



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103000923 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201210473732. 3

(22) 申请日 2008. 12. 03

(30) 优先权数据

11/956, 819 2007. 12. 14 US

(62) 分案原申请数据

200880121194. 3 2008. 12. 03

(73) 专利权人 W.L. 戈尔及同仁股份有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 V·A·杜兰特 W·E·德莱尼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(56) 对比文件

US 2002/0122980 A1, 2002. 09. 05,  
JP 特开 2000-11756 A, 2000. 01. 14,  
CN 1969418 A, 2007. 05. 23,

审查员 司莉敏

(51) Int. Cl.

H01M 8/1004(2016. 01)

H01M 8/1023(2016. 01)

H01M 8/1051(2016. 01)

H01M 8/106(2016. 01)

C08J 5/22(2006. 01)

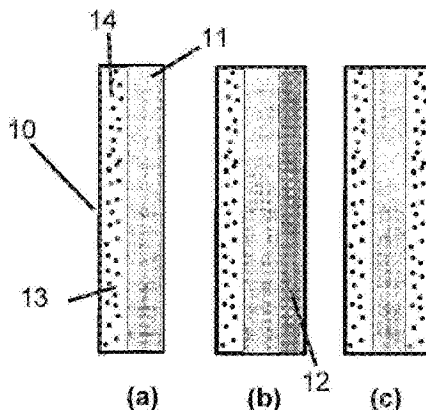
权利要求书1页 说明书16页 附图7页

(54) 发明名称

含聚乙烯基膦酸的组合物及其用途

(57) 摘要

公开了一种含聚乙烯基膦酸的组合物及其用途,所述组合物包含聚乙烯基膦酸,六水合硝酸铈(III)和水的反应产物;或者包含炭黑,聚乙烯基膦酸,Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和水的反应产物。还公开了含该组合物的电解质膜和燃料电池。



1. 一种燃料电池膜,其包含:
  - (i) 聚乙烯基膦酸,六水合硝酸铈(III) 和水的反应产物;和
  - (ii) 具有聚合物纤丝的多孔微观结构的膨胀聚四氟乙烯,离子交换材料浸渍在膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中,使得膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞。
2. 一种燃料电池膜,其包含:
  - (i) 炭黑,聚乙烯基膦酸,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和水的反应产物;和
  - (ii) 具有聚合物纤丝的多孔微观结构的膨胀聚四氟乙烯,离子交换材料浸渍在膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中,使得膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的燃料电池膜,它包括第一层,其包含 (a) 至少一种具有聚合物纤丝的多孔微观结构的膨胀 PTFE 膜,和 (b) 至少一种浸渍在膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中的离子交换材料,使得膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞;  
它还包括第二层,其包含没有膨胀 PTFE 膜的离子交换材料。
4. 如权利要求 3 所述的燃料电池膜,其特征在于,所述第二层包括过氧化物分解催化剂,该催化剂基本不溶于强酸、是非晶态聚合物并且与载体颗粒结合;所述载体颗粒包括氧化铝、氧化硅或沸石。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的燃料电池膜,其特征在于所述膨胀 PTFE 膜具有聚合物纤丝的多孔微观结构,所述离子交换材料浸渍在该膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中,使得该膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的燃料电池膜,其特征在于,它包括第一层膨胀 PTFE,其具有聚合物纤丝的多孔微观结构,离子交换材料浸渍在该膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中,使得该膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞;  
它还包括第二层,其包含离子交换材料。
7. 一种用于燃料电池中的电极,所述电极包含权利要求 1-6 中任一项所述的燃料电池膜。
8. 一种催化剂涂覆膜,其包括权利要求 1-6 中任一项所述的燃料电池膜。
9. 一种燃料电池,其包括权利要求 1-6 中任一项所述的燃料电池膜。

## 含聚乙烯基磷酸的组合物及其用途

[0001] 本发明专利申请是 2008 年 12 月 3 日提交的国际申请号为 PCT/US2008/013342、国家申请号为 200880121194.3、发明名称为“高稳定燃料电池膜及其制造方法”、申请人为戈尔企业控股股份有限公司的中国专利申请的分案申请。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及用于聚合物电解质膜燃料电池中的高稳定膜及其制造方法。

[0003] 发明背景

[0004] 燃料电池是将含有燃料（如氢）和氧化物质（如氧或空气）的流体流转化成电、热和反应产物的装置。这种装置包括阳极，在阳极处提供燃料，包括阴极，在阴极处提供氧化物质，以及分隔阳极和阴极的电解质。如本文所用，术语“催化剂涂覆的膜”表示电解质和至少一个电极的组合。燃料和氧化剂通常是液体或气态材料。电解质是分隔燃料和氧化剂的电子绝缘体。电解质为离子提供离子通路从而在阳极到阴极之间移动，离子通过燃料反应在阳极产生，移动至阴极，在阴极处得到利用生成产物。在离子形成过程中产生的电子用于外部电路中，从而产生电。如本文所用，燃料电池可包括单电池，其只包括一个阳极、一个阴极以及插入其间的电解质，或者燃料电池可包括组装成栈的多电池。在后者的情况中，有多个独立的阳极和阴极区域，其中各阳极和阴极区域通过电解质分隔。这种栈中的独立的阳极和阴极区域各自提供有燃料和氧化剂，可以按任意的串联或并联的外部连接组合方式连接，从而提供功率。

[0005] 单电池中或燃料电池栈中的其他组分可任选包括在阳极和阴极上分配反应物的装置，包括但并不限于多孔气体扩散介质。还可使用用于禁止各种物质混合的多种密封材料。如本文所用，膜电极组合件（MEA）包括催化剂涂覆的膜以及这些气体扩散介质和密封材料。另外，还可能存在所谓双极板，即具有通道用以分配反应物的板。

[0006] 聚合物电解质膜燃料电池（PEMFC）是一类其中的电解质为聚合物电解质的燃料电池。其他种类的燃料电池包括固体氧化物燃料电池（SOFC），熔融碳酸盐燃料电池（MCFC），磷酸燃料电池（PAFC）等。对于使用流体反应物运行的任何电化学装置，在同时获得高性能和长运行时间方面存在独特的挑战。为了获得高性能，需要降低装置内各部件的电阻和离子阻抗。聚合物电解质膜的新进展使得能够显著提高 PEMFC 的功率密度。在其他许多方面已经获得稳步发展，包括降低 Pt 负载、延长膜寿命、在不同运行条件下获得高性能。但是仍然面临许多技术挑战。其中之一是要使膜电极组合件符合各种潜在应用的寿命要求。这些要求从便携应用的几百小时到汽车应用的 5000 小时或以上到固定应用的 40000 小时或以上。

[0007] 虽然燃料电池中的所有材料都会在运行过程中发生劣化，但是膜的完整性和完好性（health）是特别重要的。如果膜在燃料电池运行过程中劣化，则膜倾向于变得更薄，强度更差，从而更容易出现孔洞或发生撕破。如果发生这种情况，则氧化气体和燃料会在内部混合，可能导致内部反应。由于这种内部反应会最终导致整个系统损坏，所以必须关闭燃料电池。评估氟化膜的完好性的一种众所周知的措施是测量燃料电池产物水中的氟离子量。

所谓氟释放速率的值较高,则表示膜受到的侵蚀较大,由此可知膜的耐用性较低。因此,较低的氟释放速率表示膜的完好性较高,寿命较长。

[0008] 本领域中众所周知,减小聚合物电解质膜的厚度能减小膜离子阻抗,从而增大燃料电池功率密度。但是,减小膜的物理厚度会增大其他装置部件造成的损坏可能性,导致电池寿命缩短。为了减轻这个问题已经开发了多种进步技术。例如, Bahar 等人的美国专利第 RE37307 号、美国专利第 RE37701 号、美国专利申请第 2004/0045814 号和 Hobson 等人的美国专利第 6613203 号显示,用完全浸渍的微孔膜加强的聚合物电解质膜具有有利的机械性质。虽然这种措施成功地提高了电池性能并延长了寿命,但是它不能解决涉及燃料电池运行过程中高度氧化的物质对膜产生化学侵蚀的机理问题。这些机理问题包括,例如侵蚀聚合物并使其劣化的多种游离基物质,如过氧化物和氢氧化物游离基。因此,美国专利第 RE37307 号等中的机械加强措施对于延长寿命而言是必需但通常并不完全充分的条件。

[0009] 燃料电池随时间变化的性能称为燃料电池耐用性或燃料电池稳定性。在燃料电池的正常运行过程中,功率密度通常随着运行时间增加而减小。这种被从业人员描述为电压衰减的减小是不利的,因为在使用过程中随着电池使用时间延长,获得的可用功减少。最后,电池或电池栈产生的功率将最终减小到根本无法使用的程度。而且在运行过程中,从电池的燃料侧到氧化侧的燃料(例如氢)的量将随着膜的完好性变差而增大。因此使用氢通量(hydrogen cross-over)作为膜寿命的一种衡量方式。

[0010] 通常在一组指定的运行条件下在固定时间内进行寿命测试。该测试在已知温度、相对湿度、进口气体流速和压力下进行。在本申请中,寿命测试在开路条件下进行,因为本领域中已知这些条件能给出最快加速的膜劣化。因此,如果膜在保持开路电压条件下发生有限劣化或没有劣化,则预期该膜在用于实际负载燃料电池中时坚持长得多的时间。

[0011] 如上所述,通常使用氢通量和氟释放速率来确定燃料电池的劣化程度,进而确定其寿命。对于氢通量,在寿命测试过程中,在经过不同时间之后,测量从膜的一侧通过到达另一侧的氢量。如果氢通量大于预定水平,在本文中使用 2.5 立方厘米  $H_2$ /分钟,则该测试结束,按照电池运行的小时数计算寿命。氟释放速率(FRR)测量寿命测试过程中产物水中的离开电池的劣化产物。对于碳氟化合物膜,可以测量水中的氟离子量,计算其生成速率作为氟释放速率。该数值越低,则劣化越少,因此该膜能保持的时间越长,至少假设膜中的劣化是均匀的。(本文用于确定寿命的测试方案的具体细节见下文。)

[0012] 虽然在努力延长燃料电池寿命方面已经获得许多进步,但是更耐用燃料电池的需求仍然没有得到满足,尤其是用于 PEMFC 的更耐用膜材料。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供化合物用于增大燃料电池膜的耐用性。该化合物包含有机聚合物和金属,该聚合物包含具有至少 2 个碳原子的单体和至少一个含磷部分,该金属是具有多种氧化态的过渡金属或具有多种氧化态的镧系金属。优选该有机聚合物是聚乙烯基膦酸(PVPA)。还优选该有机聚合物是不溶于强酸的非晶聚合物。该金属优选是铈。优选该化合物结合在载体颗粒上,该载体颗粒优选是碳,但是在备选实施方式中是氧化铝或氧化硅或沸石。本发明化合物是一种组合物,该组合物包含 PVPA、六水合硝酸铈(III)和水的反应产物。或者,本发明是一种组合物,该组合物包含炭黑、PVPA、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和水的反应产物。

[0015] 在另一方面,本发明提供一种膜,该膜包含本文所述的化合物。本发明这方面的固

体聚合物电解质包含 (a) 离子交换材料和 (b) 分散在所述离子交换材料中的过氧化氢分解催化剂, 该催化剂结合在碳颗粒载体上, 其中该过氧化氢分解催化剂包含 (i) 聚乙烯基膦酸和 (ii) 铈。优选该固体聚合物电解质膜还包含具有聚合物纤丝的多孔微观结构的膨胀聚四氟乙烯, 以及浸渍在该膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中的离子交换材料, 使得该膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞。还优选该固体聚合物电解质膜包括第一层和第二层, 第一层包含 (a) 至少一个具有聚合物纤丝的多孔微观结构的膨胀 PTFE 膜, 和 (b) 至少一种浸渍在该膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中的离子交换材料, 使得该膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞, 第二层包含离子交换材料而没有膨胀 PTFE 膜。第二层优选包含过氧化物分解催化剂。

[0016] 另一方面, 本发明提供一种电极, 该电极包含本文所述的化合物。该实施方式的本发明电极包含 (a) 离子交换材料; (b) 有机聚合物, 该聚合物包含具有至少 2 个碳原子的单体和至少一个含磷部分, (c) 金属, 该金属包括具有多种氧化态的过渡金属或具有多种氧化态的镧系金属, 和 (d) 用于燃料氧化或氧还原的催化剂。

[0017] 另一方面, 本发明提供一种催化剂涂覆的膜, 该膜包含本文所述的化合物。该实施方式的本发明催化剂涂覆的膜包含 (a) 至少一个能氧化燃料或还原氧化剂的电极, (b) 附着于该电极的固体聚合物电解质, 其中该固体聚合物电解质或电极包含 (1) 离子交换材料和 (2) 过氧化物分解催化剂, 其中该过氧化物分解催化剂包含 (i) 有机聚合物, 该聚合物包含至少 2 个碳原子和至少一个含磷部分, 和 (ii) 金属, 该金属包括具有多种氧化态的过渡金属或具有多种氧化态的镧系金属。

[0018] 另一方面, 本发明提供一种燃料电池, 该燃料电池包含本文所述的化合物。该实施方式的本发明燃料电池包括

[0019] (a) 阳极, 其包含用于氧化燃料的催化剂,

[0020] (b) 阴极, 其包含用于还原氧化剂的催化剂, 和

[0021] (c) 固体聚合物电解质;

[0022] 其中所述固体聚合物电解质、阳极和阴极中的至少一个包含过氧化物分解催化剂, 该催化剂包含

[0023] (i) 有机聚合物, 该聚合物包含至少 2 个碳原子和含磷部分, 和

[0024] (ii) 金属, 该金属包括具有多种氧化态的过渡金属或具有多种氧化态的镧系金属;

[0025] (d) 燃料, 该燃料供应至阳极;

[0026] (e) 氧化剂, 该氧化剂供应至阴极。

[0027] 另一方面, 本发明提供用于制备本发明化合物、SPEM、电极、CCM 和燃料电池的多种方法。一种这样的实施方式是制造一种化合物的方法, 该方法包括以下步骤:

[0028] (1) 制备存在于溶液中的有机聚合物, 该聚合物包含至少 2 个碳原子;

[0029] (2) 加入金属盐, 该金属选自具有多种氧化态的过渡金属和镧系元素,

[0030] (3) 沉淀所述化合物。

[0031] 该方法还可以包括在步骤 1 之后的步骤 1A, 其中将载体颗粒加入所述溶液中; 在步骤 3 之后的另外一个或多个步骤, 用以分离该化合物、纯化该化合物例如通过酸洗纯化和干燥该化合物。

[0032] 本发明的其他实施方式是例如以下方法：还在步骤 1 中加入载体颗粒的上述方法，其中所述载体颗粒包括但并不限于氧化铝、氧化硅、沸石和碳。另外，步骤 1 中使用的溶液可包含离子交换材料。本发明方法的其他实施方式除了包括上述步骤之外，还包括以下步骤：制备包含所述化合物的电极、或制备包含所述化合物的 SPEM、或制备其中所述化合物存在于一个或多个电极和膜中的 CCM。

[0033] 附图简要描述

[0034] 通过以下说明并结合附图考虑，本发明的运行将是显而易见的。

[0035] 图 1 是说明本发明固体聚合物电解质的一些实施方式的图。

[0036] 图 2 是说明本发明固体聚合物电解质的附加实施方式的图。

[0037] 图 3 是说明本发明固体聚合物电解质的其他实施方式的图。

[0038] 图 4 是说明本发明固体聚合物电解质的另外实施方式的图。

[0039] 图 5 示出用于制备本发明固体聚合物电解质的本发明方法的实施方式。

[0040] 图 6 是利用本发明固体聚合物电解质的燃料电池的图。

[0041] 图 7 是用于固体聚合物电解质燃料电池中的本发明电极的另一种实施方式。

[0042] 图 8 是利用本发明固体聚合物电解质的燃料电池的图。

[0043] 发明详述

[0044] 发明人发现了一些化合物，将它们用作燃料电池的固体聚合物电解质 (SPE) 膜中、电极中、或催化剂涂覆的膜中的组分时，能令人吃惊地显著减轻膜劣化，同时延长膜寿命。本发明化合物是能分解过氧化物的催化剂，由金属和有机聚合物形成，该金属优选是铈，制备该聚合物的单体具有至少 2 个碳原子，优选是 PVPA，该催化剂结合在载体颗粒上。将该化合物用作复合膜中的一种组分时，低含量的负载的过氧化物分解催化剂以及将该过氧化物分解催化剂结合在载体上的含磷化合物的组合获得非常稳定的膜，该膜在用于 PEMFC 中时具有令人吃惊的长寿命。而且，本发明组合物在令人吃惊的低过渡金属含量（小于 1 重量%）条件下具备这种性能，而且，出乎意料的是，大部分组合物不会出现向膜添加过渡金属或过渡金属化合物的现有技术经常出现的有害的功率密度损耗效应和瞬时功率效应。以下描述本发明 SPE 的各种实施方式。

[0045] 图 1 显示本发明固体聚合物电解质 10 的三种不同实施方式的示意图。SPE 10 通常较薄，厚度小于 100 微米，优选小于 75 微米，最优选小于 40 微米。SPE 包含离子交换材料 11，该材料在燃料电池的典型条件下能够以高速率传导氢离子。该离子交换材料可包括但并不限于包含以下物质的组合物：酚磺酸；聚苯乙烯磺酸；氟化的苯乙烯磺酸；全氟化的磺酸；磺化的聚（芳基醚酮）；包含二氮杂萘酮（phthalazinone）和酚基以及至少一种磺化的芳族化合物的聚合物；芳族醚，酰亚胺，芳族酰亚胺，碳氢化合物，或其中有一个或多个离子性酸官能团结合在聚合物主链上的全氟化的聚合物。这些离子性酸官能团可包括但并不限于磺酸基，磺酰亚胺或膦酸基。另外，离子交换材料 11 还任选包含增强剂以形成复合膜。优选该增强剂是一种聚合物材料。该聚合物优选是具有聚合物纤丝的多孔微观结构和任选的节点的微孔膜。这种聚合物优选是膨胀聚四氟乙烯，但是也可以包含聚烯烃，包括但并不限于聚乙烯和聚丙烯。有一种离子交换材料浸渍在整个膜中，其中该离子交换材料基本浸渍该微孔膜，使得该膜的内部体积基本闭塞，基本上如 Bahar 等人在 RE37307 中所述，从而形成该复合膜。

[0046] 图 1 的 SPE 10 还包含许多颗粒 14, 它们负载过氧化物分解催化剂, 优选是铈和 PVPA 的化合物。颗粒 14 分散在基本空气闭塞的电子绝缘离聚物层 13 中, 该层与离子交换材料 11 的表面相邻。所述许多颗粒 14 的粒度优选小于约 75 纳米, 或优选小于约 50 纳米。该过氧化物分解催化剂结合在这些颗粒上。虽然优选 PVPA, 但是根据本发明还可设想其他含磷有机聚合物。优选该有机聚合物基本不溶于该离聚物膜的酸环境中。在备选实施方式中, 该化合物包括有机磷酸二氢酯 (dihydrogenphosphonate) 化合物, 聚苯乙烯磺酸, 聚- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -三氟苯乙烯磷酸, 或聚乙烯基苄基磷酸。使用本发明组合物, 该过氧化物分解催化剂在燃料电池运行过程中似乎能基本固定, 这可通过电子微探针分析证明。换言之, 在燃料电池运行过程中, 与该过氧化物分解催化剂相关的金属或金属离子基本不能溶解或者在该膜内移动。这样做能避免在使用未负载、或未结合的催化剂化合物或催化剂离子 (如 Ce 或 Mn 或其化合物) 的现有技术中观察到的功率密度在燃料电池运行过程中减小或者其他任何瞬时效应。而且, 金属如铈与聚合物如 PVPA 的络合改变了铈的还原电势, 因此是更有效的过氧化物分解催化剂。

[0047] 这些颗粒 14 可以两个、三个或更多个一组团聚在一起, 但是优选它们以较少颗粒的较小簇的形式分开, 最优选以独立颗粒的形式分开。层 13 可以只存在于离子交换材料 11 的一侧上 (图 1a 和 1b), 或者存在于离子交换材料 11 的两侧上 (图 1c)。优选将其用于面对阴极 (未显示) 的侧面上。任选在与层 13 相对的侧面上还可存在第二离子交换材料 12 (图 1b)。离子交换材料 12 的组成可以与离子交换材料 11 的组成相同, 或者是一种不同的组合物。类似地, 层 13 可以是与离子交换材料 11 相同的离子交换材料, 或者层 13 可以是一种不同的组合物。过氧化物分解催化剂可包含本领域中已知能够催化过氧化物分解的任何非贵金属催化剂。优选的过氧化物分解催化剂包含能在酸条件下将过氧化氢分解成水的金属, 释放出的可能引发聚合物分解的游离基物质有限或者不释放这类物质。这些金属包括但并不限于金属和金属氧化物离子, 或包含具有多种氧化态且电化学性质不会过于活泼的过渡金属或镧系元素的阳离子的其他物质。这些材料可包含但并不限于 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Eu, Pr, Tb 和 Ce。[参见例如 Stukul, Giorgio 编撰的《使用过氧化氢作为氧化剂的催化氧化反应》(Kluwer 学院出版社, Dordrecht, 荷兰, 1992) 的第 6 章“过渡金属络合物的亲核和亲电子催化”中的表 9, 第 123 页。] 但是如以下实验结果中所示, 其中显示铈具有最令人吃惊的结果。

[0048] 图 2-4 示出用于本发明固体聚合物电解质的备选途径。在图 2 中, 固体聚合物电解质 10 在复合膜 21 中包含许多颗粒 14, 这些颗粒负载过氧化物分解催化剂, 该复合膜包含具有聚合物纤维的多孔微观结构的膨胀 PTFE 膜, 有离子交换材料浸渍在该膨胀 PTFE 膜的整个多孔微观结构中, 使得该膨胀 PTFE 膜的内部体积基本闭塞。另外, 基本空气闭塞的电子绝缘层 13 可以与一个表面相邻 (图 2b), 或者与两个表面相邻 (图 2c)。任选在与层 13 相对的侧面上存在第二离子交换材料 12 (图 1b), 第二离子交换材料的组成与 21 中使用的组成相同, 或者与 21 中使用的组成不同。或者, 离子交换材料 11、离子交换材料 12、复合膜 21、以及基本空气闭塞的电子绝缘离聚物层 13 也可以按不同的交错排列方式存在, 一些例子如图 3a 至图 3g 和图 4a 至图 4e 中所示。如上所述, 通过含磷化合物将过氧化物分解催化剂结合在颗粒上。

[0049] 图 1-4 中所示的颗粒 14 包含载体材料, 该载体材料上沉积有催化剂。该载体材料

可包括氧化硅 ;沸石 ;碳 ;第 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族过渡金属的氧化物和碳化物 ;及其组合。碳是特别优选的载体材料。它们优选具有高表面积,因此应当具有小的粒度,小于 75 纳米,或优选小于 50 纳米,或小于 25 纳米。它们也可任选是多孔的。使用高表面积载体是特别有利的,因为这样使得过氧化物分解催化剂能高度分散,导致与相同组成的未负载、较低表面积的催化剂相比能获得较高的单位重量催化活性。

[0050] 还发现了用于制备空气闭塞的整体化复合膜的本发明方法。该方法包括以下步骤:(a) 制备通过含磷化合物结合在载体颗粒上的过氧化物分解催化剂;(b) 制备油墨溶液,该溶液包含的物质来自部分 (a) 和离子交换材料;(c) 提供具有微孔微观结构的聚合物载体;(d) 将该油墨溶液或包含离子交换树脂的溶液施用于该聚合物载体;(e) 任选地重复步骤 (d);其中步骤 (d) 或 (e) 中的至少一个施用步骤使用该油墨溶液。在本申请中,将油墨看作是包含一种存在于分散在溶剂中的载体颗粒上的催化剂的溶液。该油墨溶液还优选包含离子交换聚合物。用于该油墨中的溶剂是本领域中公知的,包括但不限于醇,例如乙醇和丙醇,或其他有机溶剂。制备该油墨溶液时优选使用高剪切混合器,其中该高剪切混合器可包括但不限于微流化器,以及包括至少一个阶段的转子-定子混合器。特别优选的高剪切混合器是能够在 5000-25000 psi 的压力下运行的微流化器。优选该油墨非常良好地混合,可以通过在该高剪切混合器中进行一道、两道、三道或更多道处理实现。该油墨中过氧化物分解催化剂的浓度以该离子交换材料的干重计约为 0.01-3%,优选小于 1%,更优选约为 0.01-0.5%,最优选约为 0.2%。需要时可以按一个、两个或更多个独立步骤的方式制备这种油墨。如果按两个或更多个步骤的方式制备,则在第一步骤中制备较浓的溶液,随后步骤中用离子交换材料和 / 或溶剂进行稀释,从而达到所需的最终浓度。如果制备该油墨时使用一个以上的步骤,则在一个或多个油墨制备步骤中可以使用上述高剪切混合步骤。需要时,多步骤油墨制备过程中的第一步骤可以在后续步骤之前完成,这时可以将该油墨储存一段时间。如果这种浓油墨的储存时间超过约 30-60 分钟,则优选将该高剪切混合步骤重复至少一次,更优选重复两次或三次,然后进行需要的任意后续稀释步骤,从而获得用于后续加工的最终油墨。

[0051] 需要时,还可以在油墨制备过程的任何阶段进行附加步骤,以除去该油墨溶液中的大团聚物。这些步骤可包括但不限于过滤和使用离心机。在任一情况中,可以对除去的大颗粒的数量进行控制。在前一种情况中,通过选择的特殊过滤器进行控制;在后一种情况中,通过样品离心时间和 / 或离心速度进行控制。离心速度可以在从几百 rpm 到几千 rpm 之间变化,优选较高的速度。离心时间可以从几分钟变化到 1 小时或更长时间。优选以较高速度离心较短时间,例如以 3000-5000rpm 的速度离心小于 30 分钟的时间,以缩短加工时间。

[0052] 在所述方法的另一种实施方式中,可以在步骤 (a) 之前包括一个附加步骤,所述一个或多个步骤包括清洁所述方法中使用的一个或多个部件以除去杂质。这些杂质可能使离聚物、电极中的催化剂、或过氧化物分解催化剂的性能变差。所述清洁步骤可包括但不限于用热水或冷水、热酸或冷酸、索雷特 (sohxlet) 提取物洗涤,在适当选择的气氛中进行热处理,或者本领域中已知能够除去可能的有害杂质的其他化学处理。例如,已经发现,在使用 PVPA 作为含磷化合物时,热酸洗涤是优选的。

[0053] 所述油墨中的离子交换材料可以是本领域中已知的任何材料,例如以上关于离子



交换材料 11 所描述的那些材料。载体颗粒上的过氧化物分解催化剂可以是以上描述的任何催化剂。用来将催化剂结合在载体颗粒上的含磷化合物可以是那些以上描述的任何化合物。

[0054] 具有微孔微观结构的聚合物载体可以是本领域中已知的任何此类材料,包括但并不限于微孔聚乙烯,聚丙烯或聚四氟乙烯。一种特别优选的聚合物载体是膨胀 PTFE,例如 Gore 的美国专利第 3953566 号、Branca 等人的美国专利第 5814405 号中描述的那些。

[0055] 可以使用本领域已知的任何方法将油墨溶液或包含离子交换树脂的溶液施用于聚合物载体,包括但并不限于 Bahar 等人的美国专利第 RE37707 号中描述的方法。图 5 中显示用于向聚合物载体施用油墨的本发明方法的另一种实施方式。在这种实施方式中,使用本领域普通技术人员已知的任何方法将油墨施用于聚合物薄膜 54,例如使用泵、注射器 53 等。所述油墨如上文所述制备,所以可以按多步骤方法从随后进行稀释的浓油墨开始制备,或者按一个步骤直接制备从而在油墨中获得所需的催化剂浓度。然后使用本领域中已知用来形成液体薄层的任何方法将施加的油墨 52 铺展成薄层 56,包括但并不限于使用牵引杆或迈耶棒 (meyer bar),在图 5 中显示为 51。随后,将具有微孔微观结构的聚合物载体 55 放置在液体层 56 上,使其吸入。聚合物薄膜 54 包含聚乙烯,聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯,聚偏二氯乙烯,聚四氟乙烯,聚酯,或其组合,可进一步包括脱离材料的涂层,例如含氟聚合物化合物,以加强最终产品从聚合物膜上的脱离。所述膜完全吸入之后,使其干燥,可任选进行加热以缩短干燥时间。在图 5 中显示为 57 的这种加热可以采用本领域中已知的任何方法实现,包括但并不限于强制空气加热器、烘箱、红外干燥器等。需要时可以重复该过程,重复时使用相同或不同的油墨,或者使用相同或不同的离子交换树脂。

[0056] 所述吸入步骤完成时,任选使用烘箱、红外加热器、强制空气加热器等在升高的温度下进行额外的加热步骤。这种加热步骤的温度约为 100-175°C,优选约为 120-160°C。固体聚合物电解质在升高的温度下保持约 1 分钟至 10 分钟,优选约 1 分钟至 3 分钟。最后,将完成的固体聚合物电解质膜冷却,从聚合物薄膜上取下,以供使用。可以通过在空气中或在水中从聚合物薄膜简单地拉扯 SPE 来完成这种取下操作。

[0057] 如本领域普通技术人员充分理解的,以上描述和在图 5 中显示的方法可以使用成卷制品以及自动松卷和收集系统自动进行,使得各步骤以连续方式完成,最终的产品是承载在聚合物薄膜上的固体聚合物电解质的卷。

[0058] 本发明的固体聚合物电解质还可以通过本领域已知的任何方法用于形成催化剂涂覆膜 (CCM)。在图 6 中,CCM 60 包括用于氧化燃料的催化剂阳极 61,用于还原氧化剂的阴极 62,以及夹在阳极和阴极之间的上述固体聚合物电解质 10,所述 CCM 位于载体颗粒上,或直接位于 SPE 上,或由含催化剂的油墨溶液制得,所含催化剂直接沉积在 SPE 上,或者沉积在随后用于层叠步骤中从而将电极转移至 SPE 的膜上。

[0059] 阳极和阴极分别包含合适的能促进燃料(如氢)氧化和氧化剂(如氧气或空气)还原的催化剂。例如,对于 PEM 燃料电池,阳极和阴极催化剂可包括但并不限于纯贵金属,例如 Pt、Pd 或 Au;以及二元、三元或更复杂的合金,其包含贵金属和一种或多种过渡金属,所述过渡金属选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ag、Cd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Tl、Pb 和 Bi。使用纯氢作为燃料时,阳极特别优选使用纯 Pt。使用重整气体作为燃料时,Pt-Ru 合金是优选的催化剂。对于 PEMFC 中的阴极,纯 Pt 是优选的

催化剂。阳极和阴极还可任选包含能促进燃料电池运行的附加组分。这些组分包括但并不限于电子导体如碳,和离子导体如基于全氟磺酸的聚合物或其他合适的离子交换树脂。另外,电极通常还是多孔的,使得气体能够与该结构中存在的催化剂接触。

[0060] 还可由本发明形成燃料电池 63。如图 6 中所示,这种 PEM 燃料电池 63 包括 CCM 60,还任选包括分别位于阴极 62 和阳极 61 上的气体扩散层 64 和 65。这些 GDM 能更有效地分散燃料和氧化剂。所述燃料电池可任选包括板(图 7 中未显示),这些板具有凹槽或其他装置,能更有效地使气体分布至气体扩散层。如本领域中已知,气体扩散层 64 和 65 可任选包括大孔扩散层和微孔扩散层。本领域已知的微孔扩散层包括含有碳和任选的 PTFE 的涂料,以及含有碳和 ePTFE 的独立微孔层,例如从 WL 公司(W. L. Gore & Associates)获得的 CARBEL® MP 气体扩散介质。用作燃料和氧化剂的流体可包括气体或液体。气相燃料和氧化剂是优选的,特别优选的燃料包括氢。特别优选的氧化剂包括氧气。

[0061] 本发明另一种实施方式(如图 7 所示)是用于固体聚合物电解质燃料电池中的电极 70,其中该电极包含(a)离子交换材料 75,(b)多个负载过氧化物分解催化剂的颗粒 14,和(c)使所述过氧化物分解催化剂结合于所述颗粒的含磷化合物。在这种实施方式中,发明人理解电极 70 可以用作 SPEFC 中的阳极或阴极。分别包含本领域已知的适合用于燃料氧化和氧气还原的催化剂 71。这些催化剂可包括但并不限于贵金属,如负载或非负载的 Pt 和 / 或 Pt 合金等,例如以上关于图 6 的 61 和 62 描述的那些。离子交换材料 72 可包括但并不限于包含以下物质的组合物:酚磺酸;聚苯乙烯磺酸;氟化的苯乙烯磺酸;全氟化的磺酸;磺化的聚(芳基醚酮);包含二氮杂萘酮和酚基的聚合物,以及至少一种磺化的芳族化合物;芳族醚,酰亚胺,芳族酰亚胺,碳氢化合物,或者其中的一个或多个离子性酸官能团连接于聚合物主链的全氟化的聚合物。这些离子性酸官能团可包括但并不限于磺酸基,磺酰亚胺或膦酸基。颗粒 14 可包括以上参考图 1-4 描述的所有实施方式。如本领域中众所周知的,电极 70 优选是多孔的(在图 7 中未显示),从而允许合适的流体进入电极和从电极离开。

[0062] 本发明这种实施方式中的电极可利用与上述催化剂所用相同的载体。优选的载体是碳。该化合物使催化剂结合在颗粒上,过氧化物分解催化剂也可利用与上述那些相同的材料。

[0063] 这种实施方式的电极可用于催化剂涂覆膜 86 中的一个或两个电极中,随后用于利用本领域已知的任何组合物的固体聚合物电解质 80 的燃料电池 83 中。按照需要,这种燃料电池可任选包括合适的气体扩散介质 84 和 85,以便氧化流体和燃料流体的分别分布。

[0064] 对于按照本发明内容制备的样品采用以下测试程序。

[0065] 测试程序

[0066] 催化剂涂覆膜的制备

[0067] 按照以下更全面描述的内容制备各种本发明和其他的固体聚合物电解质。任何这些制备中需要催化剂涂覆膜时,通过以下方式进行制备:将其放置在两个 PRIMEA® 5510 电极(从日本东京的日本 GT 公司(Japan Gore-Tex, Inc., Tokyo, Japan)获得)之间,每个电极上负载 0.4 毫克 Pt/平方厘米。将这种夹层件放置在配备有加热的压板的液压机(PHI 公司(PHI Inc),型号 B-257H-3-MI-X20)的压板之间。顶压板加热至 160°C。将一片 0.25" 厚度的 GR® 片(从 WL 公司(W. L. Gore & Associates, Elkton, MD)获得)放置在每

个压板和电极之间。向该系统施加 15 吨压力,保持 3 分钟,使电极与膜粘合。按照以下描述将制得的催化剂涂覆膜组装到燃料电池中,供后续测试使用。

[0068] 电池硬件和组装件

[0069] 对于所有实施例,对于膜电极组装件 (MEA) 性能和耐久性评价,使用活性面积为 23.04 平方厘米的标准硬件。在本申请的以下部分中将这种硬件称为“标准硬件”。标准硬件由石墨块组成,在阳极侧和阴极侧上具有三通道曲折流场。路径长度为 5 厘米,凹槽尺度为 0.70 毫米宽乘 0.84 毫米深。

[0070] 使用两种不同的电池组装程序。在第一程序 (称为程序 1 号) 中,通过开路电压 (OCV) 保持法 (称为测试程序 1) 评价膜的化学耐久性。在这种电池组装程序中,所用气体扩散介质 (GDM) 是放置在 Carbel® CL 气体扩散层 (GDM) 顶上的 Carbel® MP 30Z 微孔层,它们都从 WL 公司 (W. L. Gore & Associates, Elkton, MD) 获得。用两个 20 密耳的具有 5.0 厘米 × 5.0 厘米正方形窗口 (从美国北卡罗来纳州夏洛特的泰克公司 (Tekra Corp., Charlotte, NC) 获得) 的 UNIVERSAL® ePTFE 垫片 (来自 WL 公司 (W. L. Gore & Associates)) 和两个 1.0 密耳的聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 膜 (以下称为副垫片) 组装电池。副垫片在阳极侧和阴极侧都具有开放的 4.8 × 4.8 厘米的窗口,形成的 MEA 活性面积为 23.04 平方厘米。

[0071] 使用被称为程序 2 号的第二程序组装用于测试 MEA 的功率密度性能的电池,如测试程序 2 中所述。在这种组装程序中,组装件材料与程序 1 号的相同,区别在于,所用 GDM 是 SIGRACET® GDL 25 BC (SGL 碳组 (SGL Carbon Group), 德国), 垫片是两个 10 密耳的 UNIVERSAL® ePTFE 垫片。

[0072] 使用拉紧螺栓上的弹簧垫圈构成所有电池,在操作过程中保持电池上的固定负载。它们被称为弹簧负载的电池。用于电池的组装程序如下所述:

[0073] 1. 在工作台上设置 25 平方厘米的三通道曲折设计流场 (由美国新墨西哥州阿尔伯克基市的燃料电池技术公司 (Fuel Cell Technologies, Inc, Albuquerque, NM) 提供);

[0074] 2. 在流场的阳极侧上设置一片 ePTFE 垫片;

[0075] 3. 在垫片内侧设置一组 GDM,使得 MP-30Z 层面朝上;

[0076] 4. 对 PEN 副垫片的窗口形状副垫片的尺寸进行调节,使其在所有侧面都与 GDM 略微重叠,放置在 GDM 顶上;

[0077] 5. 在副垫片顶上放置阳极 / 膜 / 阴极系统,使阳极侧向下;

[0078] 6. 以相反顺序重复步骤 (2) 至 (4),形成阴极室。在阴极侧上使用的垫片与在阳极侧上使用的相同。

[0079] 7. 在每个电池中共使用 8 个螺栓,所有螺栓都有弹簧垫圈, Belleville 盘簧,从 MSC 工业供应公司 (MSC Industrial Supply Co.) 购得 (目录号 8777849)。然后拉紧螺栓,使预先设定的距离固定,在活性面积中提供目标压缩压力。对于组装程序 1 号和 2 号,该压缩压力目标值分别为 120 和 200 psi。一般通过使用来自传感器产品公司 (Sensor Products, Inc., East Hanover, NJ) 的 Pressurex® 超低膜压力纸确定

[0080] 压缩压力。

[0081] 燃料电池测试

[0082] 对各种 MEA 的化学耐久性和功率密度性能进行评价。建立 95°C OCV 保持条件来评

价膜的化学耐久性,使用 110°C 寿命起始 (BOL) 极化曲线确定膜在自动运行条件下的功率密度性能。这些方案与测试程序 1 和测试程序 2 相同,以下更全面地进行描述。

#### [0083] 测试程序 1

[0084] 按照以下实施例中概括的方式制备待测材料,然后使用以上概括的程序组装成电池。将电池与测试台连接,调节,然后在以下概括的测试温度和压力条件下开始测试。在燃料电池测试台中使用 GlobeTech 气体单元 3-1-5-INJ-PT-EWM(美国新墨西哥州阿尔伯克基市的全球技术公司 (GlobeTech, Inc., Albuquerque, NM)) 和 Scribner 负荷单元 890B(斯伯尼合伙公司 (Scribner Associates, Southern Pines, NC)) 对组装的电池进行测试。这些测试台上的潮湿瓶用从电化学 (Electrochem) 公司 (Woburn, MA) 购得的瓶代替。通过保持瓶的温度仔细控制测试过程中的湿度,通过将测试台与电池之间的所有输入管线加热至高于瓶温度 4°C,防止管线中出现任何冷凝现象。在所有情况下,使用来自 Vaisala (Vantaa, 芬兰) 的露点探针独立测量阳极和 / 或阴极的进口和 / 或出口相对湿度,以确保进口氢气和空气已经增湿到测试温度的所需相对湿度 (RH)。

[0085] 首先在 80°C 的电池温度下,在阳极和阴极上 100% 相对湿度进口气体的条件下,对电池进行调节。两侧的出口气体压力都控制为 25psig。在阳极施加的气体是实验室级别的氢气,其供应流速比将电池中的氢气转化率保持在根据电池中的电流确定的水平的所需流速大 1.3 倍 (即,1.3 倍化学计量值)。将过滤的、压缩的且干燥的空气以 2.0 倍化学计量值的流速供应至阴极增湿瓶。

[0086] 将电池调节 2 小时。调节过程包括在 80°C 条件下使电池在以下条件下循环:设定电势 600 毫伏 30 秒,300 毫伏 30 秒,开路 5 秒,共循环 2 小时。

[0087] 以上程序之后,将电池设定为寿命测试条件。对于所有寿命测定,将这个时刻认定为寿命测试的开始,即等于 0 的时刻。这个方案中的具体测试条件是 (表 1): 电池温度 95°C,氢气和空气都是 50%RH,最低流速分别为 100 和 200 立方厘米 / 分钟。在所有情况下出口压力都是 25 psig。在整个寿命测试期间,电池电势保持 OCV 时的情况。

#### [0088] 化学降解速率

[0089] 对于所有测试,对释放到产物水中的氟离子量进行监控,作为评价化学降解速率的方式。这是一种众所周知的确定包含全氟化磺酸离聚物的燃料电池材料降解的技术。在整个测试过程中,使用 PTFE 涂覆的不锈钢容器在排放口收集燃料电池反应的产物水。使用 F<sup>-</sup> 专用电极 (ORION<sup>®</sup> 960900, 欧姆研究公司 (Orion Research, Inc.)) 确定浓缩水中的氟浓度。然后计算氟释放速率,单位是克 F / 平方厘米 - 小时。本文报告的数字是测试的前 400 小时中计算的平均氟释放速率,如果测试在 400 小时之前停止,则该数字是测试寿命期间计算的平均氟释放速率。

#### [0090] 膜寿命测量

[0091] 通过确定膜中是否存在允许氢气通过的缺陷来评价膜的寿命。在本申请中,所谓氢通量测量是通过测量通过膜的氢气流的流动测试来进行的。首先在测试期间采用在环境压力下进行的 OCV 衰减测量来评价膜的完整性。在测试方案 1 中,这种测量进行时,电池保持尽可能接近实际寿命测试条件。这种环境条件 OCV 衰减测试周期性地,如电池性能所指出的。在进行测试时,通常首先在寿命测试开始的 24 小时内建立膜完整性的起始基线。开始测试之后,在电池寿命开始的初期进行这种程序的频率较低 (如一周一次),随着

电池运行时间变长,进行这种程序的频率提高(如经常是一天一次,直至寿命结束)。测量细节如下:

- [0092] 1. 将阳极侧和阴极侧的出口压力降低至环境压力;
- [0093] 2. 将阳极气体流速提高至 800 立方厘米 / 分钟,将阳极出口压力增大至比环境压力高 2 psi ;同时,将阴极空气流速设定为 0,通过阀关闭阴极侧的输出流;
- [0094] 3. 每秒记录 OCV 值,共记录 180 秒;
- [0095] 4. 对这种测量过程中 OCV 的衰减进行检测。如果衰减明显大于之前观察到的,例如,当开路电压值在小于 30 秒时间内衰减至小于 250 毫伏的时候,进行物理流动检查以确定是否膜损坏;
- [0096] 5. 如果衰减接近之前观察到的,则继续寿命测试。如果物理流动检查有所指示,则按以下方式进行:
- [0097] 6. 将阴极的气体进口与其气源切断,严密加盖。然后将阴极出口与流量计 (Agilent® Optiflow 420, SSI 公司 (Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD)) 相连。阳极进口保持与 H<sub>2</sub>气源连接,阳极出口保持与排气口相连。
- [0098] 7. 将阳极气体流速保持为 800 立方厘米 / 分钟,将阳极出口压力增大至比环境压力高 2psi。
- [0099] 8. 使用流量计测量通过阴极输出的气体流量。
- [0100] 9. 设定失效标准为 2.5 立方厘米 / 分钟,因此,当测得的 H<sub>2</sub>流速大于该值的时候,判定膜已经损坏。
- [0101] 10. 如果符合失效标准,则停止测试,将物理流动检查(大于 2.5 立方厘米 / 分钟)失败时电池在实际测试条件下工作的小时数记录为膜寿命。如果不符合失效标准,则继续对电池进行测试。

#### [0102] 测试方案 2

[0103] 开发测试方案 2 用于评价 MEA 在自动化条件下的 BOL 性能。在这种方案中,按照以下实施例中所述制备材料,按照以上描述组装成电池。然后对电池进行调节,随后使用以下更全面概括的程序进行测试。用于这种方案的测试台是具有 TeledyneMedusa 气体单元 Medusa RD-890B-1050/500125 (特德能量系统 (Teledyne EnergySystems, Hunt Valley, MD)) 和 Scribner 负荷单元 890B 的燃料电池测试台。在增湿瓶外侧增加来自 Parker 的电磁阀,对气体单元进行改进。这些阀控制气体流动方向,因此能在湿循环和干循环中对电池进行测试。

[0104] 这种方案中使用的调节程序与测试方案 1 中所述的相同。调节之后,通过从 OCV 开始对施加的电流密度进行控制并保持 1.5 分钟,然后阶梯式达到以下电流密度和时间间隔,获得一系列极化曲线:10 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,20 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,35 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,65 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,100 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,200 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,400 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,600 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,800 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟,1000 毫安 / 平方厘米 1.5 分钟。然后阶梯式地施加以下电势:500 毫伏 1.5 分钟,450 毫伏 1.5 分钟,400 毫伏 1.5 分钟,350 毫伏 1.5 分钟,300 毫伏 1.5 分钟,250 毫伏 1.5 分钟,200 毫伏 1.5 分钟,记录每个梯度的稳态电流密度。然后,在以相反顺序阶梯式变化电压时记录稳态电流密度,即,200 毫伏 1.5 分钟,250 毫伏 1.5 分钟等。

使用在每个电势条件下的两个稳态电流的平均值作为报告值。

[0105] 对于极化曲线的具体操作条件总结在表 1 中。

[0106] 表 1. 用于测试方案 1 和 2 的操作条件

[0107]

方案编号	电池温度(°C)	电池电势(伏)	气体种类(阳极/阴极)	进口露点(°C)(阳极/阴极)	最小气体流速(阳极/阴极)(立方厘米/分钟)	气体化学计量值(阳极/阴极)	出口压力(阳极/阴极)(psig)
1	95	开路电压	H <sub>2</sub> /空气	50/50	100/200	N/A	25/2
2	110	可变	H <sub>2</sub> /空气	80/80	100/200	1.3/2.0	7/7

[0108] 实施例

[0109] 在以下实施例中,按照 Wu 等人的美国专利申请 2003/0146148 中实施例 5 的内容制备用于制备固体聚合物电解质的离子交换材料,区别在于,对反应物进行调节,以生成当量重量约为 920 的产物。

[0110] 这种聚合物的熔体流动指数 (MFI) 通常为  $6 \pm 2$  克 / 10 分钟,范围是 2-12。通过以下方式测量 MFI:将一个 2160 克的砝码放置在 0.8 厘米长的模头上的活塞上,该模头具有 0.20955 厘米的孔,孔中放置了 3-5 克刚生成的聚合物。对于在 150°C 条件下在 10 分钟内流动通过该孔的聚合物的重量,记录三个独立的测量值。计算 MFI,单位是克 / 10 分钟,以此作为这三个测量值乘 3.333 的平均重量。要使该离子交换材料更稳定,在 70°C 条件下用 500 千帕的 20% 氟 / 80% 氮气混合物处理这种产物 2 个循环,每个循环耗时 6 小时。随后使用本领域中的标准程序对该聚合物进行挤出、造粒和酸化。然后在加玻璃衬的压力容器中通过形成 20-30% 的该聚合物酸形式,10-20% 的去离子水和余量的醇的溶液,制成分散体。密封该容器,以能够保持压力小于 125psi 的足够慢的速率将温度升高到 140°C。在 140°C、约 125psi 条件下保持 2.5 小时。然后通过加入足量的水生成具有所需水百分比的溶液来获得最终溶液。在本文中将该种离聚物称为 1 类离聚物。

[0111] 对于以下使用膨胀聚四氟乙烯 (ePTFE) 膜的实施例,按照 Hobson 等人的美国专利第 6613203 号进行制备。制备与 Hobson 文献中的 2 类 ePTFE 类似的膜,区别在于,调节工艺参数,使得单位面积的质量为  $6.5 \pm 1.5$  克 / 平方米,厚度为 15-25 微米,纵向基质抗张强度约为 267 兆帕 (38725psi),横向基质抗张强度约为 282 兆帕 (40900psi),Gurley 值为 8-12 秒,长宽比约为 29。

[0112] 实施例 1

[0113] 按照以下方法制备通过聚乙烯基膦酸 (PVPA) 与碳结合的含 Ce 过氧化物分解催化剂。预先用烘箱对 Ketjen Black 碳粉末 [1.7779 克] 进行干燥,平衡至室内条件,将其放置在烧杯中,用含有 7.00 克商品 30% 聚乙烯基膦酸溶液和 2.3 克水的溶液进行浸渍。用刮刀充分混合之后,将固体样品放置在马弗炉中,在 20 分钟内在空气中加热至 170-200°C,冷却并平衡至室内条件,产量为 3.88 克。

[0114] 在  $\text{Ce}(\text{III})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1.2556 克] 溶解在 20 毫升水中形成的溶液中,使 3.77 克

这种材料形成浆液,搅拌约 1 小时。然后在真空下过滤固体,用水洗涤 2 次,用丙酮洗涤 1 次,再用水洗涤 2 次,最后用丙酮洗涤,在空气中干燥。然后将样品放置在马弗炉中,在空气中加热至 170℃并保持 20 分钟,然后冷却、均化,储存在管状瓶中。

#### [0115] 实施例 2

[0116] 按照以下方法制备通过聚乙烯基膦酸 (PVPA) 与碳结合的含 Ce 过氧化物分解催化剂。预先用烘箱在 80℃和 4.3 英寸汞柱真空条件下将 3.56 克 Ketjen Black 碳 EC300J 干燥过夜,在有盖的容器中冷却,将其放置在烧杯中。向烧杯中加入 14.00 克聚乙烯基膦酸 (Diversitec PVPA-UP,在水中 30.8%)。用玻璃搅棒搅拌混合物直至均匀。向其中加入 5.03 克去离子水,再搅拌直至均匀。将装有混合物的烧杯放置在真空烘箱中,在缓慢氮气吹扫条件下以  $198 \pm 2^\circ\text{C}$  烘焙 2 小时。然后在连续吹扫条件下将烘箱抽真空至 1.8 英寸汞柱。

[0117] 将制得的重量为 7.5 克的略微结块的黑色粉末转移至 150 毫升烧杯中,加入 60 毫升 3N 的硝酸。在用磁力搅棒进行搅拌的条件下,将混合物加热至大约 60℃。30 分钟之后,使用 #1 Whatman 滤纸和真空瓶过滤该混合物。用 50 毫升去离子水将滤出液冲洗 4 次。

[0118] 该过程再重复两次。在 4.4 英寸汞柱条件下将最终滤出液烘焙 2.5 小时直至干燥。制得的黑色粉末重量为 6.3 克。

[0119] 将所有这些粉末与 2.55 克  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 50 毫升蒸馏水中形成的溶液混合。

[0120] 在烧杯中搅拌该混合物,在 60-70℃的热板上处理 90 分钟。然后按上述过滤该混合物,用 75 毫升去离子水冲洗 3 次。制得的材料在 80℃干燥 2 小时。得到 7.45 克黑色粉末。

[0121] 温和研磨粉末之后,使用 Shimadzu Lab X, XRD-6000 进行 X 射线衍射。结果显示没有明显的晶体峰,但是在大约 24 和 42 度有两个宽散射峰,与大部分为无定形或非晶态的材料一致。

#### [0122] 实施例 3

[0123] 按照与实施例 2 中所述相同的过程制备通过聚乙烯基膦酸 (PVPA) 与碳结合的含 Mn 过氧化物分解催化剂,区别在于,用  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  代替  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0124] (独立于实施例 3,发明人还用 PVPA 和以下分别替代实施例 2 的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的其他金属制备催化剂:  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sa}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。制备的这些催化剂分别含有 Mn、Tb、Sa、Nd、Pr 和 La。)

#### [0125] 实施例 4

[0126] 按照以下方式制备没有载体的 Ce 化合物。在搅拌条件下,向 11 克 32.2% 的 PVPA 水溶液中缓慢加入 8.95 克六水合硝酸铈 (III) 的水溶液。在大约 60℃将形成的沉淀搅拌 1 小时,然后收集在滤纸上。从滤纸上移取滤饼,用大约 70 克去离子水搅拌 5 分钟。这个过程重复 4 次。在 80℃、4.5 英寸汞柱条件下将最终的白色固体干燥 4 小时。最终产物为 6.3 克自由流动的白色细粉。温和研磨粉末之后,用 Shimadzu Lab X, XRD-6000 进行 X 射线衍射。结果显示没有明显的晶体峰,但是在大约 21 度有一个宽散射峰,与大部分为无定形或非晶态的材料一致。

#### [0127] 实施例 5

[0128] 在本实施例中,使用本发明的过氧化物分解催化剂作为一种组分制备复合膜。使

用约 2.5 克实施例 1 中制备的粉末,50 克 1 类离聚物 (10% 固体),10% 水和余量的醇,以及额外的 47 克乙醇,制备油墨。使用斯文机械公司 (Silverson Machines Inc., Longmeadow, MA) 的 AX200 型转子 / 定子搅拌混合器 (以下称为 Silverson.) 以 10000rpm 的转速处理该溶液 15 分钟,然后使用微流化公司 (Microfluidics, Newton, MA) 的 M-700 型微流化器 (以下称为微流化器) 以 12000-15000psi 的条件处理 3 次。然后制备含有 27% 的 1 类离聚物固体,15% 水和余量乙醇的溶液,使用 #40 迈耶棒浇注在含氟聚合物处理的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上。在保持潮湿的状态下,在涂层上拉伸膨胀 PTFE,进行吸入。然后用吹风机干燥这种“第一道处理剂”。通过将 3.265 克上述油墨与 30 克 10% 的 1 类离聚物固体,10% 水和余量乙醇混合,制备第二溶液。然后使用 7 密耳的下拉刀片将这种溶液浇注在干燥的第一道处理剂膜上。第二道处理之后,用吹风机干燥膜,从背衬上取下,在玻璃皿上拉伸,以 160°C 退火 3 分钟。厚度约为 18 微米。(得到最大理论量,估计在加工过程中铈没有损失,每 100 克干燥离聚物含有 0.086 克铈,即,单位干燥离聚物含有 0.086%Ce。)随后,按照以上描述组装 CCM,使得含有过氧化物分解催化剂的侧面朝向阴极。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。

#### [0129] 实施例 6

[0130] 在本实施例中,使用与实施例 5 中所用相同的材料和过程,区别在于,第一道和第二道溶液是相同的。通过将 7.99 克实施例 5 中制备的原始油墨加入 39.982 克 22% 的 1 类离聚物,20% 水和余量乙醇中制备这种浇注溶液。用 7 密耳的下拉刀片进行第一道处理,用 4 密耳的下拉刀片进行第二道处理。膜的最终厚度约为 20 微米。(得到最大理论量,估计在加工过程中铈没有损失,每 100 克干燥离聚物含有 0.22 克铈,即,单位干燥离聚物含有 0.22%Ce。)随后,按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。本实施例样品得到的 Ce 化合物的量是之前实施例的大约两倍。

#### [0131] 实施例 7

[0132] 在本实施例中,制备具有不同浓度的 Ce 化合物的膜。首先,通过将 1.0945 克以上实施例 2 中制备的材料加入在去离子水中含有 20.6% 固体的 8.9905 克离聚物分散体和另外的 7.4807 克去离子水中,制备油墨。将该混合物放置在管状瓶中,用 Silverson 以 10000rpm 的转速分散 25 分钟。将制得的分散体放置在原来的管状瓶中,放在磁力搅拌器上,加入小的 PTFE 涂覆的搅棒。缓慢搅拌分散体几个小时或者搅拌过夜,除去因为高剪切分散形成的气泡。

[0133] 使用去离子水按 2:1 稀释制得的混合物,并搅拌。然后将 6.5 克试样量的稀释混合物与 30 克 22% 的 BD 离聚物混合,再次搅拌。使用这种溶液按实施例 5 中所述制备膜,区别在于,第一道处理中使用 6 密耳的下拉刀片,第二道处理中使用 4 密耳的下拉刀片。膜的最终厚度约为 20 微米。(得到最大理论量,估计在加工过程中铈没有损失,每 100 克干燥离聚物含有 0.18 克铈,即,单位干燥离聚物含有 0.18% 的 Ce。)随后,按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。结果显示,氟释放速率 (FRR) 小于现有技术商品 (比较例 C2), BOL 中的性能接近相等。

#### [0134] 实施例 8

[0135] 在本实施例中,使用本发明的过氧化物分解催化剂作为一种组分制备复合膜。采用与实施例 2 中所述相同的过程对 0.59 克实施例 3 中制备的材料进行热酸洗涤,将其与在



去离子水中含有 20.6% 的固体的 3.55 克离聚物分散体以及额外的 2.95 克去离子水混合。将该混合物放置在管状瓶中,使用转子定子搅拌器 (AX200 型,斯文机械公司 (Silverston Machines Inc., Longmeadow, MA)) 以 10000rpm 的转速分散 25 分钟。使用与之前相同的转子定子搅拌混合器将制得的分散体与 28.94 克 BD 离聚物 (26.92% 固体) 混合。使用 5 密耳的下拉棒将该溶液浇注在含氟聚合物处理的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上。在保持潮湿的状态下,在涂层上拉伸膨胀 PTFE,进行吸入。然后用吹风机干燥“第一道处理剂”。然后使用 3 密耳的下拉刀片将相同的溶液浇注在干燥的第一道处理剂膜上。第二道处理之后,使用吹风机干燥该膜,从背衬上取下,在玻璃皿上拉伸,以 160°C 退火 3 分钟。厚度约为 20 微米。(得到最大理论量,估计加工过程中铈没有损失,每 100 克干燥离聚物含有 0.75 克锰,即,单位干燥离聚物含有 0.75% 的 Mn。)随后,按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。

#### [0136] 实施例 9

[0137] 在本实施例中,使用本发明的组合物作为电极中的一种组分,应用于燃料电池中。通过使用约 2.5 克实施例 1 中制备的粉末,50 克 1 类离聚物 (10% 固体),10% 水,余量乙醇,和额外的 47 克乙醇,制备油墨。使用转子定子搅拌器 (AX200 型,斯文机械公司 (Silverston Machines Inc., Longmeadow, MA)) 以 10000rpm 的转速处理该溶液 15 分钟,然后用微流化器以 12000-15000psi 的条件处理 3 次。

[0138] 另外,按照以下方式制备含有负载在碳载体上的铂的浓缩催化剂油墨:将 7.46 克 Pt/C 催化剂 (SA50BK 类型,NE 化学催化剂公司 (N. E. Chemcat, Inc.), 东京,日本) 与 0.85 克乙醇,86.09 克叔丁醇,80.62 克当量重量为 950 的 Flemion 离聚物 (旭光玻璃公司 (Asahi Glass, Co. Ltd.), 东京,日本) 在 2 升玻璃容器中混合。对该容器抽真空,用氮气填充 3 次,然后打开,用不锈钢刮刀搅拌,转移到 200 毫升瓶中。然后用 Silverston 搅拌器以 10000rpm 的转速混合 30 分钟。

[0139] 通过将 8.1 克含有本发明化合物的油墨加入 45 克 Pt/C/ 离聚物油墨中制备最终油墨。使用下拉刀片将该溶液浇注在 ePTFE 膜上,用吹风机干燥。最终电极含有约 0.12 克/立方厘米的 Pt。随后将其制成 CCM,采用测试方案 1 中概括的程序进行测试,区别在于,在 4 小时的时候进行插入,而不是 2 小时。测试约 400 小时之后的平均氟释放速率为  $4.78 \times 10^{-7}$  克/平方厘米/小时。

#### [0140] 比较例 C1

[0141] 使用 GORE-SELECT® 膜系列 5700 (WL 公司 (W. L. Gore & Associates, EkltonMD)) 按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。氟释放速率大于本发明实施例。

#### [0142] 比较例 C2

[0143] 使用 GORE-SELECT® 膜系列 5720 (WL 公司 (W. L. Gore & Associates, EkltonMD)) 按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 和 2 测试 CCM。氟释放速率大于本发明实施例 (表 4)。

#### [0144] 比较例 C3

[0145] 在本实施例中,以大致与本发明材料相当的浓度范围向膜添加不溶性铈化合物。将氧化铈加入含有 20% 的 1 类固体,20% 水,余量乙醇的溶液中,达到大约 0.02 重量% 的 Ce。

使用 7.5 密耳的下拉刀片将该溶液浇注在含氟聚合物处理的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上。在保持潮湿的状态下,在涂层上拉伸膨胀 PTFE,进行吸入。然后使用吹风机干燥“第一道处理剂”。然后使用 4.5 密耳的下拉刀片将相同的溶液浇注在干燥的第一道处理剂膜上。第二道处理之后,使用吹风机干燥该膜,从背衬上取下,在玻璃皿上拉伸,以 160°C 退火 3 分钟。厚度约为 21 微米。随后,按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。不同于本发明的材料,本比较例中的可溶性 Ce 在膜中是迁移性的,甚至可能在非常侵蚀性的条件下从电池中完全洗出。

[0146] 比较例 C4

[0147] 在本实施例中,以大致与本发明材料相当的浓度范围向膜添加可溶性铈化合物。将  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  加入含有 20% 的 1 类固体,20% 水,余量乙醇的溶液中,达到大约 0.12 重量 % 的 Ce。采用 8 密耳的下拉刀片将该溶液浇注在含氟聚合物处理的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上。在保持潮湿的状态下,在涂层上拉伸膨胀 PTFE,进行吸入。然后使用吹风机干燥该第一道处理剂。然后使用 5 密耳的下拉刀片将相同的溶液浇注在干燥的第一道处理剂膜上。第二道处理之后,用吹风机干燥该膜,从背衬上取下,在玻璃皿上拉伸,以 160°C 退火 3 分钟。厚度约为 20 微米。随后,按照以上描述组装 CCM。采用测试方案 1 测试 CCM。测试结果总结在表 4 中。结果显示氟释放速率大于本发明材料,而且,不同于本发明材料,本比较例中的可溶性的 Ce 在膜中是迁移性的,在非常侵蚀性的条件下甚至可能从电池中完全洗出。

[0148] 表 4. 结果

[0149]

实 施 例	测试方案 1 结果			测试方案 2	
	#测试	寿命时间 (小时)	平均 FRR* (克/平方厘米-小时)	#测试	800 ma/cm <sup>2</sup> 时 的平均 V
5	1	>810	1.76E-08	---	---
6	1	>740	3.28E-08	---	---
7	1	>810	1.33E-08	6	0.568
8	2	>501	1.08E-08	---	---
C1	1	212	4.02E-06	---	---
C2	2	>433	1.06E-07	2	0.565
C3	1	>432	1.26E-07	---	---
C4	2	>427	4.34E-08	---	---

[0150] \* 氟释放速率,按照以上描述计算

[0151] 由表 4 提出的结果可知,本发明实施例都提供了明显更好(更低)的氟释放速率,最多比比较例好两个数量级。

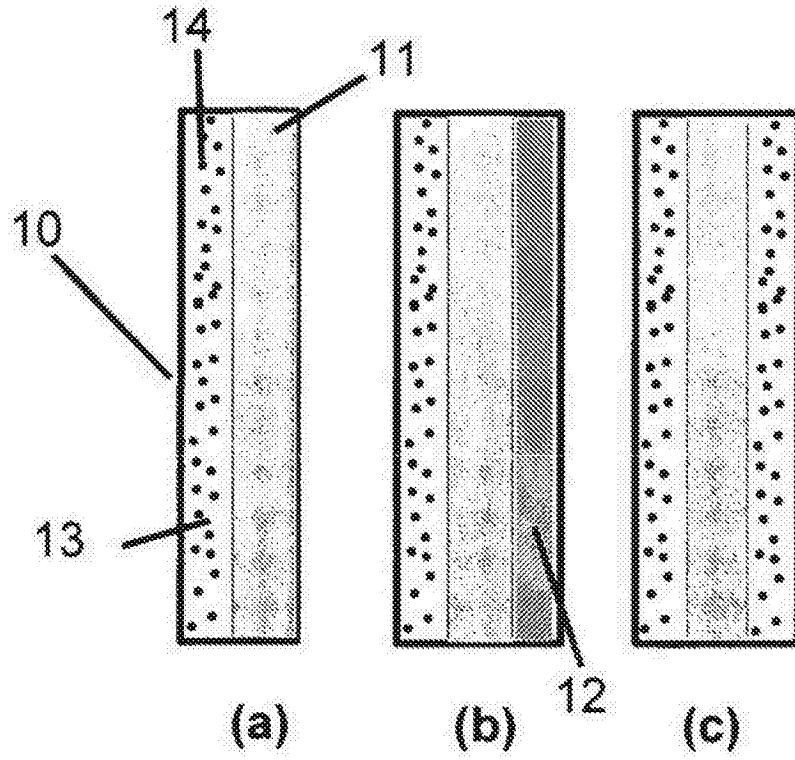


图 1

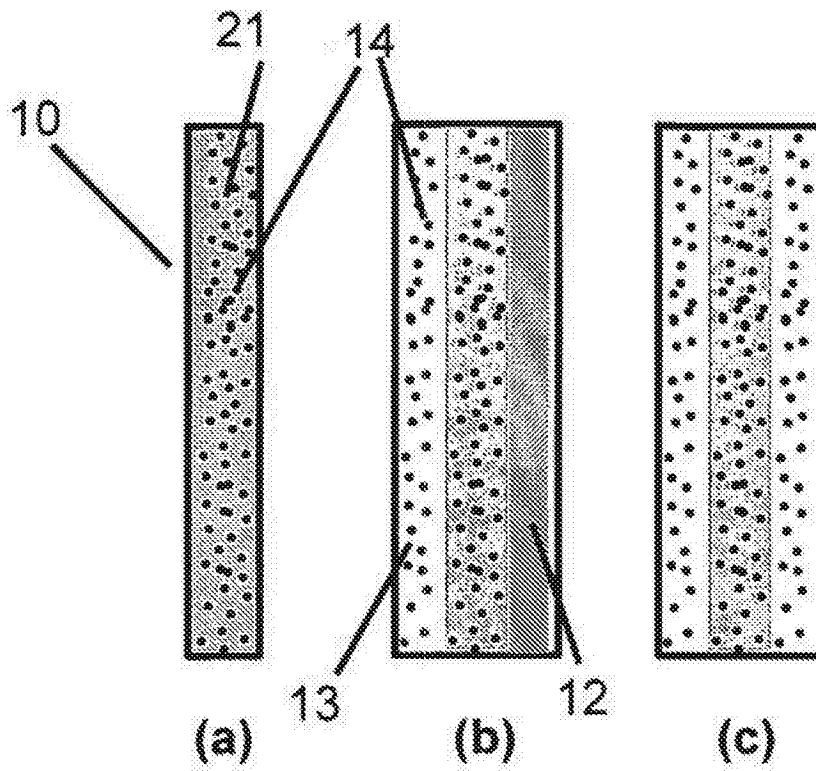


图 2

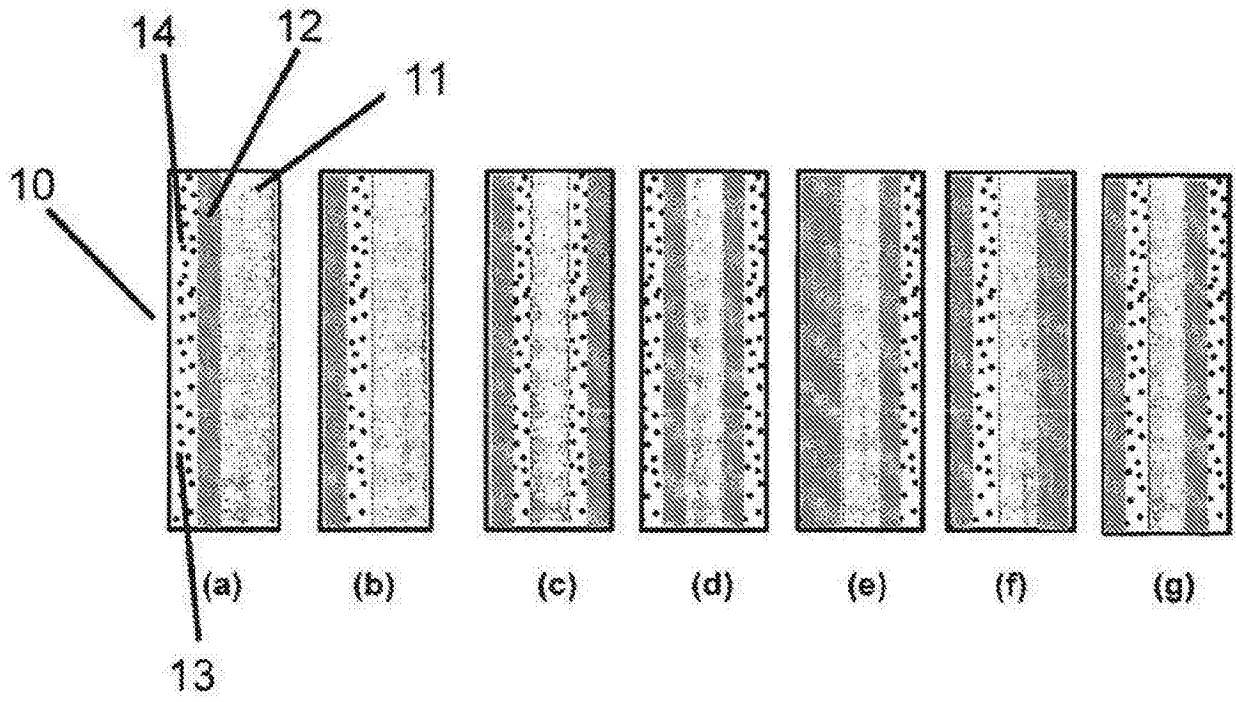


图 3

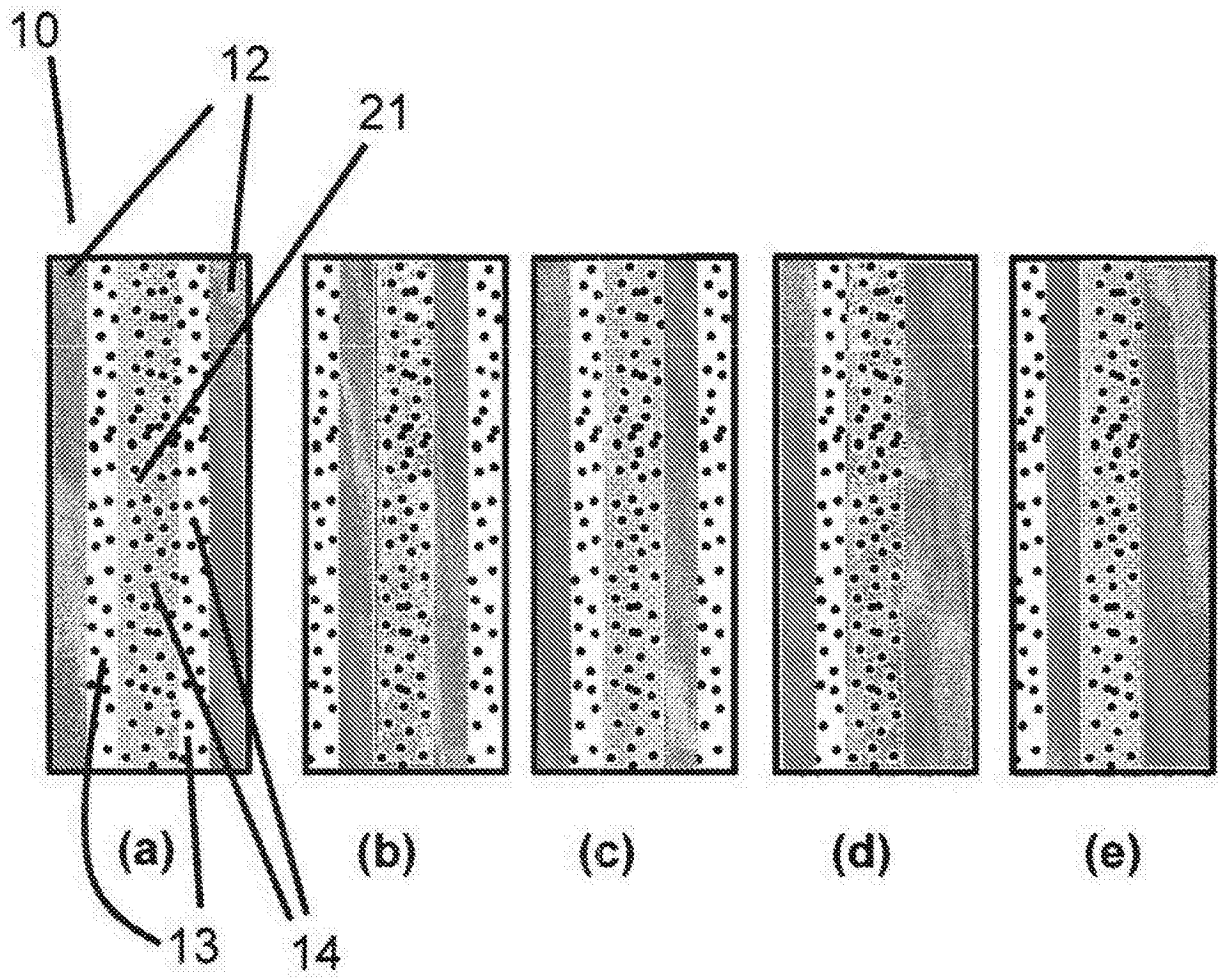


图 4

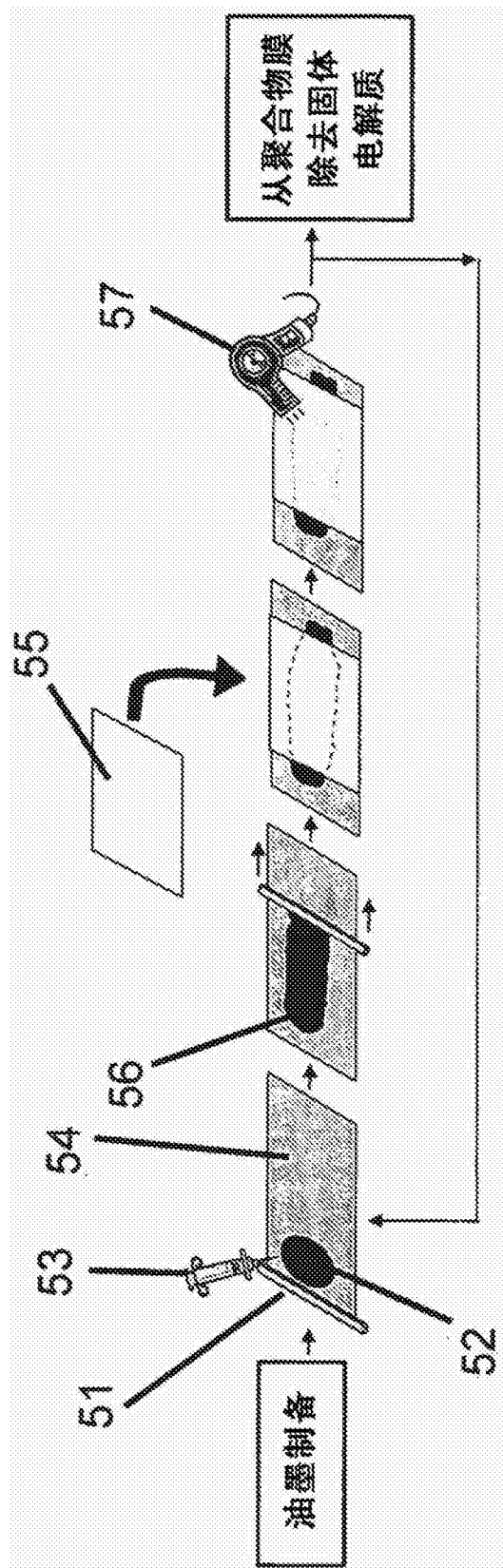


图 5

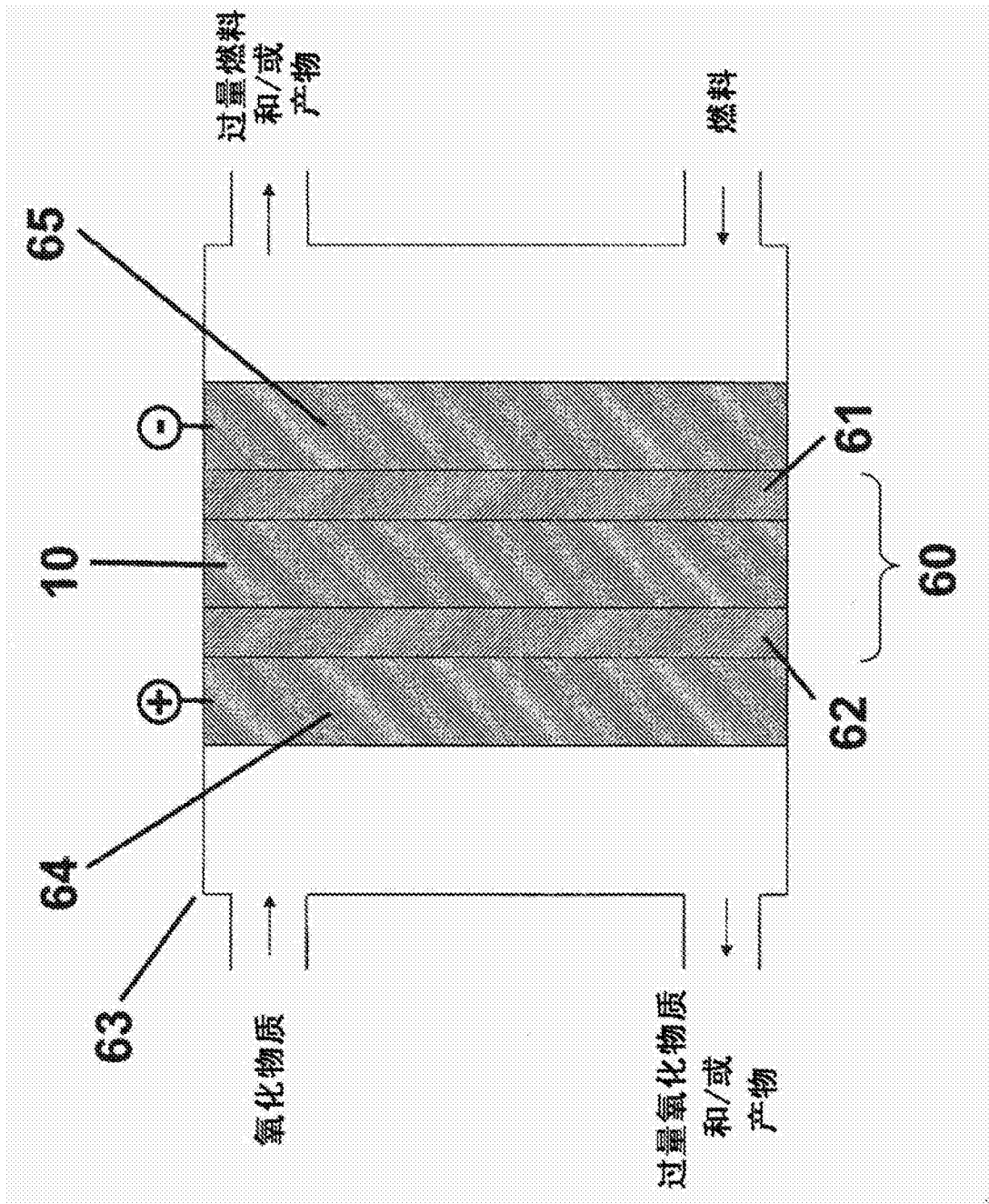


图 6

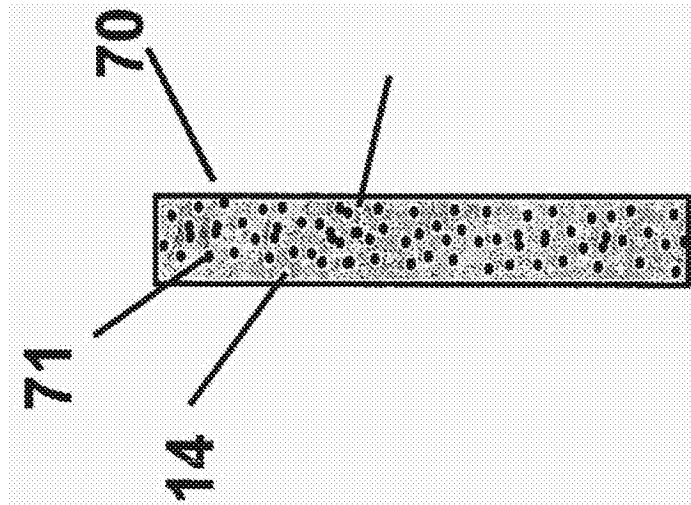


图 7



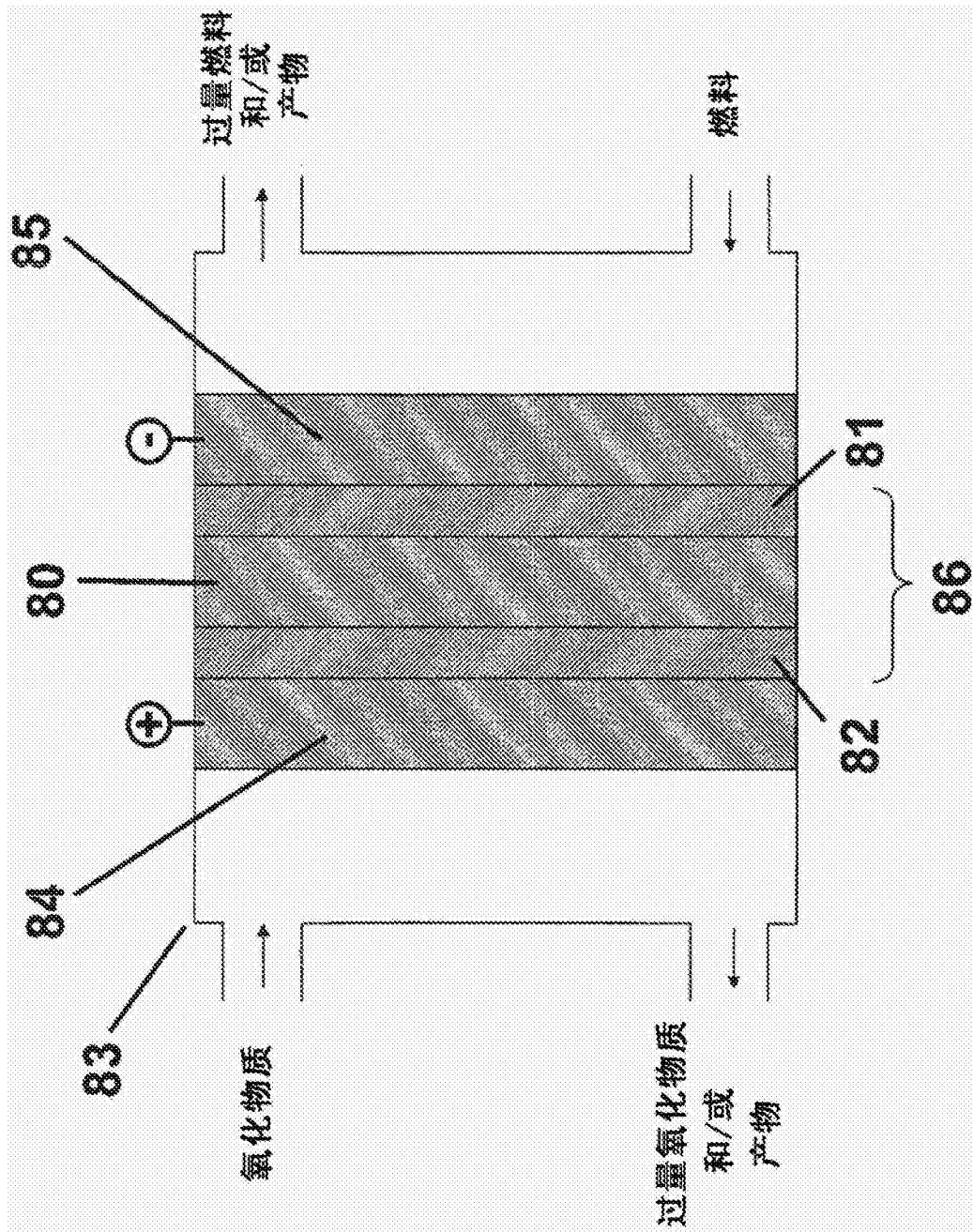


图 8