



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118266106 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 28

(21) 申请号 202280076747.8

(22) 申请日 2022.11.17

(30) 优先权数据

63/281,118 2021.11.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/050224 2022.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/091557 EN 2023.05.25

(71) 申请人 路博润公司

地址 美国

(72) 发明人 T·S·科里根 T·佩特克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 徐国栋 刘娜

(51) Int.Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/0662 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 8/1039 (2006.01)

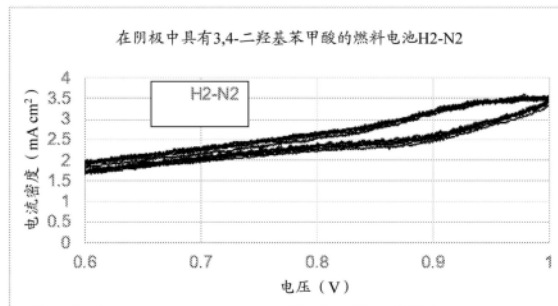
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

碳负载电极

(57) 摘要

所公开的技术涉及一种组合物,该组合物用于通过在膜电极组件的层内包含可逆有机抑制剂来减轻膜电极组件的催化剂层中的碳载体的腐蚀。



1. A一种组合物,所述组合物包含:(a) (i) 含碳化合物、(a) (ii) 离聚物或(a) (iii) (a) (i) 和(a) (ii) 的混合物;和(b) 可逆有机抑制剂。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述离聚物包含离子传导聚合物。
3. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述离聚物包含聚合物,所述聚合物包含磺酸部分。
4. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述离聚物包含全氟磺酸聚合物。
5. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物相对于所述离聚物的所述磺酸部分包含0.2摩尔%至25摩尔%的所述可逆有机抑制剂。
6. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物相对于所述离聚物的所述磺酸部分包含0.2摩尔%至10摩尔%的所述可逆有机抑制剂。
7. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物还包含含碳化合物。
8. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物相对于所述含碳化合物占1phr至50phr。
9. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物相对于所述含碳化合物占5phr至34phr。
10. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物还包含催化剂。
11. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物还包含非离子传导材料。
12. 根据任何前述权利要求所述的组合物,所述组合物还包含溶剂。
13. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括贵金属。
14. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括铂。
15. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括过渡金属。
16. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括铁。
17. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括镍。
18. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括前述物质中任一种的合金。
19. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述催化剂包括非金属催化剂。
20. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂在碳电极上具有相对于RHE在0.5V至1.4V范围内的可逆氧化/还原电势。
21. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂在碳电极上具有相对于RHE在0.9V至1.2V范围内的可逆氧化/还原电势。
22. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆抑制剂包括氢醌或醌。
23. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂包括1,2-二羟基苯-3,4-二磺酸钠盐、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、2,3-二氰基氢醌或3,4-二羟基苯甲酸。
24. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂包括分解过氧化物的物质。
25. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂包括自由基清除剂。
26. 根据任何前述权利要求所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂通过电化学还原

来再生。

27. 根据任何前述权利要求所述的组合物, 其中所述可逆有机抑制剂通过在所述阴极处的电化学还原来再生。

28. 根据任何前述权利要求所述的组合物, 所述组合物还包含含碳化合物。

29. 一种催化剂涂覆膜 (“CCM”), 所述催化剂涂覆膜包含: (i) 电解质膜和 (ii) 催化剂层, 其中所述催化剂层包含含碳化合物和可逆有机抑制剂。

30. 一种气体扩散层 (“GDL”), 所述气体扩散层包含: (iii) 微孔层, 所述微孔层包含含碳化合物和多孔粘结剂; 和 (iv) 碳基底, 其中元素 (iii) 和 (iv) 中的任一者或两者包含可逆有机抑制剂。

31. 一种气体扩散电极 (“GDE”), 所述气体扩散电极包含: (ii) 催化剂层, 所述催化剂层包含含碳化合物, 和以下物质中的至少一者:

(iii) 微孔层, 所述微孔层包含含碳化合物和多孔粘结剂, 和 (iv) 碳基底; 其中元素 (ii)、(iii) 和 (iv) 中的至少一者包含可逆有机抑制剂。

32. 一种燃料电池, 所述燃料电池包括: (i) 电解质膜、(ii) 催化剂层、(iii) 微孔层和 (iv) 碳基底, 其中元素 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 中的至少一者包含可逆有机抑制剂。

33. 一种防止对燃料电池的催化剂层中的含碳化合物的腐蚀的方法, 所述方法包括: 在所述燃料电池的至少一层中包含可逆有机抑制剂;

以及操作所述燃料电池。

34. 一种延长燃料电池膜的寿命的方法, 所述方法包括: 在所述燃料电池的至少一层中包含可逆有机抑制剂; 以及操作所述燃料电池。

碳负载电极

背景技术

[0001] 所公开的技术涉及一种组合物,该组合物用于通过在膜电极组件的层内包含可逆有机抑制剂来减轻膜电极组件的催化剂层中的碳载体的腐蚀。

[0002] 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种有前景的技术,能够使重型车辆应用的动力传动系统多样化,并为传统内燃机提供清洁的燃料替代物。催化剂降解是限制燃料电池达到其最终目标的主要因素之一,轻型车辆的运行时间为8,000小时(150,000英里),重型车辆的运行时间为25,000小时(1,000,000英里),而能源部(DOE)设定的性能损失低于10%。

[0003] 已知燃料电池催化剂层(无论是PEMFC、AFC、DMFC/DEFC)通过层内碳载体的腐蚀而降解。碳载体是高面积导电材料,其充当活性催化剂的机械载体并且还还为电子的传输提供导电性。催化剂中的碳腐蚀会导致催化剂连通性的破坏、电极孔结构的坍塌、疏水特性的损失,并且在含Pt催化剂的情况下会导致Pt颗粒尺寸的增加,所有这些都不利地影响燃料电池系统的效率。

[0004] 碳载体在PEMFC中降解的主要机理是电化学氧化($C+2H_2O \rightarrow CO_2+4H^++4e^-$)。该氧化反应在相对于RHE为0.207V(“可逆氢电极”,出于本文的目的,在水基电解质中0.1摩尔浓度游离质子下测量)下开始发生。然而,当局部区域暂时缺乏氢时(也称为“燃料缺乏”)或当氢-氧(或空气)气体前沿移动通过电池时(在启动和关闭期间经常遇到),其导致相对于RHE至多1.44V或以上的界面电势,其中碳氧化反应的速率足以在几小时或更短时间内消耗所有碳载体。

[0005] 在启动-关闭事件期间,当氢-氧气体前沿在正常操作期间可移动通过电池的阳极侧时,可发生“反向电流机制”,其中阴极在正常操作期间经历氧化电势。在通常为阴极的电极上的高电极电势期间,阴极上的碳可腐蚀,同时质子向阳极穿梭,这与正常燃料电池工作电流相反。一旦氢燃料达到穿过阳极的连续状态,电流和离子流返回到正常机制,并且阴极正常运行(即电化学还原氧)。

[0006] 在氢燃料缺乏事件期间,当在通常为电池的阴极侧上仍存在氧但对通常为电池的阳极侧的氢供应不足时,阳极电势可增加直到实现足够电势以便以可观速率腐蚀碳为止。

[0007] 已经研究或实施了许多材料和工程减轻策略来延长碳载体的耐久性,诸如使用高度石墨化的碳,然而,它们较低的铂利用已经禁止广泛使用。其它研究的策略包括通过优化阴极出口尺寸的电压限制和堆分流。

[0008] 以上没有一种被证明是减轻碳腐蚀的充分解决方案,特别是在操作的启动和关闭期间。

[0009] 除了催化剂降解之外,膜降解是限制燃料电池达到其由能源部(DOE)设定的最终目标的另一个重要因素。

[0010] 对PEMFC的寿命要求和高需求导致聚合物电解质膜(PEM)(一种关键的PEMFC部件)过早失效。随着时间的推移,在PEMFC的正常操作过程中产生的自由基物质和过氧化物与PEM发生化学反应,从而通过降低机械完整性和质子传导性而损害系统性能。

[0011] 解决该问题的当前策略利用全氟磺酸(PFSA)聚合物的端基氟化和悬浮金属抗氧

化剂(Ce或Mn)的用途的一些组合。遗憾的是,未结合的金属抗氧化剂引起质子传导性的不期望的降低并且浸出到燃料电池的其他层中,从而使膜暴露于化学降解并且使催化剂中毒。这些问题同样会发生在阴离子交换膜中。另一种策略试图通过将抗氧化剂共价结合到用作离子交换膜的聚合物上来固定抗氧化剂,但是这种方法需要化学转化,通常涉及额外的连接基团。此外,通过改变浇铸离子交换膜的聚合物,此类方法改变了所得膜的机械性质和电学性质。最后,尽管将一些抗氧化剂掺入PEMFC中可能损害质子传导性和由所述PEMFC产生的电压,但目前的方法无法确定可区分具有合意性质和不合意性质的抗氧化剂的标准。

[0012] 因此,需要一种新的策略来延长燃料电池电极中碳载体的耐久性并延长PEM的寿命以抵抗化学降解。

发明内容

[0013] 所公开的技术通过在膜电极组件组合物的至少一层内采用氧化还原活性分子来解决电极中碳载体降解以及膜化学降解的问题。

[0014] 因此,在一个方面,本技术提供了一种包括含碳化合物和可逆有机抑制剂的组合物。该组合物可以是燃料电池碳载体层、微孔层或催化剂层的组合物。

[0015] 作为催化剂层,该组合物还可包含催化剂以及离聚物和任选的非离子传导材料。

[0016] 在一个实施方案中,可逆抑制剂被固定在含碳化合物上或膜层中。

[0017] 在本发明的另一个方面,本技术涵盖一种包含离聚物和可逆有机抑制剂的组合物。在一个实施方案中,可逆有机抑制剂可被固定到离聚物上。

[0018] 离聚物组合物可与含碳化合物、催化剂和任选的非离子传导材料混合以制备用于燃料电池的催化剂层。

[0019] 组合物中的任一组合物也可作为稀释在溶剂中的“油墨”来递送,以便允许将组合物涂覆到位。

[0020] 本技术还涵盖一种催化剂涂覆膜(“CCM”),该催化剂涂覆膜包括:(i)电解质膜和(ii)催化剂层,该催化剂层包含可逆有机抑制剂。

[0021] 本技术的另一个方面是一种用于燃料电池的气体扩散层(“GDL”),该气体扩散层具有:(iii)微孔层和(iv)碳基底,其中这些层中的任一者或两者包含可逆有机抑制剂。

[0022] 本技术的另一个方面包括一种用于燃料电池的气体扩散电极(“GDE”),该气体扩散电极具有:(ii)催化剂层、(iii)微孔层和(iv)碳基底,其中这些层中的至少一者具有可逆有机抑制剂。

[0023] 本技术的又一方面是一种燃料电池,该燃料电池在以下部分中具有可逆抑制剂:(i)电解质膜;(ii)催化剂层;(iii)与催化剂层电接触的任何其它层,包括但不限于微孔层;和(iv)碳基底,其中至少一层包括可逆有机抑制剂。

[0024] 本技术还涵盖一种通过在燃料电池的至少一层中包含可逆有机抑制剂并操作燃料电池来防止对燃料电池的催化剂层中的含碳化合物的腐蚀的方法。

[0025] 本技术还涵盖一种通过在燃料电池的至少一层中包含可逆有机抑制剂并操作燃料电池来防止燃料电池的膜由于氧化剂(诸如过氧化氢或自由基物质)的化学侵蚀而降解的方法。

[0026] 上述电化学碳腐蚀和膜化学氧化事件在下文中均将被称为“氧化降解事件”。

[0027] 所公开的技术提供一种组合物和方法,其用于通过在膜电极组件的层内包括可逆有机抑制剂来减轻膜电极组件的催化剂层中的碳载体的腐蚀和减轻膜层的降解,从而允许改进的燃料电池。

附图说明

[0028] 图1:3,4-二羟基苯甲酸在燃料电池阴极中的CV。

具体实施方式

[0029] 下面将通过非限制性说明的方式描述各种优选特征和实施方案。

[0030] 除非另有说明,否则成分的所有份数含量均是基于含碳化合物、膜离聚物或它们的组合的100重量份,如通过本公开的上下文所确定的,缩写为“phr”。

[0031] 燃料电池膜电极组件(MEA)通常包含若干层,包括但不限于碳基底层、微孔层和催化剂层,所有层均围绕膜层。当在本文中使用时,术语“MEA”是指包括离子传导聚合物膜层的组件,该离子传导聚合物膜层被催化剂层包围,继而被微孔层包围,并且最后被碳基底层包围。

[0032] “微孔层”在本文中也可称为“MPL”,并且是直接涂覆在碳基底上的含有碳和聚合物(通常为PTFE)的多孔层。

[0033] “碳基底”是有助于负载MEA的层。

[0034] 碳基底和MPL的组合在本文中称为“气体扩散层”或“GDL”。

[0035] 催化剂层可被涂覆在碳基底上,或者在采用MPL时被涂覆在GDL上,或者被涂覆到膜层上。当催化剂层被涂覆在碳基底或GDL上时,其在本文中称为“气体扩散电极”或“GDE”。当催化剂层被涂覆到膜上时,其在本文中称为“催化剂涂覆膜”或“CCM”。

[0036] 膜层由固体离子传导介质组成,其性质通常为聚合物,具有多种功能,包括离子的传输以及阳极和阴极的分离。

[0037] 所有上述命名法对于本领域和文献是常见的,并且将是本领域的普通技术人员熟知的。

[0038] 碳基底层、微孔层和催化剂层中的每一者含有导电含碳化合物,也简称为含碳化合物。因为各个层被夹在一起并接触,所以含碳化合物可在膜的相应侧上的GDE的所有层中导电。

[0039] 含碳化合物可包括例如导电炭黑,诸如,例如“乙炔黑”或“炉黑”,或任何商业等级的导电炭黑,乙炔黑在生产导电共混物方面是优异的。

[0040] 石墨也是众所周知的含碳化合物,并且可以其各种形式中的任一种(包括天然或合成、结晶或无定形)在本技术中采用,只要石墨导电即可。

[0041] 含碳化合物还可包括导电碳纤维、富勒烯、碳纳米管。

[0042] 含碳化合物的类型将根据其中含有载体材料的层而变化,例如,含碳化合物是碳基底的一部分还是催化剂的主体。

[0043] 碳基底例如可包括呈织造碳纤维、碳纤维毡或碳毡形式的含碳化合物,其可包括例如Toray碳纸、Freudenberg碳纸和得自Sigracet的SGL碳纸。碳基底可用可逆有机抑制剂

作为整体组分来制备,或者碳基底可商购且可逆有机抑制剂涂覆于其上,如下文将进一步讨论的。

[0044] 与碳基底相比,微孔层可包括具有高表面积含碳化合物和/或石墨碳。MPL还含有非碳质材料,其可包括PTFE或其他添加剂,其中每种组分的范围为2phr至200phr。微孔层可用可逆有机抑制剂作为整体组分来制备,或者微孔层可商购且可逆有机抑制剂涂覆于其上,如下文将进一步讨论的。

[0045] 催化剂层可包括例如也是高表面积碳的含碳化合物,其可包括例如炭黑材料,诸如Vulcan炭黑或Ketjen炭黑。在此同样,催化剂层可用可逆有机抑制剂作为整体组分来制备,或者催化剂层可商购且可逆有机抑制剂涂覆于其上,如下文将进一步讨论的。

[0046] 可逆氧化还原抑制剂可通过任何方式掺入膜层中,包括但不限于在膜浇铸或吸收到预制膜中之前添加到离聚物分散体中。添加剂可经由导致离子或共价相互作用的合成改性而非共价地或化学地结合至膜离聚物。

[0047] 本技术提供了一种组合物,该组合物通过向含碳化合物或任何MEA层中引入可逆有机抑制剂来实现改进的碳负载电极或聚合物电解质膜,该可逆有机抑制剂充当牺牲材料,该牺牲材料氧化以防止燃料电池氧化降解事件。可通过电场或与氧化剂的化学反应来驱动可逆有机抑制剂的氧化。

[0048] 可逆有机抑制剂是可基于其可逆电化学氧化还原电势来减轻碳腐蚀的化合物。抑制剂的可逆电化学氧化还原电势允许其在低于碳氧化变得明显有害的电势(即相对于RHE, 1.2V)但高于燃料电池电极在正常操作条件下的实际操作电势(例如相对于RHE, -0.2V至1.0V)的电势下被氧化。当可逆有机抑制剂与阴极催化剂层中的含碳化合物电接触并且局部界面电势达到匹配或超过可逆有机抑制剂的氧化电势的值时(通常在燃料电池的启动/关闭或燃料缺乏事件期间),可逆有机抑制剂将优先于含碳化合物被氧化,从而保持催化剂层的完整性。

[0049] 可逆有机抑制剂是可减轻化学氧化剂对膜材料的有害氧化的化合物,例如可在操作期间(特别是在低超电势(即,接近开路)下操作期间)形成的过氧化物自由基的氧化攻击。当形成化学氧化剂时,可逆有机抑制剂可被化学氧化,而不是膜材料。

[0050] 换句话说,在氧化事件期间,可逆有机抑制剂将被氧化成氧化还原活性物质,而不是含碳化合物或膜材料的有害氧化。

[0051] 当在含水环境中时,可逆有机抑制剂可具有相对于RHE在0.5V至1.4V范围内的氧化还原电势。可逆有机抑制剂的示例是在含水环境中具有相对于RHE在0.6V至1.3V,或相对于RHE甚至0.7V或0.8至1.2V范围内的氧化还原电势的化合物。

[0052] 可逆有机抑制剂还必须不使活性催化剂中毒,即,它必须不将催化剂对氧还原的活性降低至有害效果。

[0053] 可逆有机抑制剂的氧化(化学或电化学)还必须具有容易的动力学,使得分子的氧化在燃料电池氧化事件(碳腐蚀或膜)(即不受过电势限制)之前以可感知的速率发生,并且其随后还原至初始状态在需要进一步的随后氧化之前发生。当返回到正常操作并返回到正常电流和电极电势时,氧化还原活性物质将被还原回到其在氧化事件之前的状态,从而使保护性可逆有机抑制剂再生以在随后的氧化事件期间再次被氧化。

[0054] 另外,可逆有机抑制剂必须与导电碳材料接触以被电化学还原并使可逆氧化还原

抑制剂的保护状态再生。为了清楚起见,可逆抑制剂可与含碳化合物一起被包含在任何含碳层中,即碳基底层、微孔层和/或催化剂层或膜中。此外,每一层可含有一种可逆有机抑制剂或两种或更多种可逆有机抑制剂的混合物。

[0055] 满足前述标准的目前已知的可逆有机抑制剂的示例包括许多氢醌/醌,诸如,例如1,4-氢醌磺酸钾;2,5-二羟基苯甲酸甲酯;2,5-二羟基苯甲酸;2,5-二羟基苯甲酸;2,5-二甲氧基苄腈;3,6-二羟基酞腈;3,4-二羟基苯甲酸;2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌。

[0056] 本领域的普通技术人员将能够根据本文所述的技术基于前述标准容易地测试构成可逆有机抑制剂的化合物。所有此类可逆有机抑制剂均涵盖于本公开内容下。

[0057] 用于评估氧化还原电势的一种方法是首先制备一种油墨,该油墨含有碳或碳载铂、质子传导离聚物(诸如全氟磺酸离聚物)、可逆氧化还原抑制剂和载体溶剂(诸如水和异丙醇)的混合物。该油墨使用诸如高剪切混合、超声处理或球磨等技术来均质化。然后将所得油墨沉积到碳电极上,并且使载体溶剂蒸发。这些油墨的配方和形成以及随后形成的电极在通常已知的技术中有详细描述。然后可将所得电极用于三电极电池中并且经由传统电化学技术(诸如循环伏安法)在酸性含水电解质中循环通过各种电势窗以获得氧化还原曲线。循环伏安图以及其它电化学技术(诸如电化学阻抗谱)也可用于推断氧化还原事件发生的动力学速率。从这些循环伏安法实验中,在100mV/s下观察到每种分子的氧化还原活性,并且相对于Ag/AgCl在-0.28V和1.0V之间运行。偶联的还原和氧化反应的测量电势(描述为分子的 E^0)被计算为在第三循环期间以100mV/s扫描速率进行的循环伏安法期间观察到的峰值氧化和峰值还原电流的平均值。

[0058] 在一个实施方案中,本技术提供了一种含有含碳化合物和可逆有机抑制剂的组合物。含碳化合物和可逆有机抑制剂可以简单地混合在一起并物理接触,或者可逆有机抑制剂可被固定到含碳化合物上。固定可以是例如通过本领域已知的将有机组合物共价键合到碳组合物上的方法来将可逆有机抑制剂共价键合到含碳化合物上。此类共价键合技术包括例如经由由芳基重氮盐或芳基碘盐的分解形成的芳基基团的接枝进行的碳官能化。另一种选项是通过经由氧化过程引入氧、氮、硫或其它原子,以及经氧化的含碳材料与可逆抑制剂的进一步共价键形成反应来预官能化含碳材料。

[0059] 当存在于特定层中时,可逆有机抑制剂的量可在以下范围内:1phr至50phr(基于当前特定层的总碳含量),或2phr至40phr(基于当前特定层的总碳含量),或甚至3phr至37phr(基于当前特定层的总碳含量),或4phr至35phr(基于当前特定层的总碳含量),或甚至5phr至34phr(基于当前特定层的总碳含量)。

[0060] 每个MEA层需要以某种方式被沉积以形成层。为了使各层具有允许涂覆的稠度,将溶剂添加到含碳化合物和可逆有机抑制剂的混合物中获得“油墨”。在最简单的实施方案中,这些层可作为“油墨”沉积,其在本文中用于表示最终沉积层的可流动前体,这取决于所采用的涂覆技术。油墨可含有电极的所有组分。例如,油墨可含有含碳化合物、离聚物、附加类型的粘结剂(例如聚合物材料可逆有机抑制剂)和溶剂。沉积该油墨并使溶剂蒸发,留下含碳化合物、离聚物和有机抑制剂的所选层。

[0061] 例如,如上所述,可将微孔层涂覆到碳基底层上。将MPL墨涂覆到碳基底上并使溶剂蒸发,留下MPL含碳化合物和抑制剂。

[0062] 与MPL一样,催化剂层可作为油墨施加。在此同样,可将油墨涂覆到合适的基底(例

如,GDL或膜)上并使溶剂蒸发,留下催化剂层。

[0063] 适用于“油墨”的溶剂可包括例如1-丙醇、2-丙醇、水或适用于分散催化剂材料的其它溶剂的任何组合,这些其它溶剂也适用于所选择的涂覆方法,这对于本领域的普通技术人员来说是容易辨别的。

[0064] 每一层还可包括其它添加剂。例如,MPL可包括粘结剂,诸如PTFE,如已提及的。

[0065] 催化剂层还可包括金属或非金属催化剂,在其上会促进燃料电池的电化学反应。金属催化剂可以是贵金属或过渡金属或它们的任何合金。此类金属的示例包括例如钌、铑、钯、钼、铱、铂、金、银、铜、铈、汞、铁、钴和镍。在一个实施方案中,金属催化剂是铂或铂合金。

[0066] 催化剂层还可包括离聚物聚合物粘结剂。离聚物是可将质子(即, H^+)传输到燃料电池内的反应位点和从燃料电池内的反应位点传输质子的聚合物,并且可帮助分散电极组分。“反应位点”是指电极层中的位点,在该位点处,电子(例如,经由导电碳)、质子(例如,经由离子传导聚合物)和反应气体均可传输至活性催化剂和从活性催化剂进行传输。任何质子传导聚合物都可用作离聚物。通常用作离聚物并适用于本发明的质子传导聚合物的示例是磺酸聚合物。磺酸聚合物在文献中有广泛讨论,并且在本文中不受特别限制。磺酸聚合物的示例包括任何磺酸根离子交换聚合物,即,含有磺酸部分的聚合物。作为示例,磺酸聚合物可以包括但不限于全氟磺酸聚合物、磺化聚(苯并咪唑)聚合物、磺化聚(芳醚)聚合物、磺化聚(醚醚酮)聚合物、磺化聚氯乙烯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和聚(磺苯乙烯)(嵌段共聚物)聚合物,但磺酸可以是现在已知或未来开发的任何其他磺酸聚合物。离聚物的其它示例可包括磺化聚苯并咪唑聚合物、羧酸聚合物、膦酸聚合物、磷酸掺杂的聚合物等。离聚物聚合物粘结剂不受限制,并且可以是现在已知或将来开发的任何质子传导聚合物。

[0067] 催化剂层还可包括非离子传导材料以帮助维持催化剂层的完整性。非离子传导材料的示例可包括聚合物,诸如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、官能化的聚环氧乙烷、官能化的聚环氧丙烷;热塑性聚氨酯。在此同样,非离子传导材料也不受限制,并且可以是现在已知的或将来开发的有助于维持催化剂层完整性的任何材料。

[0068] 特别是关于催化剂,存在首先制备含碳化合物和可逆有机抑制剂的替代实施方案。在替代实施方案中,可通过官能化将可逆有机抑制剂固定到离聚物上,然后将官能化离聚物与含碳化合物、催化剂和任选的非离子传导材料混合。也可以将全部混合物与溶剂混合来制备油墨。

[0069] 在一个实施方案中,本技术提供一种离聚物添加剂组合物。该离聚物添加剂组合物可包括离聚物、任选的非离子传导材料、可逆有机抑制剂和溶剂。

[0070] 可将离聚物添加剂组合物与含碳化合物上催化剂沉积的组合物进行混合以制备催化剂油墨。对于含碳化合物上催化剂沉积的组合物,通常采用还原剂来将催化剂的酸性溶液还原到含碳化合物上。然而,本领域公知的是,催化剂可被沉积在含碳化合物上,并且此类沉积过程不在本技术的范围内,足以说明将催化剂沉积在含碳化合物上的任何方法可被包括在本文中。

[0071] 离聚物添加剂组合物和含碳化合物上催化剂沉积的组合物可被混合在一起以形成催化剂油墨。混合的示例可以是物理搅拌、高剪切混合、超声处理或任何其它类型的混合的任何组合。然后所制备的催化剂油墨将含有:(a)含碳化合物,(b)金属或非金属催化剂,

(c) 可逆有机抑制剂, (d) 离聚物, (e) 任选的非离子传导材料, 它们全部都在 (f) 溶剂中。上述组分的浓度将取决于最终电极中所需的浓度, 如上所述。通常, 催化剂的存在量可为约 5phr 至约 150phr, 或约 20phr 至约 130phr, 或约 40phr 至约 110phr, 或甚至约 60phr 至约 90phr。

[0072] 油墨组合物可由 40% - 99.9% 溶剂和 0.1% - 60% 固体组成, 其中固体由含碳化合物上的催化剂、离聚物和可逆氧化还原抑制剂的混合物组成。油墨中的含碳材料可占含催化剂的油墨或 MPL 油墨中总固体的 25 重量% - 70 重量%。催化剂油墨中的离子传导聚合物可占总固体的 20 重量% - 60 重量%。在催化剂油墨中进行 ORR 的催化剂可占总固体的 1 重量% - 40 重量%。MPL 油墨中的非离子传导粘结剂可占总固体的 20 重量% - 70 重量%。除了 MPL 中的非离子传导材料或催化剂油墨中的离子传导材料之外, 聚合物添加剂可在 MPL 或催化剂油墨中占总固体的 0 重量% - 25 重量%。最后, 可逆有机碳腐蚀抑制剂可存在于 MPL 或催化剂油墨中, 占总固体的 1 重量% - 25 重量%。

[0073] 碳负载电极可通过已知方法由催化剂油墨制备, 诸如, 例如已知的涂覆或印刷技术, 诸如喷涂、贴花涂覆、丝网印刷、喷墨印刷或其它方法, 诸如辊对辊转移、刮刀、压延或任何其它已知方法。

[0074] 本技术还涵盖一种燃料电池, 该燃料电池包括插入或夹在两个催化剂层之间以形成催化剂涂覆膜 (或 CCM) 的电解质膜, 其中两个催化剂层在燃料电池的操作期间充当阳极和阴极。燃料电池还可包括插入或夹在两个气体扩散 (或 GDL) 层之间的 CCM, GDL 层各自包括涂覆到碳基底上的微孔层。

[0075] 本技术还允许一种通过在燃料电池的至少一个含碳层中包括可逆有机抑制剂并操作燃料电池来防止燃料电池内的碳负载催化剂层中的碳腐蚀的方法。

[0076] 所公开的技术通过在膜电极组件组合物的至少一层内采用氧化还原活性分子来解决电极中碳载体降解的问题。

[0077] 除非另有说明, 否则所述每种化学组分的量不包括任何溶剂或稀释油, 这些溶剂或稀释油通常可存在于商业物质中, 即以活性化学品为基础。然而, 除非另有说明, 否则本文提及的每种化学品或组合物应被解释为商品级物质, 其可含有异构体、副产物、衍生物和通常理解为存在于商品级中的其他此类物质。

[0078] 已知上述物质中的一些物质可在最终配制物中相互作用, 使得最终配制物的组分可不同于最初添加的那些。举例来说, 金属离子可以迁移到其它分子的其它酸性或阴离子位点。由此形成的产物, 包括将本发明的组合物用于其预期的用途时形成的产物, 可能不容易描述。然而, 所有此类修改和反应产物都包括在本发明的范围内。本发明包括通过混合上述组分制备的组合物。

[0079] 实施例

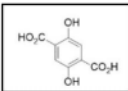
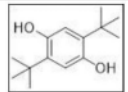
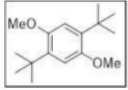
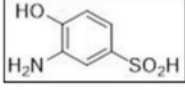
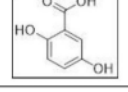
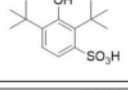
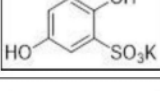
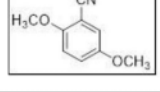
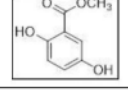
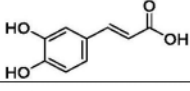
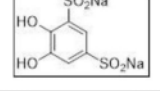
[0080] 如上所述, 通过将候选分子包括在电极油墨中来测量该候选分子的氧化还原电势和活性, 然后在类似于已公开文献中发现的三电极电池构型中的旋转圆盘电极上测试该电极油墨。用于这些测试以专门探测氧化还原活性的油墨由 7.6mg XC-72 碳、40 μ L Nafion D2020 溶液、2.6mL 异丙酮和 7.4mL 去离子水组成, 其中待测分子为 1.5mg。通过在冰浴中超声处理 16 分钟来分散这些油墨。在超声处理后, 将 10 μ L 的所得油墨沉积在得自 Pine Research 的 0.196cm² 玻璃碳电极的尖端上。在油墨沉积之前, 用 0.05 μ m 氧化铝抛光介质来抛光玻璃

碳电极并使其在氮气下干燥。在将油墨沉积在玻璃碳电极的表面上之后,通过以700RPM旋转电极来干燥油墨。一旦油墨干燥,将电极浸入装有0.1摩尔高氯酸的去离子水溶液的玻璃池中。将氮气鼓泡到溶液中30分钟,同时使具有干燥油墨的玻璃碳电极以1600RPM的速度进行旋转。随后,改变氮气供应,使得向电池的顶部空间供应氮气。在这种三电极电池构型中,对电极是由Pine Research供应的铂线圈,并且参比电极是由BaSi提供的在3摩尔氯化钠中平衡的Ag/AgCl电极。将参比电极放置在烧结储器中,该储器在主溶液体积中具有玻璃料,并且该储器填充有0.1M高氯酸。随后的电化学测试用活性氮覆盖层并在玻璃碳电极以1600PRM旋转的情况下进行。

[0081] 相对于Ag/AgCl电极,在-0.28伏至+1.0伏的电势范围内对每种油墨进行多次循环伏安法测试。每次循环伏安法测试均被IR校正为在60-90kHz测量的真实阻抗的90%。从这些循环伏安法实验中,在100mV/s下观察每个分子的氧化还原活性。下表示出了偶联的还原和氧化反应的测量电势(描述为分子的 E°),被计算为在第三循环期间以100mV/s扫描速率进行的循环伏安法期间观察到的峰电流的平均值。下表中报道的 E° 值是从这些实验观察到的感兴趣的氧化还原偶的值。下表中仅报道了一个 E° 值,但对于每种分子,可能存在本文未报道的其它氧化还原偶,例如,如果氧化还原偶具有相对小的峰值电流(表明较低的活性)或在这些应用所关注的窗口之外。表中报告的电势是相对于可逆氢电极电势的。出于这些目的,假设Ag/AgCl参比电极是RHE电极的+0.28V正极。

[0082] 表1

[0083]

分子	结构	相对于 RHE 的 E°
2,5-二羟基对苯二甲酸		0.45
2,5-二-叔丁基-1,4-氢醌		0.48
2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯		0.50
3-氨基-4-羟基-苯磺酸		0.61
N-苯基-1-萘胺 (PANA)		0.61
2,5-二羟基苯甲酸		0.64
2,4-二-叔丁基-3-羟基苯磺酸		0.68
1,4-氢醌磺酸钾		0.80
2,5-二甲氧基苄腈		0.84
2,5-二羟基苯甲酸甲酯		0.84
3,4,5-三羟基苯甲酸		0.85
咖啡酸		0.85
1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠盐		0.92
3,4-二羟基苯甲酸		0.92

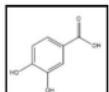
[0084]

2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ)		0.95
2,3-二氰基氢醌		0.98

[0085] 对于其中将可逆有机抑制剂添加到催化剂层中的那些实施方案,催化剂油墨是由 Pt/C 燃料电池催化剂、离聚物、异丙醇和水来制备。此外,在阴极油墨的情况下是可逆有机

抑制剂。然后将油墨涂覆到气体扩散基底上以制备气体扩散电极。然后用热压工艺将商业离聚物膜夹在阳极和阴极气体扩散电极之间。当仅使用碳代替Pt/C时,在燃料电池CV中可以清楚地看到可逆有机抑制剂的氧化还原曲线。图1示出了观察到的来自燃料电池组件的3,4-二羟基苯甲酸的可逆氧化还原电势,其与使用上述实施例中进行RDE台架试验测得的氧化还原电势相匹配。来自燃料电池组件的3,4-二羟基苯甲酸的氧化还原电势也示于下表1中。该数据证实可逆有机抑制剂在操作燃料电池时在OCV处或附近具有氧化还原,并且其能够循环燃料电池中的氧化状态,表明再生机制是可能的。燃料电池中氧化还原活性的进一步暗示是改变阴极的操作电势的能力,其中在可逆氧化还原抑制剂的氧化还原电势不接近用于氧还原的OCV的情况下,具有潜在的负面结果。

[0086] 表2

[0087]	3,4-二羟基苯甲酸		0.93
--------	------------	---	------

[0088] 对于其中可逆有机抑制剂在膜层中被添加到燃料电池的那些实施方案,离聚物被分散在异丙醇和水的溶液中,并且期望的可逆有机抑制剂被添加到该溶液中。然后将该溶液浇铸在平坦表面上。使溶剂蒸发,留下厚度为15微米-20微米的膜。在许多实施方案中,使用5微米-10微米的ePTFE层来负载膜。

[0089] 由该浇铸膜来制造膜电机组件。将每个膜放置在两个保护性垫片之间,两个保护性垫片各自测量为一密耳,使得暴露50平方厘米的膜(“活性区域”),同时膜的外侧边缘被保护性垫片覆盖。在膜的一侧,活性区域被放置为与阳极接触,而在膜的另一侧,活性区域被放置为与阴极接触。每个电极,除了在膜的一侧上接触整个活性区域之外,还覆盖部分保护性垫片,重叠1.85mm。保护性垫片的剩余部分被常规垫片覆盖。每个电极又被气体扩散层覆盖,该气体扩散层在其外侧边缘上由常规垫片界定。碳载铂催化剂存在于两个电极上,其中负载量在0.1mg铂/立方厘米和0.3mg铂/立方厘米之间。

[0090] 使由每个膜制成的膜电机组件经受开路电压(OCV)加速应力测试,以测量在不存在电流且存在显著浓度的过氧化氢及其自由基降解产物的情况下组件的最大操作电压。在25℃下,进行初始测试以确保氢交叉、OCV和循环伏安法(CV)读数正常。接着,进行寿命开始(BOL)表征,在95%相对湿度(RH)、150kPa和80℃下用高频电阻(HFR)/电化学阻抗谱(EIS)来测量氢交叉、CV和VI。然后,进行氢交叉、0.2A/cm²下的EIS以及OCV的测试开始(BOT)测量。OCV条件为30%RH、90℃、150kPa和700/1750sccm H₂/空气。在BOT表征后,进行化学降解测试。在与BOT相同的条件下测量OCV,并且每24小时进行0.2A/cm²下的EIS。继续进行化学降解测试,直到发生故障事件,诸如针孔形成,其标志为OCV的突然下降,或者直到OCV读数低于0.8V。如果OCV维持至少500小时(由能源部定义的基准),则该测试被认为是成功的。接着,进行测试结束(EOT)表征。该测试包括在与BOT表征相同的条件下的OCV、EIS和氢交叉。最后,获得循环和调节之后的极化曲线。氢交叉、CV和VI以与BOL测试相同的方式来测量。表3中报告的数据对应于最初15-20μm厚的膜。所有膜都具有5μm厚的ePTFE载体。

[0091] OCV测试的结果表明,仅包含氧化还原再生添加剂的膜电机组件(氧化还原电势高于0.9V的那些组件)维持其电压至少500小时。

[0092] 表3

[0093]	分子	相对于 RHE 的 E° V	OCV 小时
	基线 (ePTFE 负载的 PFSA, 无添加剂)	--	180 h
	基线 (ePTFE 负载的 PFSA+铈)	n.r.	620 h
	2,4-二叔丁基-3-羟基苯磺酸	0.68	16
[0094]	3,4,5-三羟基苯甲酸	0.85	起始 OCV<0.8 V
	槲皮素	0.87	300
	3,4-二羟基苯甲酸	0.92	>1000
	2,3-二氟基氢醌	0.98	>1000

[0095] 进行流出水收集以分析由燃料电池排放的废水的含量。将可逆有机抑制剂 (3,4-二羟基苯甲酸) 添加到离聚物中降低了流出水中存在的氟离子 (全氟化离聚物的降解产物) 的浓度。

[0096]	3,4-DHBA		
	时间 (小时)	样品 F-离子 (ppm)	OCV (V)
	72	0.13	0.83
	72	0.11	0.83
	120	0.09	0.84
	168	0.08	0.83
	240	0.07	0.87
	288	0.07	0.82
	408	0.07	0.88
	456	0.08	0.87
	504	0.08	0.84
	576	0.08	0.87
	624	0.07	0.87
	672	0.07	0.86
	744	0.07	0.86
	792	0.07	0.86
	840	0.08	0.86

[0097]	基线 (无添加剂)		
	时间 (小时)	样品 F-离子 (ppm)	OCV (V)
	0	0.08	0.50
	48	0.02	
	48	0.01	0.82
	96	0.02	0.81
	168	0.03	0.81
	192	0.05	0.82
	216	0.07	0.81
	312	0.07	0.81
	336	0.10	0.82
	384	0.12	0.83
	432	0.13	0.83
	504	0.14	0.83
	552	0.17	0.83

[0098] 除非在实施例或另外明确指出, 否则本说明书中指定物质量、反应条件、分子

量、碳原子数目等的所有数值量应理解为由词语“约”修饰。应当理解,本文所述的量、范围和比例的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明每种要素的范围和量可与任何其他要素的范围或量一起使用。

[0099] 如本文所用,与“包含”、“含有”或“特征在于”同义的过渡术语“包括”是包括性或开放式的,而并不排除另外的、未列举的要素或方法步骤。然而,在本文中对“包括”的每个陈述中,该术语还旨在涵盖作为替代实施方案的短语“基本上由……组成”和“由……组成”,其中“由……组成”排除未指定的任何要素或步骤并且“基本上由……组成”允许包括另外的未列举的不会实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新颖特征的要素或步骤。

[0100] 一种组合物,所述组合物包含:(a) (i) 含碳化合物、(a) (ii) 离聚物、或(a) (iii) (a) (i) 和(a) (ii) 的混合物,以及(b) 可逆有机抑制剂。

[0101] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 离聚物和(b) 可逆有机抑制剂。

[0102] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物和(b) 可逆有机抑制剂。

[0103] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物、(b) 可逆有机抑制剂;和溶剂。

[0104] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物和(b) 可逆有机抑制剂;和多孔粘结剂。

[0105] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物和(b) 可逆有机抑制剂、多孔粘结剂;和溶剂。

[0106] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物、(b) 可逆有机抑制剂、(c) 催化剂和(d) 离聚物。

[0107] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物、(b) 可逆有机抑制剂、(c) 催化剂、(d) 离聚物和溶剂。

[0108] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物、(b) 可逆有机抑制剂、(c) 催化剂、(d) 离聚物和(e) 非离子传导材料。

[0109] 一种组合物,所述组合物包含:(a) 含碳化合物、(b) 可逆有机抑制剂、(c) 催化剂、(d) 离聚物、(e) 非离子传导材料和溶剂。

[0110] 一种组合物,所述组合物包含离聚物和可逆有机抑制剂。

[0111] 一种组合物,所述组合物包含离聚物、可逆有机抑制剂和溶剂。

[0112] 根据前述句子所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂被固定在所述离聚物上。

[0113] 根据任何前述句子所述的组合物,其中所述可逆有机抑制剂被固定在所述含碳化合物上。

[0114] 一种催化剂涂覆膜(“CCM”),所述催化剂涂覆膜包含:(i) 电解质膜;和(ii) 催化剂层,其中所述催化剂层包含含碳化合物和可逆有机抑制剂。

[0115] 一种气体扩散层(“GDL”),所述气体扩散层包含:(iii) 微孔层,所述微孔层包含含碳化合物和多孔粘结剂;和(iv) 碳基底,其中元素(iii) 和(iv) 中的任一者或两者包含可逆有机抑制剂。

[0116] 根据前述段落所述的GDL,其中所述微孔层包含所述可逆有机抑制剂。根据前述段落所述的GDL,其中所述碳基底包含所述可逆有机抑制剂。

[0117] 一种气体扩散电极(“GDE”),所述气体扩散电极包含:(ii) 催化剂层,所述催化剂层包含含碳化合物;(iii) 微孔层,所述微孔层包含含碳化合物和多孔粘结剂;和(iv) 碳基

底,其中元素(ii)、(iii)和(iv)中的至少一者包含可逆有机抑制剂。

[0118] 根据前述段落所述的GDE,其中所述催化剂层包含所述可逆有机抑制剂。根据前述段落所述的GDE,其中所述微孔层包含所述可逆有机抑制剂。根据前述段落所述的GDE,其中所述碳基底包含所述可逆有机抑制剂。

[0119] 一种燃料电池,所述燃料电池包括:(i)电解质膜、(ii)催化剂层、(iii)微孔层和(iv)碳基底,其中元素(i)、(ii)、(iii)和(iv)中的至少一者包含可逆有机抑制剂。

[0120] 一种防止对燃料电池的催化剂层中的含碳化合物的腐蚀的方法,所述方法包括:在所述燃料电池的至少一层中包含可逆有机抑制剂;以及操作所述燃料电池。

[0121] 虽然为了说明本发明的目的已示出了某些代表性实施方案和细节,但对于本领域的技术人员来说,显然,在不脱离本发明范围的情况下仍可进行各种变化和修改。就这一点而言,本发明的范围仅由以下权利要求限定。

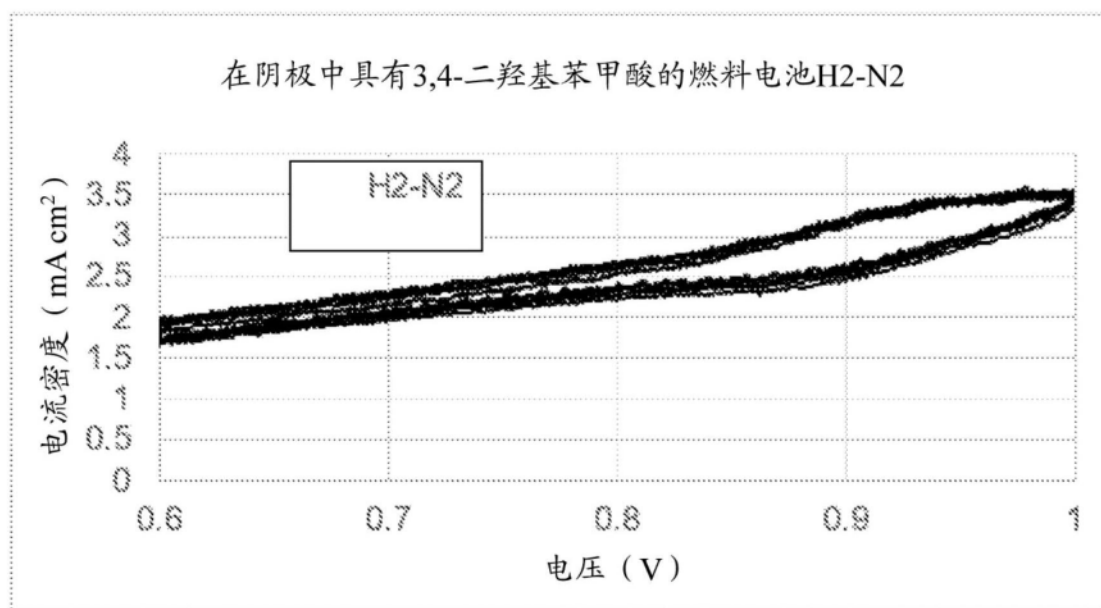


图1