乙烯醇、醋酸纤维素或它们的共聚物。在一个实施方式中, 所述溶剂可包括但不限于诸如乙醇、异丙醇、正丙醇或丁醇等的醇类, 水, 二甲基乙酰胺, 二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮和四氢呋喃。在一个实施方式中, 涂布方法根据组合物的粘度可包括但不限于丝网印刷、喷涂、刮刀法、照相凹板式涂敷、浸涂、丝网遮蔽法、涂漆法等等。

[0056] 催化剂层 70 和 70' 布置于电极基板 50 和 50' 上。

[0057] 催化剂层 70 和 70' 包括促进诸如燃料氧化反应和氧化剂还原反应的相关反应的催化剂。

[0058] 催化剂可以是任何可促进燃料电池反应的催化剂。例如: 通常使用的铂类催化剂。在一个实施方式中, 所述铂类催化剂的例子包括铂、钌、钌、铂-钌合金、铂-钌合金、铂-钌合金、铂-M 合金及其组合, 其中 M 是选自由 Ga、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Mo、W、Rh 及其组合所组成组中的过渡元素。根据一个实施方式, 铂类催化剂可以包括 Pt、Pt/Ru、Pt/W、Pt/Ni、Pt/Sn、Pt/Mo、Pt/Pd、Pt/Fe、Pt/Cr、Pt/Co、Pt/Ru/W、Pt/Ru/Mo、Pt/Ru/V、Pt/Fe/Co、Pt/Ru/Rh/Ni、Pt/Ru/Sn/W 及其组合。

[0059] 所述金属催化剂可以在载体上负载, 或者可以是在不在载体上负载的黑型催化剂。在一个实施方式中, 所述载体可包括碳类材料, 例如石墨、登卡黑 (denka black)、科琴黑 (ketjen black)、乙炔黑、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米线、碳纳米球和活性碳。在一个实施方式中, 也可以使用无机粒子作为载体, 例如氧化铝、二氧化硅、氧化锆和二氧化钛。通常采用碳类材料作为载体。

[0060] 催化剂层 70 和 70' 可进一步包括粘合剂树脂以改进其粘附性和质子传导性。

[0061] 在一个实施方式中, 粘合剂树脂可以是在其侧链具有阳离子交换基团的质子传导性聚合物树脂, 所述阳离子交换基团选自由磺酸基团、羧酸基团、磷酸基团、膦酸基团及其衍生物所组成的组中。在一个实施方式中, 所述质子传导性聚合物可以包括选自如下组中

的至少一种质子传导性聚合物：含氟聚合物、苯并咪唑类聚合物、聚酰亚胺类聚合物、聚醚酰亚胺类聚合物、聚苯硫醚类聚合物、聚砜类聚合物、聚醚砜类聚合物、聚醚酮类聚合物、聚醚醚酮类聚合物和聚苯基喹噁啉类聚合物。在另一个实施方式中，聚合物电解质膜包括选自如下组中的质子传导性聚合物：聚（全氟磺酸）（**NAFION[®]**）、聚（全氟羧酸）、四氟乙烯和具有磺酸基的氟代乙烯基醚共聚物、脱氟的聚醚酮硫化物、芳基酮、聚（2,2'-(间-亚苯基)-5,5'-二苯并咪唑）或聚（2,5-苯并咪唑）。

[0062] 粘合剂树脂可单独使用或组合使用。粘合剂树脂可以与非传导聚合物一起使用以改进和聚合物电解质膜之间的粘附性。可调节粘合剂树脂的用量以适合其用途。

[0063] 非传导聚合物的非限制性例子包括：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、乙烯/四氟乙烯（ETFE）、一氯三氟乙烯-乙烯共聚物（ECTFE）、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVdF-HFP）、十二烷基苯磺酸、山梨醇或其组合。

[0064] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的膜电极组件的制备方法的示意图。

[0065] 参考图 2，所述膜电极组件可以通过如下方法来制备：在步骤 S1 中，通过表面处理在所述膜的表面形成粗糙度；在步骤 S2 中，在具有粗糙表面的膜上形成金属层从而形成聚合物电解质膜；和在步骤 S3 中，在所述聚合物电解质膜上形成阳极和阴极。

[0066] 首先，制备聚合物电解质膜。形成膜的方法不限于特定方法，并且所述膜可以通过使用常规的制备方法和常规的质子传导性阳离子交换树脂以薄膜的形式制备。质子传导性阳离子交换树脂可与上述相同。

[0067] 随后，在步骤 S1 中，通过表面处理在该膜的表面上形成粗糙度。对于表面处理，可以使用常规的图案化方法。在一个实施方式中，所述表面处理可以是选自由砂纸处理、喷沙、电晕处理、摩擦、压制、等离子体方法、电子束辐射及其组合组成的组中的方法。在另一个实施方式中，所述表面处理可以是砂纸处理。

[0068] 膜的图案化处理可以在膜的一面或两面上进行，在一个实施方式中，在膜的两面上进行图案化。

[0069] 随后，在步骤 S2 中，在具有粗糙度的膜上布置金属层，从而制备聚合物电解质膜。

[0070] 在一个实施方式中，使用选自如下组中的方法在膜上形成所述金属层：溅射法、物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）、等离子体增强的化学气相沉积（PECVD）、热化学气相沉积（TCVD）、电子束蒸发、真空热蒸发、激光消融术、热蒸发、离子束蒸发及其组合。在另一个实施方式中，所述金属层用溅射法布置。

[0071] 当金属层通过溅射法布置时，在一个实施方式中，理想的是使用 3 ~ 9mA 范围内的电流，在另一个实施方式中为 5 ~ 7mA。当电流小于 3mA 时，金属层的密度升高，从而为燃料提供的通路纤细。当电流大于 7mA 时，金属层的多孔性提高，从而该金属层的机械强度可能变差。

[0072] 在一个实施方式中，溅射法可以进行 50 ~ 300 秒，在另一个实施方式中，可进行 50 ~ 250 秒。当进行溅射的时间小于 50 秒时，所述金属层的多孔性过分提高，其机械性能变差。当进行溅射的时间长于 300 秒时，金属层的密度过度增加，以至于不能为燃料提供合适的通路。

[0073] 如上所述,所形成的金属层的厚度的范围可以为 25:1 ~ 1500:1。

[0074] 随后,在步骤 S3 中通过在聚合物电解质膜上形成阳极和阴极来完成所述膜电极组件的制备。

[0075] 膜电极组件的阳极和阴极可以通过在聚合物电解质膜上形成催化剂层并与电极基板结合而形成,或通过将聚合物电解质膜与其上布置有催化剂层的电极基板结合而形成。

[0076] 特别地,根据本发明的一个实施方式,通过用形成催化剂层的组合物涂敷所述聚合物电解质从而在所制备的聚合物电解质膜上形成催化剂层,或者通过用形成催化剂层的组合物涂敷到释放膜上并干燥该膜而形成第一催化剂层,用热压的方法将该第一催化剂层转移到聚合物电解质膜上来形成催化剂层,并将该催化剂层与上述电极基板结合。

[0077] 根据另一个实施方式,可以通过用形成催化剂层的组合物涂敷电极基板来形成催化剂层,并将具有催化剂层的电极基板与上述制备的聚合物电解质膜结合来制备膜电极组件。

[0078] 在一个实施方式中,当聚合物电解质膜的两侧直接用形成催化剂层的组合物涂敷时,根据组合物的不同粘度可以采用选自如下组中的方法来进行涂敷:丝网印刷、喷涂、刮刀法、照相凹板式涂敷、浸涂、丝网遮蔽法、涂漆法、狭缝式涂布法(slot dyeing)及其组合,但是涂敷方法并不限于此。在另一个实施方式中,可以用丝网印刷法来进行涂敷。

[0079] 同样,当通过将形成催化剂层的组合物涂敷在释放膜的一侧上,并干燥该涂敷有组合物的膜来形成催化剂层,然后将催化剂层转移到聚合物电解质膜上时,在一个实施方式中,在此用到的释放膜可以是厚度大约 200 μm 的氟化树脂,如聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯/四氟乙烯(ETFE);或者所述释放膜可以是非氟化树脂膜,例如聚酰亚胺(杜邦公司生产的 **KAPTON**[®])和聚酯(杜邦公司生产的 **MYAR**[®])。在如上所述的方法中,该释放膜涂敷有用于形成催化剂层的组合物。

[0080] 所述转移过程可以通过将在释放膜中形成的催化剂层布置于聚合物电解质膜上,然后在施热时压制它们来进行。

[0081] 在一个实施方式中,热压可以在 100 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行,在另一个实施方式中,在 100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。同时,在一个实施方式中,热压可以通过使用 300 ~ 2000psi 范围内的压力来进行,在另一个实施方式中,为 300 ~ 1500psi。

[0082] 催化剂层的转移在上述温度和压力范围内平稳进行。超出上述范围,催化剂层的转移可能不会很好地进行,或者催化剂层会太密实而不能穿过该催化剂层来转移反应物。

[0083] 由于电极基板和催化剂层如上所述,并且结合该电极基板与聚合物电解质膜的示例性方法为本发明所属领域普通技术人员所广泛知晓,所以在此不再详述。

[0084] 上述制备的膜电极组件包括经过表面处理后在表面上具有合适粗糙度的膜,和在该膜上形成的金属层。因此,提高了聚合物电解质膜与催化剂层之间的接触面积和粘附力,改善了聚合物电解质膜的保水性。同时,能够降低由于下降的渗透压引起的燃料的横穿,从而带来了良好的燃料电池性能。

[0085] 本发明的另一个实施方式提供了一种包括上述膜电极组件的燃料电池系统。

[0086] 在一个实施方式中,本发明的燃料电池系统包括至少一个发电元件,燃料供给装

置和氧化剂供给装置。

[0087] 所述发电元件包括：膜电极组件，其包括聚合物电解质膜和布置在该聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极；布置于该膜电极组件两侧的隔板。该发电元件通过燃料的氧化和氧化剂的还原来发电。

[0088] 燃料供给装置向发电元件供给含氢的燃料，氧化剂供给装置向发电元件供给氧化剂。所述氧化剂包括氧气或空气。

[0089] 在一个实施方式中，所述燃料包括液态或气态的氢，或诸如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或天然气的烃类燃料。

[0090] 图 3 是燃料电池系统 100 的示意性结构，下面参考该附图进行详细描述。图 3 说明了一种燃料电池系统，其中通过泵 124 和 132 给发电元件 115 提供燃料和氧化剂，但是本发明并不限于这种结构。本发明的燃料电池系统或者可包括其中燃料和氧化剂以扩散方式提供的一种结构。

[0091] 燃料电池系统 100 包括至少一个通过燃料与氧化剂的电化学反应来产生电能的发电元件 115，用来向发电元件 115 供给燃料的燃料供给装置 120，和用来向发电元件 115 供给氧化剂的氧化剂供给装置 130。

[0092] 此外，燃料供给装置 120 装配有贮存燃料的罐 122 和与所述燃料罐相连的燃料泵 124。燃料泵 124 将贮存在罐 122 中的燃料供给到燃料电池堆 110。

[0093] 向发电元件 115 提供氧化剂的氧化剂供给装置 130 装配有至少一个用来向电池堆 110 供给氧化剂的泵 132。

[0094] 发电元件 115 包括：氧化氢或燃料并还原氧化剂的膜电极组件 112；分别布置在该膜电极组件相反的侧面，用于分别供给氢或燃料，以及氧化剂的隔板 114 和 114'。至少一个发电元件 115 构成电池堆 110。

[0095] 以下实施例将更详细地说明本发明。然而，应理解，本发明不限于这些实施例。

[0096] 实施例 1

[0097] 为制备膜，将厚度为 125 μm 的市售产品 NAFION115 膜用蒸馏水漂洗几次，然后用 1 升 2% 过氧化氢处理 2 小时。随后，用蒸馏水漂洗三次以去除过氧化氢，然后用 1 升 1M 的硫酸溶液处理该 NAFION115 膜 2 小时。再次用蒸馏水漂洗该 NAFION115 膜，这样即制得 H 型 NAFION115 膜。

[0098] 对该 NAFION115 膜的两侧进行喷沙处理来形成图案。对该图案化的 NAFION115 膜朝向阳极的一面在 20°C 下用 Au 溅射 100 秒，形成厚度为 500nm 的 Au 金属层，从而制得聚合物电解质膜。

[0099] 将 10 克 Pt 黑 (Johnson Matthey 公司生产的 HISPEC[®] 1000)，10 克 Pt/Ru 黑 (Johnson Matthey 公司生产的 HISPEC[®] 6000)，10 克水，12wt% 的浓度为 5wt% 的 NAFION 溶液和 62 克异丙醇进行混合，制备 10wt% 固含量的形成催化剂层的组合物。将形成催化剂层的组合物喷到该 Au 溅射的聚合物电解质膜上。在此，催化剂层的面积是 $3.2 \times 3.2 \text{cm}^2$ ，催化剂的负载量是 $4 \text{mg}/\text{cm}^2$ 。如上制备的催化剂层成为阳极催化剂层。用同样的方法在该聚合物电解质膜的另一侧形成阴极催化剂层。

[0100] 随后，使用包括伍尔坎黑 (Vulcan black) (VULCAN SDN2) 的形成多微孔层的组合物来制备载有 $1.4 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的伍尔坎黑的多微孔层的电极基板 (未催化的气体扩散电极，SGL

Carbon10DA)。以压模法在 135°C、300psi 下压制所述电极基板 3 分钟,将所述电极基板与该具有阴极催化剂层的聚合物电解质膜相结合。同样,将没有多微孔层的电极基板(未催化的气体扩散电极,SGL Carbon31BC)与具有阳极催化剂层的聚合物电解质膜物理结合,从而制造膜电极组件。将该膜电极组件插入两个衬垫之间,并置于具有预设的气体流动通道和冷却通道的两个隔板之间,然后压在 Cu 端板之间,以制造单电池。

[0101] 图 4 是在根据本发明的实施例 1 制备单电池的过程中,经在聚合物电解质膜上进行喷沙处理后,该膜的横断面的扫描电镜(SEM)照片;图 5 是该膜的表面的 SEM 照片;

[0102] 由图 4 和 5 可见,由于喷沙表面处理,该膜的横断截面上的表面粗糙度增加。

[0103] 图 6 是在实施例 1 的单电池制备过程中,通过向表面处理过的聚合物电解质膜上进行 Au 溅射而置于该膜上的金属层表面的 SEM 照片(比例尺大小:1 μm)。图 7 是该膜表面的 SEM 照片(比例尺大小:40 μm);

[0104] 在图 6 中,白色部分是 Au。简而言之,从图 6 可见 Au 在该金属层上以岛形存在。

[0105] 同样,从图 7 可见形成于该喷沙处理过的膜上的 Au 金属层在表面上也具有粗糙度。

[0106] 图 8A 是在实施例 1 的单电池制备过程中,通过向表面处理过的聚合物电解质膜上进行 Au 溅射而置于该膜上的金属层横断面的 SEM 照片。图 8B 为图 8A 中金属层的局部放大图。

[0107] 由图 8A 和 8B 可见,该金属层以纳米结的形式形成于该膜上。

[0108] 实施例 2

[0109] 按照实施例 1 的方法制备单电池,只是通过在聚合物电解质膜的阴极一侧而不是阳极一侧进行 Au 溅射来形成 Au 金属层。

[0110] 实施例 3

[0111] 按照实施例 1 的方法制备单电池,只是通过在聚合物电解质膜的阴极一侧进行 Au 溅射,从而在聚合物电解质膜的阴极一侧上也形成 Au 金属层。

[0112] 对比例 1

[0113] 为制备膜,将厚度为 125 μm 的市售产品 NAFION115 膜用蒸馏水漂洗几次,并用 1 升 2%的过氧化氢处理 2 小时。除去过氧化氢,用蒸馏水漂洗该 NAFION115 膜三次,再用 1 升 1M 的硫酸溶液处理 2 小时。再次用蒸馏水漂洗该 NAFION115 膜,这样即制得 H 型 NAFION115 膜。

[0114] 将 10 克 Pt 黑(Johnson Matthey 公司生产的 HISPEC® 1000),10 克 Pt/Ru 黑(Johnson Matthey 公司生产的 HISPEC® 6000),10 克水,12wt% 的浓度为 5wt% 的 NAFION 溶液和 62 克异丙醇混合,来制备 10wt% 固含量的形成催化剂层的组合物。为进行涂敷,将形成催化剂层的组合物喷到聚合物电解质膜一面上。在此,催化剂层面积是 $3.2 \times 3.2 \text{ cm}^2$,催化剂的负载量是 4 mg/cm^2 。如上制备的催化剂层成为阳极催化剂层。用同样的方法在聚合物电解质膜的另一侧形成阴极催化剂层。

[0115] 随后,用包括伍尔坎黑(VULCAN SDN2)的形成多微孔层的组合物来制备载有 1.4 mg/cm^2 的伍尔坎黑的多微孔层的电极基板(未催化的气体扩散电极,SGL Carbon10DA)。以压模法在 135°C、300psi 下压制所述电极基板 3 分钟,从而使所述电极基板与具有阴极催化剂层的聚合物电解质膜相结合。同样,将没有多微孔层的电极基板(未催化的气体扩散

电极, SGL Carbon31BC) 与具有阳极催化剂层的聚合物电解质膜物理结合, 从而制造膜电极组件。该膜电极组件插入两个衬垫之间, 并置于具有预定形状的气体流动通道和冷却通道的两个隔板之间, 然后压在 Cu 端板之间, 以制造单电池。

[0116] 对比例 2

[0117] 为制备膜, 将厚度为 125 μm 的市售产品 NAFION115 膜用蒸馏水漂洗几次, 并用 1 升 2% 过氧化氢处理 2 小时。除去过氧化氢, 并用蒸馏水漂洗三次该 NAFION115 膜, 然后用 1 升 1M 的硫酸溶液处理 2 小时。

[0118] 再次用蒸馏水漂洗该 NAFION115 膜, 这样即制得 H 型 NAFION115 膜。根据对比例 1 的方法制备单电池, 只是通过喷沙在该 NAFION115 膜的两侧形成图案, 并且该图案化的 NAFION115 膜被用作所述聚合物电解质膜。

[0119] 用差示扫描量热仪 (DSC) 测量实施例 3、对比例 1 和对比例 2 的聚合物电解质膜的保水性。

[0120] 在真空烘箱中以 60 $^{\circ}\text{C}$ 分别干燥所述聚合物电解质膜 2 小时, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏水中浸润所述聚合物电解质膜 1 小时并从聚合物电解质膜上除去水, 然后测量所述聚合物电解质膜的保水性。结果示于图 9A 和 9B。

[0121] 如图 9A 和 9B 所示, 与对比例 1 和 2 的聚合物电解质膜相比, 实施例 3 的聚合物电解质膜具有较低的水离子簇转变峰温度和较高的熔化热。从这些结果可见, 该改良的聚合物电解质膜具有良好的保水性。

[0122] 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 通过流入 4ml 的 1M 甲醇和氮气 200sccm (标准立方厘米每分钟, cm^3/min) 来测量根据实施例 1、对比例 1 和 2 制备的聚合物电解质膜的甲醇横穿流。甲醇渗透率由甲醇横穿流计算得到, 结果示于下表 1。

[0123] 表 1

[0124]

	甲醇渗透率(cm^2/S)	
	50 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$
对比例 1	2.38×10^{-6}	3.03×10^{-6}
对比例 2	2.23×10^{-6}	2.86×10^{-6}
实施例 1	2.07×10^{-6}	2.57×10^{-6}

[0125] 如表 1 所示, 与对比例 1 和 2 的聚合物电解质膜相比, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$, 实施例 1 的聚合物电解质膜表现出相当低的甲醇渗透率。

[0126] 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 测量根据实施例 3 和对比例 1 制备的膜电极组件的 CO 溶出伏安法。测量结果示于图 10A 和 10B。

[0127] 图 10A 显示了 50 $^{\circ}\text{C}$ 下根据实施例 3 和对比例 1 制备的膜电极组件的 CO 溶出伏安法测量结果, 图 10B 显示了 70 $^{\circ}\text{C}$ 下根据实施例 3 和对比例 1 制备的膜电极组件的 CO 溶出伏安法测量结果。

[0128] 如图 10A 和 10B 所示, 包括表面改良过的聚合物电解质膜的膜电极组件中的催化剂的 CO 氧化初始电压低于对比例 1 的膜电极组件中的催化剂的 CO 氧化初始电压。同样, 其电流峰电位也较低。这是因为聚合物电解质膜表面上的 Au 颗粒弱化了 PtRu 催化剂和 CO

之间的连接力,并抑制了催化剂中毒。

[0129] 根据实施例 1~3 和对比例 1 和 2 制备的单位电池的功率密度分别在 60°C 和 70°C 下通过将 1M 甲醇和环境空气提供到所述单位电池的阳极和阴极来测量。测量结果示于下表 2。

[0130] 表 2

[0131]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
60°C 下的 功率密度 (mW/cm ²)	0.45V	81	77	64	72	67
	0.40V	105	104	93	90	92
	Max.	117	125	114	108	112
70°C 下的 功率密度 (mW/cm ²)	0.45V	108	93	86	91	82
	0.40V	138	128	117	113	115
	Max.	154	164	154	133	151

[0132] 如表 2 所示,与用单纯 NAFION 膜作为聚合物电解质膜的对比例 1 的燃料电池和包括仅具有表面粗糙度的聚合物电解质膜的对比例 2 的燃料电池相比,具有金属层和粗糙形态的聚合物电解质膜的实施例 1~3 的燃料电池显示出良好的甲醇透过率和高功率密度。并且,表 2 显示,仅在阳极一侧具有金属层的实施例 1 的燃料电池具有比实施例 2 的燃料电池更高的功率密度。

[0133] 本发明的一个实施方式提供了一种用于燃料电池的高性能的膜电极组件,其通过改善聚合物电解质膜和催化剂之间的接触面积和粘附力来改善聚合物电解质膜与催化剂之间的相互作用,改善聚合物电解质膜的保水性,并降低由于渗透压变差而导致的燃料的横穿。

[0134] 虽然已经连同当前认为是实用的示例性实施方式描述了本发明,但应理解的是本发明并不限于这些公开的实施方式,而是,相反,本发明覆盖包括在所附的权利要求及其等同物的精神和范围内的各种改变和等同布置。

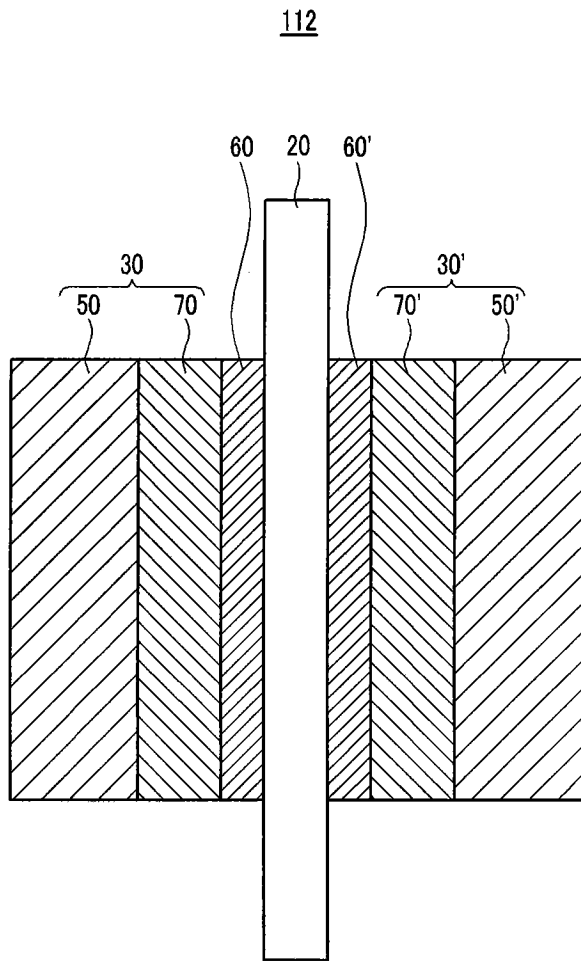


图 1

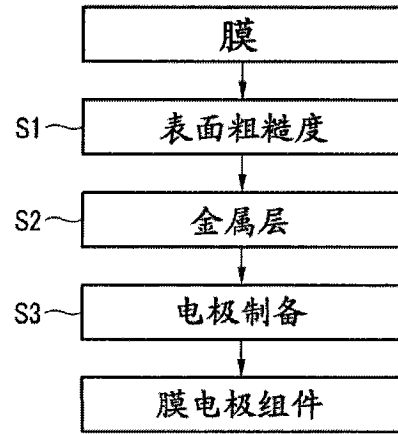


图 2

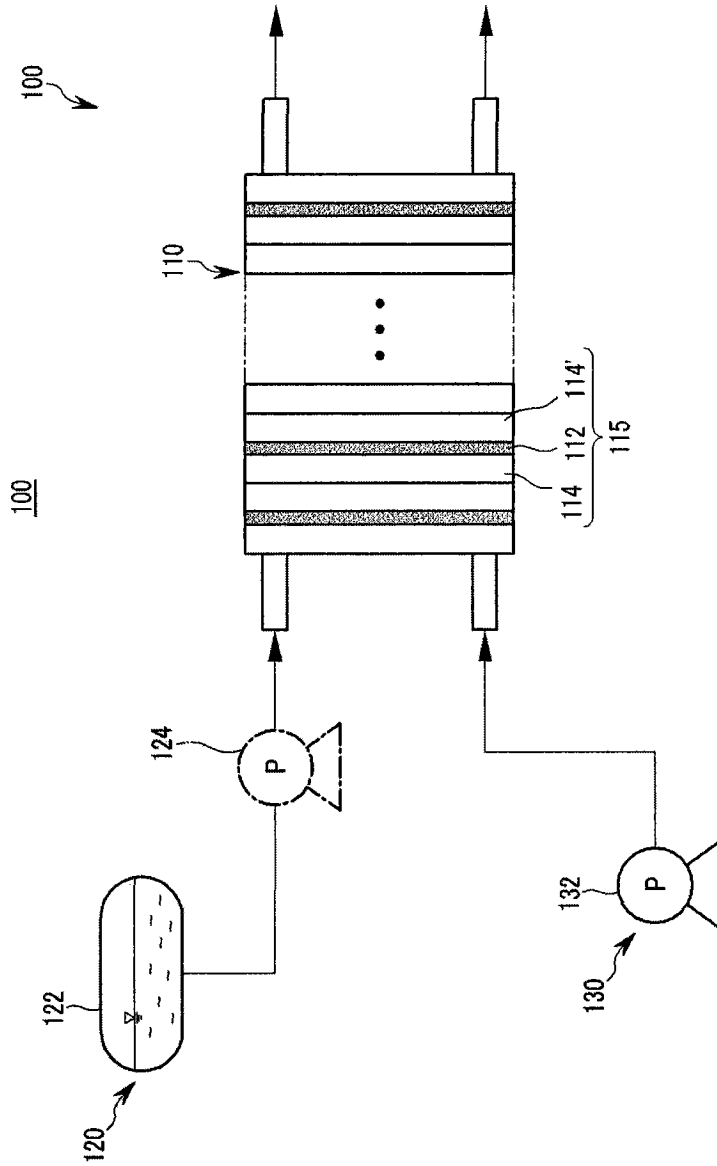


图 3

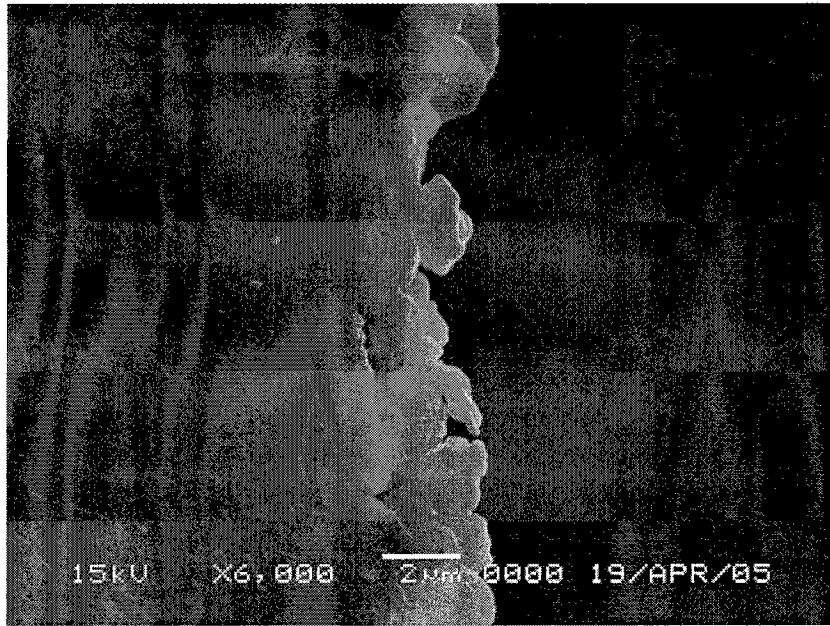


图 4

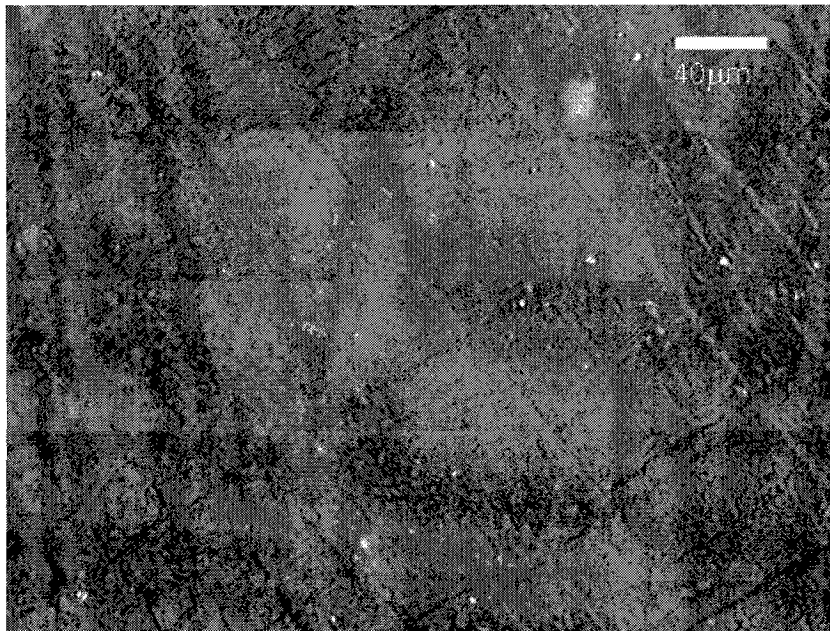


图 5

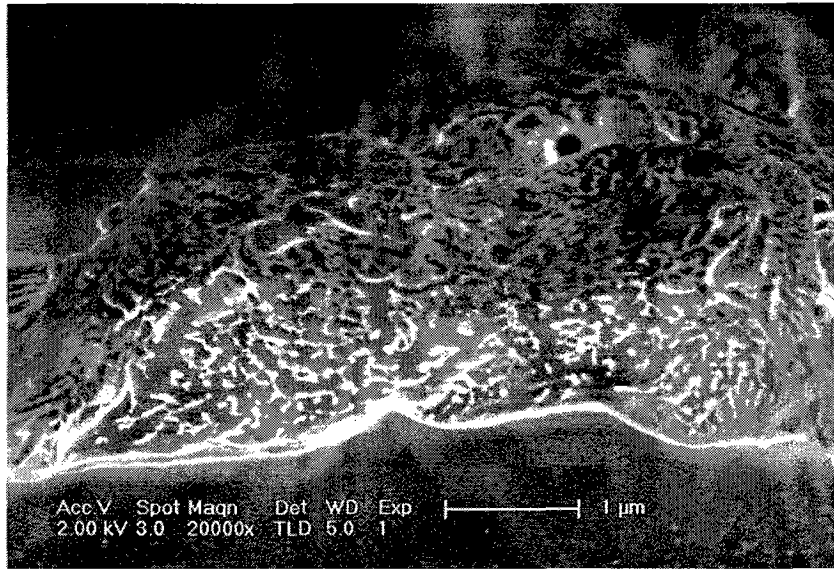


图 6

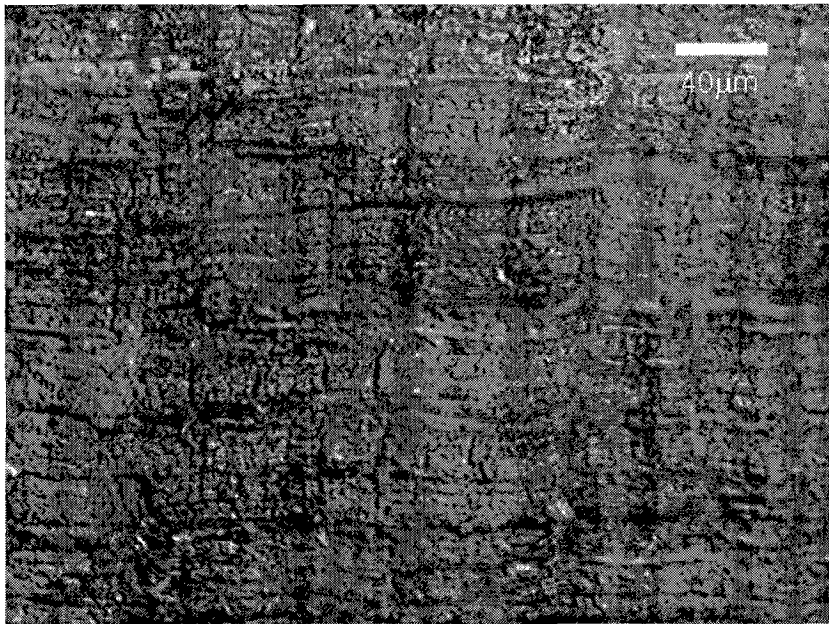


图 7

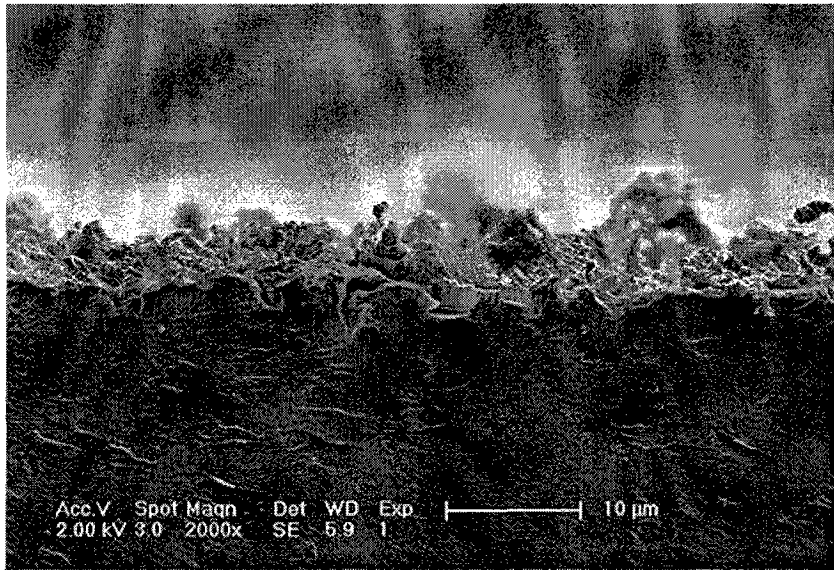


图 8A

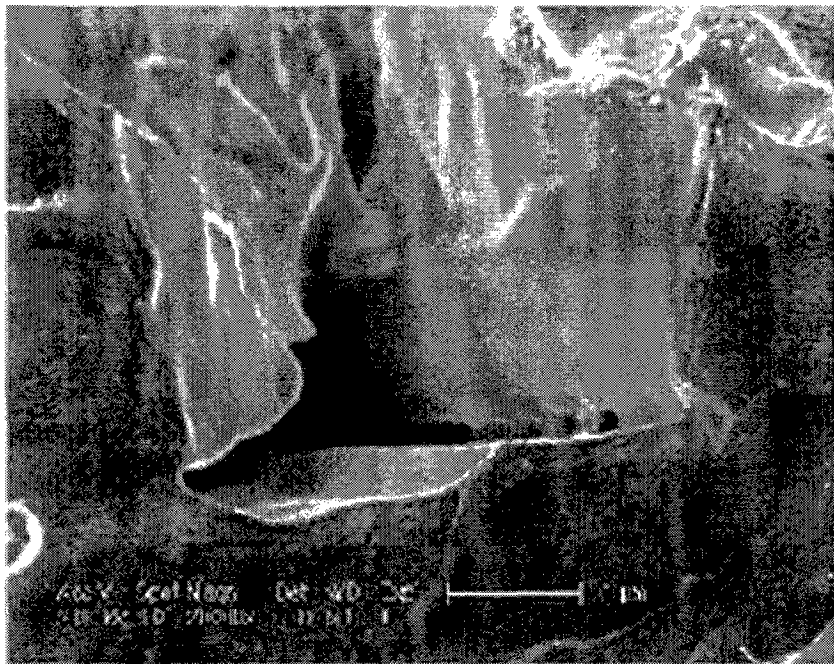


图 8B

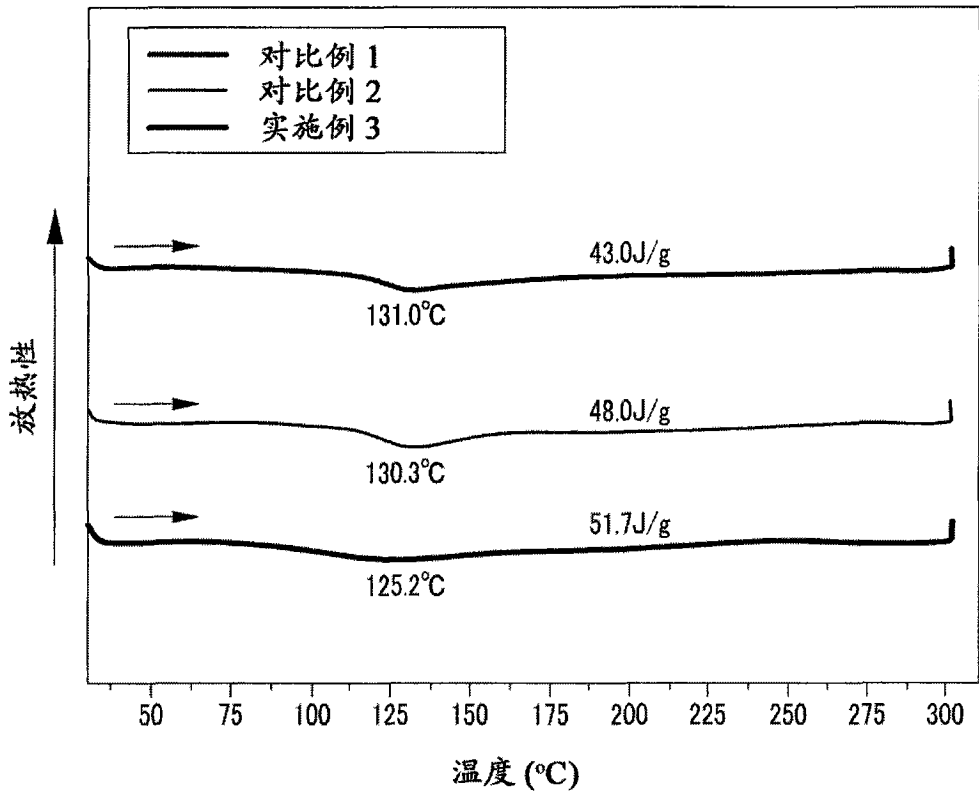


图 9A

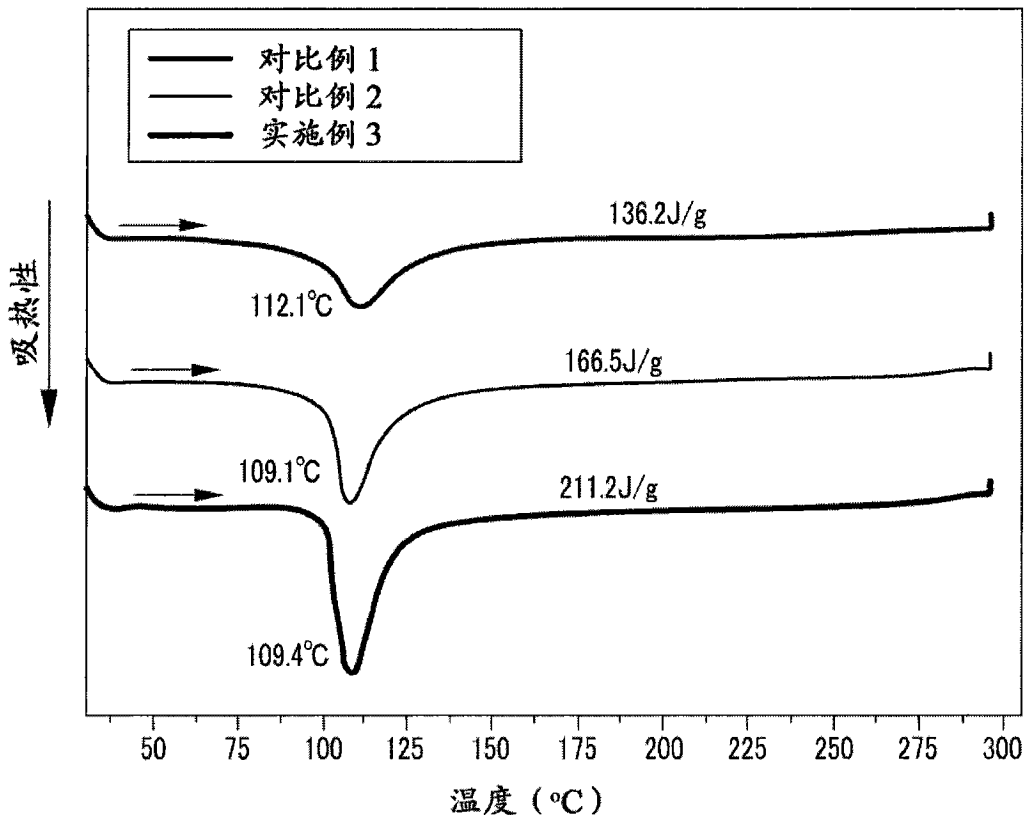
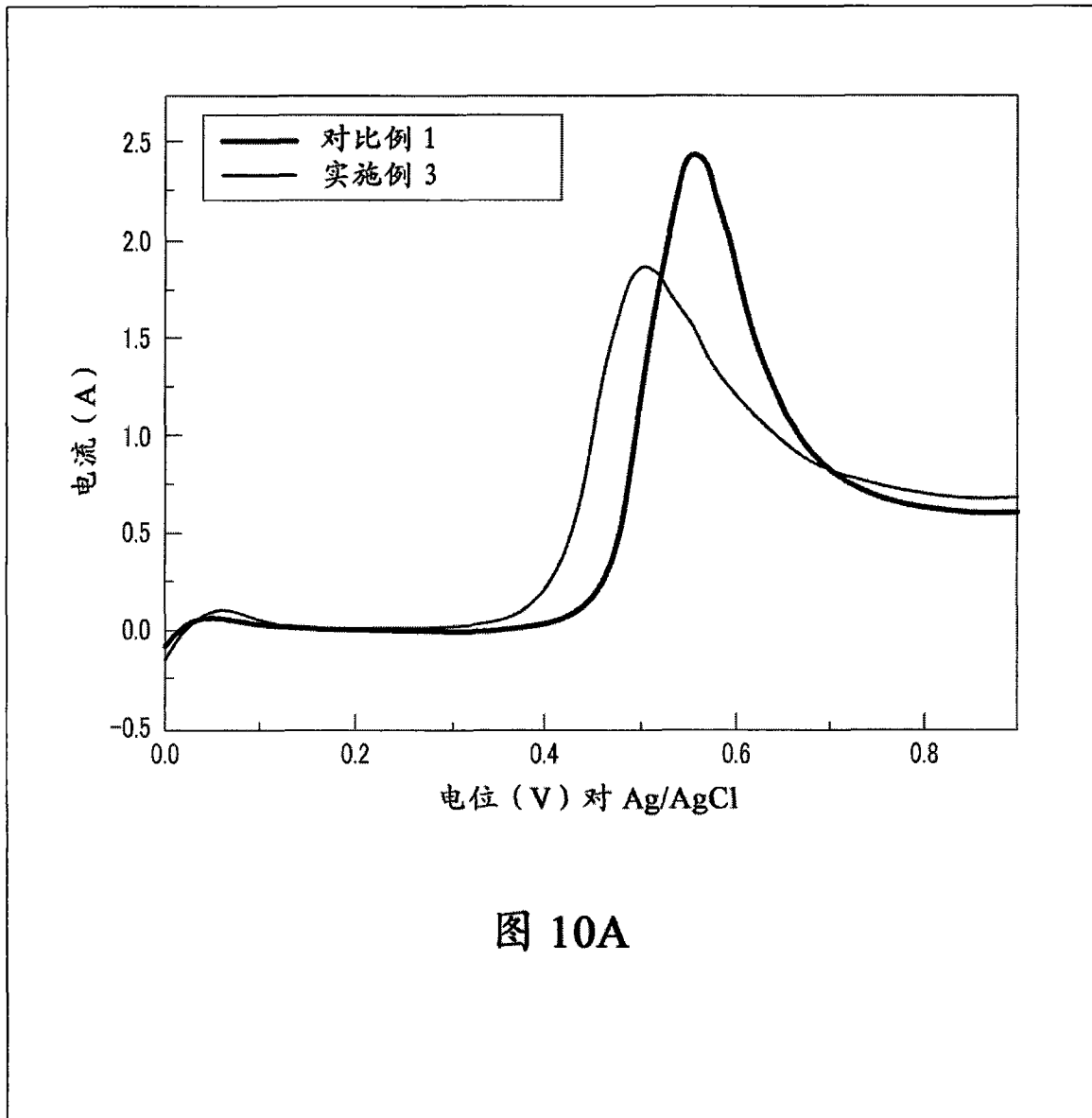


图 9B



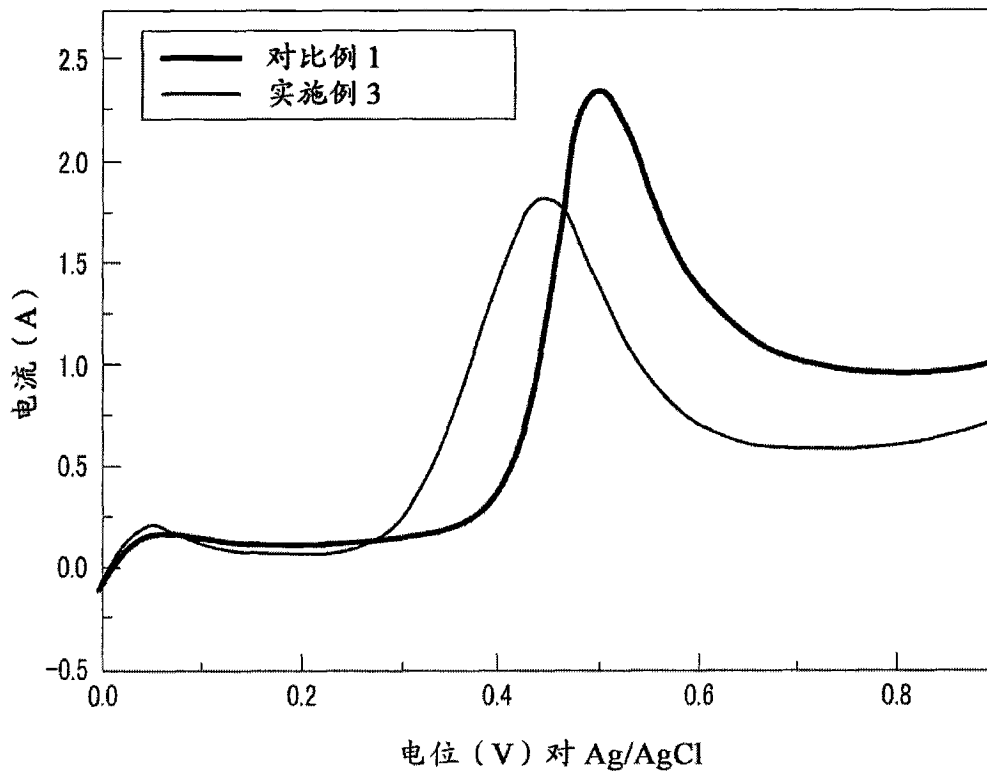


图 10B