



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115261902 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(21) 申请号 202210894901.4

C25B 11/031 (2021.01)

(22) 申请日 2016.05.04

C25B 11/097 (2021.01)

(30) 优先权数据

62/166,471 2015.05.26 US

C25B 1/04 (2021.01)

(62) 分案原申请数据

201680029724.6 2016.05.04

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 克日什托夫·A·莱温斯基

肖恩·M·卢奥帕

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理人 贺卫国 吴小明

(51) Int.Cl.

C25B 9/23 (2021.01)

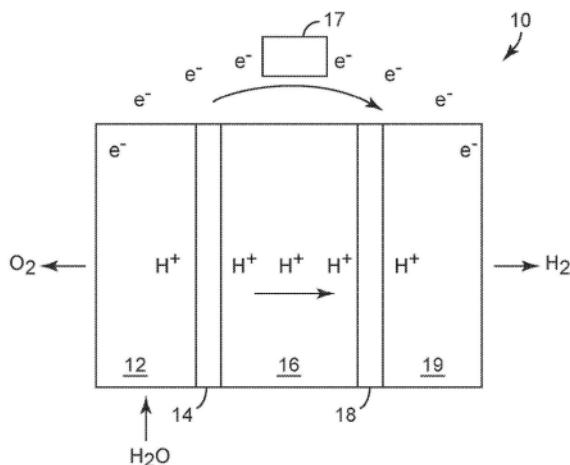
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

具有析氧催化剂电极的电极膜组件及其制
备和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及具有析氧反应电极的电极膜组
件及其制备和使用方法,该电极膜组件包含在其
上带有金属Ir或Ir氧化物中的至少一者的纳米
结构化晶须。例如,这些析氧反应电极在与合适的
的析氢反应电极配对时可用于由水生成H₂和O₂。



1. 一种具有析氧反应电极的电极膜组件,所述电极膜组件按次序包括:

离子传导膜,所述离子传导膜具有大体对置的第一主表面和第二主表面;

纳米结构化晶须,所述纳米结构化晶须在其上带有析氧反应电催化剂,所述电催化剂包括两个以上连续层,其中所述两个以上连续层彼此相同,每一层基于所述层的全部总共阳离子和元素金属含量计包含总共至少95原子百分比的Ir,和不大于5原子百分比的Pt;和

第一流体输送层,所述第一流体输送层包含导电耐腐蚀的多孔金属,

其中所述纳米结构化晶须与所述离子传导膜的所述第一主表面相邻,并且其中所述离子传导膜、在其上具有所述析氧反应电催化剂的所述纳米结构化晶须和所述第一流体输送层总共具有至少 $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电导系数。

2. 根据权利要求1所述的电极膜组件,其中所述Ir至少部分作为Ir氧化物存在。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述析氧反应催化剂基于所述相应层的所述全部总共阳离子和元素金属含量计包含不大于0.001原子百分比的Pt。

4. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述第一流体输送层包含Ti。

5. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述离子传导膜包括质子交换膜。

6. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述纳米结构化晶须包含有机颜料花红。

7. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述纳米结构化晶须至少部分嵌入所述离子传导膜中。

8. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述析氧反应电催化剂为在所述纳米结构化晶须上的连续层。

9. 根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,其中所述离子传导膜具有小于或等于1200当量/克的当量。

10. 一种电化学装置,所述电化学装置包括根据权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件。

11. 根据权利要求10所述的电化学装置,所述电化学装置还包括与所述离子传导膜的所述第二主表面相邻的析氢反应催化剂以及与所述析氢反应催化剂电接触的导电第二流体输送层。

12. 根据权利要求11所述的电化学装置,其中所述析氢反应催化剂包含具有主表面的纳米结构化晶须,所述主表面在其上带有包含Pt的析氢反应电催化剂。

13. 根据权利要求10所述的电化学装置,其中所述装置为水电解槽。

14. 根据权利要求10所述的电化学装置,其中所述装置为CO₂电解槽。

15. 一种由水生成氢气和氧气的方法,所述方法包括:

提供权利要求1或2中任一项所述的电极膜组件,所述电极膜组件包含阳极和阴极催化剂,所述阳极为析氧反应电极,并使所述阴极催化剂与所述离子传导膜的所述第二主表面相邻;

提供与所述阳极接触的水;以及

提供具有跨所述电极膜组件的足够电流的电势差,以分别在阴极和阳极上将所述水的至少一部分转化成氢气和氧气。

具有析氧催化剂电极的电极膜组件及其制备和使用方法

[0001] 本申请是PCT国际申请日为2016年5月4日, PCT国际申请号为PCT/US2016/030727、中国国家申请号为201680029724.6的发明名称为《析氧催化剂电极及其制备和使用方法》的申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2015年5月26日提交的美国临时专利申请号62/166471的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0004] 水电解槽是通用的电化学装置,用于从纯水中制备超纯(例如,通常至少99.9%的纯度)氢气。就基于质子交换膜(PEM)的水电解槽而言,可在高压下获取氢气。这些电解槽经常包含类似于用于燃料电池的质子交换膜的膜电极组件。但是,基于质子交换膜的水电解槽在阴极产生氢气(经由析氢反应)并在阳极产生氧气(经由析氧反应)。本文中电化学装置中的电极名称“阳极”或“阴极”沿循UPAC常规,其中阳极是主要反应为氧化反应(即,燃料电池的H₂氧化反应电极,或水或CO₂电解槽的水氧化反应/O₂析出反应电极)的电极。在质子交换膜燃料电池中,发生在阴极的氧化还原反应是缓慢反应并且负责几乎所有在燃料电池的电势上的动力学,发生在阳极的氢气氧化反应影响较小。同样,在电解槽中,析氧反应是缓慢反应而析氢反应是容易进行的反应。燃料电池和电解槽之间的显著差异在于鉴于燃料电池产生低于1.0伏特的电池电压,电解槽需要高于约1.5伏特的所施加的电池电压(阳极对阴极),以便从水电解中产生可用的产氢速率。这需要在电解槽的析氧电极上有高的正电势(超过+1.23V),其导致材料诸如燃料电池电极中使用的碳或石墨发生腐蚀。

[0005] 在阳极上具有至少2.0mg/cm²(但更普遍为4.0mg/cm²或更高)的铂族金属催化剂(例如,作为高表面积金属细粉的金属Ir、作为高表面积金属细粉的PtIr、Ir氧化物、PtIr氧化物以及PtRu氧化物)的典型的现有技术的质子交换膜电解槽在施加1.85伏至2.0伏偏置电势时产生大约2.0A/cm²。为承受此类相对高的电压,传统上,只使用固体金属颗粒的催化剂(俗称黑触媒(black)或高表面积金属细粉),因为碳支撑的催化剂会快速腐蚀。通常,即使阴极电势保持接近可逆的氢电势,电解槽制造商也会在阴极上使用黑触媒以避免任何问题发生造成重大故障,诸如将使阴极催化剂承受高电势的阴极电池逆转。从几十年前引入铂族金属黑触媒作为电解槽催化剂以来,在电解槽中的这些严苛的操作条件阻碍新的催化剂技术引入该领域中。

[0006] 另外,缺乏足够的析氧反应活性和铂族金属黑触媒的稳定性,需要相对高的催化剂负载,这使资金成本非常高。例如,需要更有效的质子交换膜电解槽催化剂,其可在与常规的铂族金属黑触媒相同的电势(效率)下操作而铂族金属负载大大减少。

发明内容

[0007] 在一个方面,本公开描述了具有析氧反应电极的电极膜组件,所述电极膜组件依次包括:

- [0008] 离子传导膜,该离子传导膜具有大体对置的第一主表面和第二主表面;
- [0009] 纳米结构化晶须,该纳米结构化晶须在其上具有析氧反应电催化剂,该电催化剂包括至少一个层,其中析氧反应催化剂的任一层基于相应层的全部总共阳离子和元素金属含量计包含总共至少95(在一些实施方案中,至少96、97、98、99、99.5或甚至至少99.9)原子百分比的Ir(其可以作为金属Ir、Ir氧化物(即,至少一种Ir氧化物)或其组合),和不大于5(在一些实施方案中,不大于4、3、2、1、0.5、0.1、0.005或甚至不大于0.001)原子百分比的Pt;和
- [0010] 第一流体输送层,该第一流体输送层包含导电耐腐蚀的多孔金属,
- [0011] 其中纳米结构化晶须与离子传导膜的第一主表面相邻并且第一流体输送层用作与纳米结构化晶须电接触的金属电极,并且其中离子传导膜、在其上具有析氧反应电催化剂的纳米结构化晶须和第一流体输送层总共具有至少 $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ (即,0.1西门子每平方厘米)(在一些实施方案中,至少 $0.5\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.0\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $10\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $15\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $20\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 或甚至至少 $25\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)的电导系数。
- [0012] 例如,本文所述的具有析氧反应电极的电极膜组件可用于电化学装置(即,水电解槽或二氧化碳电解槽)。
- [0013] 令人惊讶的是,观察到显著减少铱基析氧反应电催化剂中铂的量,以提供能够在高于对比装置的针对给定电池电压的电流密度下操作的电解槽阳极构造,从而在最高达至少 $19\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下(几乎是对比装置的10倍大)操作并且可靠操作至少5000小时。

附图说明

- [0014] 图1是示例性水电解槽的示意图。
- [0015] 图2是对于使用包含各种比例的铱和铂的NSTF基析氧反应电催化剂的电池的所需的水电解槽电池电压对电流密度的曲线图。

具体实施方式

- [0016] 纳米结构化晶须可通过本领域已知的技术提供,包括美国专利4,812,352(Debe)、5,039,561(Debe)、5,338,430(Parsonage等人)、6,136,412(Spiewak等人)和7,419,741(Vernstrom等人)中所描述的那些,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。一般来讲,纳米结构化晶须,例如,可以通过在基材(例如,微结构化催化剂转移聚合物)上真空沉积(例如,通过升华)一层有机或无机材料诸如花红,并且然后通过热退火将花红颜料转换成纳米结构化晶须来提供。通常,真空沉积步骤在等于或低于约 10^{-3} 托或0.1帕斯卡的总压力下进行。示例性微观结构通过有机颜料C.I.颜料红149(即,N,N'-二(3,5-二甲苯基)苝-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺))的热升华和真空退火来制备。用于制备有机纳米结构化层的方法公开于例如“材料科学与工程”(Materials Science and Engineering),A158(1992),第1-6页;《真空科学与技术》(J.Vac.Sci.Technol.)A,5(4),1987年,7月/8月,第1914-1916页;《真空科学与技术》(J.Vac.Sci.Technol.)A,6,(3),1988年,5月/8月,第1907-1911页;《薄固体膜》(Thin Solid Films),186,1990年,第327-347页;《材料科学杂志》(J.Mat.Sci.),25,1990年,第5257-5268页;“快速淬火金属”(Rapidly Quenched Metals),德国乌兹堡第五届快速淬火金属国际会议记录(Proc.of the Fifth Int.Conf.on Rapidly Quenched

Metals, Wurzburg, Germany) (1984年9月3日-7日), S. Steeb等人编辑, 纽约的爱尔泽科学出版社公司(Elsevier Science Publishers B.V., New York) (1985年), 第1117-1124页; “摄影科学与工程”(Photo. Sci. and Eng.), 24, (4), 1980年7月/8月, 第211-216页; 以及美国专利4,340,276(Maffitt等人)和4,568,598(Bilkadi等人)中, 其公开内容以引用方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性公开于文章“有序碳纳米管阵列上的铂的高色散以及电催化特性(High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays)”碳42(2004)191-197中。使用草硅或毛硅的催化剂层的特性公开于美国专利申请公开2004/0048466A1(Gore等人)中。

[0017] 真空沉积可在任何合适的设备中进行(参见例如, 美国专利5,338,430(Parsonage等人)、5,879,827(Debe等人)、5,879,828(Debe等人)、6,040,077(Debe等人)和6,319,293(Debe等人), 以及美国专利申请公开号2002/0004453A1(Haugen等人), 其公开内容以引用方式并入本文。一种示例性设备示意性地描述于美国专利5,338,430(Parsonage等人)的图4A中, 并在所附文本中论述, 其中基材安装在转筒上, 然后转筒在升华或蒸发源上旋转, 用于沉积有机前体(例如, 花红颜料)以便形成纳米结构化晶须。

[0018] 通常, 所沉积的花红颜料的标称厚度在约50nm至500nm的范围内。通常, 晶须的平均横截面尺寸在20nm至60nm的范围内, 并且平均长度在0.3微米至3微米的范围内。

[0019] 在一些实施方案中, 晶须附接到背衬。示例性背衬包括聚酰亚胺、尼龙、金属箔或可承受最高达300°C的热退火温度的其它材料。在一些实施方案中, 背衬的平均厚度在25微米至125微米的范围内。

[0020] 在一些实施方案中, 背衬在其表面的至少一个表面上具有微结构。在一些实施方案中, 微结构由形状和尺寸基本一致的特征结构构成, 该特征结构是纳米结构化晶须的平均尺寸的至少三倍(在一些实施方案中, 至少四倍、五倍、十倍或更多倍)。微结构的形状可为例如V形沟槽和峰(参见, 例如, 美国专利6,136,412(Spiewak等人), 其公开内容以引用方式并入本文)或锥体(参见例如美国专利7,901,829(Debe等人), 其公开内容以引用方式并入本文)。在一些实施方案中, 微结构的特征中的一部分以周期方式在平均或多数微结构峰上延伸, 诸如每第31个V槽峰比在其任一侧上的那些V槽峰高出25%或50%或甚至100%。在一些实施方案中, 在多数微结构化峰上方延伸的这部分特征结构可为最高达10%(在一些实施方案中, 最高达3%、2%或甚至最高达1%)。在辊到辊涂覆操作中, 当涂覆基底在辊的表面上移动时, 使用偶尔较高的微结构特征可有利于保护一致较小的微结构峰。偶尔较高的特征接触辊的表面而不接触较小微结构的峰, 并且当基底在涂布过程中移动时, 很少纳米结构材料或晶须可能被刮擦或受到其它方式的破坏。在一些实施方案中, 纳米结构化晶须至少部分嵌入离子传导膜中。在一些实施方案中, 微结构特征基本上小于膜的一半厚度, 其中在制备膜电极组件(MEA)中, 催化剂将转移至该膜。这使得在催化剂转移过程期间, 较高的微结构特征不渗透穿过膜, 其中较高的微结构特征可在膜的相对侧上叠置电极。在一些实施方案中, 最高的微结构特征小于膜厚度的1/3或1/4。针对最薄的离子交换膜(例如, 厚度约10微米至15微米), 可有利的是具有微结构特征不大于约3微米至4.5微米高度的基材。在一些实施方案中, 可希望V型或其它微结构化特征的侧面的陡度或相邻的特征之间包括的角度为大约90°, 从而便于层合转移过程期间的催化剂转移, 并且以便增加电极的表面积, 这来自相对于基材背衬的平面几何表面的二的平方根(1.414)倍的微结构化层的表面

积。

[0021] 一般来讲,可溅射多种金属或材料到纳米结构化晶须上,如美国专利5,879,827 (Debe等人)、6,040,077 (Debe等人) 和7,419,741 (Vernstrom等人);以及美国专利公开号2014/0246304A1 (Debe等人) 所详细描述的,其公开内容以引用方式并入本文。在一些实施方案中,至少部分在包含氩气的大气环境下进行溅射,氩气以至少120sccm(即,标准立方厘米每分钟)的速率流动到溅射室中。

[0022] 电催化剂包括至少一个层,其中析氧反应电催化剂的任一层基于相应层的全部总共阳离子和元素金属含量计包含总共至少95(在一些实施方案中,至少96、97、98、99、99.5或甚至至少99.9)原子百分比的Ir(其可以作为金属Ir、Ir氧化物(即,至少一种Ir氧化物)或其组合中的一种存在)。另外,基于相应层的全部总共阳离子和元素金属含量计,电催化剂优选地不包含Pt,但在一些实施方案中其可包含不大于5(在一些实施方案中,不大于4、3、2、1、0.5、0.1、0.005或甚至不大于0.001)原子百分比的Pt。

[0023] 通常,电催化剂层的平面等值厚度在0.5nm至5nm的范围内。“平面等值厚度”是指涉及分布于表面上的层的厚度,所述层可能分布不均匀,并且可具有不平坦的表面(诸如分布于地面上的一层雪,或在真空沉积过程中分布的一层原子),所述厚度根据以下假设进行计算:所述层的总质量均匀地分布在覆盖与所述表面相同的投影面积的平面上(注意一旦忽略不均匀特征和卷积,由所述表面所覆盖的投影面积小于或等于所述表面的总表面积)。

[0024] 在一些实施方案中,电催化剂包含最高达 1.0mg/cm^2 (在一些实施方案中,最高达 0.25mg/cm^2 或者甚至最高达 0.025mg/cm^2)的Ir,其以金属Ir和/或Ir氧化物的形式存在。通常,电催化剂是每个晶须上的连续层,并且其可形成至邻近晶须的跨接。

[0025] 在一些实施方案中,在微结构基材上进行纳米结构化晶须生长步骤之后,立即在真空中成直线涂布催化剂。这可为更节省成本的过程,使得纳米结构化晶须涂布的基材不需要被重新插入真空中以便在另一时间或地点涂布催化剂。如果Ir催化剂涂布是用单个目标完成的,可期望涂布层在单个步骤中施加到纳米结构化晶须上,使得催化剂涂布的冷凝热充分加热Ir、O等原子和基材表面,以提供足够的表面移动性使得原子很好地混合并形成热力学稳定的域。另选地,基材还可以热的形式提供或者被加热以促进这种原子移动性,诸如通过就在催化剂溅射沉积步骤之前使纳米结构化晶须涂布的基材退出花红退火烘箱。

[0026] 本领域技术人员应该理解本文描述的催化剂的结晶和形态结构(包括合金的存在、不存在或大小;一种或多种结构类型的非晶态区域、结晶区域等)可以高度依赖于工艺和制造条件,尤其当三种或更多种元素组合时。

[0027] 另外,本文描述的催化剂可用于提供膜电极组件。“膜电极组件”是指一种结构,该结构包括膜和邻接膜的至少一个但更典型地两个或更多个电极,所述膜包括电解质,通常是固体聚合物电解质。

[0028] 可使用本文所述的催化剂制造电解槽催化剂涂布膜(CCM)或膜电极组件(MEA),其类似于结合到燃料电池中的那些,诸如在美国专利5,879,827 (Debe等人) 和5,879,828 (Debe等人),以及美国专利公开号2014/0246304A1 (Debe等人) 中所述的那些,其公开内容以引用方式并入本文,包括提供另外的催化剂电极(例如,阴极)。另外的催化剂电极可包含本领域已知的用于此类用途的材料,包括Pt、Ir、Ir氧化物和其组合。

[0029] 例如,本文所述的电催化剂可用于由水生成H₂和O₂。例如,通过一种方法由水生成

氢气和氧气,所述方法包括:

[0030] 提供包括阳极和阴极的析氧反应膜电极组件,所述阳极为本文所述的析氧反应电极,以及使所述阴极与所述离子传导膜的所述第二主表面相邻;

[0031] 提供与阳极接触的水;以及

[0032] 提供具有跨膜电极组件的足够离子电流的电势差,以将水的至少一部分转化成氢气和氧气。

[0033] 图1中描述了示例性电解槽电池。图1中示出的电池10包括与阳极14相邻的第一流体输送层(FTL)12。相邻的阳极14是电解质膜16。阴极18与电解质膜16相邻设置,并且第二流体输送层19与阴极18相邻设置。FTL12和FTL 19可以指扩散片/集电器(DCC)或气体扩散层(GDL)。在操作中,水被引入电池10的阳极部分中,通过第一流体输送层12并在阳极14之上。电源17对电池10应用电流源。

[0034] 在质子交换膜(PEM)水电解槽中,电解质膜16仅允许氢离子或质子穿过电解质膜16到达电池10的阴极部分。电子不能穿过电解质膜16,而是以电流的形式流过外部电路。

[0035] 氢离子(H⁺)在阴极18与电子组合,并且氢气通过与阴极18相邻设置的第二流体输送层19收集。氧气在电池10的阳极经由与阳极14相邻设置的第一流体输送层12收集。

[0036] 气体扩散层(GDL)有利于气体在阳极和阴极电极材料之间来回输送并且传导电流。GDL既是多孔的,又是导电的,并且在阴极侧上的GDL常由碳纤维构成。然而,为了避免碳在阳极的高电势下发生劣化,优选使用较耐腐蚀的材料诸如多孔钛作为阳极上的GDL。GDL还可以被称为流体输送层(FTL)或扩散器/电流收集器(DCC)。在一些实施方案中,所述阳极和阴极电极层被施加到GDL,并且所得催化剂涂布的GDL或CCB(催化剂涂布背衬)夹置有聚合物电解质诸如PEM,以形成五层的MEA。此类五层MEA的五个层依次为:阳极GDL、阳极电极层、离子传导膜、阴极电极层和阴极GDL。阳极电极层和阴极电极层通常分别包含阳极催化剂和阴极催化剂。在其它实施方案中,所述阳极和阴极电极层被施加到所述离子传导膜的任一侧,并且所得催化剂涂布的膜(CCM)夹置于两个GDL(或FTL)之间以形成五层的MEA。

[0037] 在本文描述的CCM或MEA中使用的离子传导膜可包含任何合适的聚合物电解质。示例性可用聚合物电解质通常承载键合到共同主链的阴离子官能团,该阴离子官能团通常为硫酸基团,但也可包括羧酸基团、酰亚胺基团、酰胺基团或其它酸性官能团。包含键合到共同主链阳离子官能团的阴离子传导膜也是可行的,但不常用。示例性可用聚合物电解质通常是高度氟化的,并且最通常为全氟化的。示例性可用电解质包括四氟乙烯和至少一种氟化的酸官能共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括以商品名“NAFION”购自特拉华州威明顿市的杜邦化工(DuPont Chemicals, Wilmington DE)和以商品名“FLEMION”购自日本东京的朝日玻璃有限公司(Asahi Glass Co.Ltd., Tokyo, Japan)的那些。聚合物电解质可以是四氟乙烯(TFE)和FSO₂-CF₂CF₂CF₂-0-CF=CF₂的共聚物,该共聚物如美国专利6,624,328(Guerra)和7,348,088(Hamrock等人)以及美国专利公开号2004/0116742(Guerra)中所描述的,所述专利的公开内容以引用方式并入本文。所述聚合物通常具有最高达1200(在一些实施方案中,最高达1100、1000、900、825、800、725或甚至最高达625)的当量(EW)。

[0038] 可以通过任意合适的方法使聚合物形成膜。通常,聚合物是来自悬浮液的铸件。可使用任何合适的浇注方法,包括棒涂、喷涂、缝涂和刷涂。作为另外一种选择,可以在熔融工艺诸如挤出中从纯聚合物形成膜。在形成之后,膜可通常在至少120°C的温度(在一些实施

方案中,至少130°C、150°C或更高)退火。膜通常具有最高达50微米的厚度(在一些实施方案中,最高至40微米、30微米或甚至最高达25微米)。

[0039] 聚合物膜还可包括由互联纤维的多孔网络组成的支撑基质,该互联纤维会为离子交换聚合物(离聚物)提供另外的机械强度,以经受析氢过程中的阴极侧高压造成的跨所述膜的偶尔的巨大压力差。所述支撑基质可由膨胀的聚四氟乙烯(例如,以商品名“TEFLON”购自特拉华州威明顿市的杜邦化工(DuPont Chemicals, Wilmington DE)的聚四氟乙烯)或会在离聚物的酸性环境下稳定的部分氟化纤维基质制成。

[0040] 在一些实施方案中,所述膜具有用纳米纤维垫增强的第一质子传导聚合物;其中所述纳米纤维垫由纳米纤维制成,所述纳米纤维包含从聚合物和聚合物共混物中选择的纤维材料;其中所述纤维材料具有纤维材料质子传导率;其中所述第一质子传导聚合物具有第一质子传导聚合物传导率;并且其中所述纤维材料质子传导率小于所述第一质子传导聚合物传导率。

[0041] 在一些实施方案中,膜中的纤维材料可包含高度氟化的聚合物、全氟化的聚合物、烃聚合物、它们的共混物和组合。在一些实施方案中,膜中的纤维材料可包含适用于静电纺纱的聚合物,所述聚合物选自PVDF、PES、PEI、PBI、PPO、PEEK、PPES、PEK,以及它们的共混物和组合。在一些实施方案中,膜中的纤维材料可以为静电纺纱纳米纤维。在一些实施方案中,电解质膜中的纤维材料可包含稳定的添加剂,其可包含选自Mn或Ce的元素。

[0042] 例如,示例性膜的附加细节可发现于美国专利公开号2008/0113242、2002/0100725,以及2011/036935中,其公开内容以引用方式并入本文。

[0043] 任选地,在沉积纳米结构化晶须之前,在酸中洗涤膜(例如,用1.0摩尔硝酸去除任何金属阳离子杂质,或用硝酸加上过氧化氢去除有机杂质,接着在去离子水中冲洗)以去除阳离子杂质。对洗涤浴进行加热(即,加热至30°C、40°C、50°C、60°C、70°C或甚至80°C)可加快清洁过程。酸洗膜的有益效果可取决于特定的膜。

[0044] 在制备MEA时,可将GDL施加到CCM的任一侧。GDL可通过任何合适的方式施加。合适的GDL包括那些在有用电极电势下稳定的GDL。例如,阴极GDL可包含游离的炭黑或碳纤维,因为其在足够用于适当析氢的低电势下操作,反之阳极GDL通常由Ti或在析氧高电势特性下一些其它稳定的材料制成。通常,阴极GDL是织造或非织造碳纤维的碳纤维构造。示例性的碳纤维构造包括例如以商品名“TORAY”(碳纸)购自日本东丽公司(Toray, Japan)、以商品名“SPECTRACARB”(碳纸)购自马萨诸塞州劳伦斯的Spectracarb公司(Spectracarb, Lawrence, MA)和以商品名“ZOLTEK”(碳布)购自密苏里州圣路易市的卓尔泰克公司(Zoltek, St. Louis, MO)以及购自日本三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co.)和德国科德宝公司(Freudenberg)的那些可用的材料。所述GDL可用各种材料涂布或浸渍,包括碳粒涂层、亲水处理和疏水处理,诸如用聚四氟乙烯(PTFE)涂布。

[0045] 通常,电解槽阳极GDL为金属泡沫或多孔金属筛或网,例如,由Pt、Au、Ti、Ta、Nb、Zr、Hf或不会腐蚀(例如,Ti-10V-5Zr)但将具有足够的导电性的金属合金组成(例如,在Ti GDL的情况下,通过溅射沉积或电镀Pt或Au层到表面上),所述足够的导电性用于在1.23V水氧化的超过热力学势以上使用的电势下的电解槽操作。

[0046] 在使用中,本文所述的MEA通常置于两个刚性板之间,所述刚性板称为分配板,也称为端板(或就多电池叠层而言,双极板(BPP))。类似于GDL,分配板必须是导电的并在紧靠

其放置的电极GDL的电势下是稳定的。分配板通常由材料诸如碳复合材料、金属、涂布或电镀金属制成。针对于GDL, 电解槽的阴极板可以是燃料电池中常用的任何材料, 然而电解槽的阳极板必须由这样的材料制造, 其在相对可逆氢电极 (RHE) 电势超过1.23伏, 或最高达1.5伏、2.5伏或更高的电势上不腐蚀。示例性阳极板涂层包含Ti-10V-5Zr。分配板向或从MEA电极表面分配反应物或产物流体, 通常通过至少一个流体传导通道镌刻、研磨、模制或压印在朝向一个或多个MEA的一个或多个表面中。这些通道有时被称做流场。分配板可将流体分配到叠层中的两个连续MEA, 并且从叠层中的两个连续MEA分配流体, 其中一面将水引导到第一MEA的阳极并且将氧气从第一MEA的阳极引导出来, 而另一面引导析出的氢气和水(跨膜)离开下一个MEA的阴极, 由此使用术语“双极板”。作为另外一种选择, 分配板可仅在一侧上具有通道, 以仅在那一侧上将流体分配到MEA或从MEA分配流体, 在这种情况下, 分配板可被称为“端板”。术语“双极板”, 如本领域所用, 通常也涵盖端板。

[0047] 示例性实施方案

[0048] 1. 一种具有析氧反应电极的电极膜组件, 所述电极膜组件按次序包括:

[0049] 离子传导膜, 所述离子传导膜具有大体对置的第一主表面和第二主表面;

[0050] 纳米结构化晶须, 所述纳米结构化晶须在其上具有析氧反应电催化剂, 所述电催化剂包括至少一层, 其中所述析氧反应催化剂的任一层基于所述相应层的全部总共阳离子和元素金属含量计包含总共至少95 (在一些实施方案中, 至少96、97、98、99、99.5或甚至至少99.9) 原子百分比的Ir (其可以作为金属Ir、Ir氧化物(即, 至少一种Ir氧化物)或其组合中的一种存在), 和不大于5 (在一些实施方案中, 不大于4、3、2、1、0.5、0.1、0.005或甚至不大于0.001) 原子百分比的Pt; 和

[0051] 第一流体输送层, 所述第一流体输送层包含导电耐腐蚀的多孔金属,

[0052] 其中所述纳米结构化晶须与所述离子传导膜的所述第一主表面相邻, 并且所述第一流体输送层还是与所述纳米结构化晶须电接触的金属电极的一部分, 并且其中所述离子传导膜、在其上具有所述析氧反应电催化剂的所述纳米结构化晶须和所述第一流体输送层总共具有至少 $0.1\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ (在一些实施方案中, 至少 $0.5\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.0\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $10\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $15\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $20\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, 或甚至至少 $25\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的电导系数。

[0053] 2. 根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件, 其中所述第一流体输送层包含Ti。

[0054] 3. 根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件, 其中所述离子传导膜包括质子交换膜。

[0055] 4. 根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件, 其中所述纳米结构化晶须包含有机颜料花红。

[0056] 5. 根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件, 其中所述纳米结构化晶须至少部分嵌入所述离子传导膜中。

[0057] 6. 根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件, 其中所述电催化剂为在所述纳米结构化晶须上的连续层。

[0058] 7. 一种电化学装置, 包括根据前述示例性实施方案中任一项所述的电极膜组件。

[0059] 8. 根据示例性实施方案7所述的电化学装置, 所述电化学装置还包括与所述离子传导膜的所述第二主表面相邻的析氢反应催化剂以及与所述析氢反应催化剂电接触的导

电第二流体输送层。

[0060] 9. 根据示例性实施方案8所述的电化学装置,其中所述析氢反应催化剂包含具有主表面的纳米结构化晶须,所述主表面在其上带有包含Pt的析氢反应电催化剂。

[0061] 10. 根据示例性实施方案7、8或9中任一项所述的电化学装置,其中所述装置为水电解槽。

[0062] 11. 一种由水生成氢气和氧气的方法,所述方法包括:

[0063] 提供示例性实施方案1至6中任一项中所述的电极膜组件,所述电极膜组件包括阳极和阴极,所述阳极为析氧反应电极,并使所述阴极催化剂与所述离子传导膜的所述第二主表面相邻;

[0064] 提供与所述阳极接触的水;以及

[0065] 提供具有跨膜电极组件的足够电流的电势差,以分别在所述阴极和所述阳极上将水的至少一部分转化成氢气和氧气。

[0066] 以下实施例另外说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0067] 实施例

[0068] -用于制备纳米结构化晶须的通用方法

[0069] 通过将花红颜料(C.I.颜料红149,又称为“PR149”,购自北卡罗来纳州夏洛特的科莱恩公司(Clariant, Charlotte, NC)层热退火来制备纳米结构化晶须,其升华真空涂布到标称厚度为200nm的微结构化催化剂转移聚合物基材(MCTS)上,如美国专利4,812,352(Debe)中所详细描述的,其公开内容以引用方式并入本文。

[0070] 卷好的MCTS幅材(在从特拉华州威明顿市的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours, Wilmington DE)购得的商品名为“KAPTON”的聚酰亚胺薄膜上制备的)用作PR149沉积其上的基材。MCTS基材表面具有峰高约3微米,间隔6微米的V形结构。然后将标称100nm厚度的Cr层溅射沉积到MCTS表面上,利用直流磁控平面溅射靶和典型Ar背景压力以及本领域技术人员已知的靶功率,该靶功率足够在预期幅材速度下在MCTS单次通过时沉积Cr。然后在包含PR149颜料材料的升华源之上持续Cr涂布的MCTS幅材。将PR149加热至接近500°C的控制温度,以便产生足够的蒸气压通量以在升华源之上单次沉积通过幅材的0.022mg/cm²或大约220nm厚的PR149层。升华的质量或厚度沉积速率能够通过本领域技术人员已知的任何合适的方式测量,包括对膜厚度敏感的光学方法,或对质量敏感的石英晶体振荡器装置。然后通过热退火将PR149涂层转变成晶须相,如美国专利5,039,561(Debe)中详细描述的,其公开内容以引用方式并入本文,通过将PR149涂布的幅材穿过真空,所述真空的温度分布足以在预期幅材速度下将刚沉积的PR149层转变为取向结晶晶须层,由此使得从SEM图像确定晶须层具有68个晶须每平方微米的平均晶须面数密度,平均长度为0.6微米。

[0071] -用于制备纳米结构化薄膜(NSTF)催化剂的通用方法

[0072] 纳米结构化薄膜(NSTF)催化剂Ir基析氧反应催化剂是通过将Ir催化剂膜溅射涂布在纳米结构化晶须(如上所述制备的)的层上制备的。

[0073] 更具体地,Ir被磁控溅射沉积于如上所述制备的纳米结构化PR149晶须涂布基材上,使用约5毫托(0.66Pa)的典型Ar溅射气压,和2英寸x10英寸(5厘米×25.4厘米)矩形溅

射靶(可购自宾夕法尼亚州巴特勒的精细合金公司(Sophisticated Alloys, Inc., Butler, PA))。对于实施例2,使用流速为120sccm的Ar为合金沉积提供非氧化环境。所使用的真空室被示意性地示于美国专利5,879,827 (Debe等人) 的图4A中,其公开内容以引用方式并入本文,其中PR149涂布的MCTS基材安装在转筒上,然后旋转转筒以便使基板通过相继的直流磁控溅射靶上方,每个靶具有不同的元素成分。对于转筒的每次旋转以及因此基材在平面靶上方的每次通过,针对两个靶在晶须上沉积预期厚度的组合双层。对于Pt-NSTF和Ir-NSTF沉积使用单个靶并且对于用作比较例(图2中)的 Ir_xPt_y -NSTF的双层组合物使用两个靶。直流磁控溅射靶沉积速率由本领域技术人员已知的标准方法测量。然后控制每个磁控溅射靶功率以在操作的转筒速度下提供该元素的预期沉积速率,该沉积速率足以在转筒的每次旋转在晶须涂覆基材上产生预期的单层或双层厚度的催化剂。单层和双层厚度是指沉积材料的平面等值厚度,好像假设涂层均匀铺展在表面上,如果利用相同的沉积速率和时间将膜沉积在完全平坦的表面上所测量的那样。在本发明的催化剂中,使用单个Ir靶,而在一些比较例中使用Ir靶和Pt靶两者。

[0074] 典型的单层和双层厚度(第一层和下一个出现的第二层的总平面等值厚度)为约16埃。例如,对于沉积在晶须上的 Ir_xPt_y 合金膜, $\text{Pt}_{50}\text{Ir}_{50}$ 原子组合物合金将会具有每个均大约8埃的Pt和Ir子层,以制备16埃的双层。为获得基板晶须上的合金总目标加载量,控制转筒旋转的次数。例如,为了用16埃的双层获得含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的Ir的 $\text{Ir}_{50}\text{Pt}_{50}$ 膜涂层,假设Ir膜密度为 $22.56\text{mg}/\text{cm}^3$,则将会需要大约138次转筒旋转。

[0075] -用于制备催化剂涂布膜(CCM)的通用方法

[0076] 催化剂涂布膜(CCM)是通过使用在美国专利5,879,827 (Debe等人) 中详细描述的工艺,将上述催化剂涂布的晶须转移至质子交换膜(PEM)的两个表面(完整CCM)上来制备的。催化剂转移通过热辊层合到全氟化磺酸膜上实现,该全氟化磺酸膜购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN),且其具有825的标称当量和 $50\mu\text{m}$ 的厚度(按按制作来使用)。用825当量PEM(购自3M公司(3M Company))制作CCM,热辊温度为 350°F (177°C),并且经馈送以迫使层压机在辊隙处卷在一起的气体管路压力范围为150psi至180psi (1.03MPa 至 1.24MPa)。催化剂涂布的MCTS按规格裁切成 $13.5\text{cm} \times 13.5\text{cm}$ 的正方形,并且夹置于PEM的较大正方形的一侧或两侧之间。在一侧或两侧上具有催化剂涂布的MCTS的PEM放置于2密耳(50微米)厚的聚酰亚胺膜之间,并然后在叠堆组件以 $1.2\text{ft}/\text{min}$ ($37\text{cm}/\text{min}$)的速度通过热辊层压机的辊隙之前,用纸材涂布在外侧上。 $(37\text{cm}/\text{min})$ 。紧接着通过辊隙之后,当组件仍温热时,迅速去除聚酰亚胺层和纸材,并且用手从Cr涂布的MCTS基板剥离CCM,使催化剂涂布的晶须粘接到一个或多个PEM表面。

[0077] -用于测试完整CCM的通用方法

[0078] 然后在H₂/O₂电解槽单个电池中测试如上所述制备的完整CCM。完整CCM安装有适当的气体扩散层,其直接安装到 50cm^2 的测试电池(以商品名“50SCH”购自新墨西哥州阿尔伯克基的燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Albuquerque, NM))中,其具有四个螺线型流场。阳极侧上的正常石墨流场块被替换成相同尺寸和流场设计的Pt板Ti流场块(购自马萨诸塞州奥本代尔的吉内有限公司(Giner, Inc., Auburndale, MA)),以耐受电解槽操作期间的高阳极电势。电阻率为 $18\text{M}\Omega$ 的纯化水以 $75\text{mL}/\text{min}$ 供应至阳极。 $800\text{A}/10\text{kW}$ 的电源(购自新泽西州尼普顿的东电化兰达公司(TDK-Lambda, Neptune, NJ),商品名为“ESS”,型

号为ESS 12.5-800-7-D-LB-RSTL)连接至电池并用于控制所施加的电池电压或电流密度。

[0079] 比较例A

[0080] 根据用于制备纳米结构化薄膜(NSTF)催化剂层的通用方法,上述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂覆纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的加载量沉积的。使用50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))通过上述热辊层合工艺用得到的Pt-NSTF催化剂层制备完整CCM。相同的催化剂用于阳极和阴极两者。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线201。

[0081] 比较例B

[0082] 以与比较例A相同的方式制备比较例B阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米结构化薄膜(Pt-NSTF)催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂覆纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积的。比较例B阳极催化剂(Ir_xPt_y -NSTF)按以下方法制备:在纯Ar中将PtIr合金涂层溅射沉积到纳米结构化晶须上。IrPt-NSTF合金是Ir50Pt50并且沉积至 $0.50\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总负载。催化剂涂层含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Ir负载以及 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载。在用于制备CCM的通用工艺后使用得到的Ir50Pt50-NSTF-催化剂层在50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))上来制备CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线202。

[0083] 比较例C

[0084] 以与比较例A相同的方式制备比较例C阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米结构化薄膜(Pt-NSTF)催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂布纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积的。比较例C阳极催化剂(Ir_xPt_y -NSTF)按以下方法制备:将PtIr合金涂层在纯Ar中溅射沉积到纳米结构化晶须上。IrPt-NSTF合金为Ir55Pt45并且沉积至 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总负载。催化剂涂层含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Ir负载,以及 $0.20\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载。在用于制备CCM的通用工艺后使用所得的Ir55Pt45-NSTF-催化剂层层合至50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))来制备CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线203。

[0085] 比较例D

[0086] 以与比较例A相同的方式制备比较例B阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米结构化薄膜(Pt-NSTF)催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂布纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积的。比较例D阳极催化剂(Ir_xPt_y -NSTF)按下面的方法制备:在纯Ar中将PtIr合金涂层溅射沉积到纳米结构化晶须上。IrPt-NSTF合金是Ir62.5Pt37.5并且沉积至 $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总负载。催化剂涂层含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Ir负载,以及 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载。在用于制备CCM的通用工艺后使用所得的Ir62.5Pt37.5-NSTF-催化剂层层合至50微米厚825当量PEM(3M公司)来制备CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线204。

[0087] 比较例E

[0088] 以与比较例A相同的方式制备比较例B阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米

结构化薄膜 (Pt-NSTF) 催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂布纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积的。比较例E阳极催化剂(Ir_xPt_y -NSTF)按下面的方法制备:在纯Ar中将PtIr合金涂层溅射沉积到纳米结构化晶须上。 IrPt-NSTF 合金是 $\text{Ir}_{71.5}\text{Pt}_{28.5}$ 并且沉积至 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总负载。催化剂涂层含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Ir负载,以及 $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载。在用于制备CCM的通用工艺后利用所得的 $\text{Ir}_{71.5}\text{Pt}_{28.5}$ -NSTF-催化剂层层合到50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))制备CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线205。

[0089] 比较例F

[0090] 以与比较例A相同的方式制备比较例B阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米结构化薄膜 (Pt-NSTF) 催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂布纯Pt涂层。纯Pt是以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积的。比较例F阳极催化剂(Ir_xPt_y -NSTF)按下面的方法制备:在纯Ar中将PtIr合金涂层溅射沉积到纳米结构化晶须上。 IrPt-NSTF 合金是 $\text{Ir}_{83.3}\text{Pt}_{16.7}$ 并且沉积至 $0.30\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总负载。催化剂涂层含 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Ir负载,以及 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载。在用于制备CCM的通用工艺后利用所得的 $\text{Ir}_{83.3}\text{Pt}_{16.7}$ -NSTF-催化剂层层合到50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))来制备CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线206。

[0091] 实施例1

[0092] 以与比较例A相同的方式制备实施例1阴极催化剂(Pt-NSTF)。根据用于制备纳米结构化薄膜 (Pt-NSTF) 催化剂层的通用方法,如上所述制备的纳米结构化晶须在纯Ar中被溅射涂布纯Pt涂层。纯Pt以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积。实施例1阳极催化剂按下面的方式制备:在纯Ar中将纯Ir涂层溅射沉积到纳米结构化晶须上。纯Pt以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积。通过上述热辊层合工艺使用50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))用所得的Ir-NSTF催化剂层制备完整CCM。完整CCM安装到 50cm^2 的电解槽电池中,并且根据用于测试完整CCM的通用方法进行测试,从而产生在图2中示出的极化曲线207。

[0093] 实施例2

[0094] 按实施例1(和比较例A)所述制备完整CCM,不同的是使用在纳米结构化晶须上带有 $0.032\text{mg}/\text{cm}^2$ 的Ir负载的NSTF-Ir在50微米厚825当量PEM(3M公司(3M Company))上制备阳极催化剂。阳极催化剂和实施例1一样是Pt-NSTF,使用以 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 负载沉积的纯Pt。然后产品CCM按照上述用于测试完整CCM的通用方法进行测试。用以 $75\text{mV}/\text{min}$ 流动的水加热至 80°C 的 50cm^2 电池执行测试。一旦达到温度,就以 50mV 步长和300秒每步长运行从 1.35V 至 2.0V 的动电位扫描。这之后是1小时的100安培恒电流测试。用第11个动电位扫描重复循环,该动电位扫描被用来提取 1.75V 和 1.85V 电池极化的数据,其在下面的表1中示出。

[0095] 表1

实施例编号	铱负载, Mg Ir/cm ²	在 1.75V 时的电流密 度, mA/cm ²	在 1.85V 时的电流密 度, mA/cm ²
[0096]	2	0.032	0.186
	3	0.065	0.203
	4	0.125	2.337
	5	0.25	3.054
	6	0.375	3.148
	7	0.5	3.333
	8	1.0	3.392
			5.661

[0097] 实施例3

[0098] 完整CCM按实施例1所述制备,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有0.065mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0099] 实施例4

[0100] 按实施例1所述制备完整CCM,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有0.125mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0101] 实施例5

[0102] 按实施例1所述制备完整CCM,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有0.250mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0103] 实施例6

[0104] 按实施例1所述制备完整CCM,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有0.375mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0105] 实施例7

[0106] 按实施例1所述制备完整CCM,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有0.500mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0107] 实施例8

[0108] 按实施例1所述制备完整CCM,不同的是阳极催化剂是在纳米结构化晶须上带有1.000mg/cm²的Ir负载的在50微米825当量PEM(3M公司(3M Company))上的NSTF-Ir。然后完整的CCM按照实施例2中的过程进行测试。在上面的表1中示出1.75V和1.85V电池极化的测量值。

[0109] 实施例9

[0110] 在该实施例中展示了高电流密度操作。根据下面的涂布过程,以将小于Au单层到最终的Ir/Ir氧化物层的添加的方式进一步稳定Ir-NSTF析氧电催化剂:使用电子束涂布机(以商品名“MARK 50”购自加利福尼亚州费利蒙的CHA工业公司(CHA Industries, Fremont, CA))将Au涂布在现有的 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ Ir负载Ir-NSTF催化剂上。安装有Ir-NSTF靶基材的三个行星旋转器带在真空下在系统内旋转,具有加热Au至其升华点的270度电子束。一旦源(Au)升华,沉积监视器(以商品名“INFICON IC 6000”购自瑞士巴德拉加斯的英福康公司(Inficon, Bad Ragaz, Switzerland))就给出实时埃沉积量和埃沉积速率。当控制功率以实现均匀的涂布时操作员监控沉积速率。在3埃/秒至5埃/秒的沉积速率下,分别在100埃至120埃、200埃至203埃和300埃至301埃的平面等值厚度将金施加到三个样品。一旦获得沉积量,就终止向电子束供应功率,并结束沉积。然后放空系统并从真空室去除Au稳定的Ir-NSTF基材。以这种方式仅将Au的单次沉积施加到Ir-NSTF。在该实施例中使用平面等值厚度为100埃至120埃的样品。

[0111] 使用Au稳定的Ir-NSTF阳极催化剂和50微米厚825当量全氟代磺酸膜(3M公司(3M Company)),根据上述用于制备CCM的通用方法构造膜电极组件。层合至膜的另一侧的阴极催化剂是以 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载沉积在NSTF晶须上的纯铂。MEA安装在 25cm^2 电池(以商品名“25SCH”购自新墨西哥州阿尔伯克基的燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies, Albuquerque, NM))中,该电池配有阳极侧Ti流体分配层(购自康涅狄格州沃林福德的质子现场公司(Proton OnSite, Inc., Wallingford, CT))。用以 $75\text{ml}/\text{min}$ 速率流动到阳极的水将电池加热至 80°C 。一旦达到温度,就以 50mV 步长和5秒每步长执行从 1.35V 至 2.9V 的动电位扫描。之后进行 0.5 小时在 2.0V /电池的恒电位极化,之后重新运行动电位扫描。然后重复该循环直到实验结束(通常 100 小时或更小)。在该实例中,由于然后在 2.0V 的恒定电势对电池进行耐久性测试,其中扫描深度也降低至 2.2V 以限制泄出的最大电流,因此仅报告了初始结果。在 1.713V 的电池电压下,电流密度大约是 $2.716\text{A}/\text{cm}^2$ (向上扫描)。由此可见,电流密度大约随电池电压线性上升,在 2.85V 的电池电压下达到大约 $19\text{A}/\text{cm}^2$ 。电池的功率密度大约与电流密度线性相关,在 $19\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下达到约 $54\text{W}/\text{cm}^2$ 的数值。

[0112] 实施例10

[0113] 该实施例提供关于Ir-NSTF析氧反应催化剂的耐久性的数据。使用负载为 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的纯Ir-NSTF析氧反应催化剂作为阳极催化剂,使用全氟代磺酸作为离子传导膜(以商品名“NAFION 117”购自特拉华州威明顿市的杜邦化工(DuPont Chemicals, Wilmington DE),以及负载为 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的纯Pt-NSTF阴极催化剂,根据上述用于制备CCM的通用方法构造膜电极组件。

[0114] -耐久性实验条件

[0115] 上述膜电极组件安装在 50cm^2 电池(以商品名“50SCH”购自燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies))中,该电池配有阳极Ti流体分配层(购自马萨诸塞州奥本代尔的吉内有限公司(Giner, Inc., Auburndale, MA))。在环境温度下操作电池,并用以 $75\text{ml}/\text{min}$ 流动到阳极的水将电池加热至 80°C 。一旦达到温度,就以 10 安培/分钟的扫描速率运行从零至 100 安培的恒流扫描。之后进行电化学阻抗谱(EIS)分析,该过程恒流控制模式下从 $10,000\text{Hz}$ 至 0.1Hz 以 20 点每组并施加 5 安培电流偏置和 500mA 幅值的情况下进行。之后在 100 安培下保持 24 小时恒流。然后从恒流扫描开始重复该循环。在耐久性图中报告并绘出 24 小时

运行结束时的电流。在以 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行4000小时的测试后,发现记录的Ir-NSTF的总劣化速率是 $-5.5\mu\text{V}/\text{h}$ 。测试在2015年五月下旬仍然继续,持续5000小时。

[0116] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

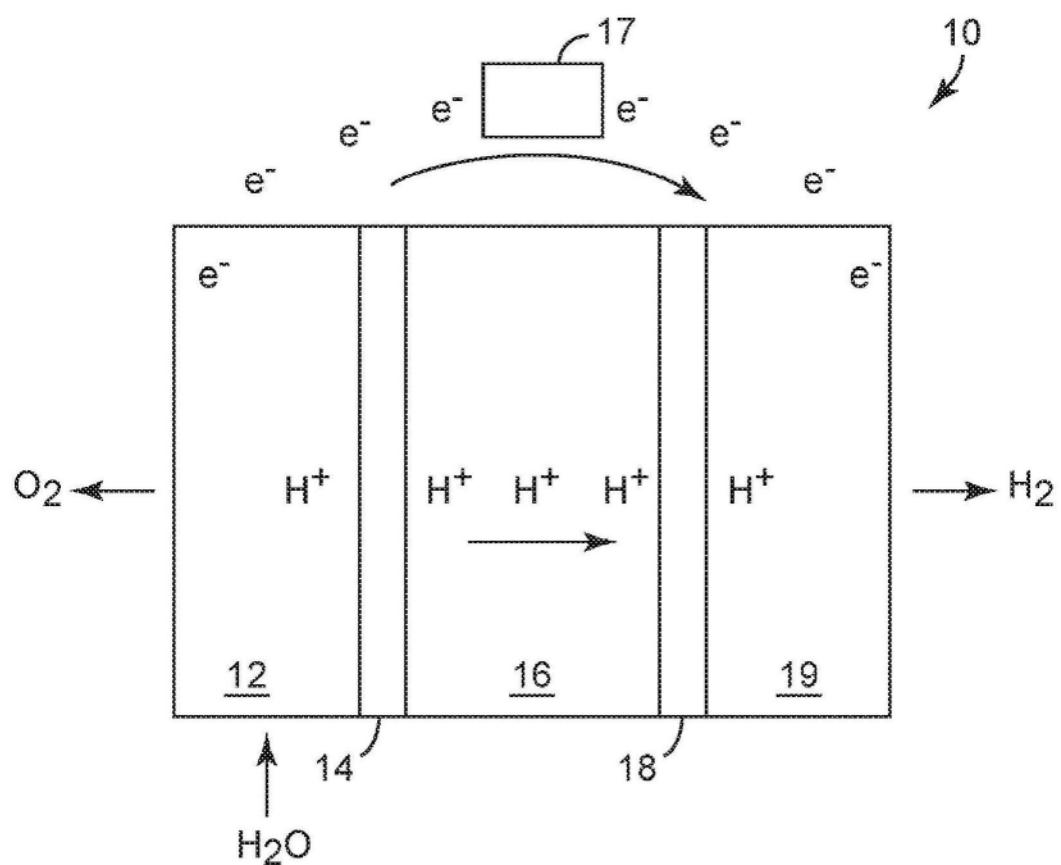


图1

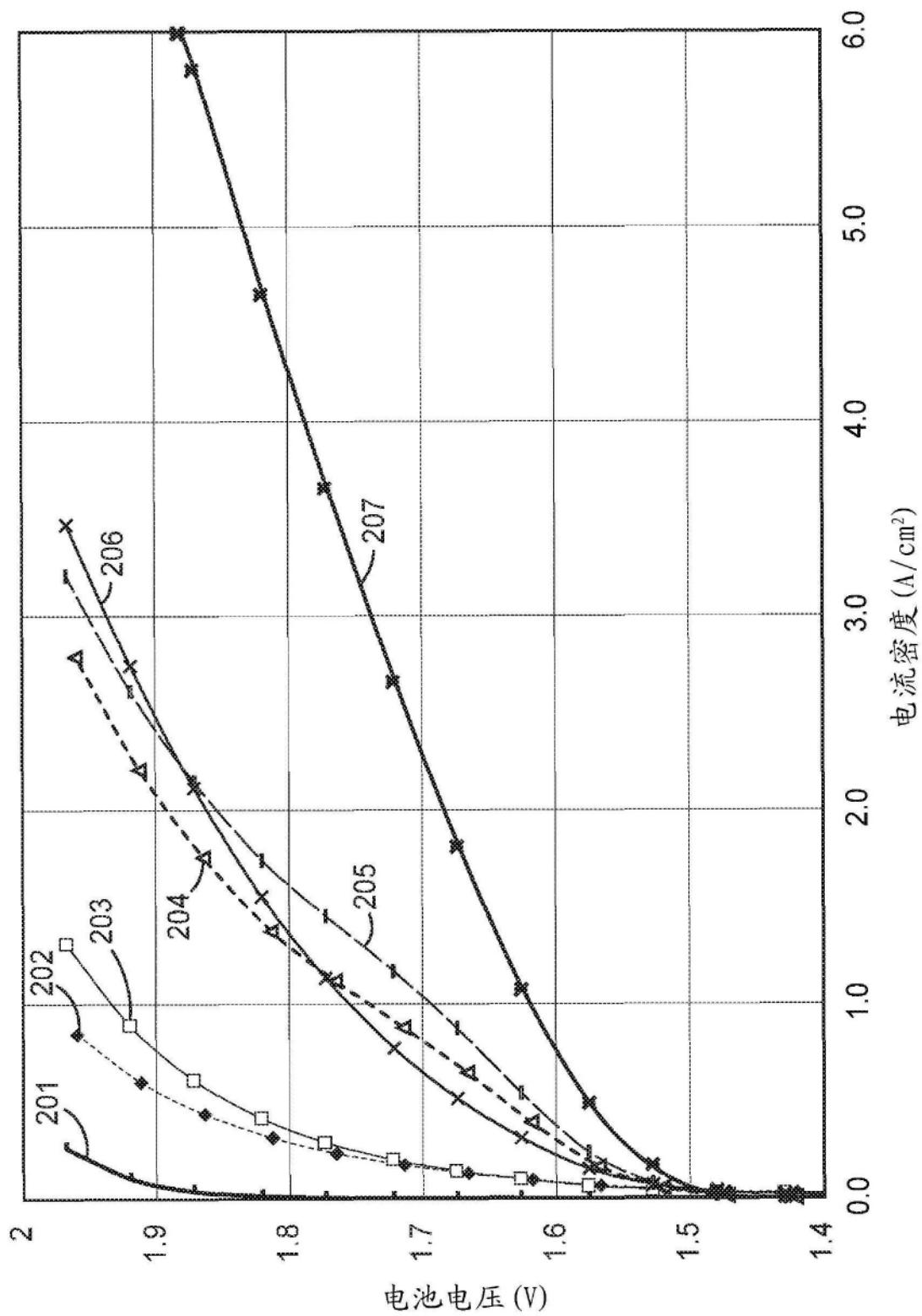


图2