



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102859769 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201180021093.0
 (22)申请日 2011.04.26
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 102859769 A
 (43)申请公布日 2013.01.02
 (30)优先权数据
 61/328,058 2010.04.26 US
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2012.10.26
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2011/033913 2011.04.26
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02011/139678 EN 2011.11.10
 (73)专利权人 3M创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72)发明人 安德鲁·J·L·斯坦巴克
 马克·K·德贝 安德鲁·T·豪格
 (74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 梁晓广 关兆辉

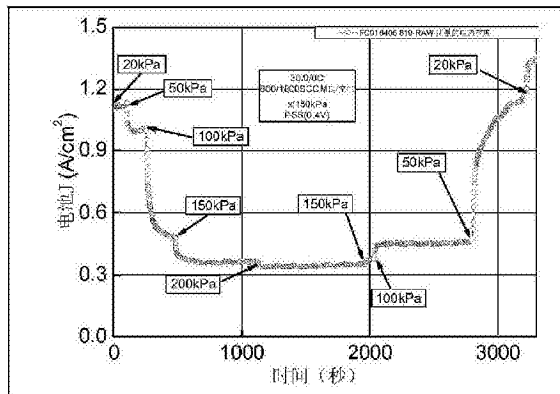
(51)Int.Cl.
 H01M 4/92(2006.01)
 H01M 8/0247(2016.01)
 H01M 8/04089(2016.01)
 H01M 8/04119(2016.01)
 H01M 8/04223(2016.01)
 H01M 8/04746(2016.01)
 (56)对比文件
 US 5925476 A,1999.07.20,说明书第8栏第
 60行至第28栏第4行及附图1、3-4、15-33.
 US 5925476 A,1999.07.20,说明书第8栏第
 60行至第28栏第4行及附图1、3-4、15-33.
 US 2005/0142399 A1,2005.06.30,权利要
 求5、说明书第7-28段及表1.
 CN 1278747 A,2001.01.03,说明书第3页第
 5行至第21页第25行及附图1.
 CN 1841826 A,2006.10.04,说明书第3页第
 1-2行、第6页第8行至第7页第8行、第11页第10-
 23行及附图1、4.
 US 2005/0147863 A1,2005.07.07,说明书
 摘要、第63-69段及附图1-3.
 审查员 周文娟
 权利要求书1页 说明书12页 附图15页

(54)发明名称

通过减小的阳极反应物压力进行的燃料电池水管理

(57)摘要

本发明提供了一种通过保持相对于阴极压力、相对于大气压,或相对于两者的减小的阳极压力以改善的水管理的操作燃料电池的方法。通常,所述燃料电池包括含有纳米结构化薄膜阴极催化剂的膜电极组件。



1. 一种从燃料电池产生电力的方法,所述燃料电池包括具有在阳极压力下被供给有气态阳极反应物的阳极和在阴极压力下被供给有气态阴极反应物的阴极的膜电极组件,其中所述阳极压力低于大气压,并且所述阳极压力低于最大压力,所述最大压力为50kPa或更小,并且保持所述阳极压力连续使用至少1分钟。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳极压力比所述阴极压力小至少20kPa。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳极压力比所述阴极压力小至少80kPa。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳极压力比所述阴极压力小至少100kPa。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中保持阳极压力和阴极压力之间的差值连续使用至少10分钟。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述燃料电池包括具有 $<90\text{kPa}$ 的反应物压降的阳极流场,其中所述阳极压力保持低于所述最大压力。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述燃料电池包括具有 $<50\text{kPa}$ 的反应物压降的阳极流场,其中所述阳极压力保持低于所述最大压力。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述燃料电池包括具有 $<25\text{kPa}$ 的反应物压降的阳极流场,其中所述阳极压力保持低于所述最大压力。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述燃料电池包括具有 $<10\text{kPa}$ 的反应物压降的阳极流场,其中所述阳极压力保持低于所述最大压力。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中保持所述阳极压力低于所述最大压力连续使用至少10分钟。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述阳极压力低于最大压力,所述最大压力为25kPa或更小。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述阳极压力为至少10kPa。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述阳极压力为至少15kPa。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述阳极压力为至少20kPa。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述燃料电池包括具有纳米结构化薄膜阴极催化剂的膜电极组件。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述燃料电池包括具有阳极气体扩散层和阴极气体扩散层的膜电极组件,其中所述阳极气体扩散层的微孔层比所述阴极气体扩散层的微孔层更薄。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述燃料电池系统包括能够保持阳极反应物压力小于大气压的阳极反应物再循环系统。

通过减小的阳极反应物压力进行的燃料电池水管理

[0001] 依据DOE颁布的合作协议DE-FG36-07G017007,在政府支持下做出本发明。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种在减小的阳极操作燃料电池的方法,该方法在某些情况下显示出改善的功率输出。

背景技术

[0003] 美国专利No.5,879,827(其公开内容以引用的方式并入本文)公开了纳米结构化元件,该元件包含负载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须。所述催化剂粒子可包含不同催化剂材料的交替层,该不同催化剂材料可在组成、合金程度或结晶程度方面不同。

[0004] 美国专利No.6,482,763(其公开内容以引用的方式并入本文)公开了燃料电池电极催化剂,该催化剂包含交替的含铂层和含第二金属的低价氧化物层,所述低价氧化物表现出CO氧化的较早发生。

[0005] 美国专利No.5,338,430、No.5,879,828、No.6,040,077和No.6,319,293(其公开内容以引用的方式并入本文)也涉及纳米结构化薄膜催化剂。

[0006] 美国专利No.4,812,352、No.5,039,561、No.5,176,786和No.5,336,558(其公开内容以引用的方式并入本文)涉及微结构。

[0007] 美国专利No.7,419,741(其公开内容以引用的方式并入本文)公开了燃料电池阴极催化剂,该催化剂包含通过如下方式形成的纳米结构:将交替的铂层和第二层沉积于微结构载体上,这可形成一种三元催化剂。

[0008] 美国专利No.7,622,217(其公开内容以引用的方式并入本文)公开了燃料电池阴极催化剂,该催化剂包含负载纳米级催化剂粒子的微结构化载体晶须,该纳米级催化剂粒子以指定体积比和Mn含量包含铂和锰以及至少一种其他金属,其中其他金属通常为Ni或Co。

发明内容

[0009] 简而言之,本发明提供了一种操作包括膜电极组件的燃料电池的方法,该膜电极组件具有在阳极压力下被供给有气态阳极反应物的阳极和在阴极压力下被供给有气态阴极反应物的阴极,其中阳极压力比阴极压力小至少10kPa,在一些情况下小至少20kPa,在一些情况下小至少40kPa,在一些情况下小至少50kPa,在一些情况下小至少80kPa,在一些情况下小至少100kPa,在一些情况下小至少120kPa,在一些情况下小至少200kPa。通常,在连续使用期间保持阳极压力和阴极压力之间的差值。在某些实施例中,保持阳极压力和阴极压力之间的差值小于一分钟。在其他实施例中,通常保持阳极压力和阴极压力之间的差值连续使用至少1分钟,更通常至少10分钟,并且更通常至少20分钟。在一些实施例中,阳极压

力小于最大压力,所述最大压为90kPa或更小,在一些实施例中为80kPa或更小,在一些实施例中为60kPa或更小,在一些实施例中为50kPa或更小,在一些实施例中为25kPa或更小。通常,在连续使用期间保持阳极压力低于最大压力。通常保持阳极压力低于最大压力连续服务至少1分钟,更通常至少10分钟,并且更通常至少20分钟。然而,对于一些实施例而言,保持阳极压力低于最大压力小于1分钟。通常,阳极压力为至少10kPa,更通常至少15kPa,并且更通常至少20kPa。

[0010] 通常,燃料电池包括膜电极组件,所述膜电极组件包括纳米结构化薄膜阴极催化剂。

[0011] 在本专利申请中:

[0012] “膜电极组件”是指包括膜的结构,其包括电解质(通常为聚合物电解质)和至少一个(但更通常的是两个或两个以上)邻接膜的电极;

[0013] “纳米结构化元件”是指针状、离散的微观结构,该结构包括位于其表面至少一部分上的催化材料;

[0014] “纳米级催化剂粒子”是指催化剂材料的粒子,所述粒子具有至少一个面等于或小于约15nm,或具有约15nm或更小的微晶尺寸,所述尺寸由标准2- θ X射线衍射扫描的衍射峰半宽度来测量;

[0015] “纳米级催化剂粒子的薄膜”包括离散的纳米级催化剂粒子的膜、熔融的纳米级催化剂粒子的膜,和为结晶或无定形的纳米级催化剂颗粒的膜;通常为离散的或熔融的纳米级催化剂粒子的膜,并且最通常为离散的纳米级催化剂粒子的膜;

[0016] “针状”是指长度与平均横截面宽度的比大于或等于3;

[0017] “离散的”是指具有独立身份的分开的元件,但并不排除元件之间相互接触;

[0018] “微观”是指具有至少一个面等于或小于约一微米;

[0019] “平面等效厚度”是指,对于分布在表面上的层,其可以是不平坦分布的且其表面可以是不平坦的表面(例如散布在地表上的雪层,或在真空沉积过程中分布的原子层),假设该层的总质量均匀地分布在覆盖与该表面的投影面积相同的面积(注意,一旦忽视不平坦形貌和褶积,该表面覆盖的投影面积小于或等于该表面的总表面积)的平面上而计算出的厚度;

[0020] “双层平面等效厚度”是指第一层(如本文所述)和接下来存在的第二层(如本文所述)的总平面等效厚度。

[0021] 本发明的优点是提供了一种用于燃料电池的改善的操作的方法,具体地讲是包括纳米结构化薄膜催化剂的那些燃料电池。

附图说明

[0022] 图1为在低于大气压下向燃料电池阳极提供燃料气体的设备的示意性图示,在多个实例中有所描述。

[0023] 图2为在低于大气压下向燃料电池阳极提供燃料气体的设备的示意性图示,在多个实例中有所描述。

[0024] 图3为所操作的燃料电池电流密度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0025] 图4为在指示的阳极压力下操作的电池的电流密度相对于电池温度的曲线图,如

在多个实例中所述。

[0026] 图5为在指示的阳极压力下操作的电池的电池电压相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0027] 图6A和B分别为示出了在测试期间的电流密度和电池温度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0028] 图7为所操作的燃料电池的电流密度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0029] 图8为所操作的三种不同的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0030] 图9A和B分别为示出了所操作的三种不同的燃料电池的电池电压和阴极水流出物速率相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0031] 图10为在指示阳极压力下操作的电池的电池电压相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0032] 图11A和B为所操作的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0033] 图12A和B为所操作的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0034] 图13A和B为所操作的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0035] 图14A和B为所操作的燃料电池的电流密度相对于阳极流速的曲线图,如在多个实例中所述。

[0036] 图15A和B为在指示阳极压力下操作的燃料电池的电流密度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0037] 图16A和B为在指示阳极压力下操作的电池的电池电压相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0038] 图17A、B、C和D分别为所操作的燃料电池的阳极流出物水速率、阴极流出物水速率、水收集效率百分比和电池电压电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0039] 图18为在指示阳极压力下操作的电池的电池电压相对于电流密度的曲线图,如在多个实例中所述。

[0040] 图19A和B为在指示阳极压力下操作的电池的电池电压相对于电流密度的曲线图,如在多个实例中所述。

[0041] 图20A和B为在指示阳极压力下操作的电池的电池电压相对于电流密度的曲线图,如在多个实例中所述。

[0042] 图21A和B为使用指示流场操作的燃料电池的电流密度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0043] 图22A和B为使用指示流场操作的燃料电池的电流密度相对于时间的曲线图,如在多个实例中所述。

[0044] 图23A和B为使用指示流场操作的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

[0045] 图24A-F为在指示温度和阳极压力下操作的燃料电池的电流密度相对于阳极压力的曲线图,如在多个实例中所述。

具体实施方式

[0046] 本发明涉及一种通过控制阳极反应物压力(包括低于大气压的压力)来改善聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)性能的操作方法。本发明还描述了结合连接至阳极反应物物料流的压力控制设备的燃料电池系统,该压力控制设备具有在涵盖低于和高于大气压的范围内控制阳极反应物压力的能力。本发明还描述了具有用于阳极反应物压力低于阴极反应物压力的操作的优化的组分的PEMFC。

[0047] 纳米结构化薄膜催化剂(NSTFC)膜电极组件(MEA)相对于基于最先进的常规厚度碳基催化剂的MEA具有许多显著的优点,包括更高的比活性和耐久性。这些优点是超薄电极结构的可能的结果。

[0048] 本发明提出了,根据本方法的燃料电池操作可以显著改善超薄电极MEA在低温和湿润条件下的稳定状态和负载瞬变性能两者。测量表明,在固定的阴极压力下降低阳极压力导致通过阳极反应物物料流的增大产物水移除和通过阴极反应物物料流的产物水移除中的生成物减少,其降低了在阴极的溢流问题和由于溢流而同时增加的性能损失。本发明的一个关键方面是,通过阳极料流的水移除通过以下方式极大地增强:将阳极反应物物料流压力朝向水饱和蒸汽压力降低,在所关注的温度下,这需要将阳极反应物物料流控制在低于大气压下。

[0049] 本发明的目的和优点通过下面的实例进一步说明,但是这些实例中所提到的具体材料及其数量,以及其他条件和细节,均不应被解释为对本发明的不当限制。

[0050] 实例

[0051] 除非另外说明,所有的试剂均得自或可得自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI),或可以通过已知方法来合成。

[0052] 第一和第二实例包括在一系列阳极反应物压力下评估NSTFC MEA。MEA由以下部分构成:NSTF阳极催化剂(在NSTF上的 $\text{Pt}_{68}\text{Co}_{29}\text{Mn}_3$, $0.05\text{mgPt}/\text{cm}^2$)、NSTF阴极催化剂(在NSTF上的 $\text{Pt}_{68}\text{Co}_{29}\text{Mn}_3$, $0.10\text{mgPt}/\text{cm}^2$)、质子交换膜(装入EPTFE支承体的3M850EW离聚物,包含3.5%的Mn添加剂)、阴极GDL(以4%的PTFE处理、在一侧涂布有碳+PTFE+FEP微孔层(MPL)的MRC U105)、阳极GDL(以4%的PTFE处理、但不具有MPL的MRC U105)以及其厚度分别为阳极和阴极各自的GDL厚度的90%的阳极和阴极垫圈。通过在室温下0.5M硫酸浴中安装GDL进一步处理阳极GDL并且保持在1.5V(相对于标准氢电极(SHE))下10分钟;然后将GDL冲洗若干次并且允许其干燥。该电化学处理的意图是轻微地增加阳极GDL的亲水性;随着GDL碳被氧化,其变得更加亲水。通过热辊层合方法将催化剂转移至膜上,从而形成催化剂涂覆的膜(CCM)。将MEA安装在由具有四方螺线型流场的经加工的石墨板构成的 50cm^2 活性区域测试电池中(燃料电池技术),并且在改进的燃料电池技术测试工位上测试。根据图1对测试工位进行了改进,其中使用两个实验室水抽吸器向连接至电池阳极流场出口的压力调节器施加抽吸。在压力调节器之前在真空仪表所测量的,当800SCCM的 H_2 流经电池时,抽吸器能够将氢气压力降低至约15-20kPa。使用压力调节器来将电池阳极反应物物料流的压力从用这个设备可获得的最低压力T(15-20kPa)调整至高达供给压力(在这种情况下为500kPa)。示意图示出了当

前公开的一个具体的实例;也可以使用可以将阳极反应物压力减小并且控制在低于大气压的其他装置,例如以适用于可燃气体的机械泵取代抽吸器和以可变面积阀取代压力调节器。

[0053] 图2示出了本发明的预示的第二实施方式。氢气从增压的供给例如增压的槽流出,穿过调节流向叠堆阳极的反应物的质量流率的流量调节装置。在穿过叠堆后,压力调节子系统调节叠堆内反应物料流的压力。然后,使用泵来保持压力调节子系统的出口处所需的压力以及增加送入再循环控制器的压力。再循环控制器排放总料流的一些馏分并且将剩余的馏分导回至叠堆阳极入口。

[0054] 实例1

[0055] 图3为如下操作的燃料电池的电流密度相对于时间的曲线图。在本实验中,以如下条件操作NSTFC MEA:固定流速为800SCCM的干燥氢气朝向阳极,固定流速为1800SCCM的干燥的150kPa的空气朝向阴极,固定的电池温度为30°C,并且固定的电池电势为0.40V。在实验过程中,通过使用图1中的抽吸装置和压力调节器使阳极反应物压力在20kPa和200kPa之间逐步变化。据发现,电池电流密度是阳极压力的强函数,较低的压力特别是低于大气压的压力导致电流密度和相关功率输出的大幅度增加。

[0056] 实例2

[0057] 测得所谓的“非溢流”曲线随阳极反应物压力和温度的变化。本实验的目的是从电池处于完全水溢流状态开始,确定MEA的性能增加超过 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的最低温度。对于每个阳极压力设置,首先将电池冷却至显示数据的最低温度并且以液态水填充电池,反应物开始朝向电池,设置反应物压力,然后测得电流密度随电池温度的变化。图4为在指示阳极压力下操作的电池的电流密度相对于电池温度的曲线图。在100kPa和更高的阳极压力下,需要至少45°C的电池温度以超过 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度。随着压力降低至低于大气压,电池产生超过 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 所需的最低温度显著降低。在15kPa所需的温度降低至25°C,与100kPa相比改善了20°C。

[0058] 实例3和4

[0059] 在实例三和四中,使用不同的NSTFC MEA,即FC16576;这种MEA与FC16405的不同之处在于阳极GDL没有用0.5M硫酸浴处理,而是制造后直接使用。

[0060] 在第三个实例中,随阳极反应物压力的变化进行“负载瞬变”测试;这个测试检查MEA维持阶跃增加的从非常低至相对高的电流密度的电流输出的能力。测试包括三个步骤:平衡、预处理和负载瞬变。在平衡步骤中,将电池保持在60°C,阳极反应物为696SCCM的 H_2 ,150kPa,140%RH,阴极反应物为1657SCCM的空气,150kPa,140%RH,固定的电池电势为0.6V保持5分钟。在预处理步骤中,将电池在与平衡步骤相同的条件下保持25s但是电流密度为 $0.02\text{A}/\text{cm}^2$,此时阳极反应物压力在20kPa和150kPa之间变化并且将电池多保持5s。在负载瞬变步骤过程中,所有条件与预处理步骤最后5s的条件相同,但是电流密度阶跃增加至 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 。对于每个阳极压力,进行两次试验。

[0061] 图5为在实例3中指示的阳极压力下操作的电池的电池电压相对于时间的曲线图。图5示出了当反应物压力大于或等于100kPa时,电池电压在30s负载瞬变测试期间一直为低于0.0V;一直为低于0.0V表明通过测试失败。当阳极反应物压力降低至50kPa时,电池电压开始低于0.0V,但是然后在7s后自发地增加至约0.60V。当阳极压力为20kPa时,初始电池电压为正0.4-0.5V,并且迅速地上升到0.60V以上。这些结果清楚地表明,减小的阳极反应物

压力极大地提高了负载瞬变性能。

[0062] 在实例四中,在15℃电池温度下的“未溢流”性能被评估为随阳极和阴极压力的变化。电池首先在70℃预处理,阳极反应物料流为800SCCM,50℃的结露点,100kPa的H₂,并且阴极反应物料流为1800SCCM,50℃的结露点,100kPa的空气保持1小时;意图是为了从MEA移除过量的水分,这可以在汽车牵引力燃料电池系统停止之前完成。在预处理后,将MEA冷却至15℃同时没有阳极或阴极反应物流动。接下来,以如下方式操作MEA:在各种阳极和阴极压力下阳极反应物料流为800SCCM干燥的H₂和1800SCCM干燥的空气,同时固定的电池电压为0.40V。

[0063] 图6A和B分别为示出了在测试期间电流密度和电池温度相对于时间的曲线图。在气流开始时,反应物压力为70/100kPa。当将电池设置为0.40V后,电流迅速地上升至超过0.9A/cm²但又迅速地下跌至小于0.25A/cm²。将阳极压力降低至20kPa,导致电流密度迅速增加至大约0.6A/cm²。然后将阴极压力增加至150kPa,导致进一步增益至0.8A/cm²。然后电流密度继续缓慢地增加,同时增加缓慢地增加的电池温度。电流密度超过1A/cm²,电池温度为约18℃。这些结果比实例三中示出的结果(在15℃为0.8v,约0.2A/cm²)约高4倍,可能是由于干燥预处理。

[0064] 实例5

[0065] 在实例五中,使用不同的NSTFC MEA,即FC16630;这种MEA与FC16405和FC16576的不同之处在于阳极GDL没有在0.5M硫酸浴中处理并且也含有微孔层。FC16630可以视为是当前技术的实例。

[0066] 以与实例一(图3)中所示的相同的方式评价FC16630;图7示出这个测试的结果。如实例一中所观察到的,性能随着降低阳极压力而在一定程度上改善,但显著地小于在实例一中所见的。

[0067] 图8汇总了FC16630(GDL具有MPL),FC16405(MRC U105不具有MPL;电化学处理)和FC16576(MRC U105不具有MPL)的电流密度相对于阳极反应物压力。对于所有样品,电流密度随着降低阳极压力而增加。然而,电化学处理的不具有MPL的阳极GDL的性能增益最大,然后是非EC处理的不具有MPL的阳极GDL和增益最低的包含具有MPL的GDL的样品。

[0068] 图9比较了FC16630(阳极GDL具有MPL)和FC16576(阳极GDL不具有MPL)的稳态性能和阴极水流出物速率。FC16576(无MPL)产生的性能比FC16630(具有MPL)高70mV;这种改善的性能与较低的阴极水流出物速率一致。这些结果提供了以下证据:不同的MEA组分由于有效的水管理行为的改变可导致性能显著改善。这些性能改善符合自阳极的较高的水移除速率。

[0069] 图8和图9显示了,改变阳极GDL(具体地讲阳极GDL的水管理性质)可能是有益的。有益效果是由于相对于阴极GDL增加了阳极GDL的水移除能力。移除阳极GDL的MPL以及例如通过电化学处理将阳极GDL背衬制作得更加亲水是增加阳极GDL水移除能力的两种方式。MPL为具有细小孔的疏水层,并且需要非常高的压力以驱动水穿过MPL。GDL背衬比MPL具有较大的孔,但仍然是适度疏水的并且因此在没有明显压力时不能传输液态水。移除MPL就移除了这种障碍,并且将GDL背衬制作得更加亲水允许水更加容易地穿过GDL。因此,本发明中的改善的MEA的一般例子为阳极GDL比阴极GDL对于水移动具有较少的限制。

[0070] 实例6

[0071] 燃料电池系统必须忍受从低于冰点的温度启动,MEA在系统停止之前在高温下干透以允许在系统重新启动时成功操作。通过将MEA在一定程度上干透,燃料电池反应在低于冰点时重新启动产生的水可以被PEM和多孔的GDL带走而不会阻断反应物传送至催化剂层。希望最小化进行该预处理所需时间量以最小化寄生损失。

[0072] 图10示出干透预处理随阳极压力的变化的例子。固定的操作条件为80°C的电池温度,696/1657SCCM的H₂/空气反应物流速,53C的阳极和阴极结露点,0.05A/cm²的固定的电流密度和100kPa的阴极压力。固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW,阳极和阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺线型。

[0073] 在上述条件下,由于蒸发干燥从MEA移除的水直至在MEA的水含量和反应物料流的水含量之间达到稳态。由于PEM电阻增加,电池电压随着MEA干透而降低。因此,电池电压是干燥状态的量度。图10示出了随着阳极压力减小,由于MEA的干燥,电池电压的降低速率显著增加。随着阳极压力降低,达到某一电池电压降低(由于MEA干透)所需的时间降低。因此,这个例子示出了可以在低于大气压的阳极压力下实现改善的预处理。

[0074] 实例7

[0075] 图11A和B显示了相对于阳极GDL背衬的0.4V的电流密度随阳极压力的变化。图11A和B对于具有不同阳极背衬的不同阳极GDL比较了0.4V的电流密度输出随阳极压力的变化,所有不同阳极GDL在背衬中均不具有MPL并且含有少量或没有PTFE,如与具有6%PTFE并且包含MPL的基线MRC U105相比。阳极GDL为霍林斯沃斯和沃思(Hollingsworth and Vose)“5密耳”(原样使用,不具有MPL),MRC U105(0.1%的PTFE处理,不具有MPL),弗洛伊登伯格(Freudenberg)H2315(原样使用,不具有MPL),巴拉德(Ballard)1071HCB(原样使用,不具有MPL)和弗洛伊登伯格(Freudenberg)X0090(原样使用,不具有MPL)。固定的操作条件为30°C的电池温度,800/1800SCCM的H₂/空气干燥反应物流速和150kPa的阴极压力。固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺线型。

[0076] 据观察,弗洛伊登伯格(Freudenberg)H2315和X0090(原样使用,未处理)与其他GDL(包括基线)相比在大部分阳极压力范围内显示出明显更高的J。这些结果表明,阳极GDL背衬结构方面在冷却温度可以对性能具有强效影响,并且该影响以低于大气压的阳极压力进行扩大。

[0077] 实例8

[0078] 图12A和B显示相对于阳极GDL MPL、阳极GDL背衬PTFE含量的0.4V的电流密度随阳极压力的变化。图12A和B比较了基于MRCU105背衬的不同的阳极GDL的0.4V的电流密度输出随阳极压力的变化。变量包括存在MPL或不含MPL,背衬中的PTFE含量和阳极压力。固定的操作条件为30°C的电池温度,800/1800SCCM的H₂/空气干燥反应物流速,和150kPa的阴极压力。固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺线型。

[0079] 对于所有的情况,J随着阳极压力从200减小至50kPa而增加。从阳极移除MPL导致在50-75kPa的阳极压力范围内电流密度输出的显著增加。这些结果为本发明的若干方面提

供了数据。首先,以低于大气压的阳极压力的操作可以导致在低温下显著的性能改善。第二个方面为可以在低温下通过从阳极移除MPL从而促进水移出阳极而获得的改善性能。

[0080] 实例9

[0081] 图13A和B显示了相对于阳极GDL背衬的0.4V的电流密度随阳极压力的变化。图13A和B对于具有不同阳极背衬的不同阳极GDL比较了0.4V的电流密度输出随阳极压力的变化,所有不同阳极GDL在背衬中均不具有MPL并且含有少量的或没有PTFE,如与具有6%PTFE并且包含MPL的基线MRC U105相比。阳极GDL为霍林斯沃斯和沃思(Hollingsworth and Vose)“5密耳”(原样使用,不具有MPL),MRC U105(以0.1%的PTFE处理,不具有MPL)和弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315(原样使用,不具有MPL)。固定的操作条件为30℃的电池温度,800/1800SCCM的H₂/空气干燥反应物流速,和150kPa的阴极压力。固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺旋线型。

[0082] 对于两个工位,据观察,弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315(原样使用,未处理)与其他GDL(包括基线)相比在大部分阳极压力范围内显示出明显更高的J。这些结果表明,阳极GDL背衬结构方面在冷却温度可以对性能具有强效影响,并且该影响以低于大气压的阳极压力进行扩大。

[0083] 实例10

[0084] 图14A和B显示了,在多种阳极流速下相对于阳极GDL背衬的0.4V的电流密度。图14A和B对于具有不同阳极背衬的不同阳极GDL比较了0.4V的电流密度输出随阳极流速的变化,所有不同阳极GDL在背衬中均不具有MPL并且含有少量的或没有PTFE,如与具有6%PTFE并且包含MPL的基线MRC U105相比。阳极GDL为基线和弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315(原样使用,不具有MPL)。固定的操作条件为30℃的电池温度,1800SCCM的空气干燥反应物流速和75/150kPa的阳极/阴极压力。固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺旋线型。

[0085] 对于所有的情况,电流密度随着阳极流速从800增加至1400SCCM而增加,并且对于大部分情况,随着流速增加至2000SCCM而观察到电流密度的进一步增加。对于两个工位,据观察,弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315(原样使用,未处理)与基线GDL相比所有的阳极流速,显示出明显更高的J。

[0086] 这些结果表明,在低于大气压的阳极压力下阳极GDL类型可以对性能具有强效影响。

[0087] 实例11

[0088] 图15A和B显示了启动瞬变随阳极压力和电池温度的变化。图15A表示10℃的数据和图15B表示30℃的数据。图15A和B比较了启动瞬变性能随阳极压力和电池温度的变化。启动瞬变是在假设系统停止后估计MEA可以实现额定性能的速率的方法。在这个测试中,首先在80C,30/30%RH,0/0psig H₂/空气,696/1657SCCM和固定的0.05A/cm²的J下将MEA预处理5分钟;这个步骤设置了MEA的初始湿润水平。接下来,终止所有的反应物并且将电池停止并冷却至任意温度,在上述情况中为10℃或30℃。上述曲线图示出了接下来的步骤,其中在t=0时若干步骤同时发生;反应物流速设置为696/1657SCCM,压力设置为x/150kPa(x在曲线图

中注明),并且电池电势保持固定在0.60V。记录电流随时间推移的变化。“较好的”启动瞬变是迅速实现高J并且可以在初始10秒钟内保持尽可能多的J的那些启动瞬变。

[0089] 固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW,阳极GDL为弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺线型。

[0090] 对于所有的情况,据发现,电流在t=0时从0A/cm²迅速增加至约6-7秒时的某些峰值J,约6-7秒后J随时间推移而一定程度地降低。据发现,峰值J对阳极压力相对不敏感,但是发现随时间推移保持高J的能力是阳极压力的强函数。对于10和30C两种情况,在t=30s时将阳极压力从200kPa降低至20kPa导致J增加2倍,这将导致至少快约2倍的系统启动。这些结果示出了,本发明的一个方面,低于大气压的阳极压力导致启动瞬变性能显著改善。

[0091] 实例12

[0092] 图16A和B显示了润湿负载瞬变随阳极压力和电池温度的变化。图16A表示50°C的数据和图16B表示60°C的数据。图16A和B比较了润湿负载瞬变性能随阳极压力和电池温度的变化。负载瞬变测试是评估MEA可以在多大程度上忍受假设的从空载/低功率向高功率的转变的方法。在这个测试中,首先在50或60C,140/140%的RH,150/150kPa的H₂/空气,696/1657SCCM和固定的0.6V电压下将MEA预处理5分钟;这个步骤将MEA的初始湿润水平设置为高度溢流水平,代表了最糟糕情况的场景。接下来,将电池在固定的0.05A/cm²的电流密度下保持20s以模拟空载状态。接下来,将阳极压力调节为上述曲线图所规定的值并保持10秒钟。上述曲线图示出了接下来的步骤,其中电流密度阶跃增加至1A/cm²。记录电池电压随时间推移的变化。“较好的”负载瞬变是迅速实现高V并且可以经30秒钟测试持续时间保持高V的那些负载瞬变。“失败的”负载瞬变是电池电压在测试持续过程中为<约0V的负载瞬变。

[0093] 固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW,阳极GDL为弗罗伊登伯格(Freudenberg)H2315,阴极GDL为2979,以及阳极和阴极流场为50cm²四方螺线型。

[0094] 对于50和60C试验两者,据发现负载瞬变性能随着降低阳极压力而改善。在50C,在t=0s时所有情况下的电池电压是低的,但是随着阳极压力从150kPa降低至50kPa降低至20-25kPa而实现正压所需的时间降低;对于150kPa的情况,MEA瞬变失败。在60C,同样地发现电池电压增加和稳定化的速率随着阳极压力降低而改善。

[0095] 这些结果指出本发明的一个方面,以低于大气压的阳极压力的操作可以极大地改善MEA的负载瞬变性能。

[0096] 实例13

[0097] 图17A-D显示了稳态恒电流性能和MEA水平衡随阳极压力的变化。图17A-D比较了稳态恒电流性能和MEA水平衡随阳极压力的变化。这些测试使人们对本发明的性能改善的机制有所了解。在这个测试中,将电池在固定的电流密度下保持约60分钟的一段时间,在这段时间内监测电池电压并且从阴极收集水,并且在一些情况下,计算阳极电池流出物料流和各自流出物速率。收集水以确定MEA产生的水退出电池的位置。在这个测试中,将MEA保持在50°C,0/0%的RH,x/150kPa,696/1657SCCM的H₂/空气中,固定电流密度为1A/cm²。

[0098] 固定的MEA构造变量为:阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF,阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF,PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW,阳极GDL为弗罗伊登伯格

(Freudenberg) H2315, 阴极GDL为2979, 以及阳极和阴极流场为 50cm^2 四方螺线型。

[0099] 据观察, 通常随着阳极压力降低, 通过阴极流出物料流离开电池的水量降低并且通过阳极流出物料流离开电池的水量增加。这些结果清楚的表明, 促进水从阳极移除对于改善性能是有益的。

[0100] 实例14

[0101] 图18比较了恒电流恒定化学计量比性能随阳极压力的变化。在这个测试中, 电池的J从 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 阶跃增加至其最大J或 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ (以较小者为准), 然后J再次降低, 并且监测电池电压。在这个测试中, 将MEA保持在30C, 0/0%的RH, CS2/2的H2/空气, J步长为 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$, 60s/步长。为了清楚起见, 曲线图仅示出了低→高J部分的扫描。

[0102] 固定的MEA构造变量为: 阳极催化剂为 $0.05\text{PtCoMn}/\text{NSTF}$, 阴极催化剂为 $0.10\text{PtCoMn}/\text{NSTF}$, PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW, 阳极GDL为弗罗伊登伯格 (Freudenberg) H2315, 阴极GDL为2979, 以及阳极和阴极流场为 50cm^2 四方螺线型。

[0103] 随着阳极压力从150–200kPa减小至100kPa或更小, 最大可达到的电流密度从约 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 增加至 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ 。电池V在适度J (例如 $1\text{A}/\text{cm}^2$) 下通常随着阳极压力从100kPa降低至30kPa而增加。这个结果符合本发明, 也就是说随着阳极压力相对于阴极降低而改善性能, 特别是当阳极压力为低于大气压时。

[0104] 实例15

[0105] 图19A和B显示了相对于两种MEA类型的阳极压力的恒电流、恒定流速性能。图19A表示NSTF和图19B表示常规Pt/C催化剂。在这个测试中, 电池的J从 0.02 – $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 阶跃增加至其最大J或 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ (以较小者为准), 然后J再次降低, 并且监测电池电压。在这个测试中, 将MEA保持在30C, 0/0%的RH, CF800/1800SCCM的H2/空气, 对数J步长为15步长/十进位, 30s/步长; 阳极/阴极压力为 $x/150\text{kPa}$ 。

[0106] 图19A示出NSTF MEA的结果; MEA构造变量为: 阳极催化剂为 $0.05\text{PtCoMn}/\text{NSTF}$, 阴极催化剂为 $0.10\text{PtCoMn}/\text{NSTF}$, PEM为不具有添加剂的20u的3M 850EW, 阳极GDL为弗罗伊登伯格 (Freudenberg) H2315, 阴极GDL为2979, 以及阳极和阴极流场为 50cm^2 四方螺线型。图19B示出Pt/C MEA的结果; MEA构造变量为: 阳极催化剂为 $0.10\text{Pt}/\text{C}$, 阴极催化剂为 $0.30\text{Pt}/\text{C}$, PEM为具有添加剂的20u的3M850EW, 并且阳极和阴极GDL为2979。

[0107] 对于NSTF MEA, 随着阳极压力从150kPa降低至50kPa可观察到极限电流密度显著增加; 随着压力降低至25kPa未观察到进一步的增益。对于Pt/C MEA, 未观察到极限电流密度的显著改变。在50kPa, NSTF MEA实现与Pt/C MEA类似的极限电流。

[0108] 实例16

[0109] 图20A和B显示了相对于两种具有NSTF MEA的阳极GDL类型的阳极压力的恒电流、恒定流速性能。图20A表示弗罗伊登伯格 (Freudenberg) H2315和图20B表示具有4%的PTFE的MRC U105。在这个测试中, 电池的J从 0.02 – $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 阶跃增加至其最大J或 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ (以较小者为准), 然后J再次降低, 并且监测电池电压。在这个测试中, 将MEA保持在30C, 0/0%的RH, CF800/1800SCCM的H2/空气, 对数J步长为15步长/十进位, 30s/步长; 阳极/阴极压力为 $x/150\text{kPa}$ 。

[0110] 图20A示出具有弗罗伊登伯格 (Freudenberg) H2315 GDL的NSTF MEA的结果和图20B示出了具有带有4%的PTFE的MRC U105GDL的NSTF MEA。通用MEA构造变量为: 阳极催化剂

为0.05PtCoMn/NSTF, 阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF, PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW, 阴极GDL为2979, 以及阴极流场为50cm²四方螺旋线型。图20A阳极流场为四方螺旋线型, 并且图20B阳极流场为双螺旋线型。

[0111] 随着阳极压力从150kPa降低至25kPa, 两种MEA显示出改善的性能。图20A上示出的MEA在所有的阳极压力下具有优秀的性能。这些结果符合本发明, 也就是说降低的阳极压力改善了性能并且阳极GDL可以影响低T性能。

[0112] 实例17

[0113] 图21A和B比较了压力瞬变性能随阳极流速和阳极流场的变化。图21A表示约20kPa的数据和图21B表示100kPa的数据。压力瞬变是评估MEA被在溢流条件下操作后可以实现的额定性能的速率的方法。在这个测试中, 首先将MEA在30C, 0/0%的RH, 150/150kPa的H₂/空气, 800/1800SCCM和0.7V的固定的电池V下预处理5分钟; 这个步骤设置MEA的初始湿润水平为高度溢流。接下来, 将电池电势设置为0.4V保持约1min, 然后将阳极压力从150kPa减小至20kPa(左)或者100kPa(右)。记录电流随时间推移的变化。“较好的”压力瞬变为迅速达到高J的那些压力瞬变。

[0114] 固定的MEA构造变量为: 阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF, 阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF, PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW, 阳极GDL为具有4%的PTFE的U105, 阴极GDL为2979, 以及阴极流场为50cm²四方螺旋线型。阳极流场为四方螺旋线型、双螺旋线型或单通道锯齿形阳极流场。

[0115] 据观察, 通常当阳极压力降低至20kPa时与降低至100kPa相比观察到较大的J增加, 而无论流场的类型, 这与本发明的一个方面即以减小的阳极压力(包括低于大气压的阳极压力)实现改善的冷却和润湿性能相符合。这个结果还表明, 在相对低的阳极压力下对阳极流场的敏感性增强。

[0116] 实例18

[0117] 图22A和B比较了压力瞬变性能随阳极流速和阳极流场的变化。图22A表示800SCCM的H₂的数据和图22B表示2000SCCM的H₂的数据。压力瞬变是评估MEA被在溢流条件下操作后可以实现的额定性能的速率的方法。在这个测试中, 首先将MEA在30C, 0/0%的RH, 150/150kPa的H₂/空气, 800/1800SCCM和0.7V的固定的电池V下预处理5分钟; 这个步骤设置MEA的初始湿润水平为高度溢流。接下来, 将电池电势设置为0.4V保持约1min, 然后将阳极压力减小至20-30kPa并且阳极流速保持在800SCCM(左)或者增加至2000SCCM(右)。记录电流随时间推移的变化。“较好的”压力瞬变为迅速达到高J的那些压力瞬变。

[0118] 固定的MEA构造变量为: 阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF, 阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF, PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW, 阳极GDL为具有4%的PTFE的U105, 阴极GDL为2979, 以及阴极流场为50cm²四方螺旋线型。阳极流场为四方螺旋线型、双螺旋线型或单通道锯齿形阳极流场。

[0119] 若干效果是明显的。在所有情况下, 将阳极压力从150kPa降低至20-30kPa, 导致电流密度的显著和相对迅速的增加。第二, 阳极流速具有显著效果, 也就是说较高的阳极流速导致较高的性能。第三, 流场类型对电流增加的速率和获得的最大电流密度具有强效影响, 并且这种依赖还取决于阳极流速。例如, 在800SCCM(左侧图片), 四方螺旋线型电池具有最慢获得的和最低的最大J, 并且双螺旋线型和锯齿形流场两者具有超过四方流场的大致等量的

改善。在2000SCCM, 依赖的不同之处在于以四方螺线型获得最好的压力瞬变性能, 接着是双螺线型然后是锯齿形流场。

[0120] 实例19

[0121] 图23A和B显示了在 $t=20\text{s}$ 时相对于阳极反应物流速和阳极流场的压力瞬变性能。图23A表示800SCCM的 H_2 数据和图23B表示2000SCCM的 H_2 数据。在流场之间的一个显著的差异为随着流场通道数量的降低, 压降显著地增加。正如所预期, 压降还随着阳极流速增加而增加。

[0122] 图23A和B示出了来自图10的结果的汇总, 其中将 $t=20\text{s}$ 的电流密度提取出来并随平均(入口至出口)阳极压力的变化进行绘图。从这个数据, 人们可以评估在流场之间的大多数性能差异可以通过压降的差异和所得平均阳极压力的差异来解释。唯一的矛盾看起来是在800SCCM, 在25-40kPa的平均阳极压力下, 其中锯齿形是最高的, 双螺线型是中等的, 而四方螺线型是最低的; 原因是未知的。

[0123] 实例20

[0124] 图24A-F对于不同的电池温度和阴极压力比较了0.4V的电流密度输出随阳极压力的变化。固定操作条件为800/1800SCCM的 H_2 /空气干燥反应物流速。阳极压力的范围为从比阴极压力高50kPa到低至25-100kPa。固定的MEA构造变量为: 阳极催化剂为0.05PtCoMn/NSTF, 阴极催化剂为0.10PtCoMn/NSTF, PEM为不具有添加剂的20u的3M850EW, 阳极GDL为弗罗伊登伯格(Freudenberg) H2315, 阴极GDL为2979, 以及阳极和阴极流场为 50cm^2 四方螺线型。

[0125] 对于所有情况, 随着阳极压力从最大值降低而观察到一些性能改善。以减小的压力来实现显著的性能改善所需的压力随电池温度降低而降低; 例如, 在30C改善的性能最早在约100kPa开始发生, 在20C改善的性能最早在50kPa开始发生, 在10C改善的性能最早在25kPa开始发生。这个结果表明, 随着T降低, 可能需要显著较低的阳极压力以实现高电流密度, 可能低于以我们的设备可实现的最小P。

[0126] 在不偏离本发明范围和原理的前提下, 可以对本发明进行各种修改和更改, 这对于本领域的技术人员而言将是显而易见的, 并且应当理解, 不应将本发明不当地限制于上文示出的示例性实施例。

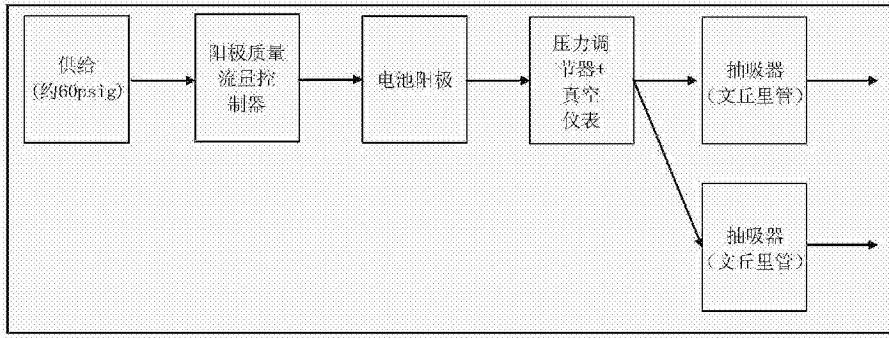


图1

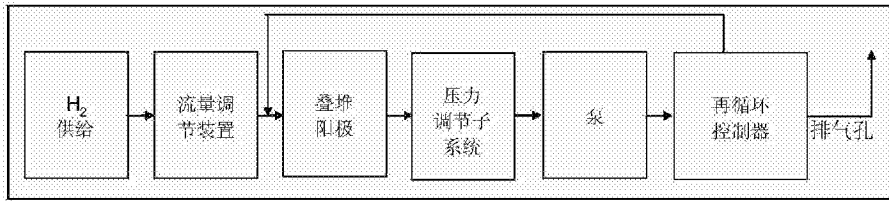


图2

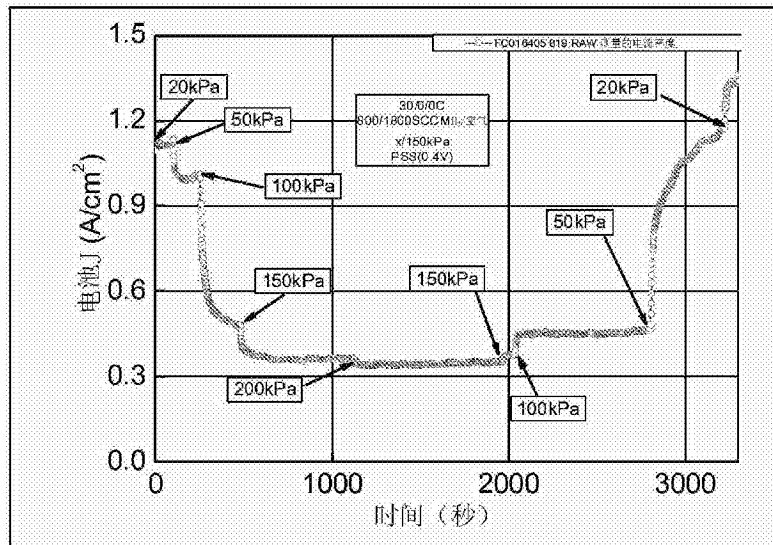


图3

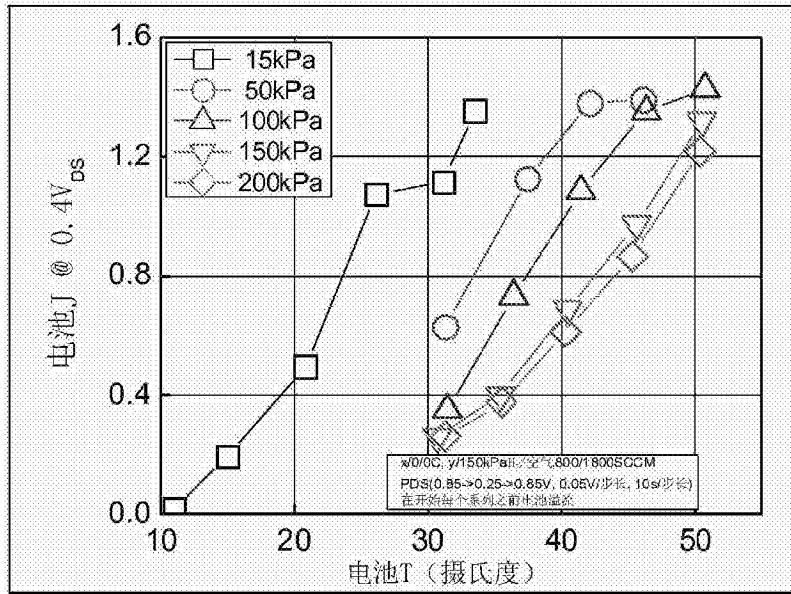


图4

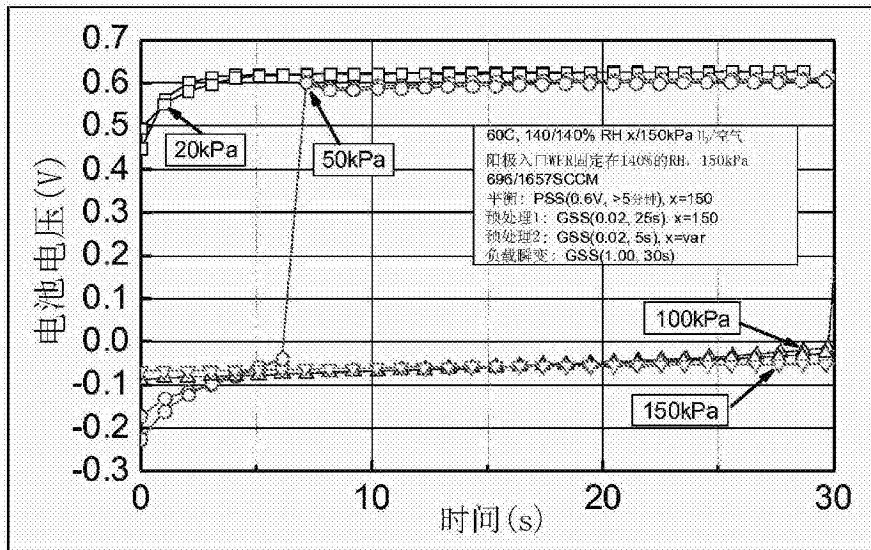


图5

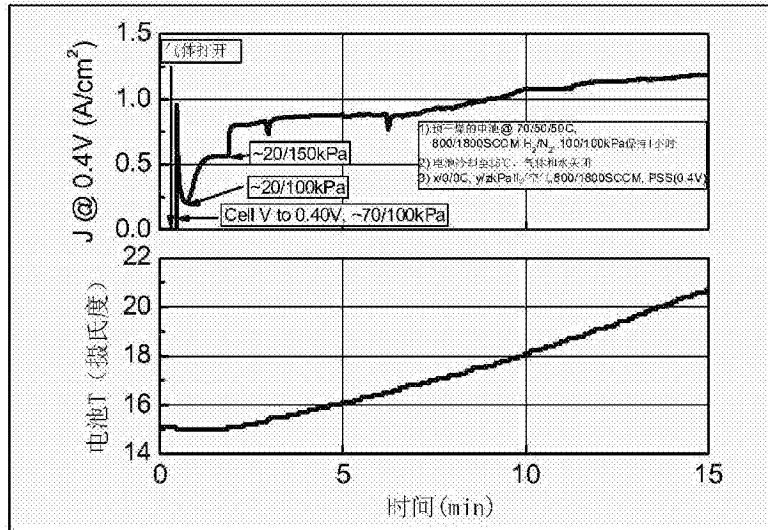


图6A和图6B

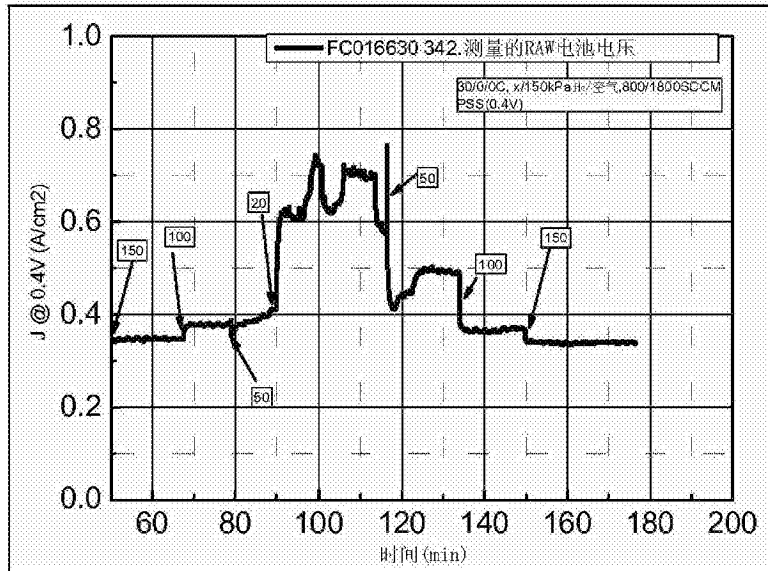


图7

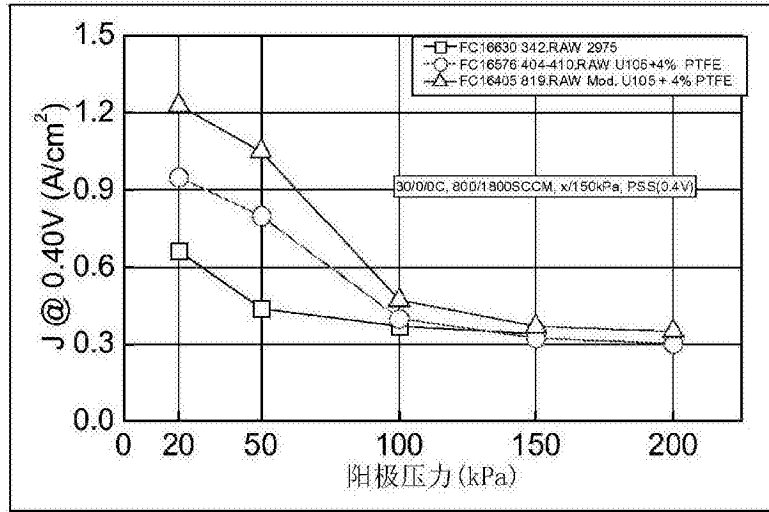


图8

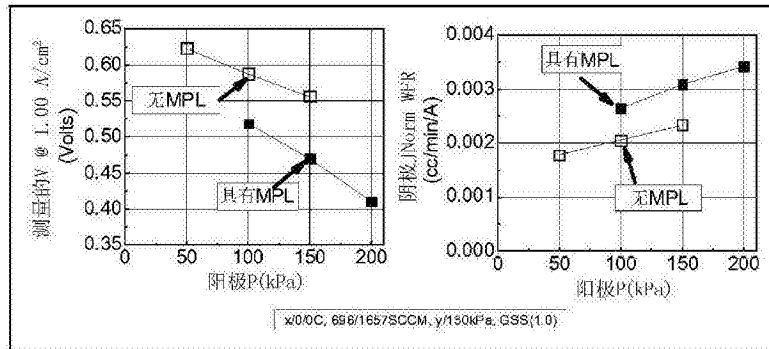


图9A和图9B

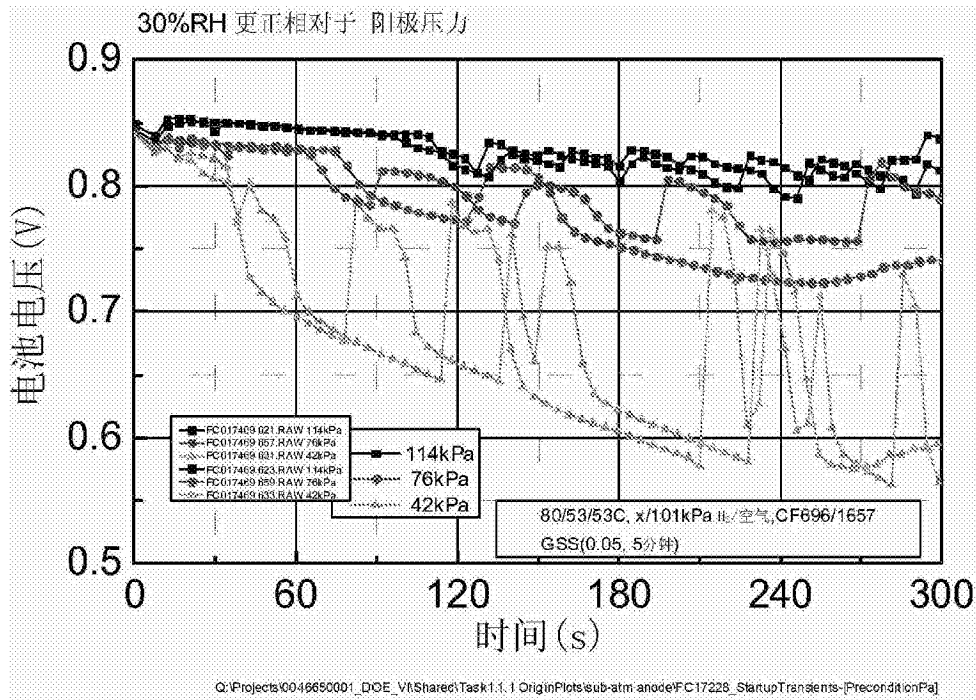


图10

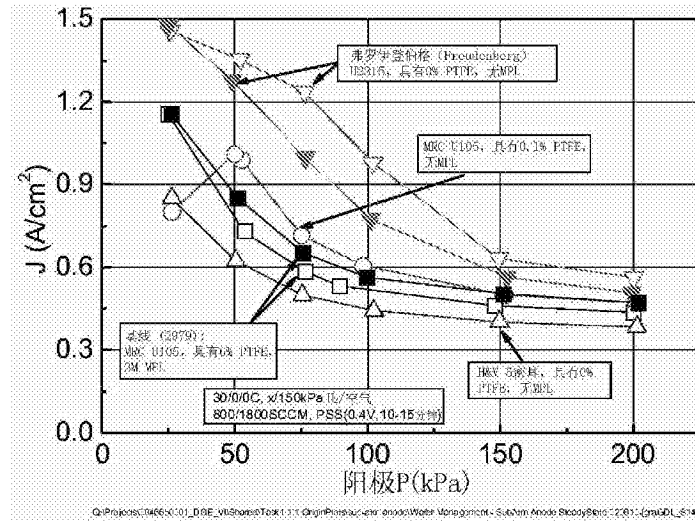


图11A

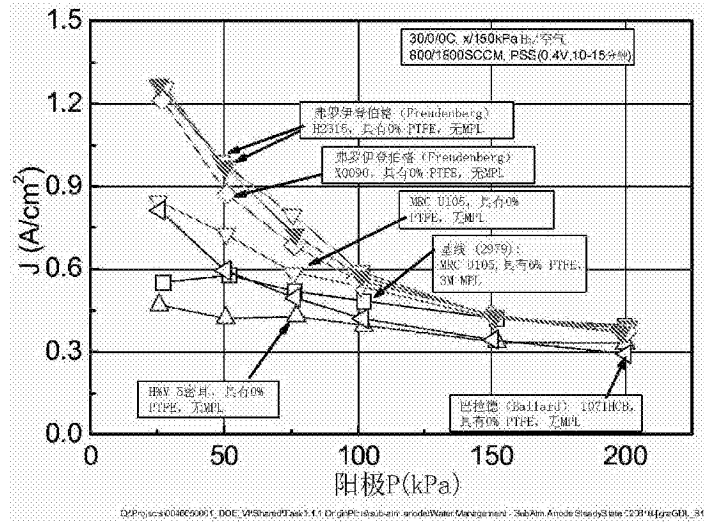


图11B

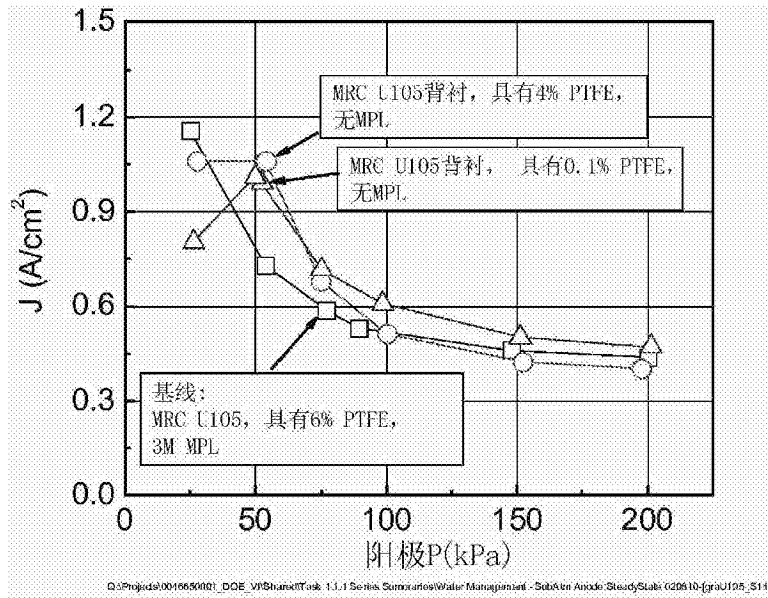


图12A

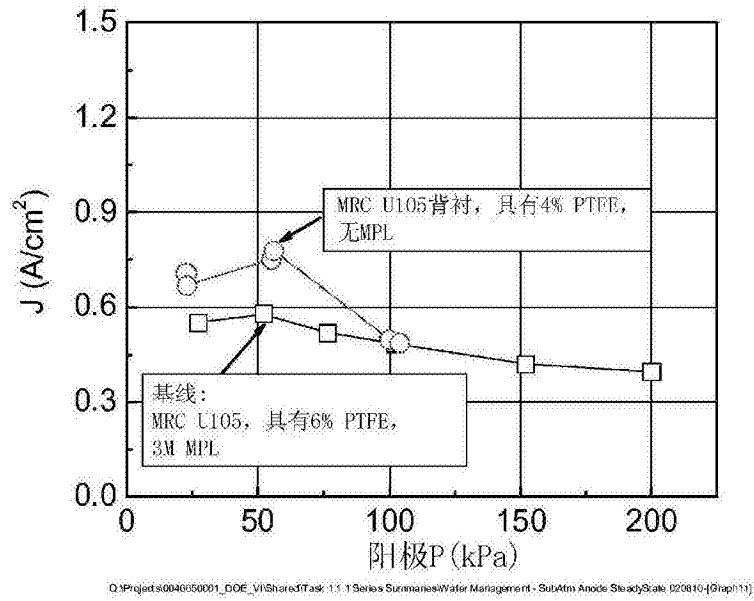


图12B

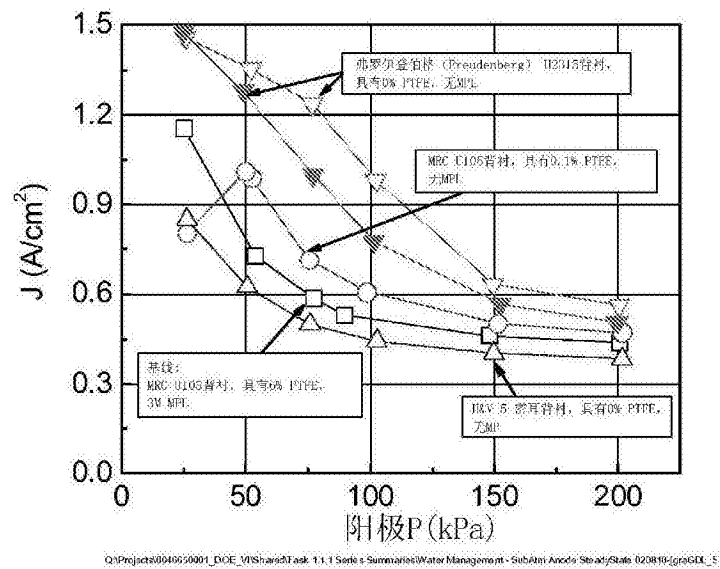


图13A

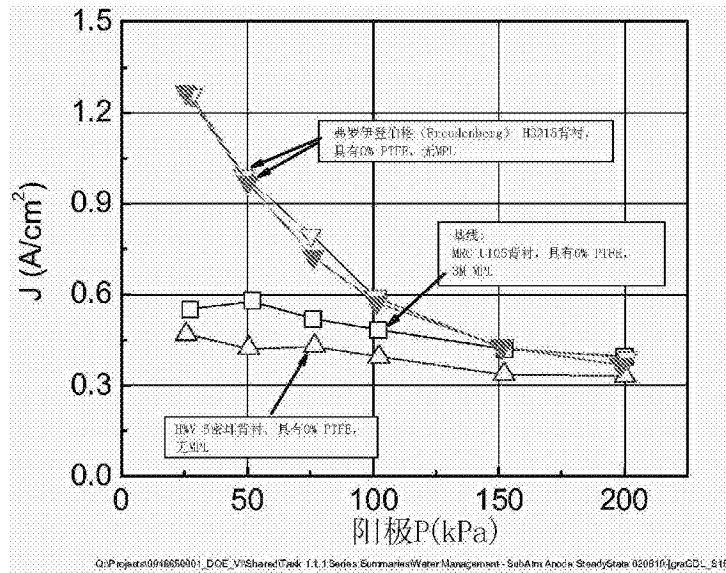


图13B

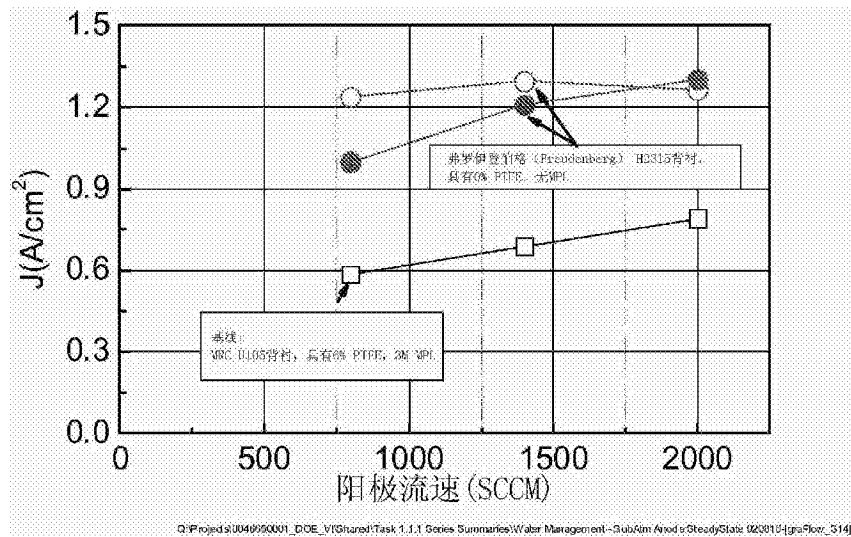


图14A

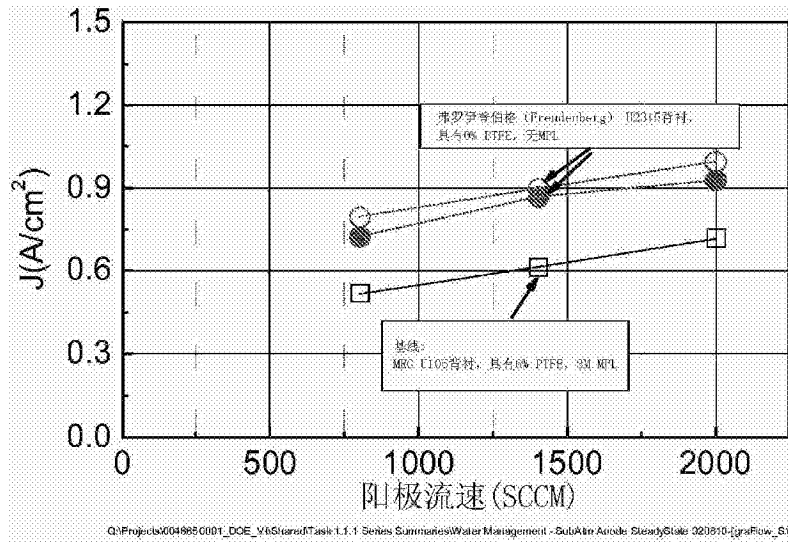


图14B

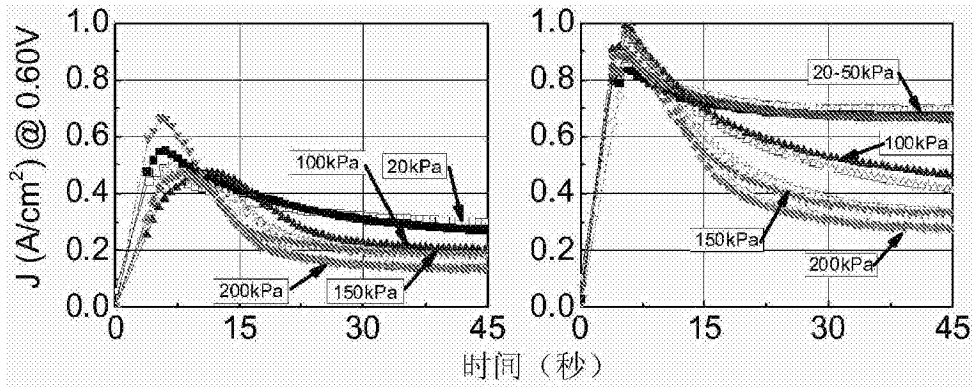
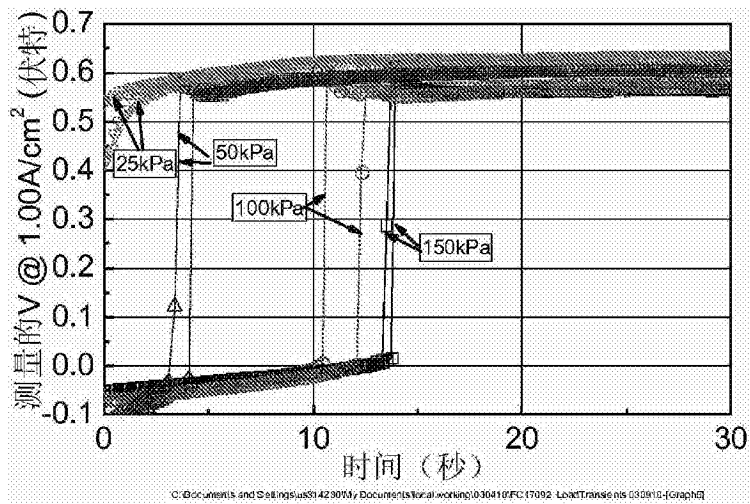
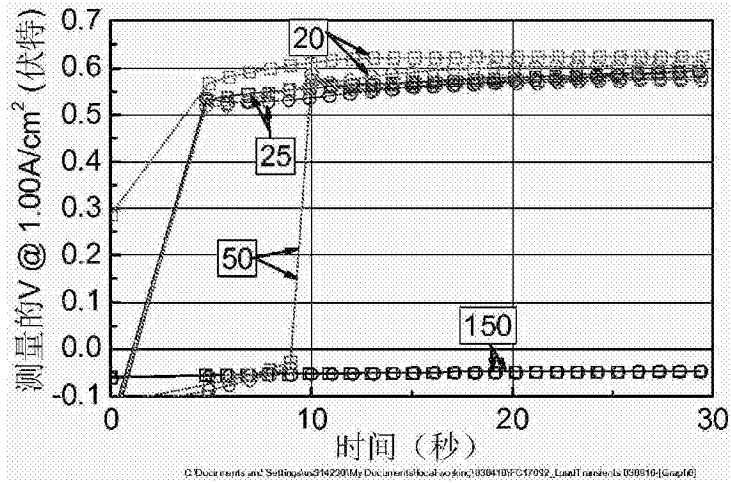


图15A

图15B



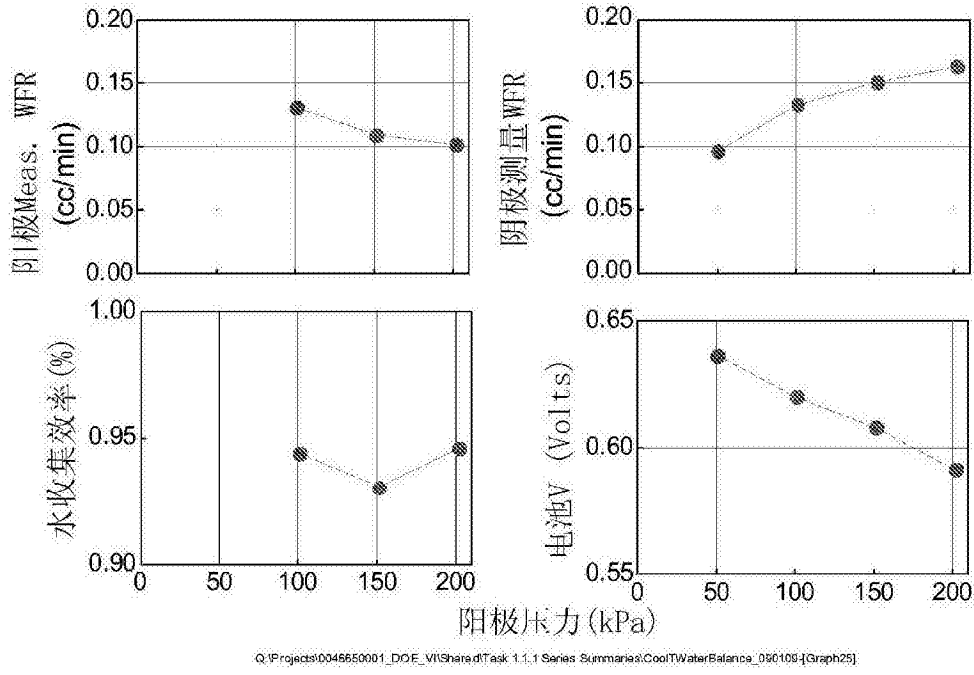


图17A-17B

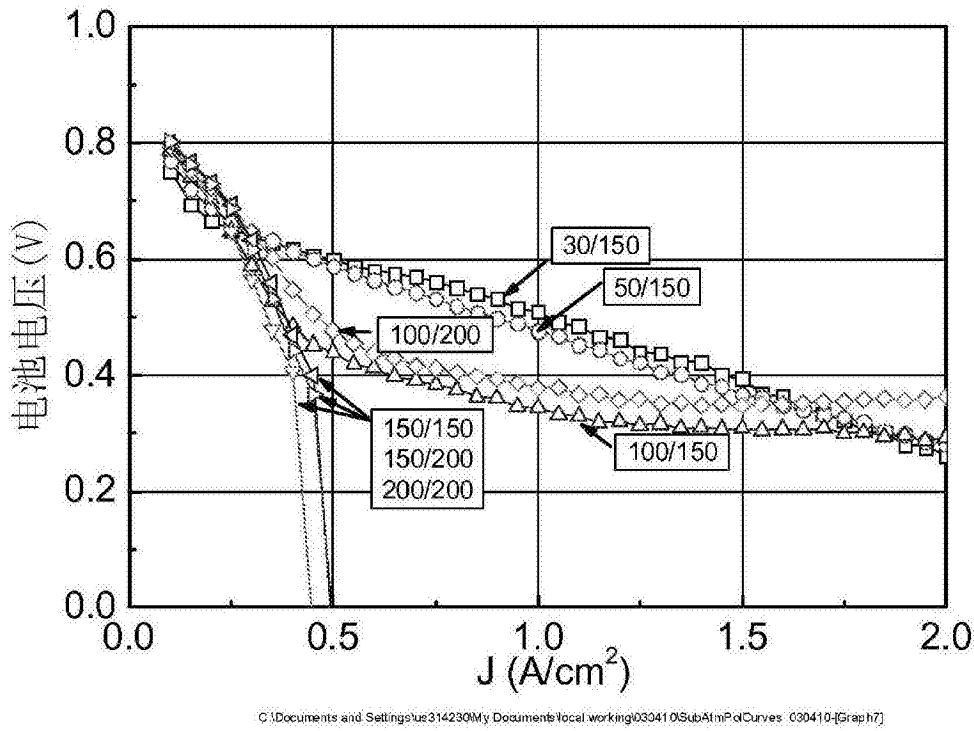


图18

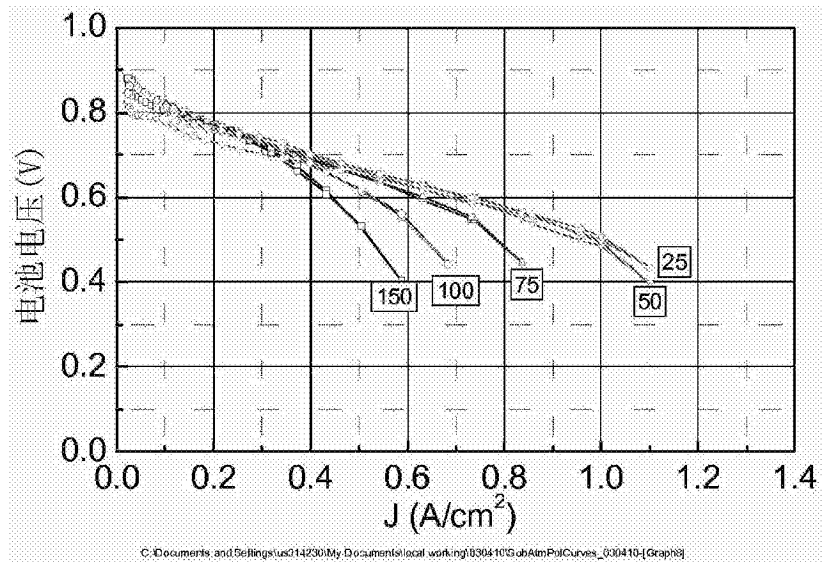


图19A

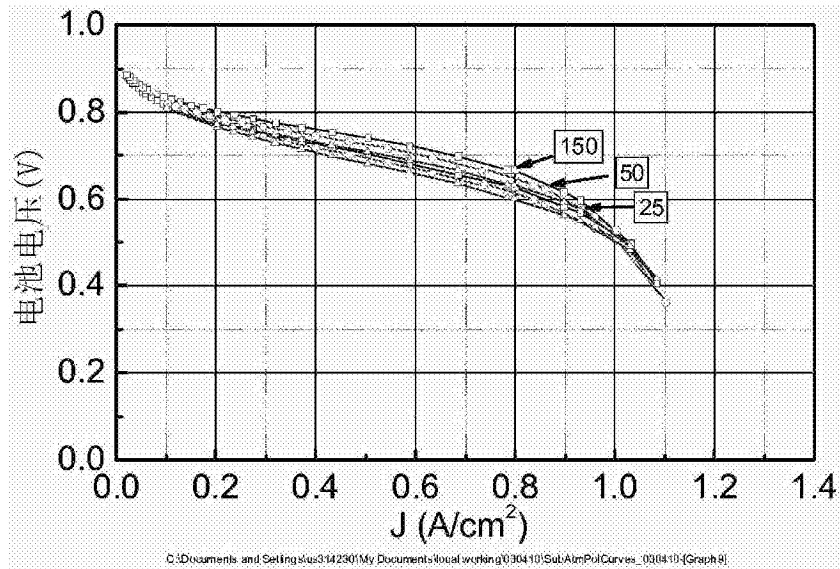


图19B

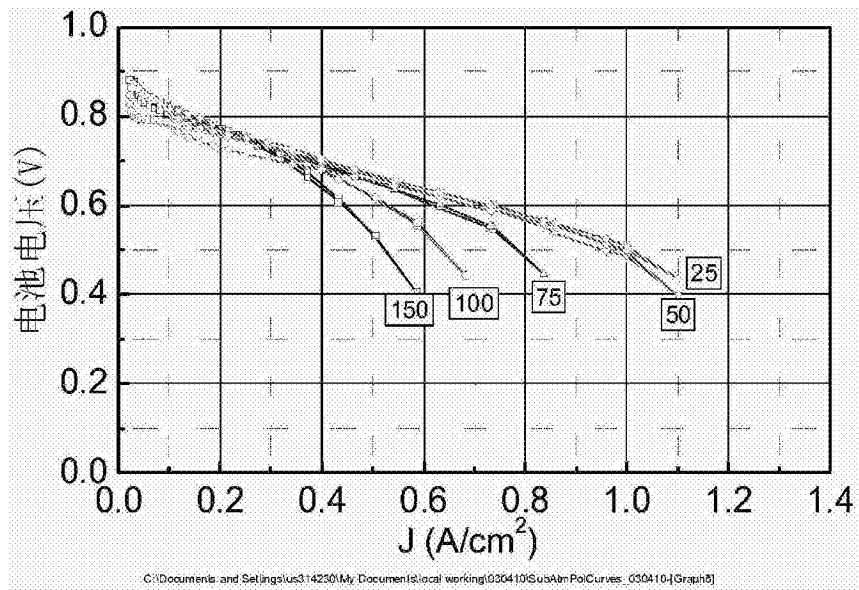


图20A

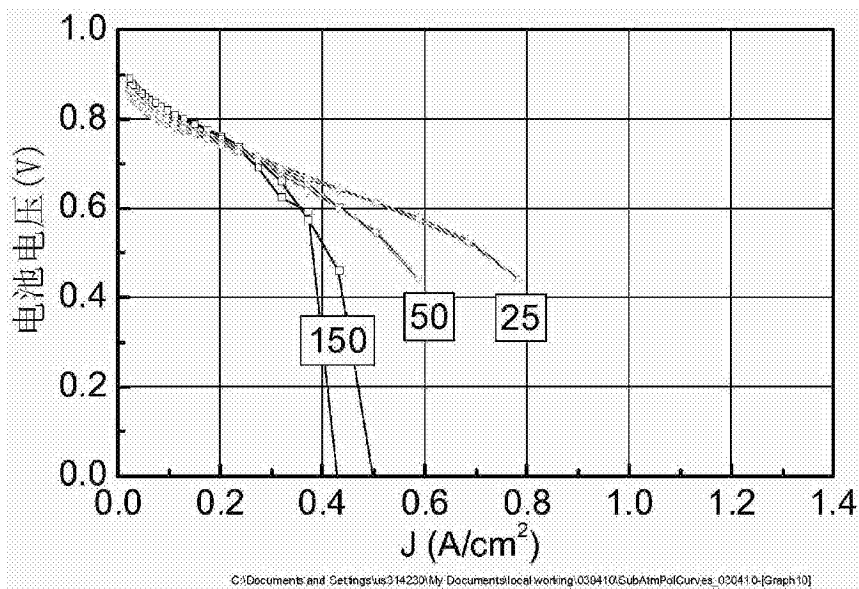


图20B

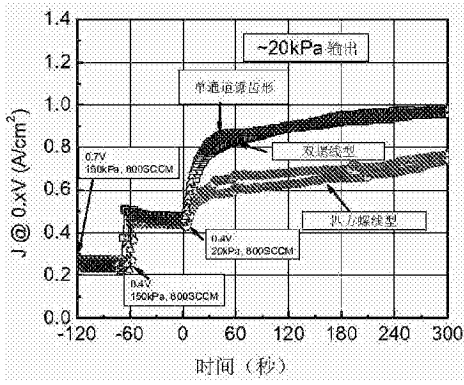


图21A

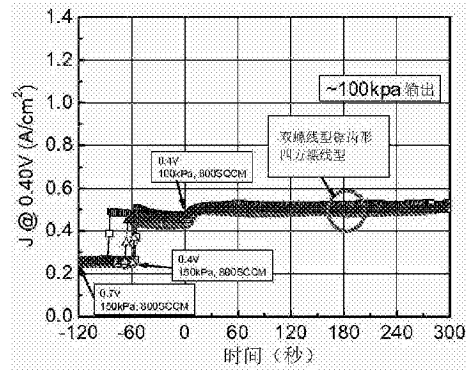


图21B

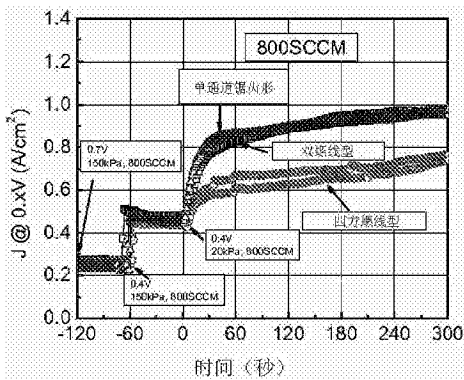


图22A

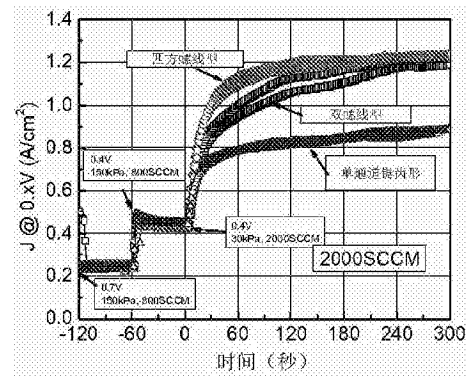


图22B

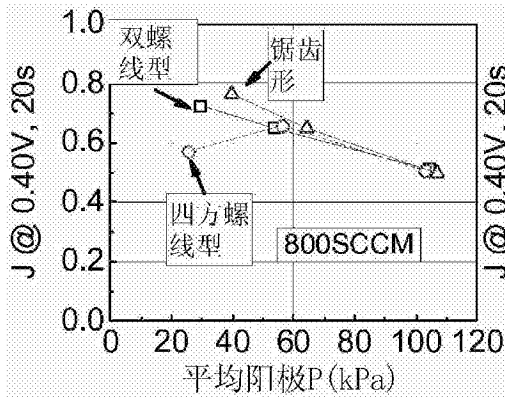


图23A

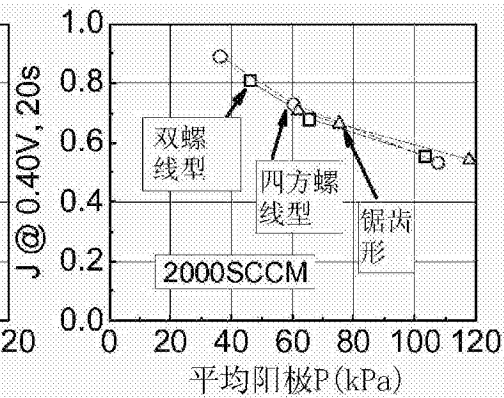


图23B

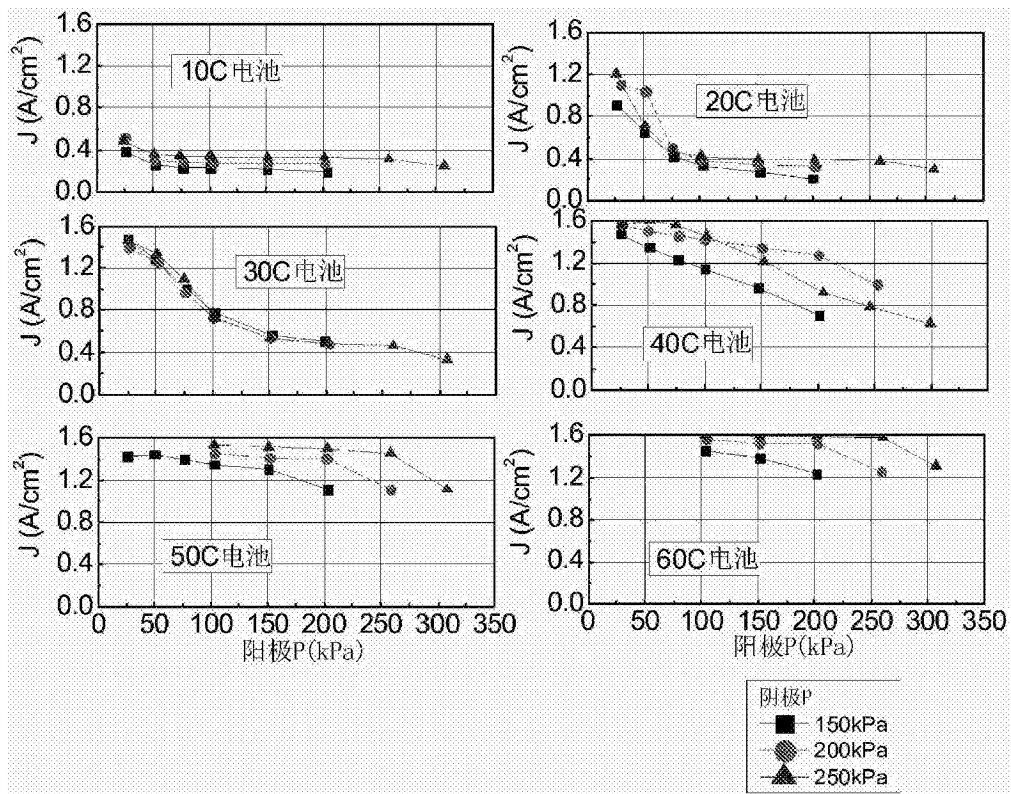


图24A-24F