



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104247115 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201380012052.4

(22)申请日 2013.02.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104247115 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

2012-046651 2012.03.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/028185 2013.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/130722 EN 2013.09.06

(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 野田一树

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

H01M 8/1004(2016.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/94(2006.01)

H01M 8/1067(2016.01)

(56)对比文件

US 2007037040 A1, 2007.02.15,

WO 2007047262 A1, 2007.04.26,

WO 2007047262 A1, 2007.04.26,

JP 2007188788 A, 2007.07.26,

CN 102318121 A, 2012.01.11,

审查员 张闵

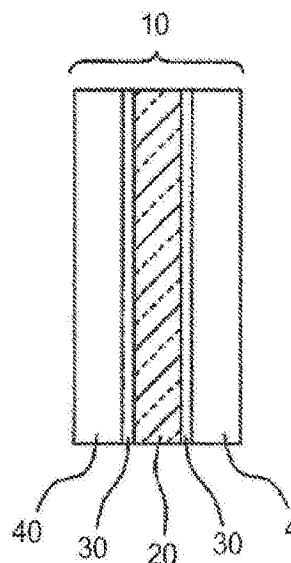
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54)发明名称

气体扩散层和包括气体扩散层的膜电极组
件以及再生膜电极组件的方法

(57)摘要

本发明提供了一种膜电极组件,所述膜电极组件包括电解质膜;电极催化层,所述电极催化层包括具有承载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构元件;和气体扩散层,所述气体扩散层包含含有阴离子离子交换基团的含氮化合物。本发明还提供了一种再生膜电极组件的方法。



1. 一种膜电极组件,包括:
电解质膜;
电极催化层,所述电极催化层包括具有承载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构元件;和
气体扩散层,所述气体扩散层包含具有阴离子离子交换基团的含氮化合物。
2. 根据权利要求1所述的膜电极组件,其中所述含氮化合物是交联的,从而被固定至所述气体扩散层。
3. 根据权利要求1所述的膜电极组件,其中所述含氮化合物选自含氮烷氧基硅烷、其水解冷凝物,以及它们的混合物。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的膜电极组件,其中所述针状微结构化载体晶须具有不大于100nm的晶须横截面的平均直径和至少为3的平均长径比。
5. 一种气体扩散层,所述气体扩散层包含:(a)包含具有阴离子离子交换基团的含氮化合物的层,其中所述含氮化合物是交联的,从而被固定至所述气体扩散层;以及(b)设置在所述包含具有阴离子离子交换基团的含氮化合物的层的顶部上的防水涂饰剂。
6. 根据权利要求5所述的气体扩散层,其中所述含氮化合物选自含氮烷氧基硅烷、其水解冷凝物,以及它们的混合物。
7. 一种再生膜电极组件的方法,所述膜电极组件包括:
电解质膜;
电极催化层,所述电极催化层包括具有承载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构元件;和
气体扩散层,所述气体扩散层包含具有阴离子离子交换基团的含氮化合物;
所述方法包括使所述气体扩散层与碱性溶液接触。

气体扩散层和包括气体扩散层的膜电极组件以及再生膜电极组件的方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2012年3月2日提交的日本专利申请号JP 2012-046651的权益，该日本专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及可作用于燃料电池的膜电极组件(MEA)的组成部分的气体扩散层(GDL)、包括此气体扩散层的膜电极组件，以及再生膜电极组件的方法。

背景技术

[0004] 通常将支承于导电材料上的Pt催化剂或Pt合金催化剂用作聚合物电解质燃料电池(PEFC)的电极。具有大表面积的黑炭是最常用的支承催化剂的导电材料。然而，碳载体会由于长时间的操作和重复的操作/停止循环而腐蚀。当碳载体腐蚀时，Pt发生凝聚或溶解，因此可使得催化剂的活化降低。另外，如果用作氧化剂的空气中的水分或用于将MEA保持在润湿状态的水等所含的正离子和负离子渗入燃料电池，则存在聚合物电解质膜中磺酸根基团的离子交换减少并且催化剂的活化降低等，因此降低燃料电池的性能。

[0005] 于2002年7月12日公布的日本未经审查专利申请公布No.2002-198059报告了一种聚合物电解质燃料电池，其包括聚合物电解质膜；夹持所述聚合物电解质膜的阳极和阴极；阳极侧导电隔板，其具有将燃料气体供给至阳极的气体流路；和阴极侧导电隔板，其具有将氧化剂气体供给至阴极的气体流路，其中所述阳极和阴极包括气体扩散层和催化剂层，并且所述气体扩散层包括离子捕集器。

[0006] 于2006年7月13日公布的日本未经审查专利申请公布No.2006-185845报告了一种用于燃料电池的气体扩散层，其包括气体扩散基材层和碳层，其中所述气体扩散基材层和/或碳层包含重金属离子捕获剂。

[0007] 于2008年7月31日公布的日本未经审查专利申请公布No.2008-177132报告了一种具有阴离子捕获层的燃料电池，所述阴离子捕获层包含通过与燃料气体或氧化剂气体流经的流路中的阴离子反应而生成微溶盐的材料。

[0008] 于2009年2月26日公布的日本未经审查专利申请公布No.2009-043430报告了一种膜电极组件，其包括聚合物电解质膜和夹持所述聚合物电解质膜的一对电极，其中中间层设置在所述聚合物电解质膜与所述电极的至少一者之间，所述中间层包括离子导电材料并且在所述聚合物电解质膜与所述电极之间的界面处具有酸酰胺键。

发明内容

[0009] 公开内容以引用方式并入本文中的美国专利申请公布No.2007/0082256(Debe等人)和No.2007/0082814(Debe等人)报告了支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化晶须。这些专利文献还报告了通过将此类包含晶须的纳米结构元件直接嵌入聚合物电解质膜

(PEM)而形成的电极催化层。

[0010] 此催化剂称为纳米级薄膜(NSTF)催化剂,其不仅由于其形状而以较少量的催化材料表现出较高的催化活性,而且提供了从实质上解决碳载体腐蚀问题的方法。

[0011] 然而,申请人已发现与其他常用常规催化剂相比,NSTF催化剂更容易受催化污染物或毒物影响。观察外部水中所含各种污染物的效应的申请人发现氯离子会在燃料电池工作期间降低NSTF催化剂的催化活性。氯离子常常存在于诸如自来水的环境中,是一种存在于水中的可能引入燃料电池内的污染物。另一方面,氯离子不会降低催化表面积大于NSTF催化剂的常规催化剂的催化活性。换句话讲,尽管不限于NSTF催化剂,但以小催化表面积表现出足够催化活性的高效催化剂(如NSTF催化剂)的特性受到较少量的污染物或毒物的显著影响。

[0012] 因此,存在的问题是防止或抑制上述由申请人所发现的现象,即由于氯离子而导致的催化活性降低。

[0013] 在一个方面,本发明提供一种膜电极组件,该膜电极组件包括电解质膜;电极催化层,该电极催化层包括具有承载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构元件;和气体扩散层,该气体扩散层包含含有阴离子离子交换基团的含氮化合物。

[0014] 在另一个方面,本发明提供一种包含具有阴离子离子交换基团的含氮化合物的气体扩散层,其中所述含氮化合物是交联的,从而被固定至所述气体扩散层。

[0015] 在另一个方面,本发明提供一种再生膜电极组件的方法,所述膜电极组件包括:电解质膜;电极催化层,该电极催化层包括具有承载针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构元件;和气体扩散层,该气体扩散层包括具有阴离子离子交换基团的含氮化合物,所述方法包括使气体扩散层与碱性溶液接触。

[0016] 根据本发明,气体扩散层中所含含氮化合物的阴离子离子交换基团可捕获氯离子,因此可减少由于空气中的水分或用于润湿膜电极组件的水所含氯离子导致的催化活性降低。具体地讲,可有效地减少诸如NSTF催化剂的高效催化剂中由于氯离子污染而导致的催化活性的降低。

[0017] 根据本发明的另一个实施例,可在不拆卸膜电极组件的情况下对其进行再生,方式为使碱性溶液与气体扩散层接触,并将气体扩散层中所含含氮化合物的阴离子离子交换基团上所捕获的氯离子排放至外部。

[0018] 应注意,以上描述不应理解为公开本发明的所有实施例和益处。

附图说明

[0019] 图1为根据本发明的一个方面的膜电极组件的剖视图;

[0020] 图2示出当反应物质流中的HCl浓度为5.6纳摩尔/分钟时,电流密度在0.7V的操作电压下随时间的变化;

[0021] 图3示出当反应物质流中的HCl浓度为16.8纳摩尔/分钟时,电流密度在0.7V的操作电压下随时间的变化;

[0022] 图4示出电流密度的百分比降低与氯离子浓度之间的关系;

[0023] 图5示出初始操作下的极化曲线和高频电阻;

[0024] 图6示出提取的氯离子的量以及在使用浓度为0.1mmol/L的NaOH水溶液再生膜电极

组件时氯离子的总量;并且

[0025] 图7示出根据工作实例的燃料电池的在初始操作下和再生后的极化曲线和高频电阻。

具体实施方式

[0026] 以下给出用于说明本发明的代表性实施例的目的的详细解释,但这些实施例不应理解为限制本发明。

[0027] 在本发明中,“纳米结构元件”是指在表面的至少一部分中包含催化材料的针状离散微观结构。“微观结构”是指离散的微观结构。“微观”是指在至少一个方向上具有等于或小于约1微米的量纲。“离散”是指具有独立身份的不同的元件,但并不排除元件之间相互接触;“纳米级催化剂粒子”是指根据标准2- θ x-射线衍射扫描的衍射峰半宽度测量的具有在至少一个方向上不大于约15nm的量纲或不大于约15nm的微晶尺寸的催化材料的粒子。“针状”是指具有不小于平均横截面宽度的三倍的高度。

[0028] 图1为示出根据本发明的实施例的膜电极组件(MEA)的剖视图。膜电极组件10包括电解质膜20、电极催化层30和气体扩散层40。电极催化层30包括纳米结构元件,该纳米结构元件包括支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须。气体扩散层40包含含有阴离子交换基团的含氮化合物。在图1中,膜电极组件具有5层结构,其中电解质膜20设置夹持在两个电极催化层30之间,并且气体扩散层40设置夹持在两个电极催化层30之间,但电极催化层中的一者可为与包括纳米结构元件的电极催化层不同的电极催化层,所述纳米结构元件包括支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须,例如其可为支承在诸如炭黑的导电材料上的Pt催化剂或Pt合金催化剂,并且气体扩散层中的一者可为常规气体扩散层。

[0029] 电解质膜20可为常规已知的有机电解质膜或无机电解质膜。例如,可将包含离子导电聚合物的常规已知的聚合物电解质膜用作电解质膜。本发明中可用的离子导电聚合物可包含阴离子官能团,例如磺酸根基团、碳酸根基团或键合至聚合物主链的膦酸根基团,其中优选地使用磺酸根基团。离子导电聚合物可包含酰亚胺基和酰胺基或另外的酸性官能团。通常,电解质膜的厚度为至少约1微米(在一些实施例中,至少约5微米,或甚至至少约10微米)。通常,电解质膜的厚度不大于约50微米(在一些实施例中,不大于约40微米或甚至不大于约30微米)。在一些实施例中,电解质膜的厚度范围为约1微米至50微米(在一些实施例中,10微米至30微米)。

[0030] 可用的离子导电聚合物的实例为高度氟化的(通常全氟化的)碳氟化合物材料。此类碳氟化合物材料可为四氟乙烯与一种或多种类型的氟化酸性官能共聚单体的共聚物。氟碳树脂相对于卤素、强酸和碱具有高化学稳定性,因此其可有利地使用。例如,当高耐氧化性或耐酸性为燃料电池的阴极中所需时,可有利地使用具有磺酸根基团、碳酸根基团或膦酸根基团的氟碳树脂,特别是具有磺酸根基团的氟碳树脂。具有磺酸根基团的氟碳树脂的实例包括可以例如商品名“DYNEON”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN);以“NAIFON”得自特拉华州威灵顿的杜邦化学公司(DuPont Chemicals, Wilmington, DE)的树脂;以“FLEMION”得自日本东京的朝日玻璃有限公司(Asahi Glass Co., Ltd., Tokyo, Japan)的树脂;以“ACIPLEX”得自日本东京的旭化成化学公司(Asahi

Kasei Chemicals, Tokyo, Japan) 的树脂; 以及可得自马萨诸塞州沃本的电化学有限公司 (ElectroChem, Inc., Woburn, MA) 和威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学有限公司 (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) 的树脂。通常, 离子导电聚合物中的磺酸根基团的当量重量为至少约 500 并且不大于约 1100。

[0031] 电解质膜可使用如上所述的离子导电聚合物通过合适的常规已知的方法进行制备。例如, 可通过制备离子导电聚合物的分散液例如水分散液, 将分散液通过棒涂、模具涂布、喷涂、缝涂等施加至基材, 然后进行干燥来形成电解质膜。或可通过熔融离子导电聚合物, 例如通过挤出成形来形成电解质膜。可将形成的电解质膜通常在至少约 120°C (在一些实施例中, 至少约 130°C, 或甚至至少约 150°C) 下退火。

[0032] 包括纳米结构元件(所述纳米结构元件包括支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构载体晶须)的电极催化层的结构及其制备方法公开于例如美国专利 No. 5,338,430 (Parsonage 等人)、No. 5,879,827 (Debe 等人)、No. 6,040,077 (Debe 等人)、No. 6,319,293 (Debe 等人) 和于 2001 年 2 月 15 日公布的国际专利公布 No. WO 01/11704, 以及美国专利申请公布 No. 2002/0004453 (Haugen 等人) 中。

[0033] 例如, 包括纳米结构元件(所述纳米结构元件包括支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构载体晶须)的电极催化层 30 可如下进行制备。首先, 制备基座构件, 如具有表面纹理的聚酰亚胺膜(可例如以商品名“KAPTON”得自特拉华州威灵顿的杜邦电子公司 (DuPont Electronics, Wilmington, DE))。然后, 将选自多环芳族烃和杂芳族化合物的载体材料(参见例如 Morrison 和 Boyd 的《有机化学》第三版, 阿林和培根公司 (Organic Chemistry, Third Edition, Allyn and Bacon, Inc.), (Boston: 1974), 第 31 章) 沉积到基座构件上。例如, 萘、菲、二萘嵌苯、蒽、晕苯和嵌二萘、N,N'-二(3,5-二甲苯基)二萘嵌苯-3,4:9,10-双(二羧基酰亚胺)(可例如以商品名“C.I. PIGMENT RED 149”得自新泽西州萨默塞特的美国赫斯特公司 (American Hoechst Corp., Somerset, NJ), 在下文中也称为“花红”) 可用作载体材料。通常, 花红用作载体材料并且其通过真空沉积、溅射、物理气相沉积、化学气相沉积和热升华来沉积(通常, 花红通过热升华来沉积)。例如, 当形成包含花红的均一取向的针状微结构载体晶须时, 基座构件的温度在沉积花红时优选地在约 0°C 至约 30°C 的范围内。以此方式形成的载体材料层的厚度通常在约 1 纳米至约 1 微米的范围内, 优选地在约 0.03 微米至约 0.5 微米的范围内。

[0034] 随后, 通过在减压下对沉积的载体材料进行退火来使载体材料层的形状发生物理变化, 并且将形成的多个针状微结构载体晶须以层的形式布置在基座构件上。针状微结构载体晶须通常沿垂直于基座构件表面的方向大致均一地取向。取向状态可例如通过退火温度、压力和时间、载体材料的类型以及载体材料层的厚度来确定。例如, 当载体材料层为花红时, 在一些实施例中, 在减压下(低于约 1×10^{-3} 托), 退火温度在约 160°C 至约 270°C 的范围内, 时间在约 10 分钟至约 6 小时的范围内。当花红载体材料层的厚度在约 0.05 微米至约 0.15 微米的范围内时, 目的是将花红转化为针状微结构载体晶须而不产生升华导致的损失。在一些实施例中, 退火温度在约 245°C 至约 270°C 的范围内。

[0035] 各个针状微结构载体晶须的长度和形状可基本上相同或它们可不同, 但通常晶须横截面的平均直径是基本上均一的。在本发明中, “晶须横截面的平均直径” 被定义为侧向横截面沿着晶须主轴的量纲的平均值。在一些实施例中, 晶须横截面的平均直径不大于

约1微米(在一些实施例中,不大于约100nm)。在一些实施例中,晶须横截面的平均直径在约20nm至约100nm的范围内。在一些实施例中,晶须的长度不大于约50微米,其中晶须长度被定义为沿着晶须主轴的长度(在一些实施例中,晶须长度在约0.1微米至约5微米的范围内,甚至更优选地在约0.1微米至约3微米的范围内)。

[0036] 在一些实施例中,针状微结构化载体晶须的平均长径比为至少约3微米(在一些实施例中,至少约4微米,或甚至至少约5微米)。另外,在一些实施例中,平均长径比不大于约100微米(在一些实施例中,不大于约50微米或甚至不大于约20微米)。在本发明中,“平均长径比”为如上所述的晶须横截面的平均直径(对多个微观结构化载体晶须的平均)除以晶须长度的值。在一些实施例中,针状微观结构载体晶须的面密度在约0.1个晶须/微米²至约1000个晶须/微米²的范围内(在一些实施例中,在约1个晶须/微米²至约100个晶须/微米²的范围内)。

[0037] 然后,例如通过真空沉积、溅射、物理气相沉积或化学气相沉积将导电催化剂材料沉积到针状微结构化载体晶须上。对于催化剂材料,使用例如过渡金属(例如Au、Ag、Pt、Os、Ir、Pd、Ru、Rh、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu和Zr);低熔点金属(例如Bi、Pd、In、Sb、Sn、Zn和Al);高熔点金属(例如W、Re、Ta和Mo)以及它们的合金或混合物,在一些实施例中为Pt或Pt合金(例如Pt和选自Co、Mn和Ru的至少一种金属的合金)。催化剂材料的沉积方法公开于例如美国专利No.5,338,430(Parsonage等人)、No.5,879,827(Debe等人)、No.5,879,828(Debe等人)、No.6,040,077(Debe等人)和No.6,319,293(Debe等人)和美国专利申请公布No.2002/0004453(Haugen等人)中。以此方式,在某个方向上量纲为若干纳米(例如约2nm至10nm)的催化剂材料的细小粒子形成于针状微结构化载体晶须的表面上,并且针状微结构化载体晶须的表面至少部分地由催化剂材料覆盖。通常,催化剂膜的厚度在约0.2nm至约50nm,优选在约1nm至约20nm的范围内。催化剂材料膜可在同一针状微结构化载体晶须表面上的多个分离区域中。当催化剂材料沉积为使得其以相对于支承针状微结构化载体晶须的基座构件的表面几乎垂直的方向传入时,较小的纳米级各个催化剂粒子可在针状微结构化载体晶须的侧面上生长。具有分形状结构的这些催化剂粒子的表面积接近理论最大值,因此可以以较少的催化剂材料实现高催化活性。

[0038] 以此方式可形成催化剂涂布膜(CCM),其包括电解质膜和包括含有这些晶须的纳米结构元件的电极催化层,方式为将支承以此方式获得的针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须施加至上述电解质膜。例如,表面上具有支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的基座构件可沉积到电解质膜的顶部上,使得晶须面朝电解质膜的表面,并且通过加热和施加压力至使用层压机等获得的叠堆,然后移除基座构件,可以将晶须从基座构件转移至电解质膜,其中晶须嵌入电解质膜中。

[0039] 根据本发明的气体扩散层(GDL)包含含有阴离子离子交换基团的含氮化合物。能够通过电交互作用捕获氯离子的官能团可用作阴离子离子交换基团。根据本发明的气体扩散层在其表面、内部或表面和内部包含阴离子离子交换基团,因此设置为邻近和接触气体扩散层的电极催化层被保护避免接触与空气中的水分、润湿膜电极组件的水一起渗入燃料电池的氯离子,因此可以防止或抑制催化活性的降低。通过捕获氯离子来减少催化活性降低的此效应对于任何催化剂均有效,但具体地尤其对具有小催化剂区域的高效催化剂(例如如上所述的纳米结构元件)有效,对于所述高效催化剂而言,少量氯离子导致的污染可易

于影响催化活性。

[0040] 具有气体渗透性和传导性的多种材料中的任一种可用作气体扩散层的基座构件。基座构件本身可用作气体扩散层或在基座构件表面上具有涂布层的基座构件可用作气体扩散层。气体扩散层提供细小空穴以使得气态反应物和水蒸汽与电极催化层和电解质膜紧密接触,并且采集电极催化层中产生的电流并将电能供给至外部负载。炭纸通常用作气体扩散层。由导电材料(例如碳或金属)制成的网片、多孔幅材或多孔织物可用作气体扩散层。可使用常规已知的方法将防水涂饰剂施加至气体扩散层。防水涂饰剂中使用的防水材料可为例如氟树脂(例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚六氟丙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)或聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯)。一种用作气体扩散层的示例性炭纸(厚度为约240微米)可例如以商品名“U105”得自日本东京的三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan)。

[0041] 具有选自氨基、酰胺基、铵基以及它们的组合的至少一个官能团的含氮化合物例如可用作含有阴离子离子交换基团的含氮化合物。氨基和酰胺基为通过质子化与氯离子电交互的阴离子离子交换基团。具有阴离子离子交换基团的含氮化合物可为低分子量化合物,或例如可由分子量为至少约500的一种或多种类型的可聚合单体获得的聚合物或共聚物。

[0042] 具有阴离子离子交换基团的含氮化合物可通过例如涂布、注入或喷涂施加至气体扩散层。所施加的具有阴离子离子交换基团的含氮化合物可溶解或分散于溶剂(例如水);脂族烃(例如戊烷、己烷和庚烷);芳族烃(例如苯、甲苯和二甲苯);卤代烃(例如二氯乙烷);醇(例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和六氟代-2-丙醇);醚(例如二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃和1,4-二氧杂环己烷);酮(例如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮);酯(例如乙酸乙酯和丙酸乙酯);酰胺(例如N,N-二甲基甲酰胺);和亚砷(例如二甲基亚砷)。具有阴离子离子交换基团的含氮化合物在溶剂或分散液中的浓度通常在约0.001质量%至约20质量%的范围内(在一些实施例中,在约0.1质量%至约10质量%的范围内)。必要时,通过风干或加热来移除溶剂。还可将具有阴离子离子交换基团的含氮化合物与粘合剂、粘结剂等混合物涂布到气体扩散层上,可涂布气体扩散层的整个表面,或可部分涂布表面,从而形成例如预定图案。诸如电晕处理或等离子体处理的表面改性处理可预先在气体扩散层上进行。

[0043] 含氮烷氧基硅烷、其水解冷凝物,以及它们的混合物可用作具有阴离子离子交换基团的含氮化合物。示例性含氮烷氧基硅烷可选自氨基烷氧基硅烷、酰胺烷氧基硅烷和烷氧基甲硅烷基铵盐。氨基烷氧基硅烷是优选的,因为其易于获得。在分子内具有两个或更多个,特别是三个或更多个烷氧基的含氮烷氧基硅烷增加了对气体扩散层的粘附力,因此常常是优选的。含氮烷氧基硅烷的实例包括氨基烷氧基硅烷(例如3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷和N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷);酰胺烷氧基硅烷(例如N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丙烯酰胺、N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)丙烯酰胺和N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)甲基丙烯酰胺);和烷氧基甲硅烷基铵盐(例如3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基二甲基十八基氯化铵和3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基二甲基十八基氯化铵。优选的含氮烷

氧基硅烷包括3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷和N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷;更优选地N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷和N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷。含氮烷氧基硅烷可在必要时在酸性催化剂或碱性催化剂的存在下在质子溶剂(例如水和醇)中形成水解冷凝物。在本发明中,可使用此水解冷凝物或含氮烷氧基硅烷与水解冷凝物的混合物。

[0044] 可通过将含氮烷氧基硅烷溶解于溶剂(例如具有1至4个碳的脂肪醇(例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和1-丁醇);包含水和具有1至4个碳的脂肪醇的水/醇溶剂混合物;以及水/醇的酸性溶剂混合物,其中例如酸(例如乙酸)加入水/醇的溶剂混合物中)中所获得的溶液施加至气体扩散层。在将此类溶液施加至气体扩散层之后,可通过例如加热(必要时)来移除溶剂。此时,加热还可在气体扩散层上产生含氮烷氧基硅烷的水解冷凝物。

[0045] 优选地,具有阴离子离子交换基团的含氮化合物是交联的,从而被固定至所述气体扩散层。通过以此方式固定,甚至是在燃料电池已在非常湿润的条件下工作长时段时,也可将大部分含氮化合物保留在气体扩散层的表面和/或内部,并且将捕获气体扩散层上的氯离子的性能的降低尽可能地减至最小。优选地,具有阴离子离子交换基团的含氮化合物具有用于在分子内交联的官能团。含氮化合物的交联的引发或促进可通过加热或紫外线辐照等来进行。当使用加热时,保持温度低于特定温度,使得阴离子离子交换基团不过度分解。

[0046] 例如,当分子内存在两个或更多个,特别是三个或更多个烷氧基时,通过对含氮烷氧基硅烷进行水解冷凝,可以通过使硅氧烷键和聚合物链交织来形成交联。虽然不受理论束缚,据信通过在构成气体扩散层的材料(如碳纤维)表面上形成交联含氮烷氧基硅烷的网并覆盖所述表面,据考虑,化合物更稳固地固定至气体扩散层。在将包含含氮丙烯酸系单体(例如3-(二甲基氨基)丙烯酸乙酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)的可聚合组合物施加至气体扩散层之后,可通过加热和/或用光照射促进聚合反应来形成交联。

[0047] 如果交联通过加热促进聚合反应而形成,则其优选地在低于阴离子离子交换基团分解和失去官能的温度下进行。如果将包含氨基的烷氧基硅烷用作阴离子离子交换基团,则可例如通过在160℃下保持30分钟来最小化氨基的分解并形成交联。

[0048] 碳层可形成于气体扩散层上。形成于气体扩散层上的碳层可使用包含碳粒子和防水剂的组合物来形成。当使用碳层时,可以通过利用毛细现象将邻近燃料电池中的气体扩散层设置的电极催化层中的水排放至外部。因此,优选地在与电极催化层接触的气体扩散层的表面上形成碳层。

[0049] 常规已知的碳粒子可用作碳粒子(例如炭黑、石墨和膨胀石墨)。由于其优良电子导电性和大比表面积,可有利地使用炭黑(例如油料炉黑、槽法炭黑、灯黑、热炭黑和乙炔黑)。碳粒子的粒子直径优选地在约10nm至约100nm的范围内。与气体扩散层的上述防水处理中所用相同的防水剂可用作防水剂,并且优选地氟树脂由于其优良的防水性、耐腐蚀性而被使用。

[0050] 根据本发明的膜电极组件可通过本技术领域已知的方法来制备。例如,如上所述,在通过将支承针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须施加至电解质膜而形成催化剂涂布膜(CCM)之后,催化剂涂布膜被气体扩散层夹持,然后通过必要时使用例如热

压、辊压或粘合剂进行压力粘结,可制备膜电极组件。

[0051] 以此方式制备的膜电极组件可掺入到可用作移动体(例如车辆)的电源或用作固定电源的聚合物电解质燃料电池中。燃料电池可具有本领域中已知的多种构造中的任一种。通常,根据本发明的膜电极组件具有其被夹持在分隔板之间的结构并且必要时具有密封材料(垫圈)。本领域中已知的多种材料中的任一种,例如包含碳的材料(例如精密碳石墨或碳板)、包含金属的材料(例如不锈钢)可用作夹持膜电极组件的分隔板。分隔板可为导电的。流体通道可形成于分隔板中以分配反应物质,例如空气、氢气等或生成的产物。具有密封功能以使得膜电极组件内部的气体不渗漏的多种材料中的任一种可用作密封材料。示例性密封材料包括可压缩材料,例如硅氧烷或含氟聚合物材料。可使用由这些覆盖玻璃纤维的材料或另外的强效材料制备的强效密封材料。

[0052] 燃料电池可用作包括单膜电极组件的单电池或可形成燃料电池组,其中多个膜电极组件串联并与设置在其间的隔板堆叠,以便获得更高的电压或输出。形状、布局、电连接等可适当地由本发明所属技术领域的人员确定,以便获得所需的电池特性(例如电压)。

[0053] 根据本发明的气体扩散层还可用于性能可被氯离子降低的其他电极催化层,例如包含Pt覆盖的炭黑或Pt合金覆盖的炭黑的电极催化层。具体地讲,根据本发明的气体扩散层可有利地结合如下催化剂使用,所述催化剂易受氯离子所导致的催化剂污染物或毒物的影响并且具有小的催化表面积。

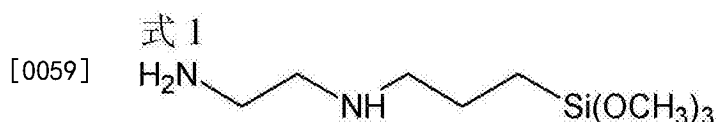
[0054] 从外部渗透到燃料电池内部的氯离子可被阴离子离子交换基团捕获。当已长时段使用燃料电池时,捕获的氯离子积聚在气体扩散层上,捕获氯离子的气体扩散层的性能逐渐降低。在这种情况下,可以通过使碱性溶液(例如氢氧化钠水溶液或碳酸氢钠水溶液)与气体扩散层接触,提取碱性溶液中的捕获的氯离子并将碱性溶液排放至外部来恢复氯离子捕获性能。以此方式,可以在不拆卸膜电极组件的情况下通过以预定流速将碱性溶液注入燃料电池中来使膜电极组件原位再生。

[0055] 在膜电极组件再生期间,当诸如钠离子和钾离子的阳离子抵达电解质膜时,发生与电解质膜的磺酸根基团的离子交换,因此电解质膜的离子导电性降低,并且因此,输出性能可降低。因此,将用于再生膜电极组件的碱性溶液的浓度和量控制为尽可能低的和尽可能少的,以便提取捕获在气体扩散层上的大部分氯离子。例如,如果通过离子色谱法等分析包含提取的氯离子的碱性溶液,则可基于分析结果来确定碱性溶液的浓度、量、注入时间、频率等。碱性溶液的浓度通常在约0.05mmol/L至约1mmol/L的范围内。再生后,将去离子水注入到燃料电池中并将残余碱性组分排放至外部。以此方式,可以将燃料电池的电解质膜等保持在更适于操作的状态。

[0056] 工作实例

[0057] 含有阴离子离子交换基团的含氮化合物的溶液的制备

[0058] 将76克的2-丙醇和19克的去离子水置于烧杯中并搅拌。向其中滴定5克的N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(以商品名“KBM-603”得自日本东京的信越化学有限公司(Shin-etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan))。在滴定期间,尽可能快地进行搅拌。以此方式,制备得到含有阴离子离子交换基团的含氮化合物的溶液。N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的结构为:



[0060] 气体扩散层(GDL)的制造

[0061] 将炭纸(以商品名“U105”得自日本东京的三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan))浸入5重量%的聚四氟乙烯(PTFE)的水分散液中,并在100℃下干燥20分钟。然后,将乙炔黑(以商品名“DENKA BLACK 50%PRESS”得自日本东京的电气化学工业株式会社(Denki Kagaku Kogyo K.K., Tokyo, Japan))混合到5%的PTFE的水分散液中进行分散以提供用于导电防水层(碳层)的油墨。使用刮粉刀方法将此油墨施加至进行防水处理的炭纸上,在100℃下干燥20分钟,最后通过在320℃下烘烤3分钟,碳层形成于炭纸的一侧上。

[0062] 包含含有阴离子离子交换基团的含氮化合物的气体扩散层(N-GDL)的制造

[0063] 含有阴离子离子交换基团的含氮化合物的3克的溶液(上述制备)通过喷涂施加至GDL的不存在碳层的侧面,并在160℃下保持30分钟。然后,将2%的PTFE的水分散液喷涂到涂布层上并将其在240℃下加热2分钟。

[0064] 支承Pt合金催化剂的微观结构载体晶须的制造

[0065] 根据于2001年2月15日公布的PCT专利公布号WO 01/11704中第35页第11行至第39页第20行所公开的方法,在聚酰亚胺基座构件上形成峰间距离为约10微米并且峰深度为6-7微米的棱柱形表面纹理。通过热升华(N,N'-二(3,5-二甲苯基)二萘嵌苯-3,4:9,10-双(二羧基酰亚胺))、有机染料(以商品名“C.I. PIGMENT RED 149”得自新泽西州萨默塞特的美国赫斯特公(American Hoechst Corp., Somerset, NJ))和真空退火在形成表面纹理的基座构件的侧面上形成微观结构载体晶须。制造此有机微观结构载体晶须层的方法公开于Materials Science and Engineering(材料科学与工程), A158(1992), 第1-6页;和J. Vac. Sci. Technol. (真空科学与技术) A, 5(4), 1987年7月/8月, 第1914-16页, 其公开内容以引用方式并入本文中。所获得的若干微观结构载体晶须在垂直于基座构件的表面的方向上取向, 并且其量纲为约30至50nm的横截面直径和约1-2微米的长度。将基座构件中的微观结构载体晶须的数密度调整为约30个晶须/微米²。然后, 将基座构件置于筒上, 并在磁控管溅射源下方旋转, 以将Pt合金沉积到微观结构载体晶须的表面上, 如美国专利No. 5,338,430(Parsonage等人)、No. 5,879,827(Debe等人)、No. 5,879,828(Debe等人)、No. 6,040,077(Debe等人)和No. 6,319,293(Debe等人)以及美国专利申请No. 2002/0004453(Haugen等人)中所公开。覆盖微观结构载体晶须的表面的催化剂粒子的组成为91.5质量%的Pt、8.4质量%的Co和0.1质量%的Mn。

[0066] 聚合物电解质膜(PEM)的制造

[0067] 将聚四氟乙烯全氟磺酸酯(具有等量磺酸酯800的固体含量为40重量%的离子导电聚合物(以商品名“DYNEON”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)))的水分散液使用模具涂布机施加至聚酰亚胺基座构件(50微米的厚度)并在200℃下退火3分钟。将PEM的厚度调整至20微米。

[0068] 催化剂涂布膜(CCM)的制造

[0069] 从具有将Pt合金催化剂支承于表面上的微观结构载体晶须的上述聚酰亚胺基

材中,切割量纲为 $7.07\text{cm} \times 7.07\text{cm}$,面积为 50cm^2 的催化剂基材以用于阳极和阴极。将阳极催化剂基座构件设置在上述PEM的一侧上以使得支承Pt合金催化剂的微观结构载体晶须接触PEM,然后将阴极催化剂基座构件设置在PEM的相对侧上,使所得到的叠堆通过层压机,加热并加压,然后移除催化剂基座构件的聚酰亚胺基座构件。

[0070] 单电池聚合物电解质燃料电池(PEFC)的工作实例的制造

[0071] 将上述CCM夹持在一对N-GDL与一对封闭N-GDL边缘的垫圈之间,并且设置在两个称为分隔板的不可挠曲的板之间。此处,N-GDL的碳层与CCM接触,并将N-GDL设置在CCM的两侧上。根据本发明的CCM和N-GDL对应于膜电极组件(MEA)。分隔板是导电的,并且包括用于分配反应物质或生成流体的流体路径。所得单电池聚合物电解质燃料电池(PEFC)的有效电极面积为约 50cm^2 。

[0072] 比较例

[0073] 除了使用GDL取代N-GDL之外,按照与工作实例中相同的方式制备单电池PEFC。

[0074] 燃料电池性能评估

[0075] 1. 调节

[0076] 对于所有单电池PEFC,使用称为“热循环”的工艺进行调节,所述工艺包括两个阶段:“操作”和“冷却”。在操作阶段中,单电池PEFC在以下条件下操作40分钟:电池温度为 75°C ,阳极和阴极露点为 70°C ,反应物质的压力为大气压力, H_2 /空气流速为800/1800每分钟标准立方厘米(“SCCM”)。在操作期间每五分钟,单电池PEFC以 0.05V 的步阶和10秒的间隔从 0.85V 扫动至 0.25V ,然后回到 0.85V 。在扫动期间,单电池PEFC的电压保持在 0.40V 。在冷却阶段,单电池PEFC经40分钟冷却至室温(25°C)。将此热循环重复16次,然后完成调节。

[0077] 然后,在调节之后立即通过循环伏安法(CV)测量“初始状态”中单PEFC的阴极的Pt电化学表面积(ECSA)。在测量期间,将电池温度保持在 80°C ,露点保持在 80°C , H_2/N_2 流速保持在696/1657SCCM并且电池出口压力保持在大气压力(电池入口压力为约1平方厘米表压(“pscg”)(阳极侧为1pscg,阴极侧为约3pscg))。对于标准氢电极(RHE),在 0.09V 至 0.65V 的整个电压范围以 100mV/s 的扫描速度将CV测量50次。

[0078] 随后,以 2mV/s 的扫描速度缓慢进行扫描三次,以评估短路、氢跨越和氢生成电流。对于Pt表面积($8.0\text{m}^2/\text{m}^2$)、电子短路电阻($2500\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)和氢跨越电流($1.1\text{mA}/\text{cm}^2$),使用特殊规格的软件,从CV获得的每单位活性表面区域的Pt吸收的电荷为 $220\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{-pt}$ 。

[0079] 2. 性能降低评估

[0080] 通过以下基线工序来评估单电池PEFC的性能降低。典型工序包括在以下条件下连续操作单电池PEFC:电池温度为 80°C ,露点为 80°C , H_2 /空气流速为696/1657 SCCM,且电池出口压力为大气压力,并且在从开路电压至 0.40V 的整个范围以 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 的步阶和20秒的间隔连续扫描极化曲线。高频电阻(HFR)的测量与扫描极化曲线同时进行。单电池PEFC以此方式操作20小时。干燥MEA可引起电阻损耗,因此通过使用完全饱和的条件使MEA干燥的几率保持到最低。另外,为了使在高电压下产生 OH^- 的电压依从性材料的吸收所引起的性能损耗的概率最小化,不在固定电压下但以周期性变化的电压进行极化曲线扫描。在测试期间,为了使电池内的相对湿度达到预定值,使用液体进料泵将去离子水或包含浓度为若干微摩尔的各种污染物的去离子水作为湿度源送入电池入口处的气化装置以用于高效液相色谱法(HPLC)。使用被污染的去离子水操作的单电池PEFC起初用去离子水操作一小时,以便记

录初始未污染状态下的性能。在使用被污染的去离子水的测试中,将被污染的去离子水供给至两个电极,从而排除污染物通过MEA扩散的效应。通过对极化曲线的每一个进行线性插值来获得特定电池电压下的电流密度值。将这些电流密度值绘制为时间的函数,使用线性回归对所获得的曲线进行拟合。在若干种情况下,电流密度在整个测试阶段以线性方式变化。在若干其他测试中,在10个多小时过去之后,观察到电流密度降低速率的显著增加或减少,然后平稳,因此当性能实际上随时间线性变化时,在初始操作阶段进行线性回归拟合。

[0081] 除非另外规定,基于0.70V的电流密度来计算性能降低比率。选择0.70V的电流密度下的性能降低比率有两个原因:(1)因为在这些测试中,表示可逆性能降低引起的速率依赖性损耗和质量转移损耗;和(2)因为0.70V的电流密度下的性能降低比率的值与其他可能的电池电压相比通常为最大值。

[0082] 3. 捕获氯离子的验证

[0083] 在燃料电池操作结束之后拆卸在包含氯离子的反应物质流中操作的测试电池,并移除阳极和阴极两者的N-GDL。然后,将这些N-GDL置于烧杯中,并浸入50mL的0.01mol/L的NaOH水溶液中。在从烧杯中移除N-GDL之后,通过离子色谱法(IC)分析NaOH水溶液。

[0084] 4. MEA的再生

[0085] 将720mL的0.1mmol/L的NaOH水溶液以3毫升/分钟的速率注入到已在包含氯离子的反应物质流下操作的测试电池中,然后以相同的速率注入去离子水10分钟。通过集成电路(“IC”)分析从测试电池排放的NaOH水溶液。将包含通过上述工序再生的N-GDL的测试电池根据调节工序操作五小时,然后再次测量极化曲线。

[0086] 结果

[0087] 图2和图3示出在使用被盐酸污染的反应物质流的操作期间的0.7V的电流密度随时间的变化。图2示出当使用被HCl污染的反应物质流以5.6纳摩尔/分钟操作测试电池时的电流密度的变化。图3示出当使用被HCl污染的反应物质流以16.8纳摩尔/分钟操作测试电池时的电流密度的变化。

[0088] 图4示出工作实例和比较例针对各种氯离子浓度的性能降低比率。还示出使用包含常规Pt涂布碳催化剂和常规GDL的MEA所获得的性能降低比率。工作实例和比较例两者的电极催化层中的Pt的量为 $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$,并且使用常规Pt涂布碳催化剂的电极催化层中的Pt的量为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0089] 图5示出工作实例和比较例两者的初始极化曲线和高频电阻。

[0090] 图6示出通过注入0.1mmol/L的NaOH水溶液进行原位再生而恢复的氯离子的量。通过以3.0毫升/分钟将NaOH水溶液供给4小时,截留在N-GDL上的97%的氯离子得以恢复。

[0091] 图7示出工作实例的在初始操作下和再生后的极化曲线和高频电阻。

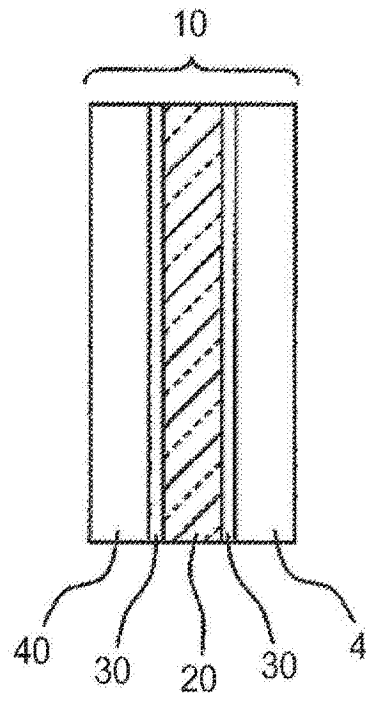


图1

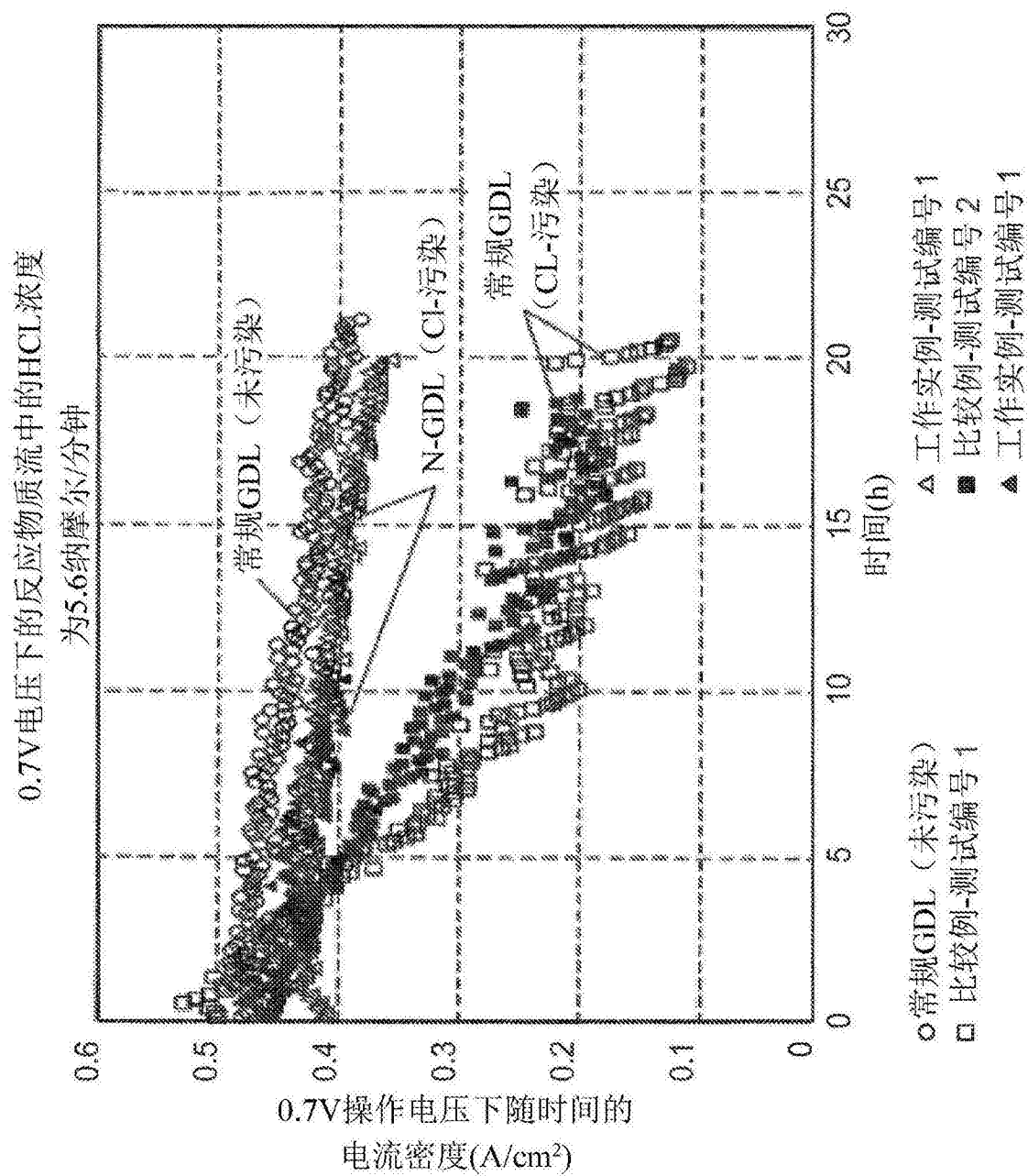


图2

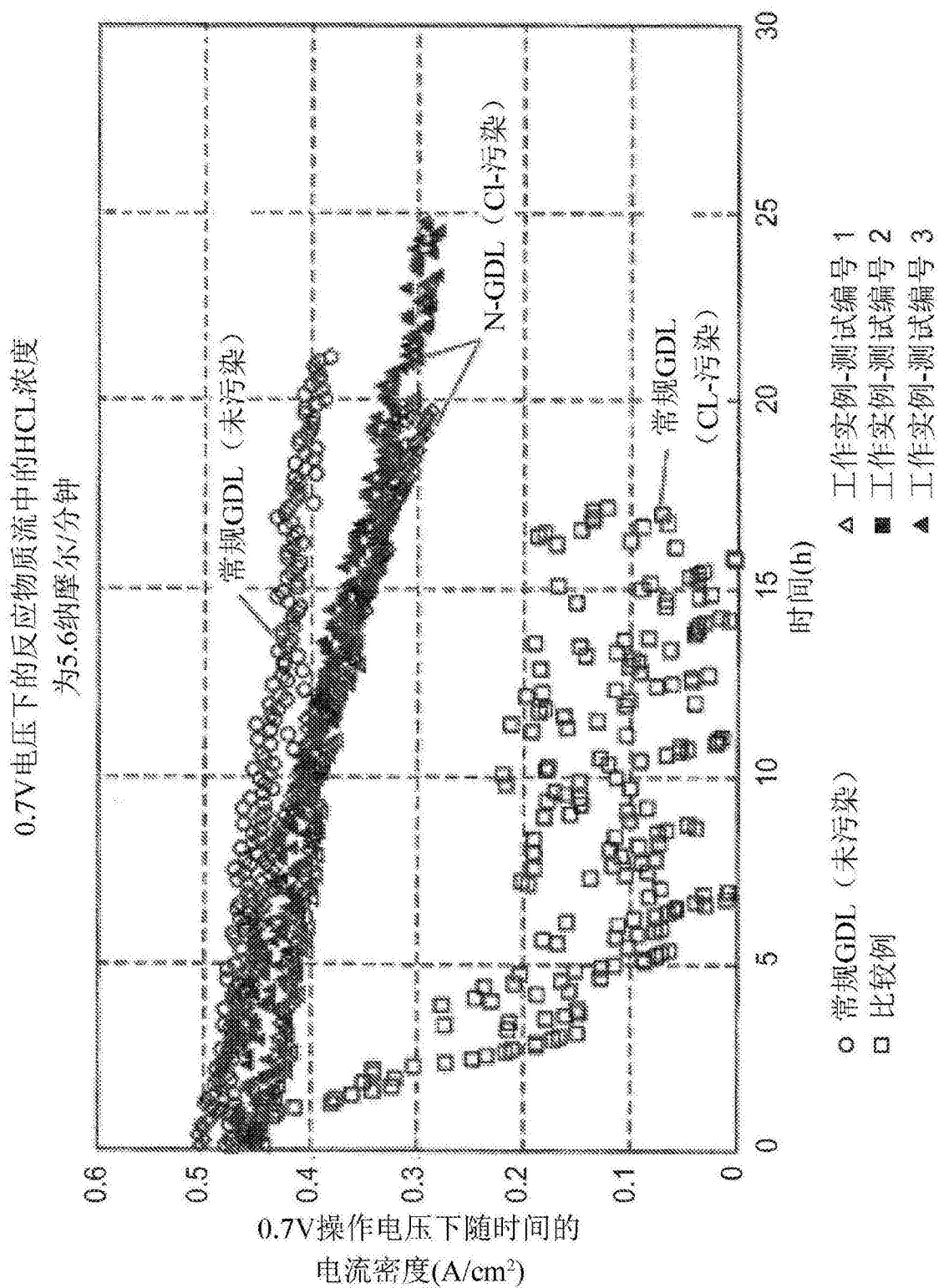


图3

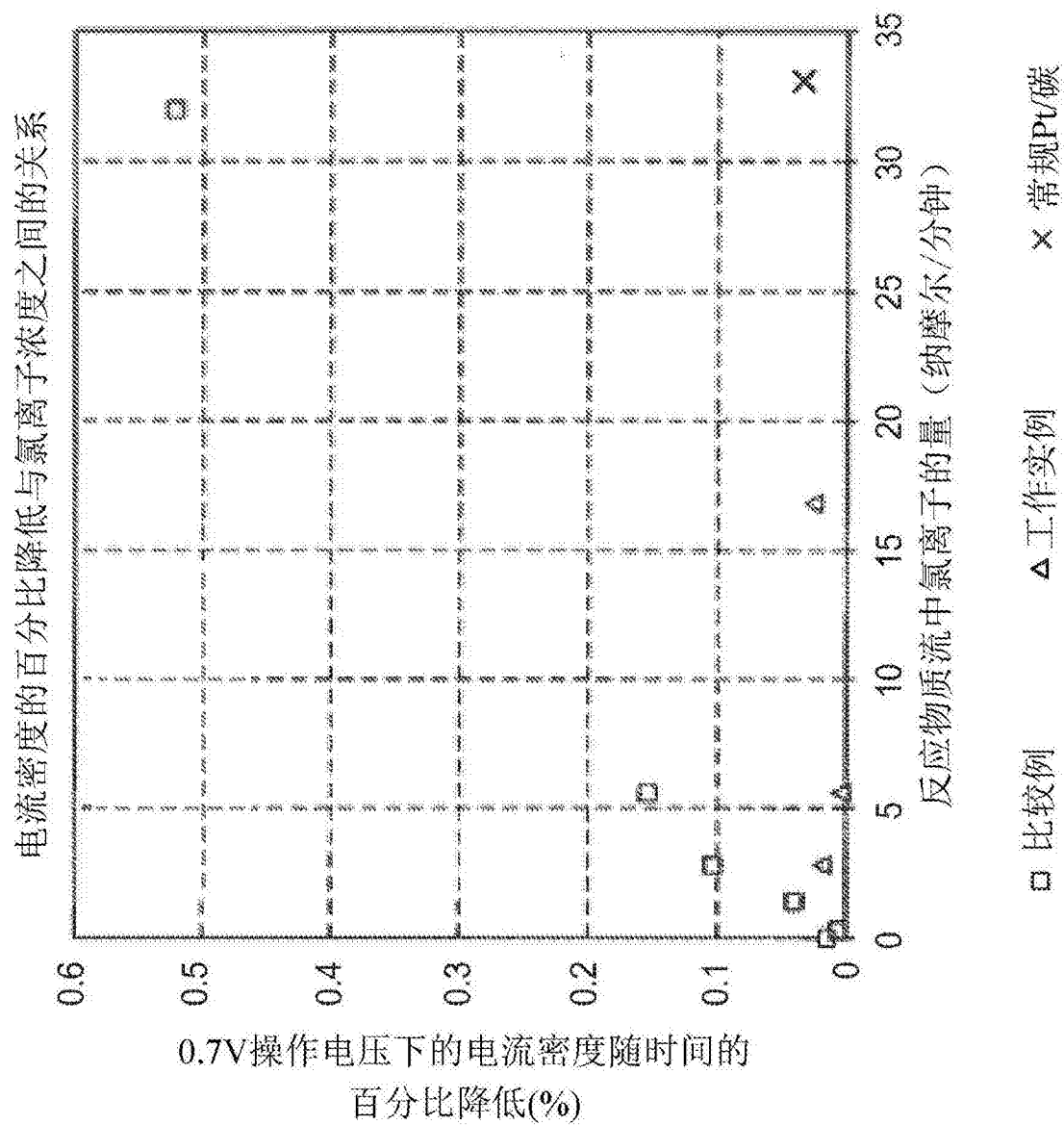


图4

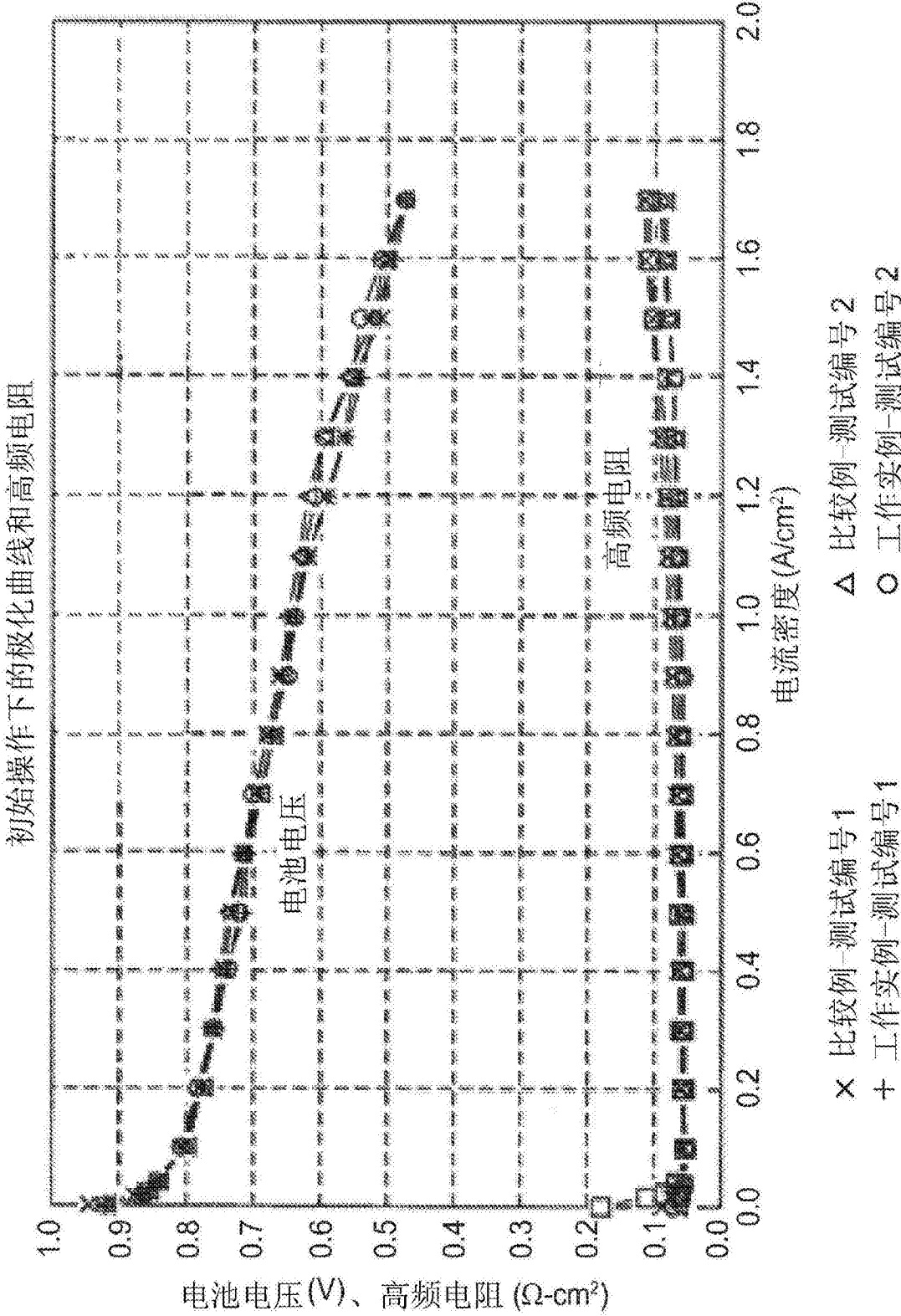


图5

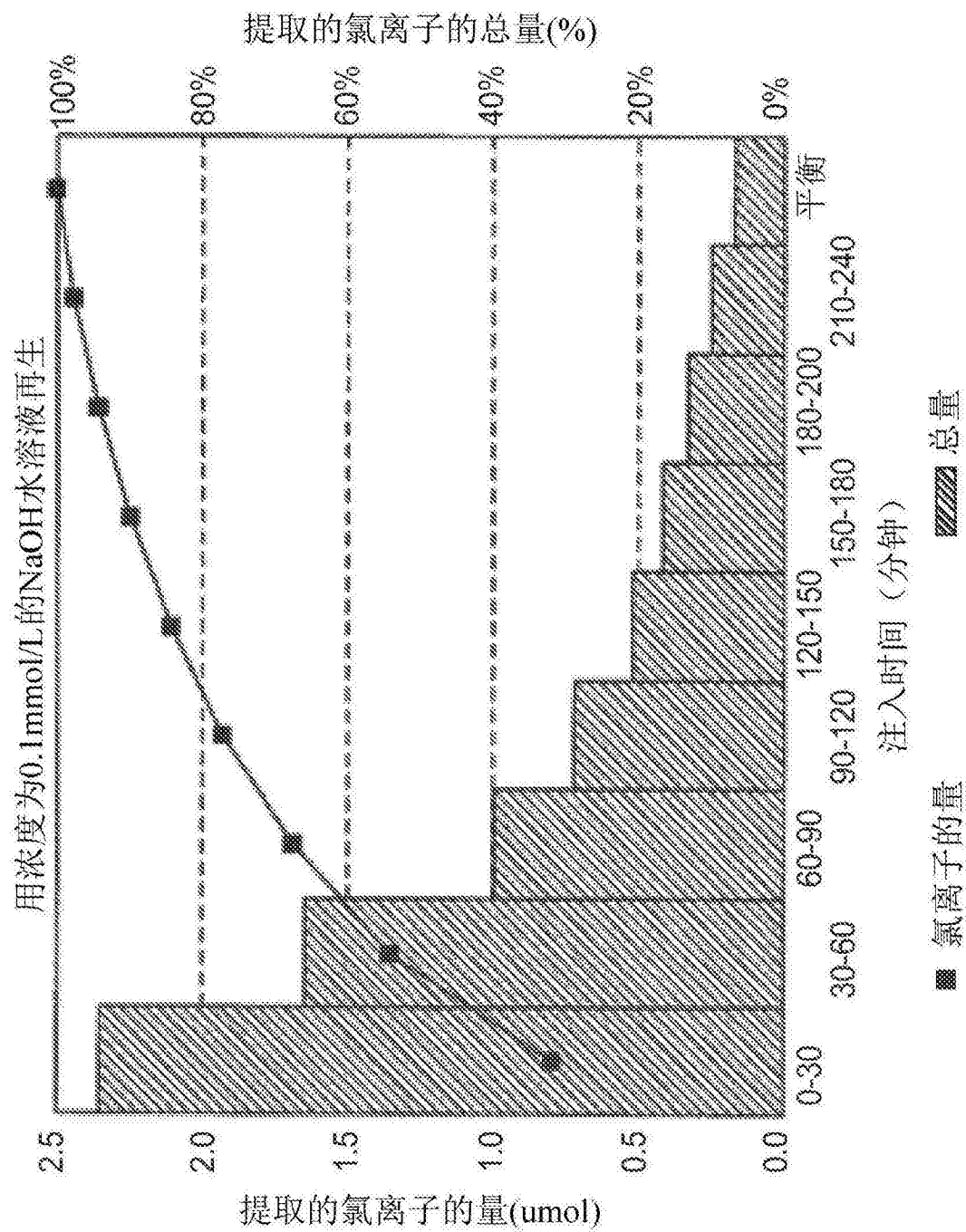


图6

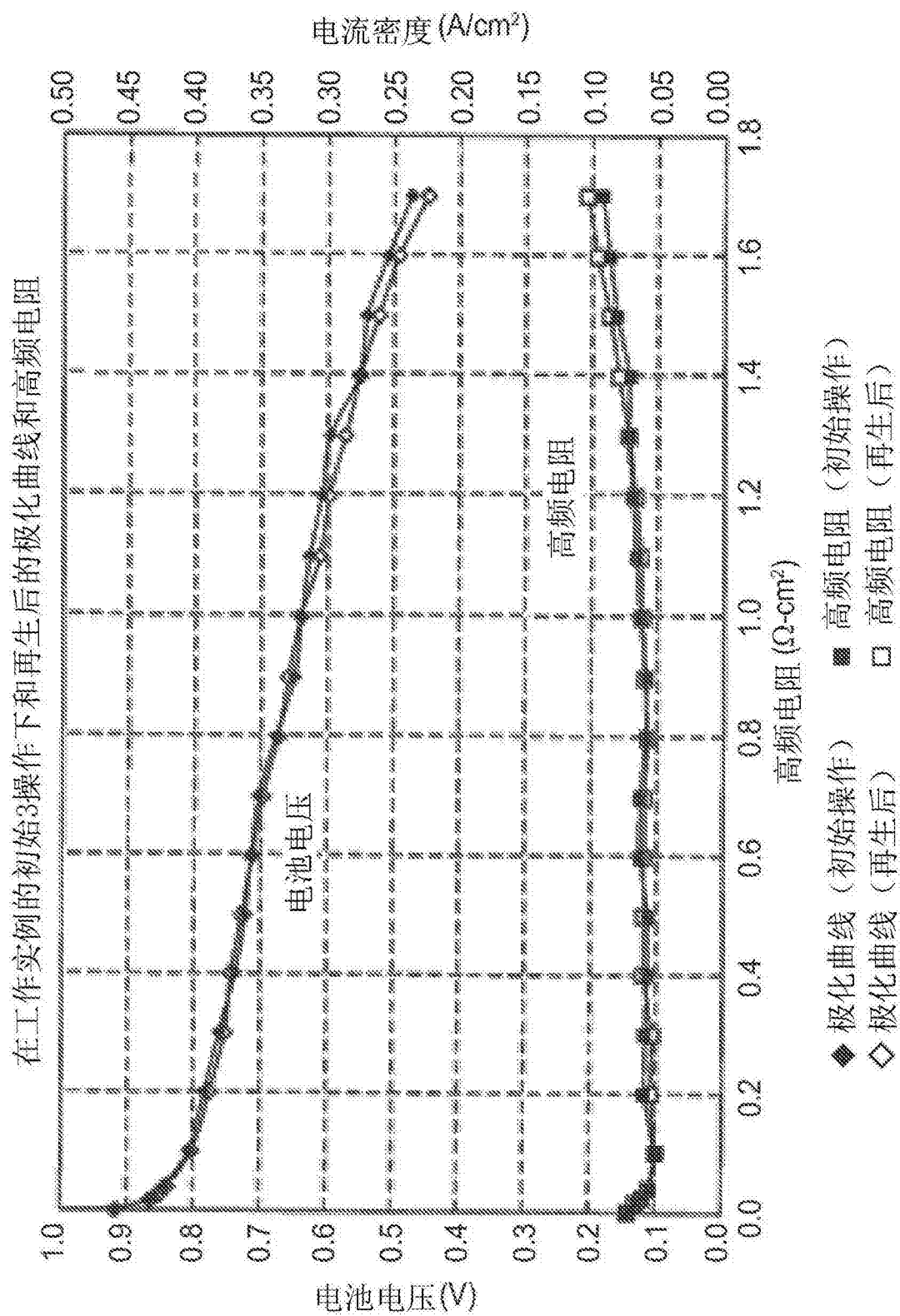


图7