(19) **RU** (11) **2 182 737** (13) **C2**

(51) МПК[7] **H 01 M 8/02, 8/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98108451/09, 04.10.1996

(24) Дата начала действия патента: 04.10.1996

(30) Приоритет: 06.10.1995 US 08/540,105
06.11.1995 US 08/554,066
08.03.1996 US 3.60/013,050

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2000

(46) Дата публикации: 20.05.2002

(56) Ссылки: EP 0629015 A, 14.12.1994. SU 675491 A, 25.07.1979. JP 61-052383 A, 15.03.1986. EP 0560295 A, 16.09.1993. US 4215183 A, 29.07.1980. JP 06-333574 A, 02.12.1994. US 4469579 A, 04.09.1984.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 06.05.1998

(86) Заявка PCT:
US 96/15893 (04.10.1996)

(87) Публикация PCT:
WO 97/13287 (10.04.1997)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.И.Емельянову

(71) Заявитель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)

(72) Изобретатель: МАССЕЛ Роберт Д. (US), БАБИНЕК Сюзн Дж. (US), СКОРТИЧИНИ Кэри Л. (US), ПЛОУМАН Кейт Р. (US), ВЕББ Стивен П. (US), РЕГ Тимоти Дж. (US)

(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)

(74) Патентный поверенный:
Емельянов Евгений Иванович

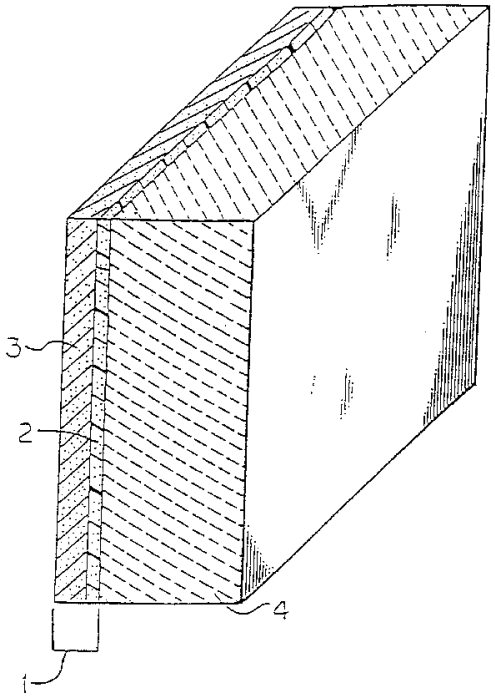
RU 2182737 C2

(54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ (ВАРИАНТЫ), УЗЕЛ МЕМБРАНА - ЭЛЕКТРОД (ВАРИАНТЫ), КОМПОЗИЦИЯ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЗЛА МЕМБРАНА - ЭЛЕКТРОД (ВАРИАНТЫ)

(57)

Изобретение относится к электрохимическим топливным элементам и узлам мембрана - электрод топливных элементов. Техническим результатом изобретения является повышение удельных электрических характеристик топливных элементов. Согласно изобретению, электрохимический топливный элемент имеет узел мембрана - электрод и смежный с ним слой из электропроводящего пористого материала, имеющий пористость не менее 50% и средний размер пор не менее 35 мкм. Батарея топливных элементов содержит не менее 3 последовательно расположенных элементов. Узел мембрана - электрод имеет ионообменную мембрану и по крайней мере два активных слоя. Способ получения электрохимического топливного элемента включает нанесение слоя проводящей композиции на лист пористого проводящего материала с образованием композита и размещение композита смежно с узлом мембрана - электрод. 14 с. и 64 з.п.ф-лы, 14 ил., 1 табл.

RU 2182737 C2



Фиг.1

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

(19) **RU** (11) **2 182 737** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **H 01 M 8/02, 8/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 98108451/09, 04.10.1996

(24) Effective date for property rights: 04.10.1996

(30) Priority: 06.10.1995 US 08/540,105
06.11.1995 US 08/554,066
08.03.1996 US 3.60/013,050

(43) Application published: 20.06.2000

(46) Date of publication: 20.05.2002

(85) Commencement of national phase: 06.05.1998

(86) PCT application:
US 96/15893 (04.10.1996)

(87) PCT publication:
WO 97/13287 (10.04.1997)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", E.I.Emel'janovu

(71) Applicant:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)

(72) Inventor: MASSEL Robert D. (US),
BABINEK Sjuzn Dzh. (US), SKORTIChINI Kehri
L. (US), PLOUMAN Kejt R. (US), VEBB Stiven P.
(US), REG Timoti Dzh. (US)

(73) Proprietor:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)

(74) Representative:
Emel'janov Evgenij Ivanovich

(54) ELECTROCHEMICAL FUEL CELL (ALTERNATIVES), MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY (ALTERNATIVES), COMPOSITE MATERIAL (ALTERNATIVES), ELECTROCHEMICAL FUEL CELL MANUFACTURING PROCESS, AND MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY PRODUCTION PROCESS (ALTERNATIVES)

(57) Abstract:

FIELD: electrochemical fuel cells and their membrane-electrode assemblies. SUBSTANCE: electrochemical fuel cell has membrane-electrode assembly and adjacent layer of porous electricity conducting material having porosity of at least 50% with average pore size of minimum 35 mcm. Fuel-cell battery incorporates at least three cells arranged in tandem. Membrane-electrode assembly has ion-exchange membrane and at least two active layers. Fuel cell manufacturing process includes covering porous conducting sheet with conducting compound layer to form composite material and placing the latter in vicinity of membrane-electrode assembly. EFFECT: enhanced specific power characteristics of fuel cells. 78 cl, 14 dwg, 1 tbl, 9 ex

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

Фиг.1

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

Изобретение относится к электрохимическим топливным элементам и более конкретно к узлам мембрана - электрод топливных элементов и смежным с ними структурам поля потока.

Электрохимические топливные элементы генерируют электрический ток посредством окисления топлива. Один тип топливного элемента использует узел мембрана - электрод (УМЭ), включающий мембрану, имеющую анодную сторону и катодную сторону в зависимости от направления тока по отношению к ней. Сама мембрана служит в качестве электролита. Соответствующий катализатор электрохимической реакции наносится на мембрану или вводится в полимерную композицию, из которой получается мембрана. Альтернативно катализатор наносится на бумагу из углеродных волокон, которая затем ламинируется с мембраной с образованием узла мембрана - электрод.

На обеих сторонах УМЭ находится поле потока, которое обычно состоит из графитовой пластины, которая обрабатывается с получением ряда каналов на ее поверхности, как показано, например, в патентах США 5300370 и 5230966. По каналам подается топливо к анодной стороне и окислитель к катодной стороне и отводятся продукты реакции, главным образом, от катодной стороны, и обычно они отделяются от узла мембрана - электрод тонким слоем пористого углеродного материала, такого как бумага из углеродных волокон.

На фигуре 1 представлен один вариант узла мембрана - электрод и поля потока топливного элемента первого аспекта изобретения. На фигуре 2 представлена конструкция повторяющейся единицы, которая может быть использована в получении батареи топливного элемента, содержащей множество топливных элементов, расположенных последовательно, которая вводит узел мембрана - электрод и поле потока, показанные на фигуре 1. Фигуры 3, 4 и 5 иллюстрируют характеристики топливных элементов со ссылкой на примеры 1, 2 и 3.

На фигуре 6 представлен узел мембрана - электрод, имеющий два активных слоя, расположенных на одной и той же стороне мембраны.

На фигуре 7 представлены характеристики узлов мембрана-электрод, полученные, как описано в примере 4.

На фигуре 8 представлен узел мембрана - электрод, имеющий пористый слой и смежное с ним поле потока.

На фигурах 9, 10, 11 и 12 представлены характеристики топливных элементов, которые вводят пористые слои, полученные, как описано в примерах.

На фигуре 13 представлены характеристики узлов мембрана-электрод, описанных в примере 9.

На фигуре 14 представлены характеристики узлов мембрана - электрод, описанных в примере 10.

В одном аспекте изобретение представляет электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод и смежное с ним поле потока, где поле потока содержит электропроводящий материал, имеющий пористость не менее 50% и средний размер пор не мене < 35 мкм.

Было установлено, что топливный элемент первого аспекта изобретения способен работать при относительно высоких плотностях тока и относительно высоких напряжениях при низких скоростях течения газа.

Обычно в топливном элементе мембрана и слой полимера, содержащего металлические каталитически активные частицы ("активный слой"), должны быть гидратированы для того, чтобы быть достаточно ионопроводящими. В процессе работы топливного элемента на катодной стороне активного слоя образуется вода, которая конденсируется в смежном поле потока. Вода может также присутствовать в результате увлажнения одного или обоих газов-реагентов. Однако, если слишком много воды конденсируется или же аккумулируется рядом с активным слоем или в активном слое, коэффициент полезного действия топливного элемента снижается, так как диффузия газа через воду в жидком состоянии является медленной по сравнению с его диффузией через водяной пар.

Полагают, что характеристики пористости и размера пор поля потока в топливном элементе первого аспекта изобретения улучшают характеристики массопереноса, что дает в результате более высокие напряжения при высоких плотностях тока. Полагают, без намерения быть связанным какой-либо конкретной теорией, что относительно высокая пористость и большие поры в сочетании сохраняют эффективный газоперенос в присутствии воды в жидком состоянии. Благодаря тому, что подаваемый поток газа находится в плоскости поля потока и по существу параллелен активному слою, жидкость отклоняется от активного слоя и выносится из поля потока газовым потоком, таким образом сохраняя поры открытыми для эффективного переноса реагентного газа к каталитически активным частицам. Однако, когда поле потока является относительно толстым (например, более 0,5 мм для стехиометрии подачи воздуха равной 2 при 206,8 кПа), скорость газа становится неадекватной для поддержания пор чистыми от воды. В таких случаях полагают, что увеличение смачиваемости способствует созданию типа состояния потока, который может быть отнесен к кольцевому режиму потока, в котором жидкость растекается на твердых поверхностях пористой структуры, оставляя центры больших пор открытыми и доступными для эффективного газового переноса.

Во втором аспекте данное изобретение представляет узел мембрана - электрод, имеющий твердый полимерный электролит и, по крайней мере, два активных слоя, расположенных на той же стороне мембраны, где активные слои содержат каталитически активные частицы и иономер, причем средние эквивалентные массы иономеров в слоях отличаются не менее чем на 50, и активный слой, расположенный наиболее близко к мембране (далее "первый" активный слой), содержит иономер с более низкой средней эквивалентной массой. "Второй" активный слой (слой, расположенный на стороне первого активного слоя, которая является обратной по отношению к стороне,

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

обращенной к мембране) может быть расположен либо смежно и в контакте с первым активным слоем, либо один или более дополнительных активных слоев могут быть расположены между первым и вторым активными слоями.

В третьем аспекте данное изобретение представляет узел мембрана - электрод, имеющий твердый полимерный электролит и, по крайней мере, один активный слой, расположенный на одной стороне мембраны, где активный слой содержит (а) каталитически активные частицы и (в) иономер, имеющий эквивалентную массу в интервале от 650 до 950 и который является по существу нерастворимым в воде при температурах менее 100°С.

Было установлено, что узлы мембрана - электрод (УМЭ) второго и третьего аспектов изобретения при использовании в топливном элементе обеспечивают относительно высокое напряжение при данной плотности тока и скорости газового потока.

Полагают, что эквивалентная масса иономера влияет на водосодержание активного слоя. Полагают, без намерения быть связанным какой-либо конкретной теорией, что иономер с более низкой эквивалентной массой поддерживает более высокое водосодержание при низких плотностях тока. Это более высокое водосодержание улучшает протонную проводимость и доступность каталитически активных частиц, увеличивая в результате напряжение. Однако это увеличение водосодержания может снизить характеристики (напряжение) при более высоких плоскостях тока. Было установлено, что характеристики как при высоких, так и при низких плотностях тока могут быть оптимизированы при использовании многослойного активного слоя с иономером с различной эквивалентной массой в каждом слое. Полагают, без намерения быть связанным какой-либо теорией, что улучшенные характеристики являются результатом различий в гидрофильности между слоями. Полагают, что иономер с более низкой эквивалентной массой, смежный с мембраной, обеспечивает зону в УМЭ, имеющем высокое водосодержание, лучших характеристик при низких плотностях тока, тогда как менее гидрофильный иономер с более высокой эквивалентной массой помогает переносу воды от мембраны при более высоких плотностях тока. В третьем аспекте изобретения использование иономера с относительно низкой эквивалентной массой дает лучшие характеристики при более низких плотностях тока.

В четвертом аспекте данное изобретение представляет электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод и слой электропроводящего пористого материала, смежного с ним, который имеет но крайней мере две части с различными средними размерами пор, где первая часть слоя, смежная с узлом мембрана - электрод, имеет пористость, не превышающую пористость второй части слоя, смежной с противоположной стороной слоя, вторая часть имеет пористость не менее 82%; и вторая часть имеет средний размер пор, который составляет не менее 10 мкм и является не менее чем в 10 раз больше среднего размера пор первой части.

В пятом аспекте данное изобретение представляет электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод с нетканым пористым слоем электропроводящего пористого материала, смежным с ним, который имеет по крайней мере две части с различными средними размерами пор, где первая часть слоя, смежная с узлом мембрана-электрод, имеет пористость не больше, чем вторая часть слоя, смежная с противоположной стороной слоя; вторая часть имеет пористость не менее 50%; и вторая часть имеет средний размер пор, который составляет не менее 35 мкм и является не менее чем в 10 раз больше среднего размера пор первой части.

В шестом аспекте данное изобретение представляет способ получения электрохимического топливного элемента, имеющего узел мембрана - электрод, включающий стадии:

(а) нанесения слоя проводящей композиции на лист пористого проводящего материала, имеющего пористость не менее 82%, в условиях, достаточных для формирования пористого твердого слоя проводящей композиции на одной стороне листа пористого проводящего материала, с образованием в результате композита, и

(в) размещения композита, смежного с узлом мембрана - электрод, таким образом, что сторона композита, на которую была нанесена проводящая композиция, является обращенной к указанному узлу.

Было установлено, что топливные элементы четвертого и пятого аспектов изобретения, так же как и топливные элементы, полученные способом шестого аспекта изобретения, являются способными работать при высокой плотности тока при относительно высоком напряжении, имеют относительно высокую удельную мощность и обеспечивают высокую удельную мощность даже при работе при относительно низких давлениях газа.

В седьмом аспекте данное изобретение представляет композицию, содержащую (а) каталитически активные частицы, (в) органическое соединение, имеющее pK не менее 18 и параметр основности β менее 0,66, и (с) полимерное связующее.

В восьмом аспекте данное изобретение представляет способ получения узла мембрана - электрод, который включает последовательные стадии (i) нанесения слоя композиции первого аспекта изобретения на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродных волокон или высвобождающуюся подложку; (ii) нагревания композиции в условиях, достаточных для улетучивания не менее 95% компонента (в), и (iii) размещения композиции в контакте с твердым полимерным электролитом, если композиция не была нанесена непосредственно на твердый полимерный электролит, с образованием в результате узла мембрана - электрод.

Было установлено, что композиция и способ седьмого и восьмого аспектов изобретения при использовании для получения узла мембрана - электрод (УМЭ), имеющего твердый полимерный электролит, обеспечивает УМЭ, который дает

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

относительно высокое напряжение при данной плотности тока и скорости газового потока в топливном элементе. Полагают, без намерения быть связанным какой-либо конкретной теорией, что улучшенные характеристики являются результатом способности органического соединения легко улетучиваться при нагревании, которая, как полагают, является результатом малой сферы действия ионных, водородных или ковалентных связей или частичных связей, образованных между органическим соединением и полимерным связующим, особенно, когда связующее находится в ионной форме. Хотя склонность органического соединения образовывать связь с связующим является трудной для количественного определения, сформулированные выше обобщенно характеристики органического соединения являются определяемыми характеристиками, которые, как полагают, должны указывать соединение с минимальной или отсутствующей способностью образовывать связь с иономером или полярным полимером. Показатель pK и параметр основности отражают кислотность и основность соединения соответственно.

Полагают, что легкость, с которой органическое соединение может быть удалено из пасты, значительно влияет на характеристики пористости получающегося активного слоя.

Предполагается, что легкое удаление органического соединения способствует "вспенивающему" эффекту в слое, который увеличивает пористость пор слоя. Характеристики пористости влияют на перенос воды через слой, который значительно влияет на характеристики УМЭ, в который он вводится. К тому же, если композиция седьмого аспекта изобретения (далее "каталитическая паста") наносится непосредственно на мембрану, это не будет вызывать ее чрезмерное набухание, так как органическое соединение не будет сильно связано с иономером в мембране. Далее композиция изобретения позволяет использовать Na^+- и H^+- формы иономеров в качестве связующего без значительной деструкции его, когда каталитическая паста нагревается с улетучиванием органического соединения и дает активный слой с хорошей длительной стабильностью.

Эти и другие преимущества этих изобретений будут видны из последующего описания.

При обращении теперь к фигуре 1 и к фигуре 8 термин "узел мембрана - электрод" (1), как использовано здесь, относится к комбинации твердого полимерного электролита (также называемого здесь "мембраной") и каталитически активных частиц в сборке топливного элемента, независимо от его конфигурации или способа получения. Слой мембранного материала, содержащего такие частицы, называется "активным слоем", независимо от того, вводятся ли такие частицы в дискретный слой полимера (2) и наносятся ли или ламинируются с поверхностью мембраны (3), или вводятся в саму мембрану. При обращении теперь к фигуре 1 полем потока (4) является слой электропроводящего пористого материала, имеющего соединенные вход и выход газового потока. Поле потока может содержать пористый углеродный материал. Топливный элемент первого аспекта изобретения предпочтительно содержит негерметичные к полю потока компоненты, имеющие прорезанные, измельченные или формованные проточные каналы, проходящие по всей их активной поверхности. Эти каналы доставляют газы прямо к активному слою через пористый углеродный "слой подложки", который поддерживает активный слой, как показано на фигурах 1 и 4 патента США 5108849. Однако поле потока, биполярные пластины и/или концевые пластины, используемые в качестве подложек для топливного элемента и разделения элементов в многоэлементной конструкции, могут содержать в себе один или более каналов с увеличением течения реагентных газов к полю потока в топливном элементе первого аспекта изобретения. Пример таких каналов показан на фигуре 2.

Примеры соответствующих пористых углеродных материалов, которые могут использоваться в качестве поля потока в первом аспекте изобретения, включают углеродную бумагу, графитовую бумагу, углеродный войлок или другие углеродсодержащие композиты, которые содержат не менее 20 мас.% углерода. Поле потока может иметь переплетающиеся каналы, прорезанные в нем для снижения падения давления, введенного в реагентных газах. Если желательно, пористый углеродный материал может быть обработан перфторсиланом или фторсодержащей композицией для увеличения его гидрофобности или окислен, сульфирован или покрыт гидрофильным материалом для увеличения его гидрофильности. Если поле потока имеет толщину не менее 0,5 мм, оно предпочтительно имеет относительно высокую смачиваемость. Смачиваемость поля потока может быть определена экспериментально следующим образом: образец поля потока размером 25,4 x 25,4 мм выдерживается вертикально в лотке, содержащем воду, глубиной 4,76 мм. Количество воды, впитанное за 10 с, определяется взвешиванием. Поля потока толщиной более 0,5 мм предпочтительно впитывают не менее 0,5 г воды на 1 г пористого материала, более предпочтительно не менее 1 г воды на 1 г пористого материала.

Удельная электропроводность слоя поля потока в первом аспекте изобретения составляет предпочтительно не менее 0,01 С/см, более предпочтительно не менее 0,1 С/см и наиболее предпочтительно не менее 0,1 С/см. Предпочтительная толщина поля потока зависит от оптимального предела давления через поле потока, но предпочтительно составляет не менее 0,025 мм, более предпочтительно не менее 0,127 мм и наиболее предпочтительно не менее 0,254 мм, но предпочтительно составляет не более 6,35 мм, более предпочтительно не более 2,54 мм и наиболее предпочтительно не более 1,27 мм. Пористость поля потока составляет предпочтительно не менее 75%, более предпочтительно не менее 80%. Средний размер пор поля потока составляет не менее 45 мкм, более предпочтительно не менее 50 мкм, но составляет

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

предпочтительно не более 250 мкм. Используемый здесь термин "средний размер пор" означает, что половина свободного объема материала содержится в порах большего диаметра, чем средний размер пор, а половина содержится в порах, равных или меньших, чем средний размер пор. Средний размер пор может быть определен любым удобным способом, таким как ртутная порометрия. Устройство, используемое для определения распределения среднего размера пор слоя, может быть прокалибровано с использованием калибровочных эталонов на основе двуокиси кремния/оксида алюминия (поставляемых фирмой Микрометрикс, Норкросс, Джорджия).

Все УМЭ, описанные здесь, могут быть получены любым подходящим способом, если не указано иное. В одном способе слой каталитической "пасты" сначала наносится на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродных волокон или высвобождаемую подложку. Каталитические пасты обычно содержат каталитически активные частицы (такие как платина, нанесенная на углерод), связующее, растворитель или диспергатор, что обеспечивает нанесение тонкого равномерного слоя смеси катализатор-иономер на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродного волокна или высвобождаемую подложку.

Для получения УМЭ второго аспекта изобретения слой каталитической "пасты" сначала наносится на твердый полимерный электролит, а затем слой второй и третьей пасты наносится на часть УМЭ, расположенную противоположно первому активному слою, или на высвобождаемую подложку, или на верх первого активного слоя. Используемый здесь термин "активный слой" относится к слою, содержащему смесь иономера и каталитически активных частиц.

УМЭ в топливном элементе первого аспекта изобретения может быть получен любым соответствующим способом, но предпочтительно получается нанесением каталитической пасты (суспензии или дисперсии каталитически активных частиц) непосредственно на твердый полимерный электролит, как описано, например, в патенте США 5211984. Паста наносится на мембрану за одну или более операций нанесения, достаточных для получения требуемого содержания каталитически активных частиц. Предпочтительно слой каталитически активных частиц получается при нанесении, по крайней мере, двух паст на отдельных стадиях с образованием слоев различных паст с пастой на связующем с самой высокой эквивалентной массой, нанесенной таким образом, что она располагается смежно с полем потока в топливном элементе. В таких случаях узел мембрана - электрод содержит твердую полимерную мембрану, имеющую, по крайней мере, два слоя каталитической пасты на, по крайней мере, одной своей стороне, где, по крайней мере, два слоя каталитической пасты содержат политетрафторэтиленовые полимеры, имеющие боковые группы сульфокислоты, эквивалентные массы которых отличаются более чем на 50, и где слой, имеющий наиболее высокую эквивалентную массу, расположен смежно с полем потока. Сразу после получения УМЭ располагается рядом с полем потока в сборке топливного элемента.

Описанные здесь топливные элементы могут быть введены в многоэлементную конструкцию или "батарею", содержащую ряд топливных элементов, предпочтительно не менее 3 расположенных последовательно. Пример повторяющейся единицы представлен на фигуре 2, которая показывает анодное поле потока (5), УМЭ (6), катодное поле потока (7) и биполярную пластину сепаратора (8). Биполярная пластина сепаратора имеет каналы (9) и (10), по которым транспортируются реагенты и продукты реакции к и от поля потока. В этой конструкции УМЭ располагается между двумя пористыми полями потока, которые имеют инертный материал, пропитанный в периферийных участках (более темные полосы на фигуре) для того, чтобы предотвратить выход реагентных газов наружу. Отверстия в периферийных участках всех элементов вместе образуют газовый коллектор, когда они собираются вместе и помещаются под давление. Материал, используемый для получения биполярного пластинчатого сепаратора, может быть выбран из ряда жестких и нежестких материалов, и пластина имеет газоподающие каналы, сформованные или вырезанные в ее поверхности. Эти каналы подают реагентные газы к пористым полям потока и отводят продукты реакции от последних. В альтернативном варианте газы и продукты могут вводиться или выводиться с помощью каналов или свободных пространств в пористом поле потока, соединенном с коллекторами. Биполярная сепараторная пластина также может иметь внутреннюю структуру для циркуляции в ней охлаждающей жидкости.

Если паста, из которой получается второй активный слой, наносится на верх первого активного слоя, первый активный слой предпочтительно сначала достаточно сушится перед нанесением второй пасты для предотвращения слишком большого смешения паст. Однако незначительная степень смешения паст в точке их контакта друг с другом может быть желательной, так как это способствует электрической и ионной проводимости между слоями. После нанесения паст они предпочтительно нагреваются в условиях, достаточных для улетучивания не менее 95% любых количеств органического растворителя или диспергатора, присутствующих в пастах.

Используемый здесь термин "твердый полимерный электролит" относится к пористому слою, состоящему из твердого полимера, который имеет пористость не менее $1 \cdot 10^{-3}$ С/см в рабочих условиях топливного элемента или электролизера, или который может взаимодействовать с кислотой или основанием с образованием пористого слоя, имеющего такую проводимость. Предпочтительно твердый полимерный электролит содержит пленку сульфированного фторполимера или слоистый композит из пленок сульфированных фторполимеров, имеющих различные эквивалентные массы.

После нанесения каталитической пасты на твердый полимерный электролит паста предпочтительно нагревается в условиях, достаточных для удаления достаточного

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

количества органического растворителя или диспергатора с тем, чтобы активный слой содержал не менее 99 мас.%, более предпочтительно не менее 99,9 мас.% смеси каталитически активных частиц и иономера. Паста наносится в количестве, достаточном для получения слоя смеси, который имеет толщину не менее 1 мкм, более предпочтительно не менее 5 мкм и наиболее предпочтительно не менее 10 мкм; но предпочтительно не более 30 мкм. Пористость слоя составляет предпочтительно не менее 30%, более предпочтительно не менее 50%, но предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 60%. Средний размер пор слоя составляет предпочтительно не менее 0,01 мкм, более предпочтительно не менее 0,03 мкм; но предпочтительно не более 10 мкм, более предпочтительно не более 0,5 мкм и наиболее предпочтительно 0,1 мкм. Указанные выше характеристики толщины, пористости и размера пор относятся к измерениям, выполненным, когда иономер (иономеры), содержащийся в слое, находится в их сухой или протонированной форме.

Затем компоненты УМЭ второго и третьего аспектов изобретения собираются путем размещения одного из активных слоев в контакте с твердым полимерным электролитом и затем размещением второго и третьего активного слоя так, что он находится между первым активным слоем и пористым углеродным материалом с образованием в результате узла мембрана - электрод.

Используемый здесь термин "каталитически активные частицы" относится к частицам металла или соединения, которое является каталитическим для электровосстановления кислорода или электроокисления водорода или метанола при воздействии давления и температуры в топливном элементе. Примеры таких используемых частиц включают частицы платины, рутения, золота, палладия, родия, иридия, их электропроводящие и восстановленные оксиды и сплавы таких материалов, либо в комбинации друг с другом, либо с другими переходными металлами, частицы могут быть нанесены на соответствующий материал, если требуется, такой как углеродная сажа. Предпочтительно каталитически активными частицами являются частицы платины, нанесенные на углерод, который предпочтительно содержит от 10 до 30 мас.% платины. Размер каталитически активных частиц (без подложки) составляет предпочтительно не менее 10 Å, более предпочтительно не менее 20 Å, но предпочтительно не более 500 Å, более предпочтительно не более 200 Å. Могут также использоваться частицы большего размера, или могут образовываться в процессе работы при агломерировании небольших частиц. Однако использование таких частиц может привести к снижению характеристик элемента.

Каталитически активные частицы предпочтительно используются в количестве, достаточном для обеспечения оптимального каталитического эффекта в условиях работы электрохимического устройства, в котором они применяются. Предпочтительно они используются в количестве, достаточном для обеспечении уровня содержания на катодной стороне мембраны не менее 0,05 мг/см^2, более предпочтительно не менее 0,1 мг/см^2 и наиболее предпочтительно не менее 0,15 мг/см^2; но предпочтительно не более 0,45 мг/см^2, более предпочтительно не более 0,35 мг/см^2 и наиболее предпочтительно не более 0,25 мг/см^2. Уровень содержания на анодной стороне мембраны составляет предпочтительно не менее 0,01 мг/см^2, но не более 0,15 мг/см^2. Относительно количества иономера, однако, частицы предпочтительно присутствуют в пасте в количестве по отношению к массе каталитических частиц, включая их подложку (если она вообще имеется), достаточном для обеспечения массового соотношения частицы:иономер не менее 2:1, но предпочтительно не более 5:1.

Примеры соответствующих органических соединений для использования в получении каталитической пасты (за исключением пасты седьмого аспекта изобретения) включают полярные растворители, такие как глицерин, C_{1-6}-спирты, и другие соединения, такие как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкарбонат, этиленкарбамат, пропиленкарбамат, бутиленкарбамат, ацетон, ацетонитрил, дифторбензол и сульфолин, но наиболее предпочтительным является пропиленкарбонат. Органическое соединение присутствует предпочтительно в количестве по отношению к массе композиции не менее 10%, более предпочтительно не менее 20% и наиболее предпочтительно не менее 30%, но предпочтительно не более 90%. Такие растворители в пасте действуют, главным образом, как растворители или диспергаторы.

Соответствующие иономеры для использования в получении каталитических паст, описанных здесь, включают любой полимер или олигомер, имеющий ионную проводимость не менее $1 \cdot 10^{-3}$ С/см, более предпочтительно не менее 10^{-1} С/см (в рабочих условиях топливного элемента или электролизера), или который может взаимодействовать с кислотой или основанием с образованием олигомера или полимера, имеющих ионную проводимость.

Примеры соответствующих иономеров включают фторполимеры, имеющие боковые ионообменные группы, такие как группы сульфокислоты в протонной или солевой форме. Примеры таких включенных фторсульфоновых полимеров, имеющих фторполимерные главные цепи и боковые ионообменные группы с числом углеродных атомов от 1 до 5, присоединенных к ним и оканчивающихся на сульфогруппу, являются пригодными для использования в настоящем изобретении. Примеры таких фторполимеров с ионообменными сульфогруппами показаны, например, в патентах США 4578512, 4554112, 4515989, 4478695, 4470889, 4462877, 4417969, 4358545, 4358412, 4337211, 4337137 и 4330654.

Предпочтительно иономер имеет по существу фторированную полимерную главную цепь и повторяющуюся боковую группу, имеющую общую формулу

$$-O-(CFR)_a-(CFR')_в-SO_3M,$$

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

в которой a и в независимо друг от друга 0 или целое число от 1 до 3, (а + в) - по крайней мере, равно 1;

R и R' независимо выбираются из галогена, перфторалкила и фторхлоралкила; и M независимо выбирается из водорода или щелочного металла.

Другие иономеры, используемые в формовании как толстых, так и тонких композитных мембранных слоев, отличаются по существу фторированной полимерной главной цепью и повторяющейся боковой группой, имеющей общую формулу

$O\text{-}(CFR)_a\text{-}(CFR')_в\text{-}O\text{-}(CF_2)_c\text{-}SO_3M$, (II)

в которой a и в независимо 0 или целое число от 1 до 3, с - целое число от 1 до 3; (а + в) равно не менее 1; R и R' независимо выбираются из перфторалкила, галогена и фторхлоралкила, и M независимо выбирается из водорода или щелочного металла.

Иономеры, имеющие вышеуказанные формулы, рассматриваются в патентах США 4478695, 4417969, 4358545, 4940525, 3282875 и 4329435. Иономер присутствует предпочтительно в количестве по отношению к массе композиции не менее 0,5%, но предпочтительно не более 5%. Иономер может использоваться в любой ионной форме, такой как протонная форма или солевая форма соответствующего олигомера или полимера. Примеры солевых форм включают четвертичную аммониевую, натриевую, литиевую и калиевую.

Во втором аспекте изобретения иономеры, используемые для получения паст, предпочтительно имеют эквивалентную массу на основании числа боковых ионных групп на молекулу не менее 600, более предпочтительно не менее 700 и предпочтительно, не более 1200, более предпочтительно не более 950. Однако иономер также должен быть по существу нерастворим в воде при температурах ниже 100°C, поэтому эквивалентная масса некоторых фторполимеров может быть более высокой. Используемый здесь термин "по существу не растворим в воде" означает, что чистый иономер в ионной форме является не менее чем на 75% нерастворимым в дистиллированной воде при любой концентрации. Различие между эквивалентной массой иономеров в, по крайней мере, двух пастах, используемых для получения УМЭ, составляет предпочтительно не менее 50, более предпочтительно не менее 100 и наиболее предпочтительно не менее 300, но предпочтительно не более 800, более предпочтительно не более 600 и наиболее предпочтительно не более 400. Во втором и третьем аспектах изобретения иономер, используемый для получения пасты, предпочтительно имеет эквивалентную массу не менее 650, более предпочтительно не менее 700 и наиболее предпочтительно не менее 770, но предпочтительно не более 950, более предпочтительно не более 900 и наиболее предпочтительно не более 840. Эквивалентная масса иономера может быть определена любым пригодным способом, таким как показано в патенте США 4940525.

Что касается теперь фигуры 6, на которой представлен узел мембрана - электрод второго аспекта изобретения, показана мембрана (II), имеющая два активных слоя, расположенных на каждой стороне мембраны. Активные слои, ближайшие к мембране (12, 13), содержат иономеры, имеющие более низкие средние эквивалентные массы, чем активные слои, расположенные смежно с ними (14, 15).

Что касается теперь фигуры 8, на которой представлен узел мембрана - электрод четвертого и пятого аспектов изобретения, пористым слоем (16) является слой электропроводящего пористого материала, имеющего, по крайней мере, две части с различными средними размерами пор, который расположен между активным слоем и полем потока. Поле потока (17) может содержать обработанную механически графитовую пластину или может, главным образом, состоять из толстого слоя пористого углеродного материала, как описано, например, в патенте США 5252410. Однако пористый слой (16) не содержит никаких катализаторов, которые обычно присутствуют в активном слое, таких как платина.

Топливные элементы четвертого и пятого аспектов изобретения содержат слой электропроводящего пористого материала (далее "промежуточный слой"), который является смежным с узлом мембрана - электрод и имеет, по крайней мере, две части с различными средними размерами пор. Часть слоя, смежная с узлом мембрана - электрод (18) (далее "зона мелких пор"), имеет средний размер пор, который является, по крайней мере, в 10 раз меньше, чем у части слоя, смежной с противоположной стороной слоя (19) (далее "зона крупных пор").

Композиции, пригодные для использования в получении промежуточного слоя, включают любую органическую или неорганическую композицию, которая может быть изготовлена в твердом слое, имеющем характеристики пористости и размера пор, описанные выше, и которая также имеет достаточную размерную, гидролитическую и окислительную стабильность в рабочих условиях топливного элемента. Один способ получения промежуточного слоя, имеющего асимметричные характеристики размеров пор, состоит в получении такого слоя из двух или более материалов, имеющих различные средние размеры пор. Примером такого способа является сначала получение или приготовление материала, имеющего средний размер пор, подходящий для зоны крупных пор (далее "материал с крупными порами"), и затем пропитка и/или покрытие одной стороны материала композицией, которая снижает пористость части материала достаточно для получения наименьшего желаемого размера пор и/или формование дискретного слоя композиции на наружной стороне материала, имеющего желаемые характеристики мелких пор.

Обычно в топливном элементе мембрана и слой полимера, содержащий металлический катализатор ("активный слой"), должны быть гидратированы для того, чтобы быть достаточно ионопроводящими. В процессе работы топливного элемента на катодной стороне активного слоя образуется вода, которая конденсируется в смежном поле потока. Вода может также присутствовать благодаря увлажнению одного или обоих газов-реагентов. Однако, если слишком много воды конденсируется или иным образом

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

аккумулируется рядом с активным слоем или в активном слое, коэффициент полезного действия топливного элемента снижается, поскольку диффузия газа через воду в жидком состоянии является медленной по сравнению с его диффузией через водяной пар.

Полагают, без намерения быть связанным, что зона мелких пор снижает аккумулирование избыточной воды в жидком состоянии в активном слое, потому что он служит в качестве полупроницаемого слоя или мембраны, которая позволяет водяному пару, образованному в активном слое или присутствующему в результате увлажнения газов-реагентов, проходить между активным слоем и полем потока, но снижает или предотвращает конденсацию воды на активном слое и предохраняет воду в жидком состоянии, присутствующую в поле потока или зоне крупных пор промежуточного слоя, от прохода назад через зону мелких пор к активному слою. Предпочтительно смачиваемость (определяемая размером пор и углом смачивания вода - твердое вещество) зона мелких пор является такой, что для достаточно большой фракции пор давление нагнетания, требуемое для нагнетания воды в жидком состоянии в эти поры, является больше, чем гидравлическое давление в компонентах поля потока в преобладающих условиях давления и температуры в топливном элементе.

Примеры соответствующих органических композиций, которые могут быть использованы для получения или пропитки крупнопористого материала, включают термопластичные или термоотверждающиеся полимерные или олигомерные материалы, такие как политетрафторэтилены, включая такие, которые имеют группы сульфокислоты (такие как Нафион, поставляемый фирмой Дюпон), полиалкиленоксиды, полиолефины, поликарбонаты, бензоциклобутаны, перфторциклобутаны, поливиниловые спирты и полистирол, эпоксидные смолы, перфторалкилакриловые и сополимеры, полианилины, полипирролы, а также их смеси. Предпочтительно композицией является политетрафторэтилен, перфторалкилакриловый сополимер или перфторциклобутан и наиболее предпочтительно перфторциклобутан. Примеры соответствующих неорганических композиций, которые могут быть использованы, включают глины, силикаты и титансодержащие композиции.

Композиции, используемые для получения мелкопористой зоны промежуточного слоя, предпочтительно содержат полимер, углеродные частицы и соответствующий носитель. Носитель обычно пропитывает весь крупнопористый материал, хотя основная часть полимера и углеродных частиц собирается на или вблизи поверхности стороны материала, на которую он наносится (в зависимости от пористости и размера частиц, содержащихся в композиции), образуя в результате мелкопористую зону на стороне материала, на которую наносится композиция. Следовательно, зоны или части промежуточного слоя, имеющие различные средние размеры пор, не являются обязательно дискретными слоями, поскольку, по крайней мере, первый 1 мкм глубины мелкопористой зоны и, по крайней мере, первые 50 мкм глубины крупнопористой зоны (измеренные от поверхности слоя в направлении, перпендикулярном слою) имеют необходимые характеристики пор.

Промежуточный слой может быть также получен путем нанесения композиции, используемой в получении мелкопористой зоны, на; узел мембрана - электрод, и затем размещением или ламинированием слоя крупнопористого материала смежно с ней. Альтернативно пленка композиции, используемой в получении мелкопористой зоны, может быть получена отдельно с использованием традиционной технологии получения пленок и затем расположена или ламинирована между узлом мембрана - электрод и крупнопористым материалом. Если композиция наносится на УМЭ, она может быть нанесена с использованием любого, подходящего способа нанесения покрытия, такого как окрашивание или трафаретная печать.

Мелкопористая зона промежуточного слоя является предпочтительно, по крайней мере, такой же гидрофобной, как и активный слой. Композиция, используемая для получения мелкопористой зоны, является предпочтительно жидкостьсодержащей композицией, которая затвердевает после нанесения. Если композиция, которая используется, является содержащей растворитель, достаточное количество растворителя удаляется для образования твердого слоя материала до сборки топливного элемента. Такой растворитель может быть удален либо в условиях окружающей среды, либо при повышенных температурах. Если подходит, композиция нагревается для увеличения ее стабильности и однородности, таких как при сшивке, увеличении молекулярной массы или агломерировании латексных частиц.

Если композиция, используемая для получения мелкопористой зоны, должна наноситься непосредственно на узел мембрана - электрод, основная часть растворенного твердого вещества, содержащегося в ней (такого как полимер), является предпочтительно гидрофильной по природе, так как мембрана и активный слой обычно получаются из гидрофильной композиции, обычно ожидается, что нанесение раствора в основном гидрофобных растворенных твердых веществ ухудшает свойства активного слоя. Однако композиция, используемая для получения мелкопористой зоны, является предпочтительно еще гидрофобной после того, как отверждается.

Гидрофобные наполнители, такие как углеродные волокна и/или порошки, обработанные гидрофобными композициями, такими как силан- и фторсодержащие композиции, могут быть использованы в композициях, которые используются для получения мелкопористой зоны, с приданием ей такой же гидрофобной природы и ухудшением смачиваемости ее пор, а также с увеличением пористости и среднего размера пор затвердевшей композиции. В таких случаях массовое соотношение углеродных волокон или порошков и других компонентов в композиции составляет предпочтительно не менее 1: 1, более предпочтительно не менее 3:1 и предпочтительно не более 10: 1, более

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

предпочтительно не более 5:1 и наиболее предпочтительно 3: 1. Если мелкопористая зона получается нанесением композиции на крупнопористый материал, такой как графитовая бумага, относительно тонкопористая структура бумаги будет помогать удерживать основную часть наполнителей в композиции близко к поверхности на стороне бумаги, на которую она наносится. Альтернативно композицией может быть композиция, которая является, главным образом, гидрофильной, когда наносится, но гидрофобной при отверждении, такая, как политетрафторэтиленовый латекс. Если мелкопористая зона получается нанесением гидрофильной композиции на крупнопористый материал, тонкое покрытие высокогидрофобного материала, такого как Зонил 7040, перфторалкилакрилового сополимера, поставляемого фирмой Дюпон, может быть нанесено на сторону мелкопористой зоны, обращенной к УМЭ, для дополнительного увеличения ее гидрофобности. Другие примеры высокогидрофобных материалов включают Флуорад FC722 и FC724, поставляемые фирмой 3М.

УМЭ четвертого и пятого аспектов изобретения предпочтительно получаются нанесением каталитической пасты (суспензии или дисперсии катализатора) непосредственно на мембрану, как описано. Например, в патенте США 5211984. Если катализатор наносится на пористый углеродный материал, композиция, используемая для получения мелкопористой зоны, предпочтительно наносится первой, а затем каталитическая паста, так что пропитанный пористый углеродный материал может быть использован в качестве промежуточного слоя, а также в качестве слоя носителя катализатора. Однако этот способ, а также любые способы, которые требуют получения отдельной пленки для промежуточного слоя, являются менее предпочтительными, так как такие пленки и содержащие катализатор структуры обычно должны быть ламинированы к мембранной части узла мембрана - электрод для того, чтобы собрать топливный элемент. Такие процессы ламинирования, в которых к промежуточному слою применяется нагрев и/или прикладывается избыточное давление, могут изменить или разрушить его пористую структуру.

Кроме того, композиция промежуточного слоя может быть составлена так, чтобы оптимизировать максимальное напряжение, при котором будет работать топливный элемент при данной плотности тока. Полагают, что более высокие напряжения при более высокой плотности тока требуют, чтобы мелкопористая зона была более гидрофобной, чем при более низких плотностях тока. Например, если требуется более высокое напряжение при более низкой плотности тока, композиции, имеющие более высокое соотношение углерод: полимер (такое как 5: 1), являются предпочтительными для использования в получении мелкопористой зоны, особенно при нанесении на графитовую бумагу, имеющую относительно низкую пористость. Аналогично, если предпочтительными являются более высокие напряжения при более высоких плотностях тока, предпочтительными являются более низкие соотношения углерод: полимер (такие как 3:1), особенно при нанесении на графитовую бумагу, имеющую относительно высокую пористость.

Мелкопористая зона предпочтительно имеет толщину в пределах от 1 до 150 мкм (измеренную в направлении, перпендикулярном промежуточному слою) и имеет желаемые характеристики пористости и размера пор. Более предпочтительно зона имеет толщину в пределах от 5 до 25 мкм. Предпочтительно часть зоны, смежная с УМЭ, является достаточно пористой, чтобы обеспечить пропускание водяного пара через зону. Пористость этой части зоны составляет предпочтительно не менее 10%. Средний размер пор мелкопористой зоны составляет предпочтительно не менее 0,1 мкм, более предпочтительно не менее 1 мкм, но предпочтительно не более 10 мкм. Средний размер пор может быть определен любым удобным методом, таким как ртутная порометрия. Устройство, используемое для определения распределения среднего размера пор слоя, может быть прокалибровано с использованием калибровочных эталонов на основе двуокиси кремния/оксида алюминия (поставляемых фирмой Микрометрикс, Норкросс, Джорджия).

Используемый здесь термин "средний размер пор" означает, что половина свободного объема материала содержится в порах большего диаметра, чем средний размер пор, а половина содержится в порах, равных или меньших среднего размера пор. Пористость мелкопористой зоны составляет предпочтительно не менее 10%. Для получения желаемой пористой структуры в композицию могут вводиться проводящие наполнители и непроводящие инертные или непрочные наполнители. По существу проводящие полимеры, такие как легированный полианилин или полипиррол, также могут быть использованы для получения композиции для того, чтобы увеличить ее проводимость. Пористая структура мелкопористой зоны может также регулироваться в некоторой степени выбором полимера или использованием олигомерной композиции.

Крупнопористая зона предпочтительно имеет толщину не менее 0,051 мм, более предпочтительно не менее 0,155 мм, но предпочтительно не более 1,27 мм. Пористость этой зоны составляет предпочтительно не менее 82%, более предпочтительно не менее 85% и наиболее предпочтительно

не менее 87,5%. Средний размер пор крупнопористой зоны составляет предпочтительно не менее 30 мкм. Приведенные выше значения пористости и размера пор представляют характеристики мелкопористой зоны на глубину не менее 1 мкм от стороны промежуточного слоя, ближащей к УМЭ, и на глубину не менее 50 мкм от противоположной стороны промежуточного слоя, не зависимо от способа ее получения.

Примеры соответствующих пористых углеродных материалов, которые могут быть использованы в качестве крупнопористого материала, включают углеродную бумагу, графитовую бумагу, углеродные войлоки или

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

другие углеродсодержащие композиты, которые содержат не менее 20 мас.% углерода. Если требуется, пористый углеродный материал может быть обработан перфторсиланом или фторсодержащей композицией для увеличения его гидрофобности или окислен, сульфирован или покрыт гидрофильным материалом для увеличения его гидрофильности. Если используется пористый углеродный материал, то как поле потока, так и крупнопористый материал могут иметь переплетающиеся каналы, прорезанные в них для снижения падения давления, введенного в газы-реагенты. Проводимость промежуточного слоя составляет предпочтительно не менее 0,01 С/см, более предпочтительно не менее 0,1 С/см и наиболее предпочтительно не менее 10 С/см. Проводимость слоя может быть увеличена путем введения проводящих наполнителей, таких как углеродные волокна или частицы, или путем введения проводящих солей или полимеров.

Используемый здесь термин "каталитически активные частицы" относится к частицам металла или соединения, которое является каталитическим для электровосстановления кислорода или электроокисления водорода или метанола в условиях возрастания давления и температуры в топливном элементе. Примеры таких используемых частиц включают частицы платины, рутения, золота, палладия, родия, иридия, электропроводящих и восстановленных его оксидов и сплавов таких материалов либо в комбинации друг с другом, либо с другими переходными металлами. Частицы могут быть нанесены на подложку из подходящего материала, если требуется, такого как углеродная сажа. Предпочтительно каталитически активными частицами являются частицы платины, нанесенные на углерод, который предпочтительно содержит от 10 до 30 мас.% платины. Размер каталитических частиц (без подложки) составляет предпочтительно не менее 10 Å, более предпочтительно не менее 20 Å, но предпочтительно не более 500 Å, более предпочтительно не более 200 Å. Частицы предпочтительно используются в количестве, достаточном для обеспечения оптимального каталитического эффекта в рабочих условиях электрохимического устройства, в котором они используются. Однако, что касается количества связующего, частицы предпочтительно присутствуют в пасте в количестве по отношению к массе каталитических частиц, включая их подложку, если она вообще имеется, достаточном для обеспечения массового соотношения компонент (а): компонент (с) не менее 2:1, но предпочтительно не более 5:1.

Соответствующие органические соединения включают органические соединения, имеющие pK (отрицательный десятичный логарифм равновесной константы К реакции между соединением и водой) не менее 18 и параметр основности β менее 0,66. Предпочтительно pK равняется 25. Предпочтительно β составляет менее 0,48 и более предпочтительно менее 0,40. Параметр основности для ряда органических соединений, а также существующие методики его определения описываются в работе Kamlet et al. "Linear Solvation Energy Relationships. 23 A Comprehensive Collection of the Solvochromatic Parameters, n*, α and β and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation", J. Org. Chem. Vol. 48, p.p.2877-2887 (1983).

Предпочтительно соединение улетучивается при температурах в интервале от 100 до 250 °С без значительного разрушения, которое может ухудшить характеристики активного слоя. Относительно низкая температура улетучивания является также предпочтительной, поскольку органические соединения (компонент (в)), которые не удаляются из слоя, могут увеличить электрическое сопротивление слоя, обуславливая более худшие характеристики УМЭ. Эти характеристики являются особенно важными, когда связующее используется в его протонной форме, так как связующее будет действовать как катализатор, дополнительно способствуя разложению любого остаточного органического соединения. Однако использование протонной формы связующего имеет преимущества, так как четвертичные аммониевые катионы, присутствующие в композиции пасты, являются трудными для удаления и могут внести вклад в длительный период "приработки", когда топливный элемент или батарея топливных элементов запускается в работу. Предпочтительно точка кипения растворителя превышает 100 °С с тем, чтобы при отверждении пасты сначала удалялись вода и низкокипящие растворители, которые могут присутствовать в пасте (обычно введенные в пасту в виде коммерчески доступного связующего, содержащего такие компоненты).

Примеры органических соединений, пригодных для использования в качестве компонента (в), включают этиленкарбонат, пропиленкарбонат, этиленкарбамат, пропиленкарбамат, бутиленкарбамат, ацетон, ацетонитрил, дифторбензол и сульфоЛан, но наиболее предпочтительным является пропиленкарбонат. Органическое соединение предпочтительно присутствует в количестве по отношению к массе композиции не менее 10%, более предпочтительно не менее 20% и наиболее предпочтительно не менее 30%, но предпочтительно не более 90%.

Соответствующие полимерные связующие для использования в получении композиции изобретения включают любой полимер или олигомер, имеющий ионную проводимость не менее $1 \cdot 10^{-3}$ С/см, более предпочтительно, не менее 10^{-1} С/см (в рабочих условиях топливного элемента или электролизера), или который может взаимодействовать с кислотой или основанием с образованием олигомера или полимера, имеющего ионную проводимость. Если связующее имеет боковые ионные группы, оно предпочтительно имеет эквивалентную массу не менее 600, более предпочтительно не менее 700 и предпочтительно не более 1200, более предпочтительно не более 950. Эквивалентная масса связующего относится к числу боковых ионных групп на молекулу, как

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

может быть определено любым пригодным методом, таким как титрование основанием, как показано в патенте США 4940525. Примеры соответствующих связующих включают перфорированные полимеры и политетрафторэтиленовые полимеры, и политетрафторэтиленовые полимеры, имеющие боковые сульфокислотные группы (такие как Нафион, поставляемый фирмой Дюпон). Связующее обычно присутствует в количестве по отношению к массе композиции не менее 0,5%, но предпочтительно не более 5%. Одним преимуществом настоящего изобретения является то, что иономер может использоваться в любой ионной форме, такой как протонная форма или солевая форма олигомера или полимера. Примеры солевых форм включают четвертичный аммоний, натрий, литий и калий.

УМЭ может быть получен любым пригодным способом, включая способ второго аспекта изобретения. Предпочтительно УМЭ получается путем нанесения одного или более слоев каталитической пасты (композиции изобретения) непосредственно на твердый полимерный электролит, как описано, например, в патенте США 5211984. Используемый здесь термин "твердый полимерный электролит" относится к мембране, состоящей из твердого полимера, который имеет проводимость не менее $1 \bullet 10^{-1}$ С/см в рабочих условиях топливного элемента или электролизера, или который может взаимодействовать с кислотой или основанием с образованием мембраны, имеющей такую проводимость. Предпочтительно твердый полимерный электролит содержит пленку сульфированного фторполимера. Другой способ включает нанесение одного или более слоев каталитической пасты на высвобождаемый материал, такой как покрытая политетрафторэтиленом подложка, отверждение пасты и затем ламинирование отвержденного материала с мембраной. Третий способ включает нанесение одного или более слоев каталитической пасты на одну сторону листа пористого углеродного материала, такого как углеродная или графитовая бумага, и затем расположение стороны материала, на которую была нанесена паста, смежно с мембраной. Если паста отверждается перед расположением смежно с мембраной, она затем должна быть предпочтительно ламинирована с мембраной с обеспечением хорошего контакта между ними.

Паста может отверждаться любым пригодным способом для удаления не менее 95% компонента (в), а также любых других летучих органических растворителей, содержащихся в пасте, таким как нагревание при повышенной температуре, необязательно при пониженном давлении. Предпочтительно, паста нагревается при температуре, при которой компонент (в) улетучивается, но ниже его точки кипения. Если для получения активного слоя УМЭ используется более одной пасты, предпочтительно пасты содержат в качестве связующего политетрафторэтиленовый полимер, имеющий боковые сульфокислотные группы, и слой пасты, ближайший к мембране, имеет эквивалентную массу, которая отличается от эквивалентной массы связующего в слое пасты, смежном с ним, не менее чем на 50. Кроме того, слой, имеющий связующее с самой низкой эквивалентной массой, предпочтительно, располагается смежно с твердым полимерным электролитом.

Предпочтительно паста нагревается в условиях, достаточных для удаления не менее 99%, более предпочтительно не менее 99,9% компонента (в). Паста наносится в количестве, достаточном для получения слоя композиции, который после сушки и протонирования имеет толщину не менее 1 мкм, более предпочтительно не менее 5 мкм и наиболее предпочтительно не менее 10 мкм, но предпочтительно не более 30 мкм. Пористость слоя предпочтительно составляет не менее 30%, более предпочтительно не менее 50%, но предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 60%. Средний размер пор слоя составляет предпочтительно не менее 0,01 мкм, более предпочтительно не менее 0,03 мкм, но предпочтительно не более 10 мкм, более предпочтительно не более 0,5 мкм и наиболее предпочтительно 0,1 мкм.

Следующие примеры приводятся для иллюстрирования изобретения и не должны интерпретироваться как ограничивающие его каким-либо образом. Если не указано иное, все части и проценты даются по массе.

ПРИМЕР 1

Мембранные и электродные структуры получаются следующим образом:

Получается ионообменная мембрана, выполненная из персульфокислотного иономера, имеющего эквивалентную массу 800, толщиной 60 мкм (2,4 мила) в сухом состоянии и толщиной 127 мкм (5 мил) в полностью гидратированном состоянии (поставляемая фирмой Дзе Дау Кемикел Компани под маркой XUS 13204.20), режется на листы 11 х 11 см и помещается в ванну NaOH для перевода в Na^+-форму. Электродная паста получается смешением 1,08 г 5,79 мас.% раствора указанного выше иономера (в растворе этанол: вода 50:50% по объему), 0,1875 г 20% платины на углероде (поставляется фирмой E-TEK, Натик, Миннесота) и 0,114 г 1М раствора гидроксида тетрабутиламмония (TBAOH, пластификатор) в метаноле, и 0,6 г пропиленкарбоната (диспергатор). Смесь перемешивается мешалкой всю ночь или до тех пор, пока не становится однородно диспергированной. Затем к смеси добавляется еще 1,2 г пропиленкарбоната.

Каталитическая паста наносится на чистые 9 $см^2$ карточки из стекловолокна, покрытые политетрафторэтиленом (фирма СиЭйАр Индастриз, Нью-Хавен, Коннектикут), которые высушиваются в термошкафу при 110°С и предварительно взвешиваются. Карточки дважды покрываются каталитической пастой, которая полностью высушивается перед нанесением второго слоя. Содержание платины составляет 0,14 $мг/см^2$ на аноде и 0,25 $мг/см^2$ на катоде. УМЭ образуется путем сопряжения покрытой карточки на каждой стороне иономерной мембраны, которая сушится на вакуумном столе. Карточки и мембрана помещаются между двумя пластинами из нержавеющей стали с удержанием их, когда они помещаются в пресс. Пакет помещается в пресс при 195°С и прессуется при давлении

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

445 Н на 1 $см^2$ карточки в течение 5 мин. Запрессовка охлаждается в прессе до комнатной температуры до раскрытия. Карточка отслаивается от слоя, содержащего каталитически активные частицы, оставляя пленку, адгезированную к поверхности мембраны. Катодным полем потока является углеродная бумага, имеющая пористость 90% и толщину 0,62 мм (поставляемая как бумага Спектракарб фирмой Спектракорп, Лауренс, Миннесота). Смачиваемость бумаги увеличивается при окислении в среде, содержащей 0,006 М сульфата серебра, 0,2 М персульфата натрия и 0,5 М серной кислоты, при температуре 60°С в течение 1 ч. Образцом окисленной таким образом бумаги размером 76,2 х 76,2 мм при выдержке его вертикально в чашке на глубине 4,76 мм поглощается 2,7 г воды на 1 г углерода. Анодным полем потока является углеродная бумага, имеющая пористость 79% и толщину 0,356 мм.

Узел мембрана - электрод и пористые поля потока испытываются в опытном топливном элементе, полученном фирмой Фуэл Селл, Текнолоджиз, Инк. (Санта-Фе, Нью-Мексико). УМЭ и поля потока помещаются между двумя твердыми графитовыми блоками, каждый с единственным газоподающим каналом и одним выпускным каналом. Элемент устанавливается на одноэлементный испытательный стенд, изготовленный фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз; Инк. Характеристики полей потока показаны на фигурах 4 и 5 в условиях потока, приведенных в таблице. Если в таблице не указано иное, то в качестве окисляющего газа используется воздух.

ПРИМЕР 2

УМЭ/электродная структура получается с использованием методики, описанной в примере 1, за исключением того, что электродная паста получается смешением 1 г 5%-ного раствора Нафион (политетрафторэтилен, имеющий сульфокислотные группы и эквивалентную массу 1100, поставляемый фирмой Дюпон), 0,130 г платины на углеродном носителе с содержанием платины 20 мас.% и 0,07 6 г 1 М раствора гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН) в метаноле и 1,2 г пропиленкарбоната (диспергатор). Топливный элемент собирается и испытывается в соответствии с методикой, описанной в примере 1. Характеристики поля потока приводятся на фигурах 3, 4 и 5 в условиях потока, приведенных в таблице 1. В результате тщательного исследования кривой примера 2а предполагается, что видимое на кривой ограничение массой переноса вызывается не присутствием жидкости в поле потока, а скорее поглощением всего кислорода в воздухе, подаваемом в топливный элемент. Ограничение тока имеется даже при 2А/$см^2$ при стехиометрии воздуха IX при 2А/$см^2$. Кривой показана возможность работы топливного элемента при 2А/$см^2$ с стехиометрией воздуха, только слегка большей 1. Когда этот топливный элемент устанавливается в многоэлементную батарею в качестве части энергогенерирующей системы, способность работать при такой низкой стехиометрии будет способствовать минимизированию стоимости субсистемы создания давления газа. Дополнительные увеличения скорости потоков (примеры 2в, 2с) сглаживали кривую с предположением, что характеристики были почти полностью ограничены сопротивлением элемента, и дополнительно подтверждали отсутствие ограничений массопереноса. Характерная кривая, полученная с использованием чистого кислород а в качестве подаваемого газа, показана на фиг.3 в качестве примера 2d.

ПРИМЕР 3

УМЭ/электродная структура получается с использованием методики, описанной в примере 1, за исключением того, что две электродные пасты, как описано в примерах 1 и 2, получаются отдельно. Паста примера 2 наносится на карточку стекловолокон, предназначенную для использования с катодной стороной мембраны, и сушится полностью с последующим нанесением пасты, описанной в примере 1. Паста, описанная в примере 1, наносится на карточку из стекловолокна, предназначенную для использования с анодной стороной мембраны. Содержание платины равняется 0,14 мг/$см^2$ на анодной стороне мембраны и 0,25 мг/$см^2$ на катодной стороне мембраны. Топливный элемент собирается и испытывается, как описано в примере 1. Характеристики топливного элемента показаны на фигурах 4 и 5 в условиях потока, приведенных в таблице.

ПРИМЕР 4

Узел мембрана-электрод получается следующим образом:

Получается ионообменная мембрана, выполненная из перфторсульфокислотного иономера, имеющего эквивалентную массу (ЭМ) 800, толщиной 0,062 мм в сухом состоянии и 0,127 мм в полностью гидратированном состоянии, режется на листы 11 х 11 см и помещается в ванну NaOH для перевода ее в Na^+-форму. Электродная паста получается смешением 2,03 г 3,7 мас.% раствора перфторсульфокислотного иономера, имеющего эквивалентную массу (ЭМ) 770 (в 50:50% по объему в растворе этанол:вода) 0,1875 г платинового катализатора на углероде с 20% содержанием платины (поставляемого фирмой Е-ТЕК, Натик, Миннесота), 0,105 г гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН) и 0,6 г глицерина. Смесь перемешивается мешалкой всю ночь или до тех пор, пока смесь не становится однородно диспергированной. Затем в смесь вводится еще 1,2 г глицерина.

Каталитическая паста наносится на чистые 9 $см^2$ карточки из стекловолокон, покрытые политетрафторэтиленом (фирма СиЭйАр Индастриз, Нью-Хавен, Коннектикут), которая высушивается в термошкафу при 110 °С. Карточки намазываются каталитической пастой более двух раз, затем полностью высушиваются перед нанесением второго и третьего слоев. УМЭ формуется путем сопряжения покрытой карточки на каждой стороне иономерной мембране, которая сушится на вакуумном столе. Карточки и мембраны помещаются в пресс при 195 °С и прессуются при давлении 445 Н/$см^2$ карточки в течение 5 мин. Запрессовка охлаждается в прессе до комнатной температуры перед раскрытием. Карточка

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

затем отслаивается от каталитического слоя, доставляя пленку, адгезированную к поверхности мембраны. Содержание платины и толщина каталитического слоя равняются 0,14 мг/см^2 и 5 мкм на анодной стороне мембраны, 0,25 мг/см^2 и 8 мкм на катодной стороне мембраны соответственно.

Отдельные промежуточные слои (между УМЭ и полем потока) из графитовой ткани, пропитанной смесью углеродных и политетрафторэтиленовых частиц (поставляемой как Элат фирмой Е-ТЕК, Инк, Натик, Миннесота), помещаются смежно с обоими активными слоями в узле элемента и удерживаются вместе с помощью прокладки из политетрафторэтиленовой пленки и сжатием элемента. Готовые узлы затем испытываются в опытном топливном элементе, полученном фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз. Инк. (Санта-Фе, Нью-Мексико). Поля потока являются состоящими из твердых графитовых блоков с механически нарезанными змейкой каналами.

Элемент устанавливается на одноэлементный испытательный стенд, изготовленный фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз, Инк (Санта-Фе, Нью-Мексико). Анодный (H_2) и катодный (воздух) потоки выдерживаются постоянными и не меняются с плотностью тока. Скорости потоков для данного опыта определяются заданием плотности тока. Например, если скорость анодного потока H_2 является 2Х стехиометрической при 1,0 А/см^2, тогда скорость потока является удвоенной по сравнению со скоростью, которая требуется для поддержания плотности тока 1 А/см ^{2}. Таким образом при работе элемента при 0,5 А/см^2 такой же поток является 4-кратным по сравнению с потоком, который требуется для поддержания плотности тока. Анодное и катодное давления поддерживаются при 138 и 207 кПа соответственно. Температура элемента является равной 80 °С, тогда как наружные увлажнители устанавливаются при 100 °С для анода и при 85 °С для катода. Элемент предварительно выдерживается под нагрузкой 0,5 В в течение 12 ч. Характеристики элемента показаны на фиг.7. Скорость анодного потока H_2 равняется 2Х стехиометрической при 1,0 А/см^2, а скорость катодного потока равняется 3Х стехиометрической при 1,0 А/см^2.

ПРИМЕР 5

Мембранные и электродные структуры получаются следующим образом (УМЭ1):

Получается ионообменная мембрана, выполненная из перфторсульфокислотного: иономера, имеющего эквивалентную массу 800, толщиной 60 мкм (2,4 мил) в сухом состоянии и 127 мкм (5 мил) в полностью гидратированном состоянии (поставляется фирмой Дзе Дау Кемикел Компани под маркой XUS 13204.20), режется на листы 11 х 11 см и помещается в ванну NaOH для перевода в Na^+-форму. Электродная паста получается смешением 1,08 г 5,79 мас.% раствора вышеуказанного иономера (в 50: 50% по объему растворе этанол:вода), 0,1875 г 20% платины на углеродном носителе (поставляется фирмой Е-ТЕК, (Натик, Миннесота)) и 0,114 г гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН), и 0,6 г пропиленкарбоната (диспергатор). Смесь перемешивается мешалкой всю ночь или до тех пор, пока смесь не становится однородно диспергированной. Затем в смесь вводится еще 1,2 г пропиленкарбоната.

Каталитическая паста намазывается на чистую 9 см^2 карточку из стекловолокна, покрытую политетрафторэтиленом (поставщик фирма СиЭйчАр Индастриз, Нью-Хавен, Коннектикут), которая высушивается в термошкафу при 110 °С и предварительно взвешивается. Карточка намазывается дважды каталитической пастой, которая полностью высушивается перед нанесением второго слоя. Содержание платины равняется 0,14 мг/см ^{2} на аноде и 0,25 мг/см^2 на катоде. УМЭ образуется сопряжением покрытой карточки на каждой стороне иономерной мембраны, которая сушится на вакуумном столе. Карточки и мембрана помещаются между двумя пластинами из нержавеющей стали с удержанием их, когда они помещаются в пресс. Пакет помещается в пресс при 195 °С и прессуется при давлении 445 Н на 1 см ^{2} карточки в течение 5 мин. Запрессовка охлаждается в прессе до комнатной температуры перед раскрытием. Карточка отслаивается от каталитического слоя, оставляя пленку, адгезированную к поверхности мембраны.

Другой образец УМЭ (УМЭ2) получается нанесением каталитической пасты непосредственно на поверхность иономерной мембраны. Количество нанесенной пасты определяется путем взвешивания бутыли и кисти до и после нанесения пасты. Сразу снова паста наносится в виде многослойных покрытий, но в данном случае удовлетворительные покрытия наносятся без требования полной сушки пасты между нанесениями. Мембрана удерживается на месте на вакуумном столе, имеющем тонкую спеченную фритту из нержавеющей стали поверх нагретой коллекторной вакуумной платы. Когда паста наносится, вакуумный стол поддерживается при температуре между 45 и 60°С. Вторая сторона мембраны может быть покрыта таким же образом. Структура затем прессуется, как описано для УМЭ1.

Мембрана и иономерное связующее обоих образцов снова переводятся в протонную форму при кипячении с обратным холодильником в 1-нормальной серной кислоте в течение 0,5 ч. УМЭ снова сушится на вакуумном столе и хранится в сухой среде до использования.

Промежуточный слой (ПС-1) получается следующим образом:

Паста получается из 3 г углерода Вулкан-ХС-72, 2 г 50 мас.% раствора перфторциклобутанового полимера (поли(1,1,2-трис(4-трифторвинилоксифенил)этан, полученный, как описано в патенте США 5037917, и обработанный на β-стадии в мезителене с получением полимера со средней молекулярной массой в пределах от 4000 до 8000) и 31 г мезителена. Паста наносится за два нанесения на необработанную графитовую бумагу плотностью 0,25, г/см^3 толщиной 0,206 мм, имеющую пористость 87% и средний размер пор 50 мкм (поставщик фирма Спектракорп, Лауренс, Миннесота), с получением

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

содержания 2 мг/см ^{2} полимера и углерода. Для пасты не требуется полной сушки между нанесениями. Растворитель испаряется и полимер полностью отверждается при 200 °С под вакуумом в течение 1 ч. Графито-полимерный слой помещается смежно с активным слоем в сборку элемента и удерживается вместе с помощью прокладки, покрытой политетрафторэтиленом, и сжатия элемента.

Другой образец промежуточного слоя/УМЭ (ПС2) получается следующим способом:

Наносимая паста получается смешением углеродного порошка Вулкан XC-72R с 2 мас. % диспергатора (марки Тритон X-100, поставщик фирма Дюпон) с получением раствора, содержащего 20% твердого вещества, который перемешивается всю ночь. Затем латекс политетрафторэтилена (ПТФЭ) (марки Т-3ОВ, поставщик фирма Дюпон), разбавленный до содержания 6 мас.% твердого вещества, добавляется в количестве, достаточном для обеспечения массового соотношения углерод: ПТФЭ 3: 1, и плавно перемешивается в течение 1-2 мин. Паста наносится на необработанную графитовую бумагу толщиной 0,23 мм, имеющую плотность 0,25 г/см^3, пористость 87% и средний размер пор 50 мкм (полученную от фирмы Спектракорп), с использованием Мейер Род 40 и сушится на воздухе. Образец затем помещается в термошкаф с инертной атмосферой при 340 °С для спекания ПТФЭ, чтобы сделать его гидрофобным. Этим способом получается масса покрытия 2 мг/см ^{2} (твердые углерод и ПТФЭ).

Узлы мембрана-электрод затем испытываются в опытном топливном элементе, изготовленном фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз, Инк. (Санта-Фе, Нью-Мексико). Поля потока являются состоящими из твердых графитовых блоков с механически прорезанными змейкой каналами. УМЭ устанавливается в элемент с промежуточным слоем на каждой стороне. Элемент устанавливается на одноэлементный испытательный стенд, изготовленный фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз, Инк., анодный (H_2) и катодный (воздух или O_2), потоки поддерживаются постоянными и не изменяются с плотностью тока. Скорости потоков, используемые для данного опыта, определяются заданием плотности тока и стехиометрическим множителем для этой плотности тока. Например, скорость катодного потока воздуха может быть задана как 2х стехиометрическая при 1,0 А/см ^{2}. В этом случае скорость потока является двойной по сравнению со скоростью, которая требуется для поддержания плотности тока 1 А/см ^{2}. Таким образом, при работе элемента при 0,5 А/см^2 этот же поток является 4-кратным по сравнению с тем, который требуется для поддержания плотности тока. Анодное и катодное давления поддерживаются при 207 и 276 кПа соответственно. Температура элемента равняется 80 °С, тогда как наружные увлажнители выдерживаются при 100°С для анода и 85°С для катода. Элемент предварительно выдерживается под нагрузкой 0,5 В в течение 12 ч.

На фиг.9 показаны характеристики топливного элемента, содержащего УМЭ1 и ПС1, полученные как описано выше. На фигуре показано, что характеристики топливного элемента, использующего воздух в качестве топлива, приближаются к характеристикам для кислорода. Для скорости потока водорода соблюдается такая же стехиометрия, как для потока воздуха или кислорода, и давление газа на аноде и катоде равняется 207 и 276 кПа соответственно.

На фиг.10 показаны характеристики того же самого топливного элемента при давлении водорода 207 кПа при скорости потока 2Х при 1,0 А/см^2 и давлении воздуха 276 кПа при скорости потока 3Х при 1,0 А/см^2 для всей кривой.

На фиг.11 иллюстрируется работа топливного элемента, содержащего УМЭ1 и ПС 2, полученные как описано выше, в тех же самых условиях потока, как использовано в примере, показанном на фиг.10.

ПРИМЕР 6

УМЭ получается, как описано в примере 5 (УМЭ1). Паста, используемая для получения мелкопористой зоны, получается, как описано в примере 51(ПС1), за исключением того, что она наносится на графитовую бумагу толщиной 225 мкм (9,0 мил) с пористостью 84,5%, полученную от фирмы Торей (Токио, Япония). Крупнопористая графитовая бумага является функционирующей в качестве как части промежуточного слоя, так и в качестве поля потока в одноэлементном испытательном стенде. Наружные концы графитовой бумаги наполняются инертным материалом для предотвращения выделения газов-реагентов. В этих испытаниях единственного элемента газы-реагенты подаются к поверхности графитовой бумаги таким путем, что поток затем' имеет место в плоскости графитовой бумаги в направлении, параллельном плоскости активного каталитического слоя. Газы подаются к пористой графитовой бумаге с помощью пиролизованных графитовых блоков с единственным подающим и выпускным каналом (поставщик фирма ПиОуСиОу Графит, Декатур, Техас). На фиг.12 показаны характеристики УМЭ, описанного выше (для фиг.11), при водородном и воздушном потоке при стехиометрии 2 при 2,0 А/см^2 при давлении водорода 138 кПа и давлении воздуха 207 кПа для всей кривой.

ПРИМЕР 7

УМЭ получается, как описано в примере 6 (УМЭ1). Графитовые волокна и углеродный порошок, используемые для получения мелкопористого слоя, пропитываются путем пропитки их в 1 мас.% толуольном растворе тридекафтор-1,1,2,2-тетрагидрооктил-1-трихлорсилана при 80°С в течение 3 мин, чтобы сделать их гидрофобными. Волокна и частицы затем споласкиваются избытком толуола и сушатся при комнатной температуре. Графитовые волокна получаются длиной 6,85 мм. Волокна перемешиваются в смесителе Уоринта в глицериновой смеси в течение 10 мин или до тех пор, пока не получится желаемая длина (менее 1 мм). Волокна споласкиваются избытком воды и сушатся. Мелкопористый слой получается путем намазывания второй пасты поверх каталитического слоя. Паста получается смешением 0,05 г обработанных графитовых волокон (диаметром 7 мкм, поставщик фирма Фортафил), 0,05 г

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

углеродного порошка (марки Вулкан XC-72), 1,0 г 5 мас.% раствора Нафион, 0,07 г ТБАОН (1-молярный раствор в метаноле) и 1,2 г пропиленкарбоната.

УМЭ с нанесенным на него мелкопористым слоем устанавливается в единичный опытный элемент с пористым графитовым полем потока (0,2 г/см^3, 600 мкм (24 мил) толщины графитовая бумага от фирмы Спектракорп, имеющая пористость приблизительно 90%) и испытывается в соответствии с методикой, описанной в примере 6.

На фиг. 12 представлены характеристики описанного выше УМЭ при потоках водорода и воздуха при стехиометрии 2 при 2,0 А/см^2, при давлении водорода 138 кПа и давлении воздуха 207 кПа для всей кривой.

ПРИМЕР 8

Узел мембрана - электрод получается следующим образом:

Получается ионообменная мембрана, выполненная из перфторсульфокислотного иономера, имеющего эквивалентную массу (ЭМ) 800, толщиной 60 мкм (2,4 мил) в сухом состоянии и 127 мкм (5 мил) в полностью гидратированном состоянии (поставщик фирма Дзе Дау Кемикел Компани) режется на листы 11 x 11 см и помещается в ванну NaOH для перевода ее в Na^+-форму. Электродная паста получается смешением 1,08 г 5,79 мас.% раствора иономера (в 50:50 об.% растворе этанол: вода), 0,1875 г 20 мас.% платины на углероде (поставщик фирма E-TEK, Натик, Миннесота), 0,114 г гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН) и 0,6 г пропиленкарбоната. Смесь перемешивается мешалкой всю ночь или до тех пор, пока смесь не становится однородно диспергированной. Затем в смесь вводится еще 1,2 г пропиленкарбоната.

Каталитическая паста намазывается на чистые 9 см^2 покрытые политетрафторэтиленом карточки из стекловолокна (поставщик фирма СиЭйчАр Индастриз, Нью-Хавен, Коннектикут), которые высушиваются в термошкафе при 110 °С и предварительно взвешиваются. Карточки дважды намазываются каталитической пастой, которые полностью высушиваются перед нанесением второго слоя. УМЭ образуется сопряжением покрытой карточки на каждой стороне иономерной мембраны, которая сушится на вакуумном столе. Карточки и мембрана помещаются в пресс при 1,95 °С и прессуются при давлении 445 Н на 1 см^2 карточки в течение 5 мин. Запрессовка охлаждается в прессе до комнатной температуры до раскрытия. Карточка отслаивается от каталитического слоя, оставляя пленку на поверхности мембраны. Содержание платины и толщина каталитического слоя равняются 0,14 мг/см^2 и 10 мкм на анодной стороне мембраны, 0,25 мг/см^2 и 17 мкм на катодной стороне мембраны соответственно.

Отдельные промежуточные слои (между УМЭ и полем потока) графитовой ткани, пропитанной смесью углеродных частиц и политетрафторэтилена (поставляется под маркой Елат фирмой E-TEK, Инк., Натик, Миннесота), размещаются смежно с обоими активными слоями в сборку элемента и удерживаются вместе с помощью покрытой политетрафторэтиленом прокладки и сжатия элемента. Полученные узлы затем испытываются в опытном топливном элементе, изготовленным фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз, Инк. (Санта-Фе, Нью-Мексико). Поля потока являются состоящими из твердых графитовых блоков с механически вырезанными змейкой каналами.

Элемент устанавливается на одноэлементный испытательный стенд, изготовленный фирмой Фуэл Селл Текнолоджиз, Инк. (Санта-Фе, Нью-Мексико). Анодный (H_2) и катодный (воздух) потоки поддерживаются постоянными и не изменяются с плотностью тока. Скорости потоков для данного опыта определяются заданием плотности тока. Например, если скорость анодного потока H_2 равняется 2X стехиометрической при 1,0 А/см^2, тогда скорость потока является двухкратной скорости потока, которая требуется для поддержания плотности тока 1 А/см^2. Таким образом, при работе элемента при 0,5 А/см^2 тот же самый поток является 4-кратным тому, который требуется для поддержания плотности тока. Анодное и катодное давления поддерживаются при 207 и 176 кПа соответственно. Температура элемента равняется 80 °С, тогда как наружные увлажнители устанавливаются при 100°С для анода и при 85 °С для катода, элемент предварительно выдерживается под нагрузкой 0,5 В в течение 12 ч. Характеристики элемента показаны на фиг.13. Скорость анодного потока H_2 равняется 2X стехиометрической при 1,0 А/см^2, а скорость катодного потока воздуха равняется 3X стехиометрической при 1,0 А/см^2.

ПРИМЕР 9

Узел мембрана - электрод получается, как описано в примере 8, за исключением того, что ТБАОН не вводится в каталитическую пасту. Содержание платины и толщина каталитического слоя на анодной и катодной стороне мембраны равняется 0,15 мг/см^2 и 10 мкм и 0,25 мг/см^2 и 16 мкм соответственно.

Промежуточные слои получаются следующим образом:

Паста получается из 3 г углерода Вулкан XC-72, 2 г 50 мас.% раствора перфторциклобутанового полимера (поли(1,1,2-трис(4-трифторвинилоксифенил)этан), полученного, как описано в патенте США 5037917, и обработанного на β-стадии в мезитилене с получением полимера со средней молекулярной массой в пределах от 4000 до 8000), и 31 г мезитилена. Паста наносится за два нанесения на необработанную графитовую бумагу толщиной 0,206 мм, имеющую плотность 0,25 г/см^3, пористость 87% и средний размер пор 50 мкм (поставщик фирма Спектракорп, Лауренс, Миннесота), с получением содержания 2 мг/см^{2}полимера и углерода. Для пасты не требуется полная сушка между нанесениями. Растворитель испаряется, и полимер полностью отверждается при 200 °С под вакуумом в течение 1 ч. Графитополимерный слой размещается смежно с активным слоем в сборке элемента и удерживается вместе с помощью покрытой политетрафторэтиленом прокладки и сжатия элемента.

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

УМЭ и промежуточные слои собираются вместе и испытываются в топливном элементе, как описано в примере 8. Несмотря на то, что элемент предварительно выдерживается в течение 12 ч, его пиковые характеристики достигаются только через 1 ч. Кривая характеристики показана на фиг.14. Скорости потоков являются такими же самыми, как в примере 8.

Формула изобретения:

1. Электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод и смежный с ним слой из электропроводящего пористого материала, имеющий пористость не менее 50% и средний размер пор не менее 35 мкм.

2. Топливный элемент по п. 1, в котором электропроводящий пористый материал имеет толщину не менее 0,5 мм и часть материала размером 76,2 х 76,2 мм может впитывать не менее 0,5 г воды на 1 г материала за 10 с при выдержке вертикально в воде на глубине 4,76 мм.

3. Топливный элемент по п. 2, в котором электропроводящий пористый материал имеет толщину не менее 0,5 мм и может впитывать не менее 1 г воды на 1 г материала.

4. Топливный элемент по п. 1, в котором слой из электропроводящего пористого материала имеет пористость не менее 75%.

5. Топливный элемент по п. 1, в котором слой из электропроводящего пористого материала имеет пористость не менее 80%.

6. Топливный элемент по п. 1, в котором слой из электропроводящего пористого материала имеет средний размер пор не менее 45 мкм.

7. Топливный элемент по п. 1, в котором слой из электропроводящего пористого материала имеет средний размер пор не менее 50 мкм.

8. Топливный элемент по п. 1, в котором слой из электропроводящего пористого материала имеет средний размер пор не более 250-мкм.

9. Топливный элемент по п. 1, в котором узел мембрана - электрод содержит твердую полимерную мембрану, имеющую по крайней мере два слоя пасты каталитически активных частиц по крайней мере на одной своей стороне, где по крайней мере два слоя пасты каталитически активных частиц содержат полимеры политетрафторэтилена, имеющие боковые сульфокислотные группы, эквивалентная масса которых отличается более чем на 50 и где слой, имеющий наибольшую эквивалентную массу, расположен смежно со слоем электропроводящего пористого материала.

10. Топливный элемент по п. 9, в котором пористый материал имеет пористость не менее 80% и средний размер пор не менее 50 мкм.

11. Топливный элемент по п. 10, в котором пористый материал имеет толщину не менее 0,5 мм и часть материала размером 76,2 х 76,2 мм может впитывать не менее 1 г воды на 1 г материала за 10 с при выдержке вертикально в воде на глубине 4,76 мм.

12. Батарея топливных элементов, содержащая не менее 3 топливных элемента по п. 1, расположенных последовательно.

13. Узел мембрана - электрод, имеющий ионообменную мембрану и по крайней мере два активных слоя, расположенные на одной и той же стороне мембраны и по крайней мере два активных слоя, расположенных на одной и той же стороне мембраны, в котором активные слои содержат каталитически активные частицы и иономер, средние эквивалентные массы иономеров в слоях отличаются не менее чем на 50 и активный слой, расположенный наиболее близко к мембране, содержит иономер с более низкой средней эквивалентной массой.

14. Узел по п. 13, в котором по крайней мере один из активных слоев содержит не менее 99 мас. % смеси каталитически активных частиц и иономера.

15. Узел по п. 13, в котором оба активных слоя вместе имеют толщину не менее 1 мкм.

16. Узел по п. 13, в котором оба активных слоя вместе имеют толщину не менее 5 мкм.

17. Узел по п. 13, в котором оба активных слоя вместе имеют толщину не менее 10 мкм.

18. Узел по п. 13, в котором оба активных слоя имеют вместе толщину не более 30 мкм.

19. Узел по п. 13, в котором по крайней мере один из активных слоев имеет пористость не менее 30%.

20. Узел по п. 13, в котором по крайней мере один из активных слоев имеет пористость не менее 50%.

21. Узел по п. 13, в котором по крайней мере один из активных слоев имеет средний размер пор в пределах от 0,01 до 10,0 мкм.

22. Узел по п. 13, в котором по крайней мере один из активных слоев имеет средний размер пор в пределах от 0,03 до 0,5 мкм.

23. Узел по п. 13, в котором каталитически активные частицы присутствуют в количестве, достаточном для обеспечения уровня содержания на катодной стороне мембраны в пределах от 0,05 до 0,45 мг/см^2 и уровня содержания на анодной стороне мембраны в пределах от 0,01 до 0,15 мг/см^2.

24. Узел мембрана - электрод, имеющий ионообменную мембрану и по крайней мере один активный слой, расположенный на одной стороне мембраны, в котором активные слои содержат (а) каталитически активные частицы и (в) иономер, имеющий эквивалентную массу в пределах от 650 до 950, и который, по существу, является не растворимым в воде при температуре менее 100°С.

25. Узел по п. 24, в котором активный слой содержит не менее 99 мас. % смеси каталитически активных частиц и иономера.

26. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет толщину не менее 1 мкм.

27. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет толщину не менее 5 мкм.

28. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет толщину не менее 10 мкм.

29. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет толщину не более 30 мкм.

30. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет пористость не менее 30%.

31. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет пористость не менее 50%.

32. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет средний размер пор в пределах от 0,01 до 10,0 мкм.

33. Узел по п. 24, в котором активный слой имеет средний размер пор в пределах от 0,03 до 0,5 мкм.

34. Узел по п. 24, в котором каталитически активные частицы

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

присутствуют в количестве, достаточном для обеспечения уровня содержания на катодной стороне мембраны в пределах от 0,05 до 0,45 мг/см^2 и уровня содержания на анодной стороне мембраны в пределах от 0,01 до 0,15 мг/см^2.

35. Композиция, содержащая (а) каталитически активные частицы, (в) органическое соединение и (с) иономер, имеющий эквивалентную массу в интервале от 650 до 950, и который по существу, является не растворимым в воде при температуре менее 100°С.

36. Электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод и смежный с ним слой из электропроводящего пористого материала, который имеет по крайней мере две части с различными средними размерами пор, где первая часть слоя, смежная с узлом мембрана - электрод, имеет пористость, не превышающую пористость второй части слоя, смежной с противоположной стороной слоя; вторая часть имеет пористость не менее 82% и вторая часть имеет средний размер пор, который составляет не менее 10 мкм и не менее чем в 10 раз превышает средний размер пор первой части.

37. Топливный элемент по п. 36, в котором первая часть пористого слоя является гидрофобной.

38. Топливный элемент по п. 36, в котором первая часть пористого слоя содержит политетрафторэтиленовый полимер.

39. Топливный элемент по п. 36, в котором первая часть пористого слоя содержит перфторалкилакриловый сополимер.

40. Топливный элемент по п. 36, в котором первая часть пористого слоя содержит перфторциклобутановый полимер.

41. Топливный элемент по п. 36, в котором средний размер пор первой части пористого слоя составляет не менее 0,1 мкм.

42. Топливный элемент по п. 36, в котором средний размер пор первой части пористого слоя составляет не менее 1 мкм.

43. Топливный элемент по п. 36, в котором пористость второй части пористого слоя составляет не менее 82,5%.

44. Топливный элемент по п. 36, в котором пористость второй части пористого слоя на его второй стороне составляет не менее 85%.

45. Топливный элемент по п. 36, в котором пористость второй части пористого слоя составляет не менее 87,5%.

46. Топливный элемент по п. 36, в котором вторая часть пористого слоя является более гидрофильной, чем первая часть.

47. Топливный элемент по п. 36, в котором первая часть пористого слоя имеет не менее 30 мкм.

48. Электрохимический топливный элемент, имеющий узел мембрана - электрод со смежным с ним нетканым пористым слоем электропроводящего пористого материала, который имеет по крайней мере две части с различными средними размерами пор, где первая часть слоя, смежная с узлом мембрана - электрод, имеет пористость, не превышающую пористость второй части слоя, смежной с противоположной стороной слоя; вторая часть имеет пористость не менее 50% и вторая часть имеет средний размер пор, который составляет не менее 35 мкм и который не менее чем в 10 раз превышает средний размер пор первой части.

49. Топливный элемент по п. 48, в котором первая часть пористого слоя является гидрофобной.

50. Топливный элемент по п. 48, в котором первая часть пористого слоя содержит политетрафторэтиленовый полимер.

51. Топливный элемент по п. 48, в котором первая часть пористого слоя содержит перфторалкилакриловый сополимер.

52. Топливный элемент по п. 48, в котором первая часть пористого слоя содержит перфторциклобутановый полимер.

53. Способ получения электрохимического топливного элемента, имеющего узел мембрана - электрод, включающий стадии: (а) нанесение слоя проводящей композиции на лист пористого проводящего материала, имеющего пористость не менее 82%, в условиях, достаточных для формирования пористого твердого слоя проводящей композиции на одной стороне листа пористого проводящего материала, с образованием в результате композита и (в) размещение композита смежно с узлом мембрана - электрод так, что сторона композита, на которую была нанесена проводящая композиция, обращена к указанному узлу.

54. Способ по п. 53, в котором проводящая композиция содержит политетрафторэтиленовый полимер, перфторалкилакриловый сополимер или перфторциклобутановый полимер.

55. Способ по п. 54, в котором проводящая композиция дополнительно содержит углеродные волокна и/или порошки и массовое соотношение волокон и/или порошков и полимеров составляет не менее 1: 1.

56. Способ по п. 54, в котором проводящая композиция дополнительно содержит углеродные волокна и/или порошки и массовое соотношение волокон и/или порошков и полимеров составляет не менее 3: 1.

57. Способ по п. 54, в котором проводящая композиция дополнительно содержит углеродные волокна и/или порошки и массовое соотношение волокон и/или порошков и полимеров составляет не более 10: 1.

58. Способ по п. 54, в котором проводящая композиция дополнительно содержит углеродные волокна и/или порошки и массовое соотношение волокон и/или порошков и полимеров составляет не более 5: 1.

59. Композиция, содержащая (а) каталитически активные частицы, (в) органическое соединение, имеющее pK не менее 18 и параметр основности β менее 0,66, и (с) полимерное связующее.

60. Композиция по п. 59, в которой полимерным связующим является протонная форма иономера.

61. Композиция по п. 59, в которой полимерное связующее имеет эквивалентную массу в интервале от 600 до 1200.

62. Композиция по п. 59, в которой полимерное связующее имеет эквивалентную массу в интервале от 700 до 950.

63. Композиция, содержащая (а) каталитически активные частицы, (в) органическое соединение, выбранное из этиленкарбоната, пропиленкарбоната,

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

бутиленкарбоната, этиленкарбамата, пропиленкарбамата, бутиленкарбамата, ацетона, ацетонитрила, дифторбензола и сульфолана, и (c) полимерное связующее.

64. Композиция, содержащая (a) каталитически активные частицы, (в) пропиленкарбонат и (c) полимерное связующее.

65. Способ получения узла мембрана - электрод, который включает последовательные стадии (i) нанесения слоя композиции по п. 59 на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродных волокон или высвобождаемую подложку; (ii) нагревания композиции в условиях, достаточных для улетучивания не менее 95% органического соединения, имеющего pK не менее 18 и параметр основности β менее 0,66; и (iii) размещения композиции в контакте с твердым полимерным электролитом, если композиция не была нанесена непосредственно на твердый полимерный электролит, с образованием в результате узла мембрана - электрод.

66. Способ по п. 65, в котором композиция наносится в количестве, достаточном для обеспечения слоя композиции, который после сушки и протонирования имеет толщину не менее 10 мкм.

67. Способ по п. 65, в котором композиция наносится в количестве, достаточном для обеспечения слоя композиции, который после сушки и протонирования имеет толщину не менее 15 мкм.

68. Способ по п. 66, в котором пористость высушенного и протонированного слоя находится в интервале от 30 до 90%.

69. Способ по п. 66, в котором пористость высушенного и протонированного слоя находится в интервале от 50 до 90%.

70. Способ по п. 66, в котором средний размер пор высушенного и протонированного слоя находится в пределах от 0,03 до 0,5 мкм.

71. Способ получения узла мембрана - электрод, который включает последовательные стадии (i) нанесения слоя композиции по п. 64 на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродных волокон или высвобождаемую подложку; (ii) нагревания композиции в условиях, достаточных для улетучивания не менее 95% органического соединения, выбранного из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, бутиленкарбоната, этиленкарбамата, пропиленкарбамата, бутиленкарбамата, ацетона, ацетонитрила, дифторбензола и сульфолана, и (iii) размещения композиции в контакте с твердым полимерным электролитом, если композиция не была нанесена непосредственно на твердый полимерный электролит, с образованием в результате узла мембрана - электрод.

72. Способ получения узла мембрана - электрод, который включает последовательные стадии (i) нанесения слоя композиции по п. 64 на твердый полимерный электролит, бумагу из углеродных волокон или высвобождаемую подложку; (ii) нагревания композиции в условиях, достаточных для улетучивания не менее 95% пропиленкарбоната; и (iii) размещения композиции в контакте с твердым полимерным электролитом, если композиция не была нанесена непосредственно на твердый полимерный электролит, с образованием в результате узла мембрана - электролит.

73. Способ по п. 72, в котором композиция наносится в количестве, достаточном для обеспечения слоя композиции, который после сушки и протонирования имеет толщину не менее 10 мкм.

74. Способ по п. 72, в котором композиция наносится в количестве, достаточном для обеспечения слоя композиции, который после сушки и протонирования имеет толщину не менее 15 мкм.

75. Способ по п. 73, в котором пористость высушенного и протонированного слоя находится в интервале от 30 до 90%.

76. Способ по п. 73, в котором пористость высушенного и протонированного слоя находится в интервале от 50 до 90%.

77. Способ по п. 73, в котором средний размер пор каталитического слоя находится в пределах от 0,03 до 0,5 мкм.

78. Способ по п. 72, в котором по крайней мере две различные композиции по п. 6 наносятся последовательно на электролит, бумагу или подложку, причем композиции содержат политетрафторэтиленовые полимеры, имеющие боковые сульфокислотные группы, в качестве связующих, средние массы которых отличаются не менее чем на 50 для каждой композиции, и где композиция, имеющая связующее с самой низкой средней эквивалентной массой, располагается смежно с твердым полимерным электролитом.

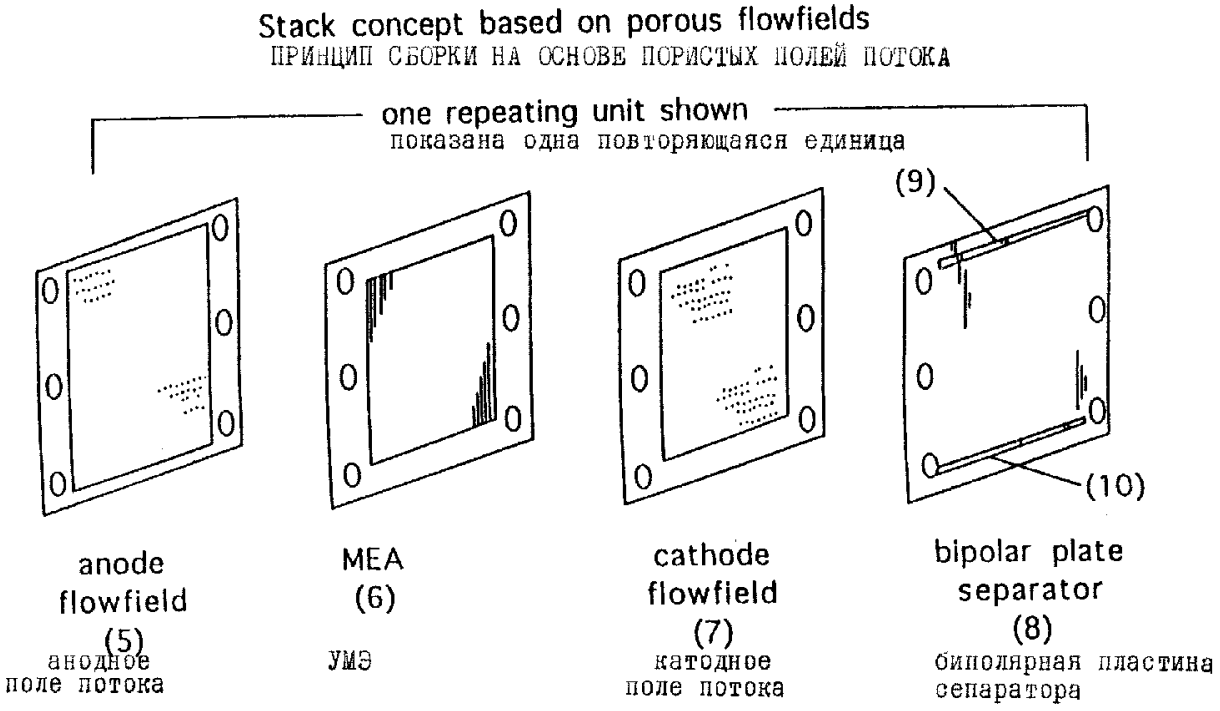
Приоритет по пунктам:
06.10.1995 по пп. 1-12;
08.03.1996 по пп. 13-35;
04.10.1996 по пп. 36-58;
06.11.1995 по пп. 59-78.

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2

Пример №	Т-ра окисляющего нителя, (°C)	Давление увлажнения (кПа)	Давление на входе (кПа)	Давление на выходе (кПа)	Падение давления (кПа)	Стехиометрия окислителя при 2А/см^2
1	85	226	214	12	1,0	
2a	90	227	214	13	1,0	
2в	90	220	207	13	1,5	
2c	90	227	207	20	2,0	
2d	90	227,5	217,5	10	2.4*)	
3	85	223	214	9	1,0	

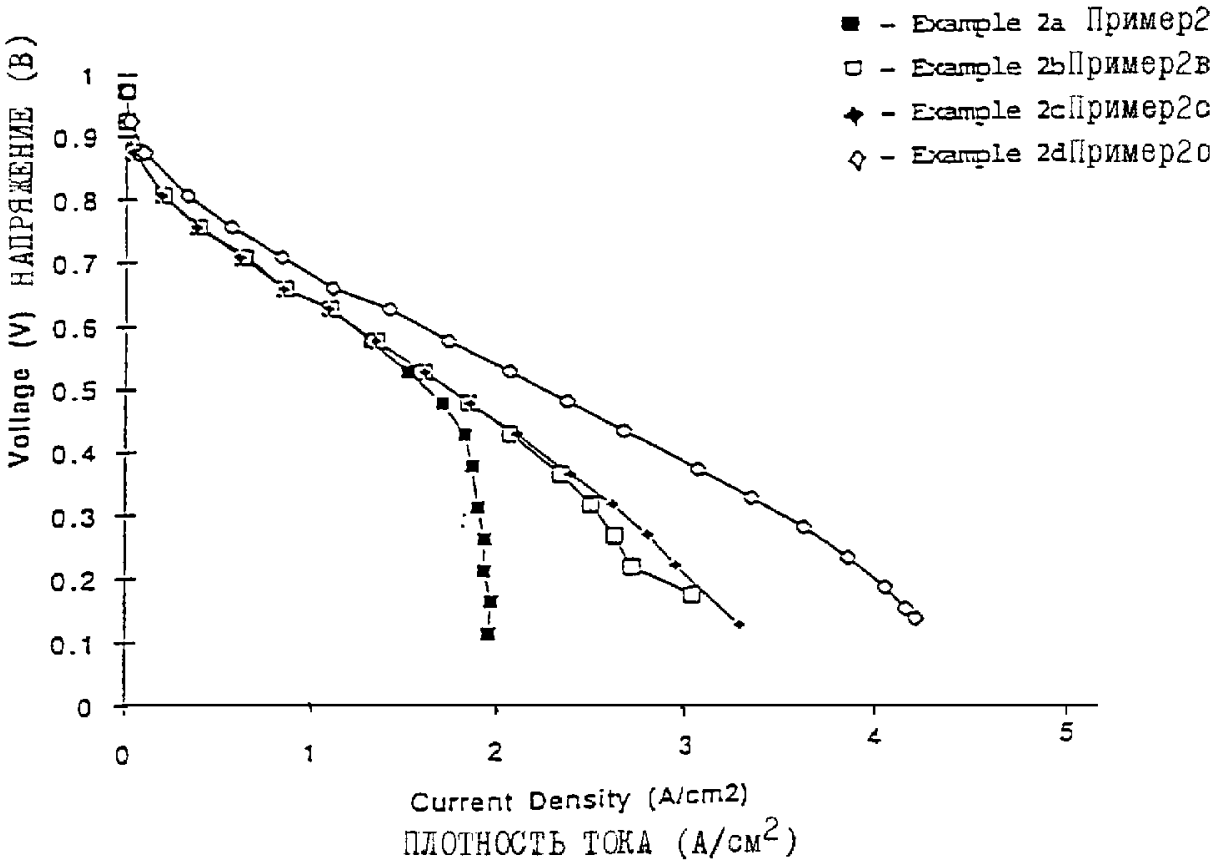
*) окислитель-
кислород



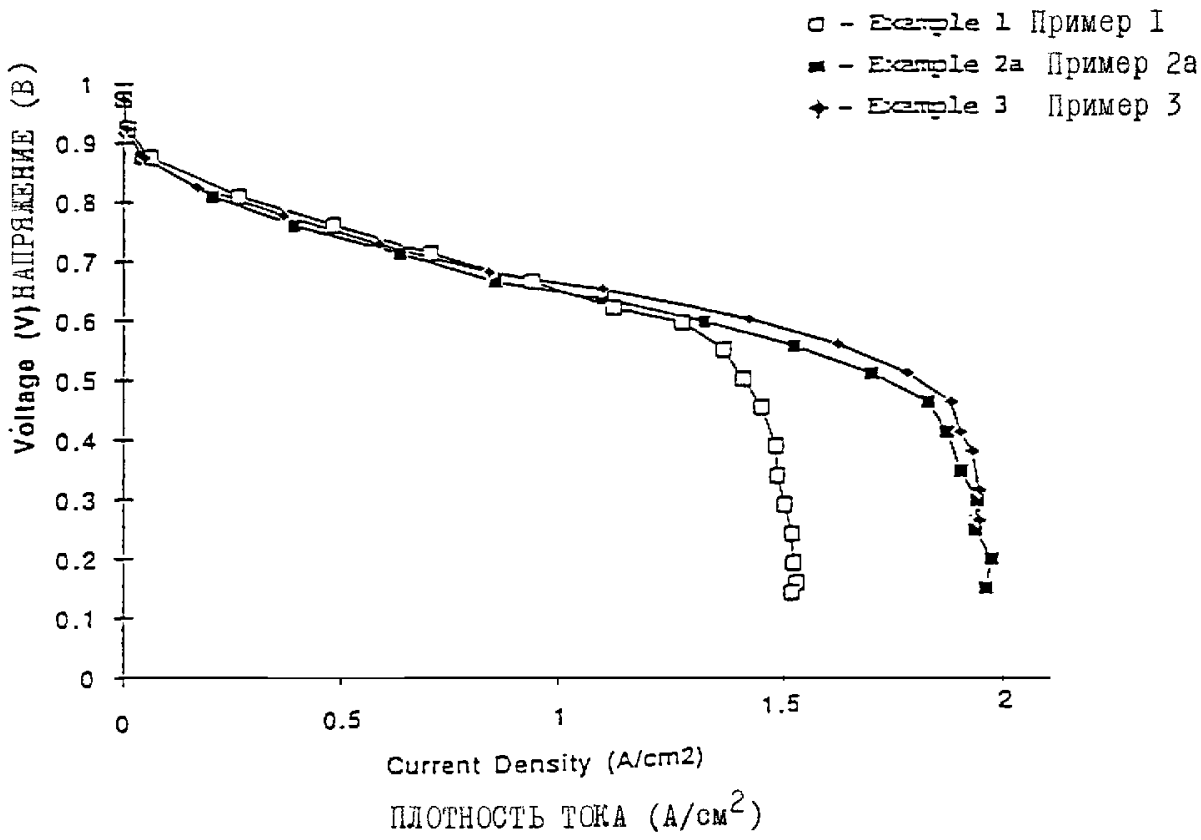
Фиг.2

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2



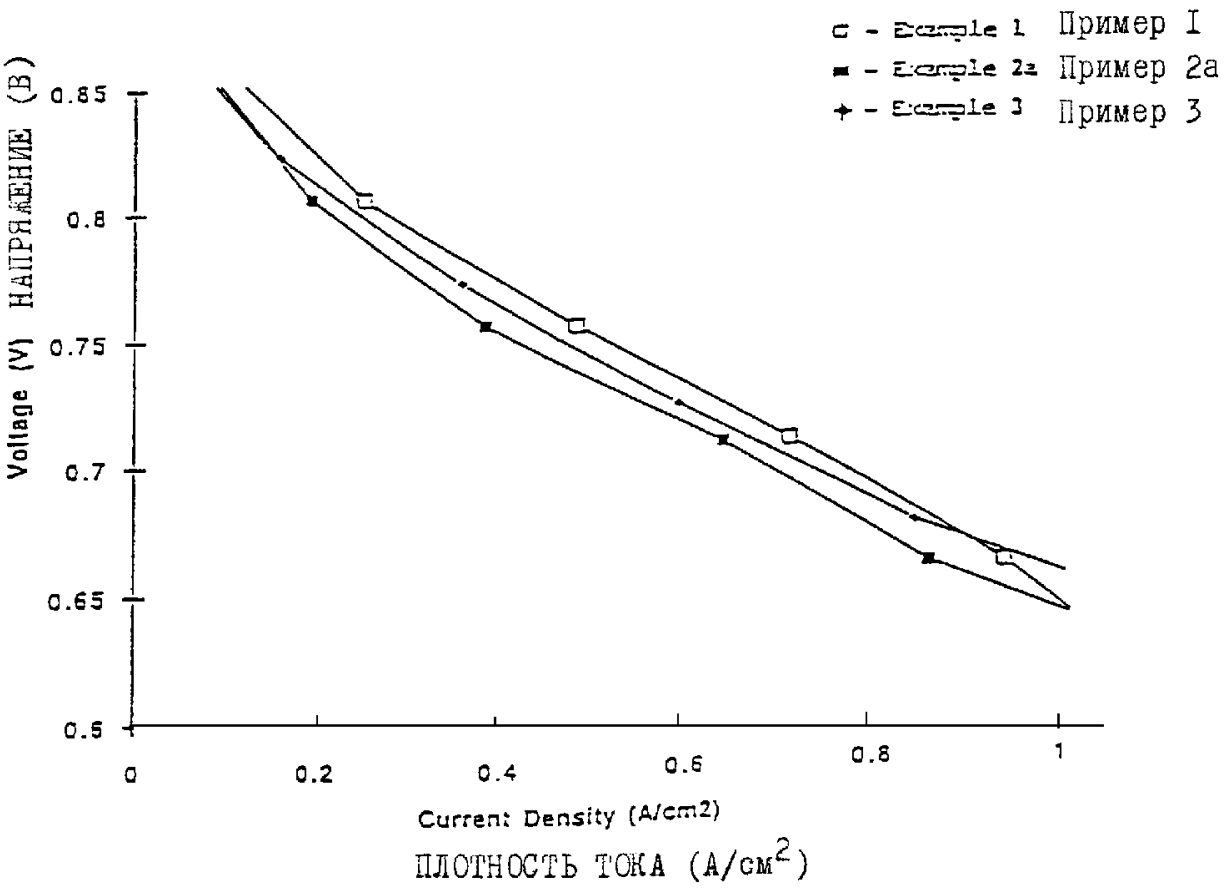
Фиг.3



Фиг.4

RU 2182737 C2

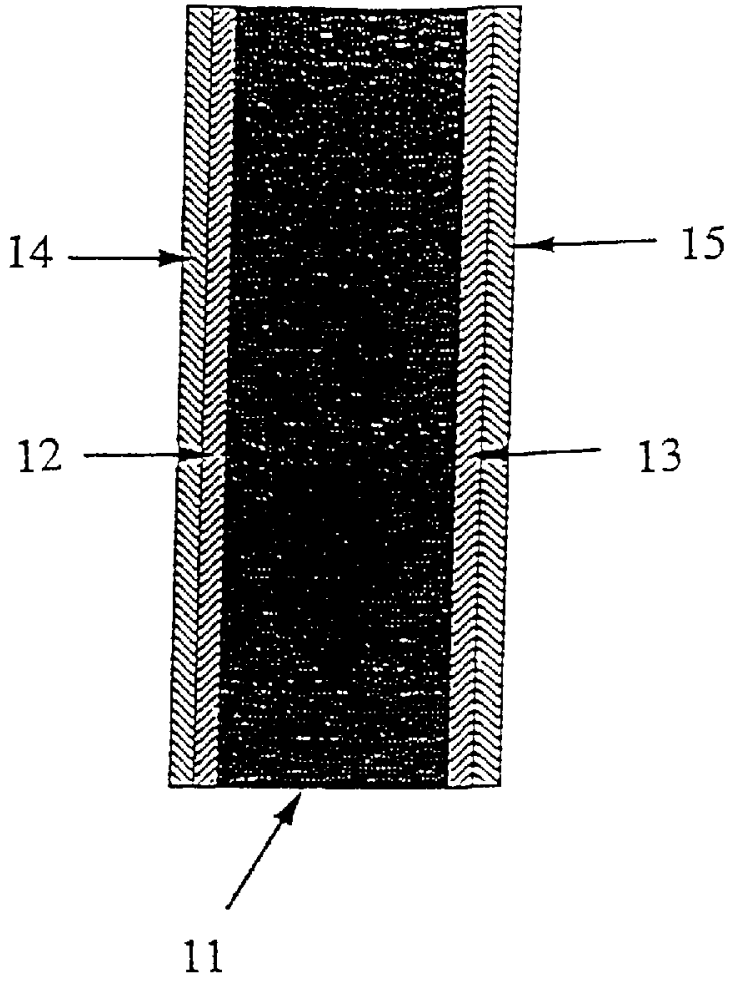
RU 2182737 C2



Фиг.5

RU 2182737 C2

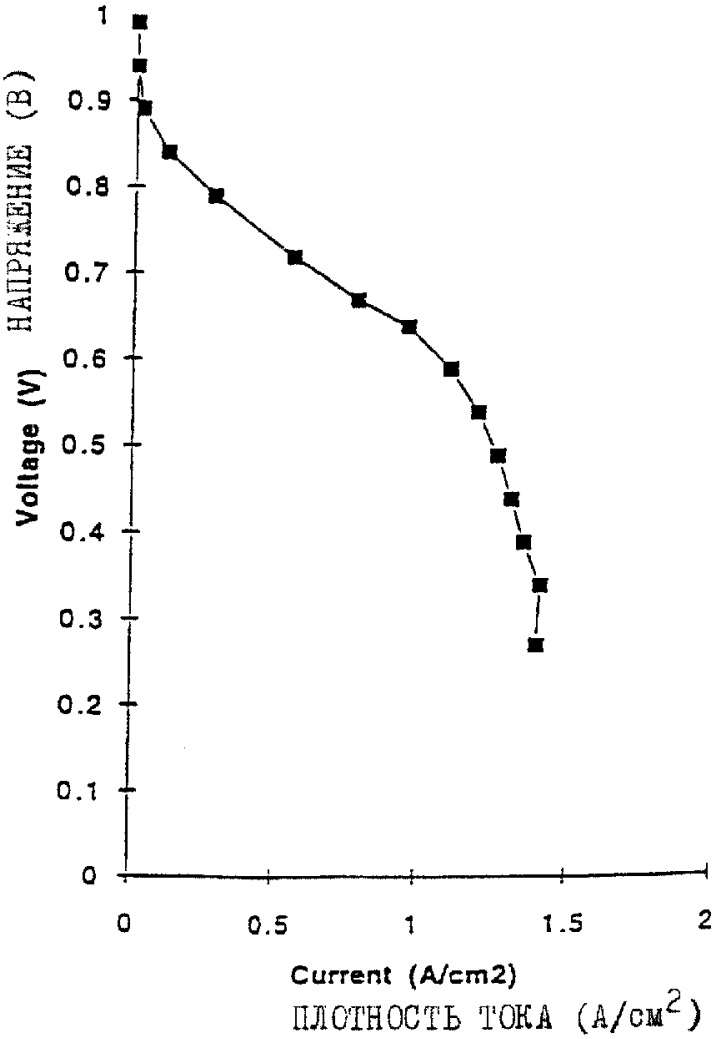
RU 2182737 C2



Фиг.6

RU 2182737 C2

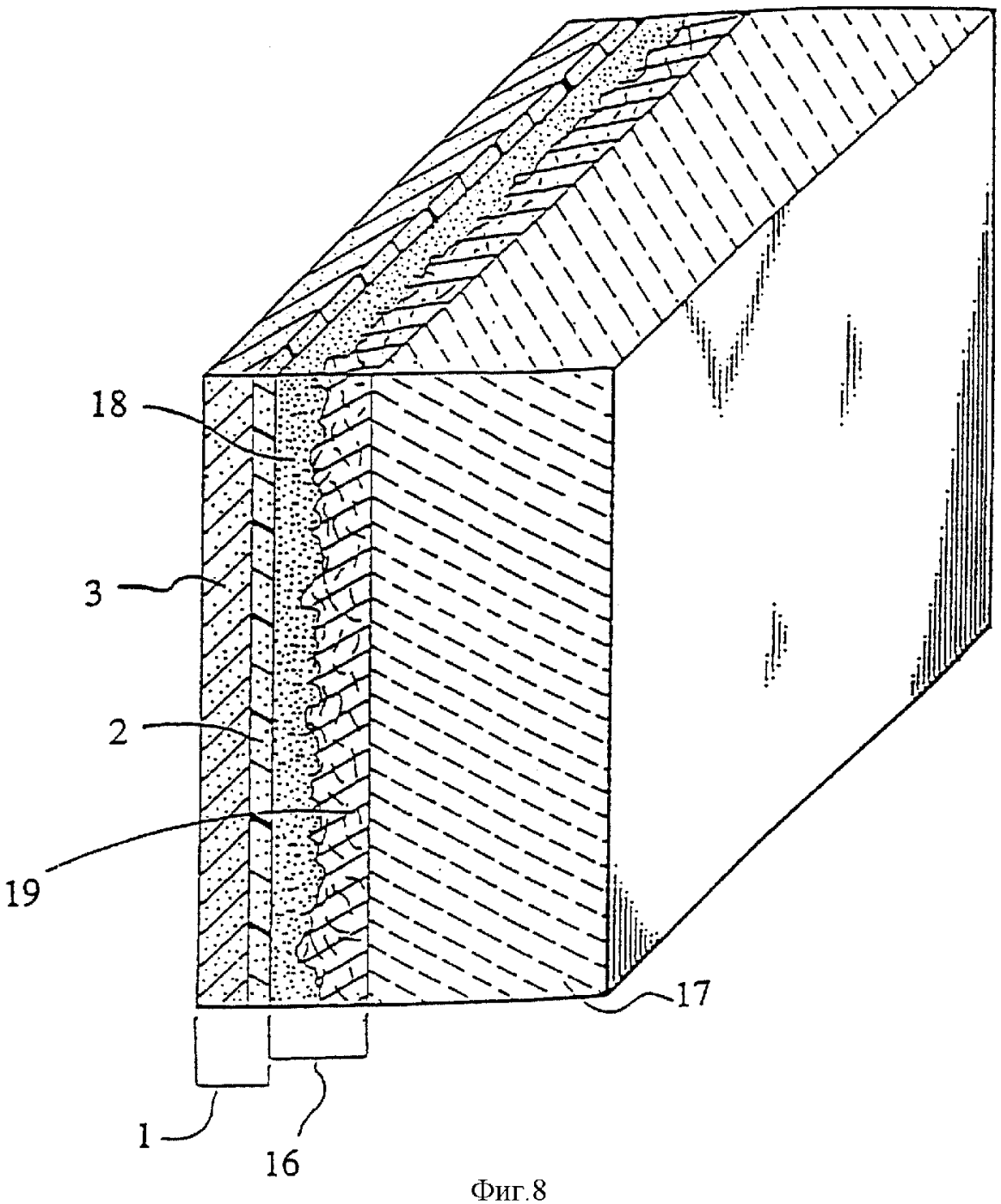
RU 2182737 C2



Фиг.7

RU 2182737 C2

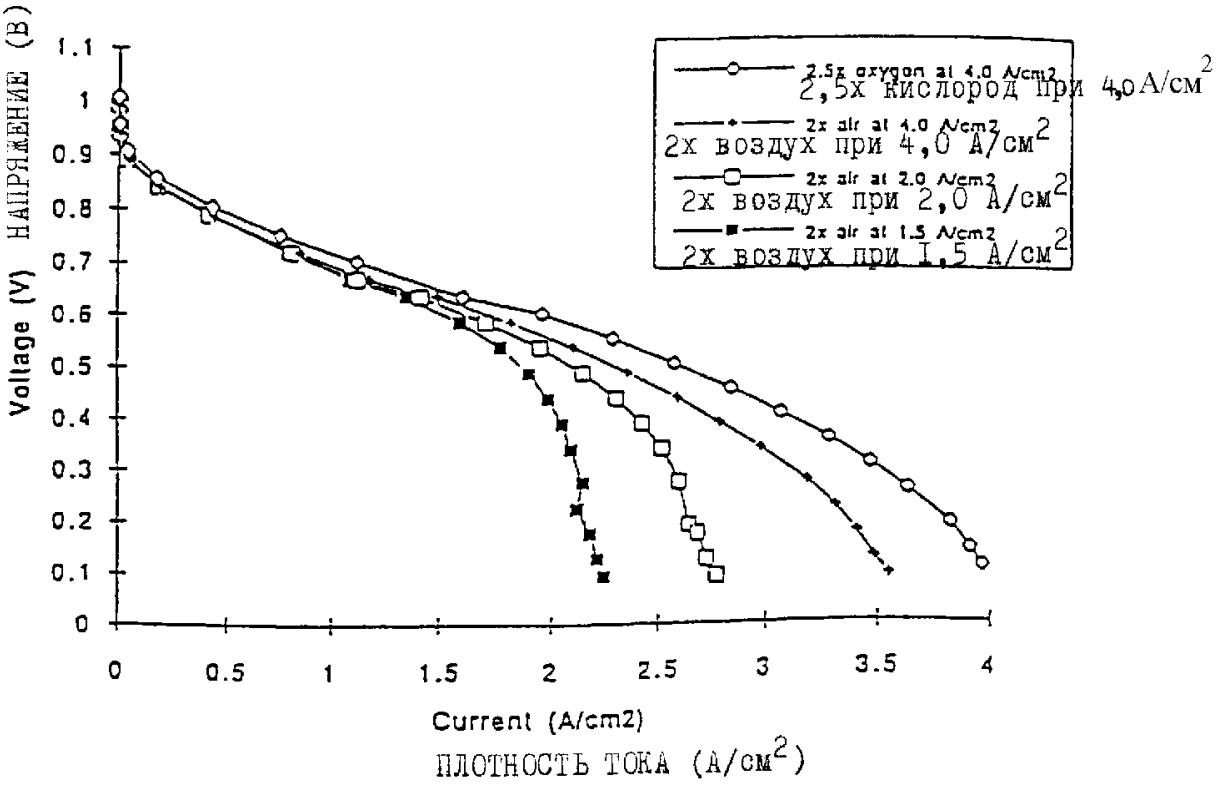
RU 2182737 C2



Фиг.8

RU 2182737 C2

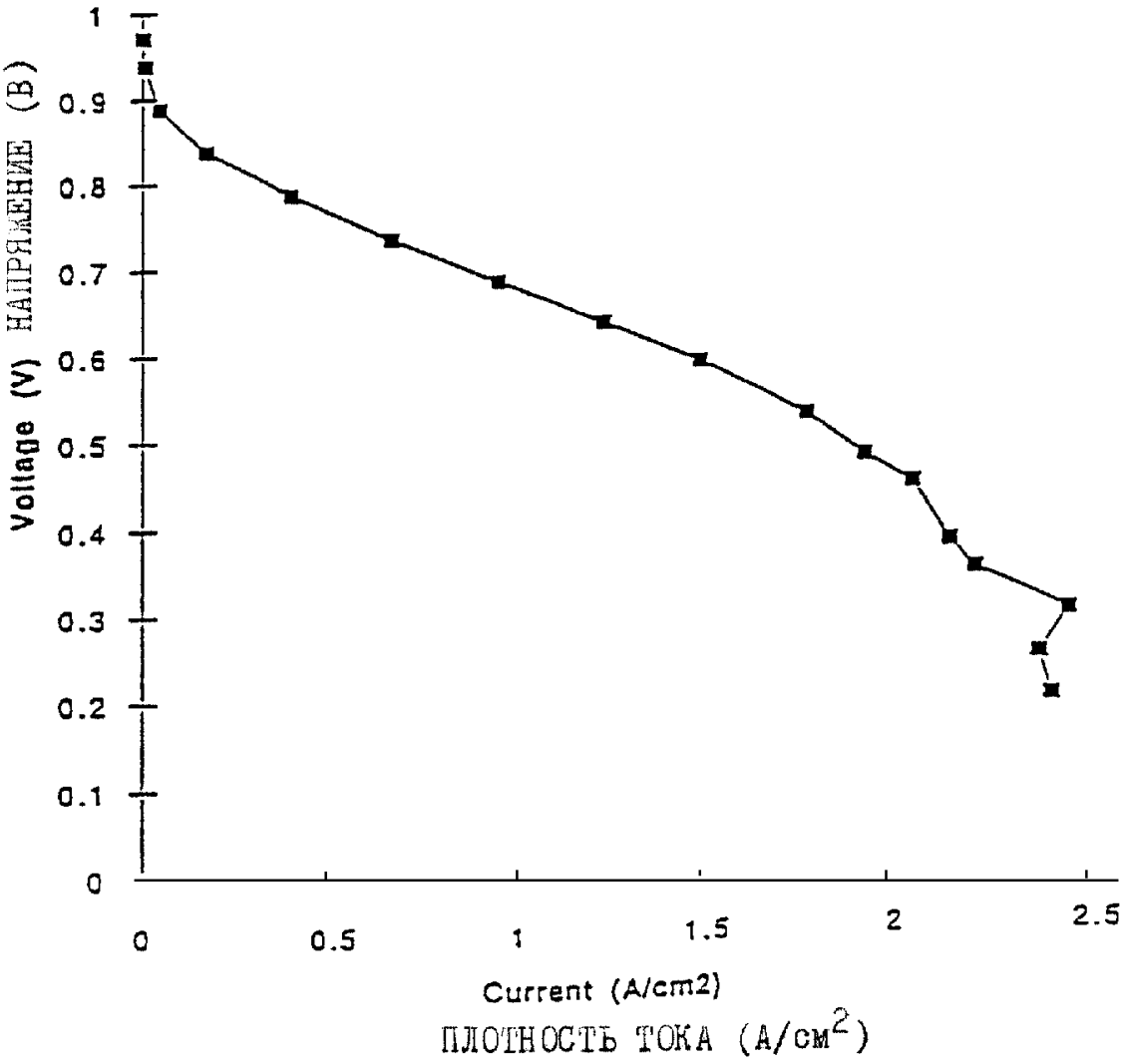
RU 2182737 C2



Фиг.9

RU 2182737 C2

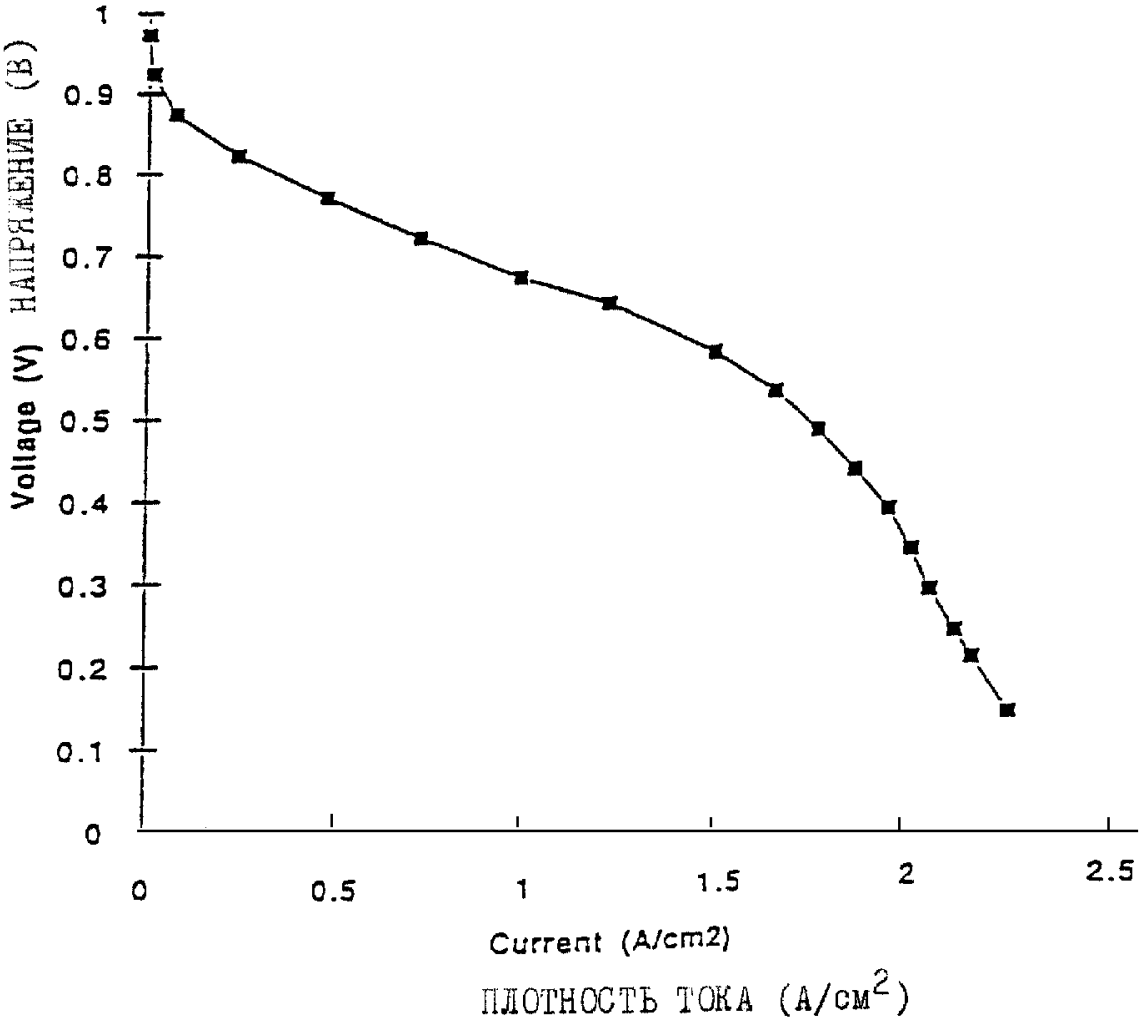
RU 2182737 C2



Фиг.10

RU 2182737 C2

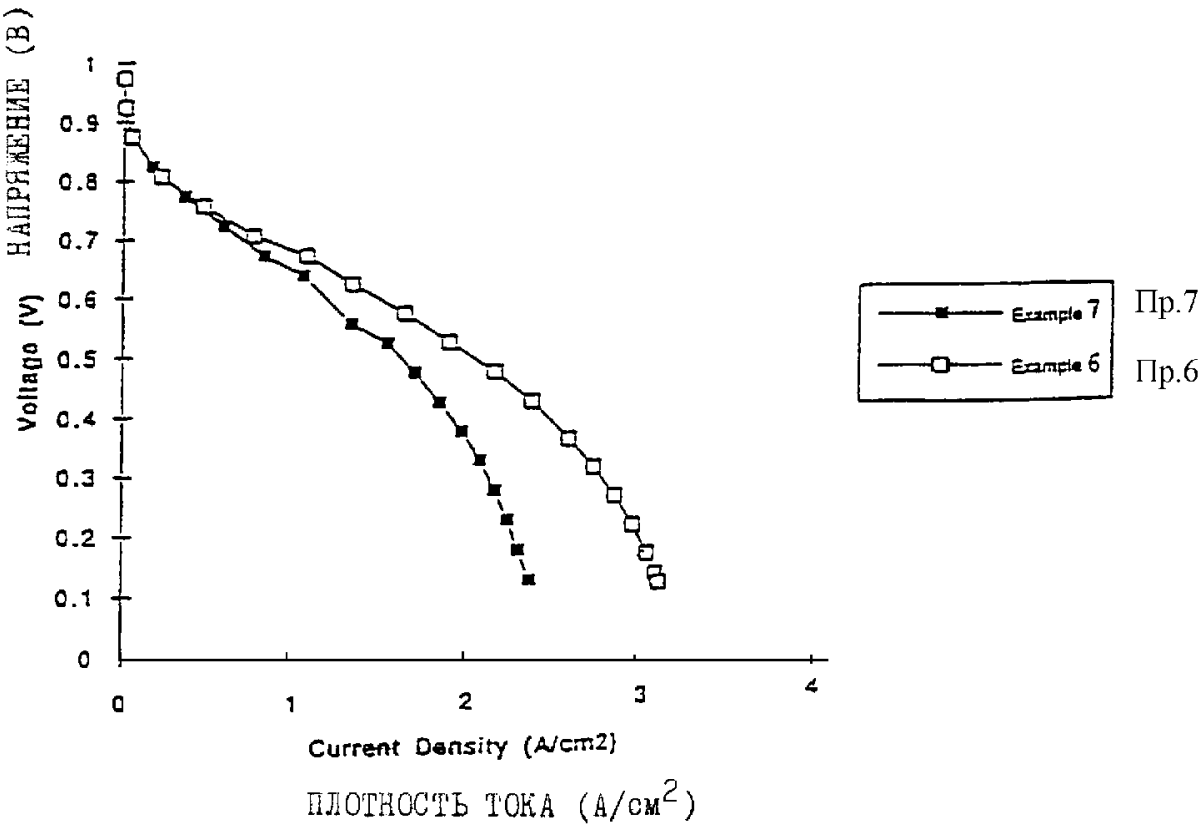
RU 2182737 C2



Фиг.11

RU 2182737 C2

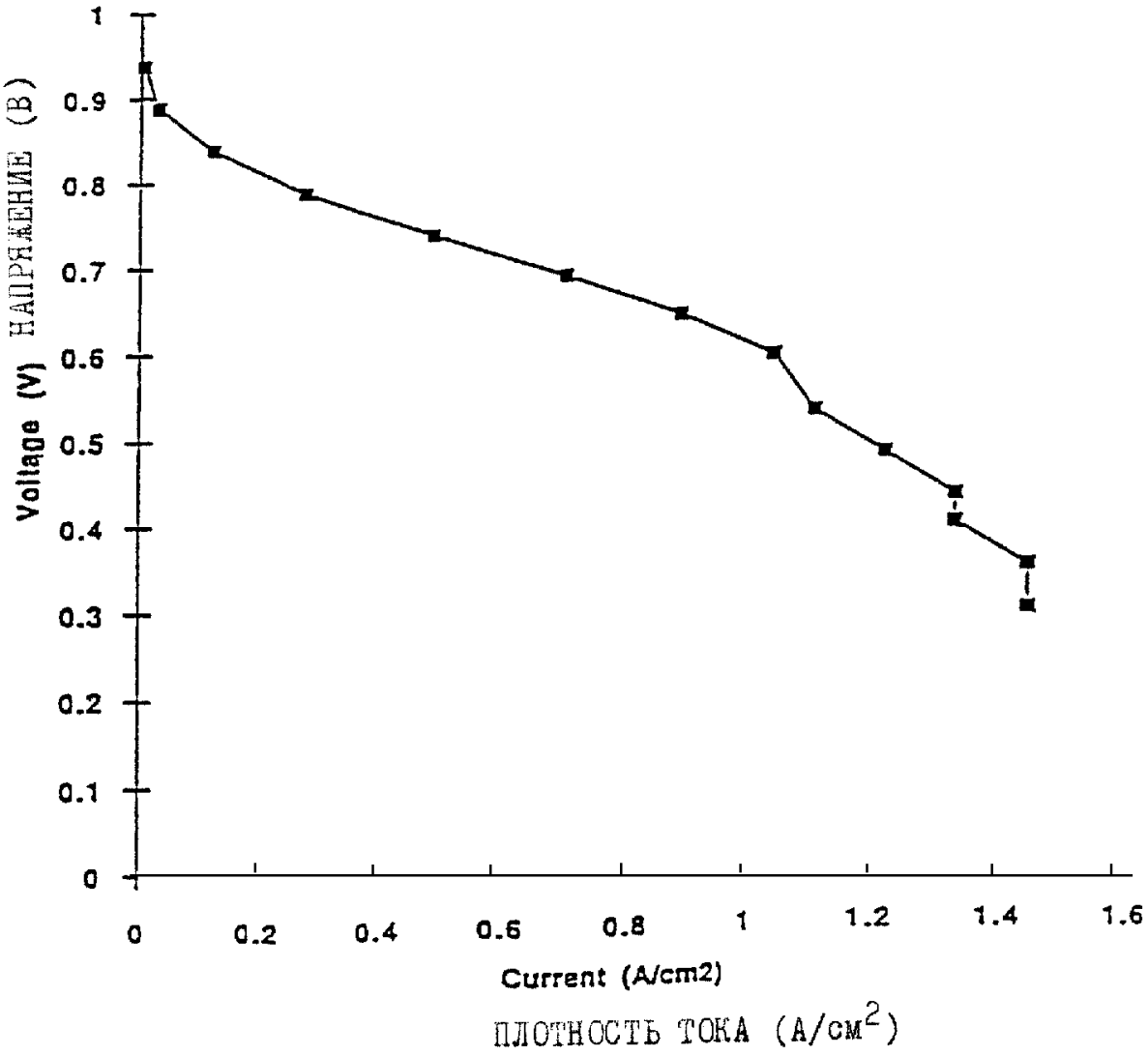
RU 2182737 C2



Фиг.12

RU 2182737 C2

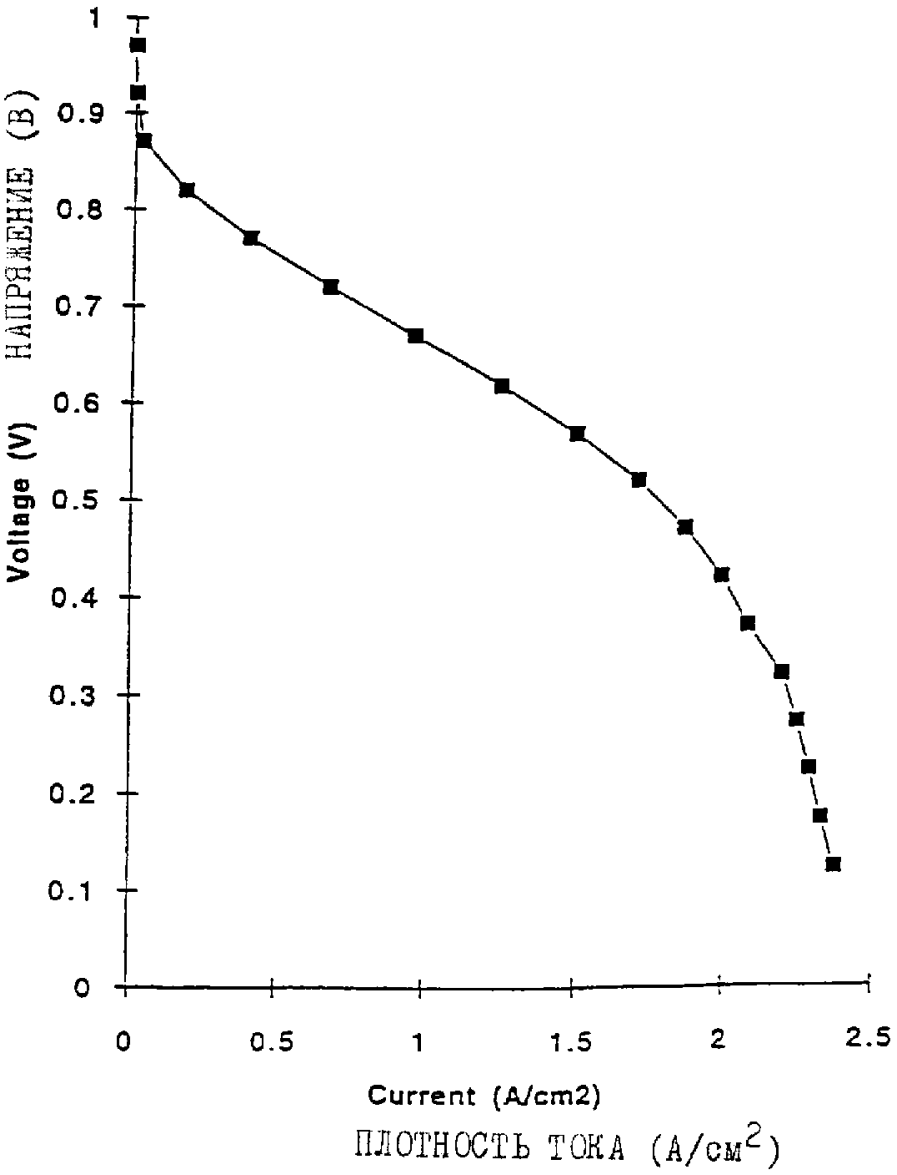
RU 2182737 C2



Фиг.13

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2



Фиг.14

RU 2182737 C2

RU 2182737 C2