(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119317736 A
(43)申请公布日 2025.01.14

(21)申请号 202380044868.9
(22)申请日 2023.06.27
(30)优先权数据
2209514.5 2022.06.29 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2023/051676 2023.06.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/003540 EN 2024.01.04
(71)申请人 庄信万丰氢能科技有限公司
地址 英国伦敦
(72)发明人 M•冈萨雷斯赫雷拉
W•D•麦克唐奈 C•扎立提斯
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马爽 黄健
(51)Int.Cl.
C25B 1/04(2021.01)
C25B 9/23(2021.01)
C25B 13/05(2021.01)
C25B 13/08(2006.01)
H01M 8/1004(2016.01)

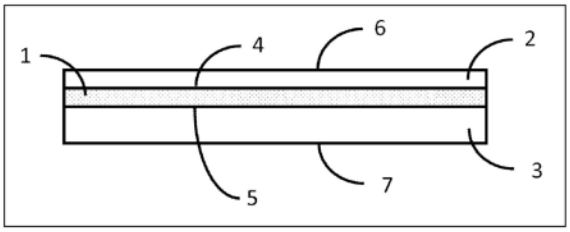
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

膜

(57)摘要

提供了一种包括复合催化剂层的电解质膜。该膜具有小于或等于100μm的厚度,并且是包括多个离子传导聚合物层的单个粘附聚合物膜。该复合催化剂层包含分散在离子传导聚合物中的未负载的复合催化剂的颗粒,并且该层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm的厚度。还提供了结合该电解质膜的催化剂涂覆膜(CCM),以及制造该电解质膜的方法。



CN 119317736 A

1.一种包括复合催化剂层的电解质膜,所述膜具有小于或等于100μm的厚度,并且其中所述复合催化剂层满足以下要求:

(i)所述层包含分散在离子传导聚合物中的未负载的复合催化剂的颗粒;

(ii)所述层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm至30μm的厚度;

并且所述电解质膜是包括多个离子传导聚合物层的单个粘附聚合物膜。

2.根据权利要求1所述的电解质膜,其中所述复合催化剂选自铂、钯以及它们的合金或混合氧化物中的一种或多种。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的电解质膜,其中所述未负载的复合催化剂的颗粒具有使得d90小于或等于3.0μm的粒径分布。

4.根据前述权利要求中任一项所述的电解质膜,其中所述未负载的复合催化剂的颗粒具有大于0.1μm,诸如在0.5μm至2.0μm的范围内并且包括0.5μm和2.0μm的平均粒径。

5.根据前述权利要求中任一项所述的电解质膜,其中所述膜具有在5μm至100μm的范围内并且包括5μm和100μm,优选地在30μm至90μm的范围内并且包括30μm和90μm的厚度。

6.根据前述权利要求中任一项所述的电解质膜,其中所述膜包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。

7.根据前述权利要求中任一项所述的电解质膜,所述电解质膜包括第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合物层,并且其中所述复合催化剂层设置在所述第一离子传导聚合物层与所述第二离子传导聚合物层之间。

8.根据权利要求7所述的电解质膜,其中所述膜包含强化剂聚合物,并且其中所述强化剂聚合物存在于所述第一离子传导聚合物层和/或所述第二离子传导聚合物层中。

9.根据权利要求7或权利要求8所述的电解质膜,其中所述第一离子传导聚合物层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm,优选地在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm或在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm的厚度。

10.根据权利要求6至9中任一项所述的电解质膜,其中所述第二离子传导聚合物层具有在10μm至90μm的范围内,优选地在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm或在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm的厚度。

11.根据权利要求7至10中任一项所述的电解质膜,其中所述第二离子传导层含有两个强化剂聚合物区域。

12.根据前述权利要求中任一项所述的电解质膜,其中所述复合催化剂层具有在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm的厚度。

13.一种用于诸如水电解槽的电化学装置的催化剂涂覆膜,所述催化剂涂覆膜包括根据权利要求1至12中任一项所述的电解质膜。

14.根据权利要求13所述的催化剂涂覆膜,其中所述电解质膜包括第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合物层,其中所述复合催化剂层设置在所述第一离子传导聚合物层与所述第二离子传导聚合物层之间,并且其中阳极催化剂层设置在所述第一离子传导聚合物层的第一面上,并且所述第一离子传导聚合物层的第二面面向所述复合催化剂层的方向。

15.根据权利要求14所述的催化剂涂覆膜,其中所述第一离子传导层的厚度小于所述第二离子传导层的厚度。

16.根据权利要求13至15中任一项所述的催化剂涂覆膜,其中所述电解质膜包括第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合物层,其中所述复合催化剂层设置在所述第一离子传导聚合物层与所述第二离子传导聚合物层之间,并且其中阴极催化剂层设置在所述第二离子传导聚合物层的第一面上,并且所述第二离子传导聚合物层的第二面面向所述复合催化剂层的方向。

17.根据权利要求14至16中任一项所述的催化剂涂覆膜,其中所述第一离子传导聚合物层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm,优选地在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm的厚度。

18.根据权利要求14至17中任一项所述的催化剂涂覆膜,其中所述第二离子传导聚合物层具有在10μm至90μm的范围内并且包括10μm和90μm,优选地在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm的厚度。

19.一种水电解槽,所述水电解槽包括根据权利要求1至12中任一项所述的膜或根据权利要求13至18中任一项所述的催化剂涂覆膜。

20.一种燃料电池,所述燃料电池包括根据权利要求1至12中任一项所述的膜或根据权利要求13至18中任一项所述的催化剂涂覆膜。

21.一种制造根据权利要求1至12中任一项所述的电解质膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(i)形成包含未负载的复合催化剂和离子传导聚合物的颗粒的油墨;

(ii)由所述油墨制造复合催化剂层。

22.根据权利要求21所述的方法,其中所述油墨通过将铂黑和离子传导聚合物的分散体通过微流化器而形成。

23.根据权利要求21或22中任一项所述的方法,其中步骤(ii)包括将所述油墨沉积到第一离子传导聚合物层上。

24.根据权利要求23所述的方法,所述方法括步骤(iii)添加第二离子传导聚合物层,使得所述复合催化剂层设置在所述第一离子传导聚合物层与所述第二离子传导聚合物层之间。

膜

技术领域

[0001] 本发明涉及电解质膜,以及它们在诸如水电解槽的电化学装置中的用途,并且包括结合此类膜的催化剂涂覆膜(CCM),以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 可在碱性电解质系统和酸性电解质系统两者中进行水的电解以产生高纯度的氢气和氧气。采用固体质子传导聚合物电解质膜或质子交换膜(PEM)的那些电解槽被称为质子交换膜水电解槽(PEMWE)。利用固体阴离子传导聚合物电解质膜或阴离子交换膜(AEM)的那些电解槽被称为阴离子交换膜水电解槽(AEMWE)。

[0003] 可在水电解槽的堆叠采用催化剂涂覆膜(CCM)。CCM包括电解质膜(诸如PEM或AEM),其中阳极催化剂层和阴极催化剂层中的至少一者涂覆在膜的面上。通常,对于PEMWE,阴极催化剂材料包括铂。用于PEMWE的阳极催化剂通常包括铱或氧化铱(IrOx)材料或含有铱和钌两者的氧化物。

[0004] 为了形成水电解槽,在CCM的任一侧添加附加层以制造组件,有时被称为膜电极组件(MEA)。这些附加层可包括CCM的阳极侧上的多孔传输层(PTL)和阴极侧上的气体扩散层(GDL)。这些层可以或可以不直接附接到CCM。其他部件可包括双极板和集电器板。此类组件的堆叠构成包括电力和控制系统的电解槽系统。

[0005] 电解质膜(诸如PEM和AEM)也用于燃料电池中。在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中,该膜是质子传导的,并且将在阳极处产生的质子跨过该膜传输至阴极,其中它们与氧气组合以形成水。

[0006] 期望减小电化学装置(诸如水电解槽)中使用的膜的厚度,以最大限度地减少电子电阻和离子电阻。然而,同样重要的是,最大限度地减少穿过膜的任何氢渗透,以避免氢气与氧气混合以及相关联的安全问题。

[0007] 对于水电解槽,有益的是即使在跨过膜的高压差下也保持低水平的氢渗透。在电解槽操作期间使用高压是有利的,因为它降低了所产生的氢气所需的压缩程度并且降低了操作成本。这已导致使用厚度超过125μm并且通常接近200μm或更厚的膜。目前使用的膜的示例包括Nafion™N115(厚度125μm)或Nafion™N117(厚度175μm)。

[0008] 同样重要的是,膜在长期电化学操作过程中保持稳定,以最大限度地减少维护和昂贵部件的更换。

[0009] 已知利用适合于催化分子氧和氢的重组反应的催化剂层涂覆膜部件。例如,在WO2018/115821(庄信万丰燃料电池有限公司(Johnson Matthey Fuel Cells Ltd))中描述了Pt/C负载的催化剂可被涂覆到膜的一个表面上,并且该膜与其他膜层层压以形成用于PEM水电解槽的CCM部件。

[0010] 还已知产生包含负载的复合催化剂的质子交换膜。例如,在WO2020/148545(庄信万丰燃料电池有限公司)中描述了可将包含在石墨烯载体上的铂纳米粒子的催化剂引入膜中。

[0011] 仍然需要进一步增强和开发用于电化学应用(例如用于水电解应用)的膜,这些膜能够在跨过膜的高压差下高效地操作。

发明内容

[0012] 本发明人已经令人惊讶地发现厚度小于或等于100μm的电解质膜可以低氢渗透和高离子传导性的优异平衡产生。此类膜可通过将未负载的复合催化剂颗粒分散在具有控制厚度的膜层中,并且将该膜形成为没有层压界面的单个粘附膜来产生。此类膜能够结合复合催化剂,同时保持高离子传导性。

[0013] 因此,在本发明的第一方面中,提供了一种包括复合催化剂层的电解质膜,诸如质子交换膜,该膜具有小于或等于100μm的厚度,并且其中该复合催化剂层满足以下要求:

[0014] (i)该层包含分散在离子传导聚合物中的未负载的复合催化剂的颗粒;

[0015] (ii)该层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm的厚度并且该电解质膜是包括多个离子传导聚合物层的单个粘附聚合物膜。

[0016] 此类膜特别适用于水电解槽中。将膜提供为单个非层压部件,而不是例如层压在一起的两个或多个膜部件,另外提供了大规模的稳定性益处和制造工艺效率。

[0017] 第一方面的膜作为催化剂涂覆膜(CCM)的部件具有特殊的用途。已经发现,此类CCM在操作期间提供膜电阻与低氢渗透之间的优异平衡。因此,在本发明的第二方面中,提供了一种用于电化学装置的CCM,该CCM包括根据第一方面所述的膜。

[0018] 适当地,该CCM用于水电解槽,诸如PEM水电解槽。在此类情况下,该CCM包括用于催化析氢反应的阴极催化剂层和/或用于催化析氧反应的阳极催化剂层。通常,该阴极催化剂层包含铂和/或该阳极催化剂层包含铱。

[0019] 该CCM也可用于燃料电池,诸如PEM燃料电池。在此类情况下,该CCM包括用于催化氧还原反应的阴极催化剂层和/或用于催化氢氧化反应的阳极催化剂层。

[0020] 在本发明的第三方面中,提供了一种水电解槽或燃料电池,该水电解槽或该燃料电池包括根据第一方面所述的膜或根据第二方面所述的催化剂涂覆膜。

[0021] 本发明人还有利地发现,包括如本文所述的复合催化剂层的电解质膜可通过以下方式来制备:制备油墨,优选地控制复合催化剂粒径分布,并且随后使用此类油墨制备复合催化剂层。因此,在本发明的第四方面中,提供了一种制造根据第一方面所述的电解质膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0022] (i)形成包含未负载的复合催化剂和离子传导聚合物的颗粒的油墨;

[0023] (ii)由该油墨制造复合催化剂层。

附图说明

[0024] 图1示出了本发明的电解质膜的示例布置的示意图。

[0025] 图2示出了本发明的催化剂涂覆膜的示例布置的示意图。

[0026] 图3示出了根据实施例1形成的膜的扫描电子显微术(SEM)图像。

[0027] 图4示出了实施例中产生的膜的氢渗透试验结果。

[0028] 图5示出了实施例中产生的80μm膜的电测试结果。

具体实施方式

[0029] 现在将阐述本发明的优选的和/或任选的特征。除非上下文另有需求,否则本发明的任何方面都可与本发明的任何其他方面组合。除非上下文另有需求,否则任何方面的任何优选的和/或任选的特征可单独地或组合地与本发明的任何方面组合。

[0030] 本发明提供电解质膜。可优选的是,膜为质子交换膜(PEM),诸如用于水电解槽的PEM。然而,本领域技术人员应当理解,如本文所述的复合催化剂层将可用于其他类型的电解质膜,诸如用于燃料电池的质子交换膜,以及用于水电解槽、燃料电池或其他应用的阴离子交换膜。

[0031] 膜具有小于或等于100μm的厚度。可优选的是,膜具有小于或等于95μm、90μm或85μm的厚度。可优选的是,膜具有至少10μm,诸如至少15μm、至少20μm、至少25μm、至少30μm或至少40μm的厚度。可进一步优选的是,膜具有在10μm至100μm的范围内并且包括10μm和100μm,诸如15μm至100μm、20μm至100μm、30μm至100μm、30μm至90μm或40μm至90μm的厚度。

[0032] 膜厚度(和膜的层的厚度)可通过扫描电子显微术(SEM)测量。在膜的横截面上进行SEM分析,并且在多个(例如10个)点处测量膜和/或层厚度。随后,通过计算测量值的算术均值来测定厚度值。

[0033] 膜包括复合催化剂层。所谓复合催化剂是指催化氢气与氧气之间反应以生成水的催化剂。因此,在本发明的复合催化剂层中使用的复合催化剂可以是能够催化氢气与氧气之间的反应以形成水的任何催化剂,从而减少或防止氢气或氧气或这两者渗透穿过膜。本领域技术人员应当理解,膜可包括多于一个复合催化剂层,诸如两个或更多个复合催化剂层。可优选的是,膜具有单个复合催化剂层。

[0034] 适当地,复合催化剂选自铂、钯以及它们的合金或混合氧化物中的一种或多种。优选地,复合催化剂是铂或铂合金,诸如与一种或多种其他铂族金属(即包括铂、钯、铱、铑、钌和锇的元素组)合金化的铂或与钴合金化的铂。特别优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒由铂组成。

[0035] 复合催化剂是未负载的。术语“未负载的”将易于被技术人员理解。例如,应当理解,催化剂颗粒不通过物理键或化学键(例如通过离子键或共价键)或非特异性相互作用(诸如德华力)结合或固定到催化剂载体(诸如碳载体)上。已经发现,使用未负载的复合催化剂有利于膜形成之前的油墨处理,并且在电化学操作期间提供增加的膜稳定性,从而避免经由催化剂载体的腐蚀的降解途径。

[0036] 复合催化剂层是包含分散在离子传导聚合物中的未负载的复合催化剂的颗粒的膜层。

[0037] 在膜用于PEM电化学装置的情况下,离子传导聚合物适当地是质子传导聚合物,并且特别是部分氟化的磺酸聚合物或完全氟化的磺酸聚合物。合适的质子传导聚合物的示例包括全氟磺酸(PFSA)聚合物,诸如能够从3M公司(3M Corporation)获得的全氟磺酸聚合物或能够从索尔维(Solvay)获得的Aquivion(RTM)离子传导聚合物。可优选的是,离子传导聚合物是PFSA聚合物并且具有大于750EW、大于760EW、大于770EW或大于790EW的当量质量(EW)。例如,可优选的是,离子传导聚合物是具有在750EW至1200EW的范围内并且包括750EW至1200EW(诸如在770EW至1000EW的范围内、包括770EW至1000EW,或在800EW至900EW的范围内、包括800EW至900EW)的当量质量的PFSA聚合物。可优选的是,复合催化剂层中的离子传

导聚合物的当量质量大于膜的任何其他层中离子传导聚合物的当量质量。

[0038] 分散在离子传导聚合物中在本文中是指未负载的复合催化剂的颗粒分布在整个复合催化剂层中,即它们不位于复合催化剂层的离散层或区域中。

[0039] 优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒具有使得d90小于或等于3.0μm的粒径分布。使用d90小于或等于3.0μm的颗粒在薄膜层(诸如厚度小于30μm的层)中提供改进的机械稳定性并提供与油墨可加工性和油墨在涂覆设备中的使用相关联的益处。关于膜中的粒径分布所使用的术语"d90"是指粒径的数量分布(在累积数量分布中90%处的粒径值,即样品中90%的总颗粒具有小于该值的直径)。膜中颗粒的d90可通过扫描电子显微术(SEM)测定,例如通过SEM分析膜的横截面,根据所得的图像通过图像分析测量颗粒群(例如100个)的直径,并且随后计算d90。

[0040] 可优选的是,d90小于或等于2.8μm、2.6μm、2.5μm、2.4μm、2.3μm、2.2μm、2.1μm或2.0μm。可优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒具有使得d90大于或等于1.0μm、1.5μm、1.7μm或1.9μm的粒径分布。可进一步优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒具有使得d90在1.0μm至3.0μm的范围内并且包括1.0μm和3.0μm或在1.5μm至3.0μm的范围内并且包括1.5μm和3.0μm,诸如1.5μm至2.8μm或1.5μm至2.6μm的粒径分布。

[0041] 通常,未负载的复合催化剂的颗粒具有大于或等于0.1μm的平均粒径。该平均粒径可通过扫描电子显微术(SEM)测定,例如通过SEM分析膜的横截面,并且根据所得的图像通过图像分析测量可观察颗粒群(例如100个)的直径,并且随后计算平均(均值)粒径。使用大于0.1μm的颗粒提供关于高效油墨制备的优点,并且已经显示它们的使用提供氢渗透的显著减少。

[0042] 可优选的是,平均粒径大于或等于0.2μm、0.3μm、0.4μm、0.5μm、0.6μm、0.7μm、0.8μm或0.9μm。可优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒具有小于或等于2.0μm、1.8μm、1.6μm、1.5μm、1.4μm、1.3μm或1.2μm的平均粒径。可优选的是,未负载的复合催化剂的颗粒具有在0.2μm至2.0μm的范围内并且包括0.2μm和2.0μm、在0.5μm至2.0μm的范围内并且包括0.5μm和2.0μm,诸如0.7μm至1.8μm或0.8μm至1.5μm的平均粒径。

[0043] 优选地,电解质膜具有在5g/cm^{-2}至50g/cm^{-2}、5g/cm^{-2}至40g/cm^{-2}、5g/cm^{-2}至30g/cm^{-2}、5g/cm^{-2}至20g/cm^{-2}的范围内并且包括5g/cm^{-2}和50μg/cm^{-2}、5g/cm^{-2}和40μg/cm^{-2}、5g/cm^{-2}和30μg/cm^{-2}、5g/cm^{-2}和20μg/cm^{-2},诸如在8g/cm^{-2}至15g/cm^{-2}的范围内并且包括8g/cm^{-2}和15μg/cm^{-2}的复合催化剂负载量(例如铂负载量)。已经发现,该范围的催化剂负载量提供了在使用期间降低氢渗透水平和与在膜中包含催化剂相关联的成本之间的适当平衡。催化剂负载量可通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

[0044] 复合催化剂层具有在5μm至30μm的范围内并且包括5μm和30μm的厚度。与使用更薄的催化剂层(例如施加到膜表面的催化剂层)相比,未负载的复合催化剂的颗粒在至少5μm的膜层中的分散提供了改进的膜稳定性益处。厚度大于30μm的复合催化剂层的使用不需要显著减少氢渗透,并且可能会提供制造困难,特别是当形成非层压膜结构时。复合催化剂层的厚度可通过对膜的横截面的SEM分析来测定。可优选的是,复合催化剂层具有在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm,诸如介于7μm与15μm之间的厚度。此类厚度提供了由所形成的膜引起的氢渗透的减少与制造效率之间的适当平衡。

[0045] 膜通过不需要层压步骤来形成膜的方法形成,例如通过经由液相沉积工艺(诸如

印刷、喷涂或涂覆)在彼此顶部上沉积多层离子传导聚合物。

[0046] 膜是包括多个离子传导聚合物层的单个粘附聚合物膜。本文所用的术语“粘附”是指膜不含内部层压界面。

[0047] 离子传导膜的层压包括将至少两个固体离子传导膜挤压和/或粘结在一起,此类膜任选地涂覆有催化剂层。在两个膜之间形成层压界面,其中单独膜的固体表面被压制和/或粘结在一起。层压界面包括物理缺陷。此外,层压界面的结构和/或化学性质也不同于主体聚合物材料的结构和/或化学性质。这是因为当形成固体膜时,固体膜的外表面具有与主体材料中的那些不同的表面特征。例如,在空气界面处的膜表面上形成疏水性表层。拉曼光谱术可检测这种差异。因此,当两个固体膜被压制在一起时,由两个固体表面形成的层压界面在化学和/或结构形式上与离子传导聚合物材料的主体相比是不同的。因此,显微镜和光谱技术可区分离子传导聚合物层之间的层压界面与经由液相沉积过程(诸如印刷、喷涂或层的涂覆)以构建多层结构形成的界面。即,非层压界面在结构上和/或化学上与层压界面不同,并且不仅仅是制造方法的特征。此外,在没有制造方法的先验知识的情况下,非层压界面可被标识为在膜中是非层压的。用于检测层压界面的分析技术的示例包括横截面SEM。界面处结晶度的变化可使用横截面TEM检测。用于检测层压界面的其他技术包括13C/1H/19F固态NMR、中子衍射和/或两种或更多种上述技术的组合。

[0048] 由于离子传导聚合物膜之间的层压界面处的物理缺陷和/或化学变化,此类界面可增加多层离子传导膜的电阻。因此,已经发现有利的是通过沉积分散在液态溶剂中的离子传导聚物层以构建多层膜结构,而不是经由离子传导聚合物的单独的固体层/膜的层压来制造多层膜离子传导膜。

[0049] 优选地,膜包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可优选的是,复合催化剂层不包含强化剂聚合物。

[0050] 强化剂材料可包括用离子传导聚合物浸渍的多孔强化剂聚合物片,该强化剂材料任选地是膨体聚四氟乙烯(ePTFE)。由于典型的强化剂聚合物材料不传导离子,或者不充分传导离子,因此使用多孔强化剂聚合物形成强化剂层,该多孔强化剂聚合物通过材料的孔利用离子传导聚合物浸渍以提供从层的一侧到层的另一侧的离子传导路径。

[0051] 优选地,膜包含自由基还原添加剂(例如,过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)。应当注意,过氧化物可分解以形成一系列自由基(O、OH、OOH),并且自由基还原添加剂可降低这些自由基中的一种自由基、多种自由基或全部自由基的量。自由基还原添加剂可分散在复合催化剂层中。

[0052] 通常,膜被配置为使得,参考图1,复合催化剂层(1)设置在第一离子传导聚合物层(2)与第二离子传导聚合物层(3)之间。在此类构型中,第一离子传导聚合物层(2)的第二面(4)和第二离子传导聚合物层(3)的第二面(5)各自向内朝向复合催化剂层(1)。第一离子传导聚合物层(2)的第一面(6)和第二离子传导聚合物层(3)的第一面(7)是膜的外表面,即当结合到例如水电解槽中时面向阳极和阴极。

[0053] 适当地,膜由设置在第一离子传导聚合物层与第二离子传导聚合物层之间的复合催化剂层组成。本领域技术人员将理解,第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合物层可由一个或多个子层形成,该一个或多个子层可具有相同或不同的组成。

[0054] 在膜用于PEM电化学装置的情况下,第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合

物层中存在的离子传导聚合物适当地是质子传导聚合物,并且特别是部分氟化的磺酸聚合物或完全氟化的磺酸聚合物。合适的质子传导聚合物的示例包括全氟磺酸离聚物,诸如能够从3M公司获得的全氟磺酸离聚物或能够从索尔维获得的Aquivion(RTM)离子传导聚合物。可优选的是,第一离子传导层和/或第二离子传导层中的离子传导聚合物与复合催化剂层中的离子传导聚合物相同。可另选地优选的是,第一离子传导层和/或第二离子传导层中的离子传导聚合物与复合催化剂层中的离子传导聚合物不同。

[0055] 通常,强化剂聚合物和/或自由基还原剂(例如过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)存在于第一离子传导聚合物层和/或第二离子传导聚合物层中。

[0056] 可优选的是,第一离子传导聚合物层的厚度小于第二离子传导聚合物层的厚度。这种不对称性使得复合催化剂层能够比水电解槽构型中的阴极更靠近阳极放置,这被认为有利于减少氢渗透。

[0057] 可优选的是,第一离子传导聚合物层具有在5μm至30μm范围内并且包括5μm和30μm,诸如在5μm至20μm的范围内并且包括5μm和20μm、或5μm至15μm、或7μm至15μm的厚度。第一离子传导聚合物层的此类厚度被本发明人认为在形成的用于水电解槽的CCM中提供阳极层与复合催化剂之间的合适距离,以提供氢渗透的显著减少。

[0058] 可优选的是,第二离子传导聚合物层具有在10μm至90μm的范围内并且包括10μm和90μm,诸如在20μm至70μm、40μm至70μm或25μm至45μm的范围内并且包括20μm和70μm、40μm和70μm或25μm和45μm的厚度。

[0059] 离子传导聚合物层的厚度可例如通过在膜的制造过程期间改变离子传导聚合物的沉积工序数量来调节,或者通过在离子传导聚合物的沉积期间中改变泵速来调节。

[0060] 可优选的是,膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子传导层,该第一离子传导层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子传导层,该第二离子传导层的厚度在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm;和(iii)复合催化剂层,该复合催化剂层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且设置在第一离子传导层与第二离子传导层之间。在此类构型中,优选的是,第二离子传导层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。已经发现,此类膜结构提供了膜电阻与氢渗透水平之间特别适当的平衡。

[0061] 可优选的是,膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子传导层,该第一离子传导层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子传导层,该第二离子传导层的厚度在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm;和(iii)复合催化剂层,该复合催化剂层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且设置在第一离子传导层与第二离子传导层之间。在此类构型中,优选的是,第二离子传导层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可进一步优选的是,第二离子传导层包含两个强化剂聚合物区域,诸如包含强化剂聚合物(诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI))的两个子层。此类膜结构使得能够在跨过膜的特别高的气体压差下操作,同时保持氢渗透和低膜阻力。

[0062] 如本文所述的膜可适当地用作催化剂涂覆膜(CCM)的一部分。此类CCM具有施加到膜的面上的阳极催化剂层和/或阴极催化剂层。

[0063] 在用于水电解槽的CCM的情况下,可将阴极催化剂层施加到包含用于催化析氢反

应的催化剂的膜的表面。可优选的是,阴极催化剂层包含铂,例如碳载铂催化剂。催化剂材料可配制成油墨,非原位印刷到PTFE片材上,并且通过热压转移到膜上。另选地,可将油墨直接涂覆到膜上。

[0064] 可优选的是,阴极催化剂层包含铂并且具有由铂材料(诸如碳载铂材料)提供的小于$1mg_{Pt}\ cm^{-2}$的铂负载量。令人惊奇的是,已经发现当使用碳载铂催化剂材料时,降低铂负载量实际上导致就电流密度而言性能的改进。即,使用碳载铂催化剂材料降低铂负载量令人惊讶地导致给定电位下电流密度的增加。也就是说,必须提供的铂的量也有下限。因此,阴极层的铂负载量适当地大于$0.01mg_{Pt}cm^{-2}$、$0.04mg_{Pt}cm^{-2}$或$0.06mg_{Pt}cm^{-2}$。

[0065] 阴极催化剂层可包含碳载铂催化剂材料,该碳载铂催化剂材料是介于20重量%与60重量%之间的铂,任选地介于40重量%与60重量%之间的铂。铂有利地作为纳米粒子提供在碳支撑材料上。铂的纳米粒子可具有以下微晶尺寸:至少1nm、2nm或3nm;不超过15nm、10nm或6nm;或者在由上述下限和上限的任意组合限定的范围内。微晶尺寸可通过XRD测量并且使用Rietveld分析拟合。使用Cu Kα辐射(λ=1.5406Å和1.54439Å)在Bruker AXSD8上收集X射线衍射数据。使用LVol-IB方法由Rietveld精修计算微晶尺寸。

[0066] 阴极催化剂层可包含碳载铂催化剂材料,其中碳支撑材料是部分石墨化的碳材料(例如,热处理的碳黑)。石墨材料更耐腐蚀。然而,石墨支撑材料具有低的表面积。因此,在高表面积和高耐腐蚀的要求之间存在折衷。已经发现部分石墨化的材料在该水电解槽应用中是碳载体的表面积要求和耐腐蚀要求之间的良好折衷。

[0067] 通常,阴极催化剂层包含催化剂和离子传导聚合物两者。阴极催化剂层中的离子传导聚合物可以是离聚物,诸如全氟磺酸(PFSA)聚合物,其当量质量为:不大于880EW、850EW或830EW;不小于750EW、770EW或790EW;或者在由上述上限和下限的任意组合限定的范围内。阴极层离子传导聚合物的侧链通常各自包括磺酸盐基团。阴极层离子传导聚合物的侧链可具有结构:$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO3_H$。此类离聚物的示例是800EW 3M C4侧链。阴极层的离子传导聚合物可与膜中使用的离子传导聚合物相同或类似。

[0068] 阴极催化剂层可具有在0.6和1.0之间的范围内并且包括0.6和1.0的离子传导聚合物/碳重量比(注意这是离子传导聚合物与碳之间的重量比,在该计算中不考虑铂)。此外,阴极催化剂层可具有包括1μm至15μm、4μm至15μm或8μm至15μm中的任一者的范围内的厚度。

[0069] 此类阴极层的示例包括以下特征:

[0070] -标称Pt负载量—0.4mg Pt cm^{-2}

[0071] -离子传导聚合物—离聚物800EW 3M C4侧链

[0072] -离子传导聚合物/碳重量比—0.8

[0073] -厚度—约10μm至11μm

[0074] -催化剂为50重量%碳载铂

[0075] -碳是部分石墨化的碳支撑材料

[0076] 在用于水电解槽的CCM的情况下,可将阳极催化剂层施加到包含用于催化析氧反应的催化剂的膜的表面。在CCM用于PEMWE的情况下,可优选的是,阳极催化剂层包含铱,诸如氧化铱或铱与另一种或多种金属的混合氧化物。

[0077] 阳极材料可配制成油墨,适当地在离子传导聚合物中,非原位印刷到PTFE片材上,

并且通过热压转移到膜上。另选地,可将油墨直接涂覆到膜上。

[0078] 阳极催化剂层通常包含催化剂和离子传导聚合物两者。有利地,阳极催化剂层的离子传导聚合物与膜中的离子传导聚合物的不同之处在于,其具有以下项中的一者或多者:比膜离子传导聚合物更高的当量质量;比膜离子传导聚合物更长的侧链;和/或与膜离子传导聚合物相比侧链中不同的化学基团。相比之下,阴极催化剂层中使用的膜离子传导聚合物可与离聚物膜中使用的膜离子传导聚合物相同或类似。

[0079] 阳极催化剂层中的离子传导聚合物优选地具有以下的当量质量:不小于900EW、950EW、1000EW或1050EW;不超过1300EW、1200EW或1150EW;或者在由上述下限和上限的任意组合限定的范围内。膜离子传导聚合物的侧链通常各自包括磺酸盐基团。任选地,除了与主链的醚键之外,离子传导聚合物的侧链包括醚基基团。此外,任选地,离子传导聚合物的侧链包括CF_3基团。离子传导聚合物的侧链可具有以下结构:$-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$。此类离聚物的示例是Nafion D-2021CS。Nafion D-2021CS是高当量质量离聚物,其具有带有磺酸盐端基基团的长侧链。在水的存在下,这些磺酸盐基团水合、溶剂化并且解离成质子,并且这允许质子从阳极交换到阴极。相比之下,膜中的离子传导聚合物可以是3M 800、3M 825或Asahi 800离聚物。这些离子传导聚合物具有更低的当量质量和更短的侧链。

[0080] 阳极催化剂层可包含介于5重量%与20重量%之间,例如介于8重量%与15重量%之间的离子传导聚合物。适当地,阳极催化剂层中催化剂材料的量可以是80重量%至95重量%,任选地介于85重量%与92重量%之间。阳极催化剂层的铱负载量优选地小于3mg Ir/cm^2,任选地在0.05mg Ir/cm^2和3mg Ir/cm^2的范围内。含铱催化剂材料可以是氧化铱催化剂材料,并且阳极催化剂层可具有介于6μm与15μm之间的厚度。

[0081] 通常,CCM包括膜,该膜包括第一离子传导聚合物层和第二离子传导聚合物层,其中复合催化剂层设置在第一离子传导聚合物层与第二离子传导聚合物层之间,如上文所述。优选的是,CCM被配置为使得复合催化剂层比阴极催化剂层更靠近阳极催化剂层。可进一步优选的是,第二离子传导聚合物层的厚度大于第一离子传导聚合物层的厚度。此类构型被提出以在减少氢渗透越方面具有益处。

[0082] 适当地,CCM被配置为使得,参考图2,第一离子传导聚合物层(2)的第二面(4)和第二离子传导聚合物层(3)的第二面(5)各自向内朝向复合催化剂层(1)。阳极催化剂层(8)(如果存在的话)被设置在第一离子传导聚合物层(2)的第一面(6)上。阴极催化剂层(9)(如果存在的话)被设置在第二离子传导聚合物层(3)的第一面(6)上。

[0083] 可优选的是,催化剂涂覆膜包括膜,该膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离子传导层,该第一离子传导层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子传导层,该第二离子传导层的厚度在25μm至45μm的范围内并且包括25μm和45μm;和(iii)复合催化剂层,该复合催化剂层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且设置在第一离子传导层与第二离子传导层之间,并且其中第一离子传导聚合物层的第二面和第二离子传导聚合物层的第二面各自向内朝向复合催化剂层,并且其中如上文所述的阳极催化剂层被设置在第一离子传导层的第一面上和/或如上文所述的阴极催化剂层被设置在第二离子传导层的第一面上。在此类构型中,优选的是,第二离子传导层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。

[0084] 可优选的是,催化剂涂覆膜包括膜,该膜包括以下项或由以下项组成:(i)第一离

子传导层,该第一离子传导层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm;(ii)第二离子传导层,该第二离子传导层的厚度在40μm至70μm的范围内并且包括40μm和70μm;和(iii)复合催化剂层,该复合催化剂层的厚度在5μm至15μm的范围内并且包括5μm和15μm并且设置在第一离子传导层与第二离子传导层之间,并且其中第一离子传导聚合物层的第二面和第二离子传导聚合物层的第二面各自向内朝向复合催化剂层,并且其中如上文所述的阳极催化剂层被设置在第一离子传导层的第一面上和/或如上文所述的阴极催化剂层被设置在第二离子传导层的第一面上。在此类构型中,优选的是,第二离子传导层包含强化剂聚合物,诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI)。可进一步优选的是,第二离子传导层包含两个强化剂聚合物区域,诸如包含强化剂聚合物(诸如膨体聚四氟乙烯(ePTFE)或聚苯并咪唑(PBI))的两个子层。

[0085] 还提供一种制造如上文所述的电解质膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0086] (i)形成包含未负载的复合催化剂和离子传导聚合物的颗粒的油墨;

[0087] (ii)由该油墨制造复合催化剂层。

[0088] 在未负载的复合催化剂的颗粒是铂颗粒的情况下,优选的是,以铂黑的形式提供铂颗粒。已经发现,可高效地处理铂黑以提供适用于在如本文所述的方法中使用的油墨,并且在油墨形成期间表现出比其他铂源(诸如碳载铂)更少的团聚。

[0089] 优选地,油墨中的未负载的复合催化剂的颗粒具有小于3.0μm的d90。粒径分布可通过使用激光衍射法测定。例如,d90可通过以80:20(v/v)乙醇:水稀释油墨并通过激光衍射分析粒径分布来测定,诸如通过使用Malvern Mastersizer 3000。关于油墨中的颗粒的术语“d90”是指基于体积的粒径(在累积体积分布中90%处的颗粒直径值,即样品中90体积%的颗粒具有小于该值的直径)。

[0090] 可通过使用高剪切技术(例如微流化)处理油墨来适当地实现期望的粒径分布。可优选的是,在步骤(i)中形成油墨包括:使铂源(诸如铂黑)和离子传导聚合物的分散体通过微流化器。

[0091] 油墨通常包括分散在溶剂中的离子传导聚合物。溶剂可以是有机溶剂和水的混合物。例如,溶剂可以是醇(例如乙醇或丙醇)和水的混合物。有机溶剂(诸如乙醇)与水的体积比可以是:至少60:40、70:30或75:25;不超过95:5;90:10或85:15;或者在由上述下限和上限的任意组合限定的范围内。配制溶剂以实现期望的分散、涂覆和干燥特征。

[0092] 可在油墨中相对于复合催化剂和离子传导聚合物的总重量按以下重量百分比提供离子传导聚合物:至少7重量%、10重量%、14重量%或16重量%;不超过22重量%、20重量%或18重量%;或者在由上述下限和上限的任意组合限定的范围内。选择离子传导聚合物含量以实现期望的分散、涂覆和干燥特征。

[0093] 油墨还可包含自由基还原添加剂(例如,过氧化物自由基还原添加剂,诸如二氧化铈)。例如,可在分散体中相对于离子传导聚合物的重量按以下重量百分比提供自由基还原添加剂:至少0.15重量%、0.20重量%或0.23重量%;不超过0.35重量%、0.30重量%或0.28重量%;或者在由上述下限和上限的任意组合限定的范围内。

[0094] 该方法包括由油墨制造复合催化剂层的步骤。复合催化剂层通常通过将油墨浇铸或印刷到基底上以形成层来形成。通常在其上沉积另一离聚物层之前,可将由此形成的层干燥或至少部分地干燥。

[0095] 通常,基底是一层离子传导聚合物层,诸如第一离子传导聚合物层或第二离子传导聚合物层。可优选的是,步骤(ii)包括通过将油墨沉积到第一离子传导聚合物层上来由油墨制造复合催化剂层。

[0096] 可以沉积另外的离子传导聚合物层以形成膜。可优选的是,该方法括步骤(iii)添加第二离子传导聚合物层,使得复合催化剂层设置在第一离子传导聚合物层与第二离子传导聚合物层之间。

[0097] 膜可通过层的顺序印刷来形成。作为示例,膜可如下形成。在第一道工序中,将离子传导聚合物层施加到背衬层上。随后,干燥第一离子传导聚合物层。在第二道工序中,将含有复合催化剂的油墨施加到第一离子传导聚合物层上。随后,干燥复合催化剂层。在用于形成第二离子传导聚合物层的另外的工序期间,继续该施加和干燥顺序以产生另外的离子传导聚合物子层。在一个或多个涂覆工序中可包括强化剂材料。

[0098] 如上所述的膜结构可涂覆有阴极催化剂和阳极催化剂以形成用于水电解槽的催化剂涂覆膜(CCM)。用于阴极和阳极的催化剂的具体类型可变化。此外,沉积的方法可变化。用于水电解槽的合适阴极催化剂的示例是碳载铂催化剂,任选地以贴花形式提供。在用于PEMWE的CCM的情况下,氧化铱基催化剂可用于阳极。氧化铱基催化剂可被制备成包含离子传导聚合物、1-丙醇和水的油墨,并且被棒涂到特氟隆片上并干燥以形成贴花。可将催化剂贴花与膜一起热压以形成CCM。

[0099] 现将参考以下实施例描述本发明,提供这些实施方案是为了帮助理解本发明,而不是为了限制本发明的范围。

[0100] 实施例

[0101] 实施例1—含复合催化剂的油墨的形成

[0102] 制备离子传导聚合物(PFSA离聚物、825EW,3M先进材料)和乙醇:水(80:20)的混合物。将铂黑催化剂(庄信万丰股份有限公司)加入到混合物中,其中基于铂、离聚物、乙醇和水的总重量,铂黑的目标量为8.8重量%。

[0103] 在30,000psi下将混合物通过使用z型室的微流化器(Microfluidics M-110P),直到油墨的可观察粘度明显降低。

[0104] 使用Mastersizer 3000分析油墨中铂颗粒的粒径分布,表明d90为约0.9μm并且d50为约0.17μm。

[0105] 随后,使用3M离聚物PFSA 825EW和乙醇:水(80:20)的混合物再次稀释浓缩的油墨,以便在形成的膜中实现每cm^2约10微克的Pt。

[0106] 实施例2—结合复合催化剂层的50μm质子交换膜的形成

[0107] 使用狭缝染料涂覆法,使用在双贴花基底(具有一个面离型层的PET)上的一系列五道印刷/涂布工序,在第二道工序中使用根据实施例1产生的含复合催化剂的油墨,制备结合复合催化剂层的50μm质子交换膜。

[0108] 由在乙醇:水(80:20)中包含全氟磺酸(PFSA)离聚物(3M 800EW PFSA离聚物)、二氧化铈(相对于离聚物重量的0.3重量%)的油墨形成所有其他层。通过加入膨体聚四氟乙烯(ePTFE)强化剂,将强化剂聚合物加入到用于工序3的油墨中。下表总结了用于构造膜的材料和方法。

[0109] 用于制造50μm膜的五道涂覆工序如下:

[0110]

	第一离子传导聚合物层	复合催化剂层	第二离子传导聚合物层		
	工序 1	工序 2	工序 3	工序 4	工序 5
厚度（μm）	8	10	14	10	8
Pt 复合催化剂		有			
ePTFE 强化剂			有		

[0111] 将膜在介于100℃与160℃之间的温度下干燥,并且随后在160℃下退火。

[0112] 实施例3—结合复合催化剂层和具有ePTFE强化剂的单个区域的80μm质子交换膜的形成

[0113] 根据实施例2产生膜,其中增加另外三道涂布工序以形成80μm的质子交换膜。

[0114] 实施例4—结合复合催化剂层和具有ePTFE强化剂的两个区域的80μm质子交换膜的形成

[0115] 使用以下系列的7道工序根据实施例1产生膜:

[0116]

	第二离子传导聚合物层					复合催化剂层	第一离子传导聚合物层
	工序 1	工序 2	工序 3	工序 4	工序 5	工序 6	工序 7
厚度（μm）	9	18	9	9	18	9	8
Pt 复合催化剂						有	
ePTFE 强化剂		有			有		

[0117] 膜分析和表征

[0118] 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS):

[0119] 实施例2中产生的50μm膜中的铂负载量通过ICP-MS测量为13μg/cm^2(每1cm^2膜的Pt质量)。

[0120] 实施例3中产生的80μm膜中的铂负载量通过ICP-MS测量为13μg/cm^2。

[0121] 扫描电子显微术(SEM):将制造后的每个膜的横截面包埋在树脂中,研磨、抛光并且涂覆碳用于SEM。使用Zeiss Ultra 55场发射电子显微镜分析样品。复合催化剂层与另一层之间的边界由复合催化剂的分散终止的位置确定。

[0122] 图3示出了50μm膜的横截面的SEM图像。这表明膜厚度为50μm,并且存在分散在厚度为约12μm的复合催化剂层中的铂颗粒。

[0123] 由50膜的SEM图像分析铂粒径分布表明d90为约2.5μm并且d50为约1.2μm。

[0124] 催化剂涂覆膜(CCM)的测试

[0125] 使用50μm质子交换膜和80μm质子交换膜制备CCM,该质子交换膜包含根据实施例2和实施例3的方法制备的复合催化剂以及根据实施例2和实施例3产生的等同比较例,但不含铂的离聚物油墨用于工序2(即无复合催化剂)。利用Pt/C阴极催化剂层(其中Pt负载量为0.37mg cm^{-2}的Pt)和IrOx阳极催化剂层(其中Ir负载量为2mg cm^{-2})制备CCM。在CCM结合了复合催化剂的情况下,将阳极层施加到最靠近复合催化剂层的膜的面上。

[0126] 氢渗透

[0127] 使用以下方法在不同压力下测量每个CCM的氢渗透水平:

[0128] 制备结合待测试的催化剂涂覆膜的水电解电池。将电池温度保持在80℃,并且将

阳极压力和阴极压力设定为2巴。接着,将电流密度设定为2A/cm^2。将阴极压力从2巴逐步增加到6巴、10巴和15巴,其中每步最少持续45分钟。通过来自Global Analysis Solutions的紧凑型GC 4.0气相色谱仪(GC)测量阳极气体出口处的氧气中的H2的百分比。

[0129] 图4示出了CCM的测试结果。这些结果表明根据实施例2和实施例3产生的膜的氢渗透显著降低,甚至在跨过膜的高压差下也是如此。根据实施例3形成的80μm质子交换膜在高压差下提供最佳性能。

[0130] 电性能

[0131] 通过以下方法测试CCM的电性能:

[0132] 首先通过在2V、80℃下恒电位稳定18h至24h来调节CCM。随后,进行极化测量。阳极压力和阴极压力保持相等,为2巴。以V形进行测量,在80℃下从3A/cm^2开始到0.1A/cm2,然后回到3.0A/cm^2。步长为0.1A/cm^2。向上进行的测量(低电流至高电流)用于进一步分析。

[0133] 图5示出了80μm质子交换膜的测试结果。结果表明,包含如本文所述的复合催化剂层对膜的性能没有不利影响。该数据表明该膜为CCM提供了电阻与氢渗透水平之间的特别适当的平衡,使得能够进行高压操作。

[0134] 还制备了结合50微米膜的CCM,该膜具有和不具有含复合催化剂的膜层(其中Pt负载量为30μg/cm^2)。在0.3A cm^{-2}下使用电子阻抗频谱法(EIS)测量CCM的穿透平面电阻,该穿透平面电阻对于没有含复合催化剂的膜层的CCM提供64μΩ/cm^2至75μΩ/cm^2的值,并且该穿透平面电阻对于没有含复合催化剂的膜层的CCM提供62μΩ/cm^2至69μΩ/cm^2的值。这些结果表明,可有利地将复合催化剂引入到上文所陈述的膜中,而不会不利地影响电阻值。

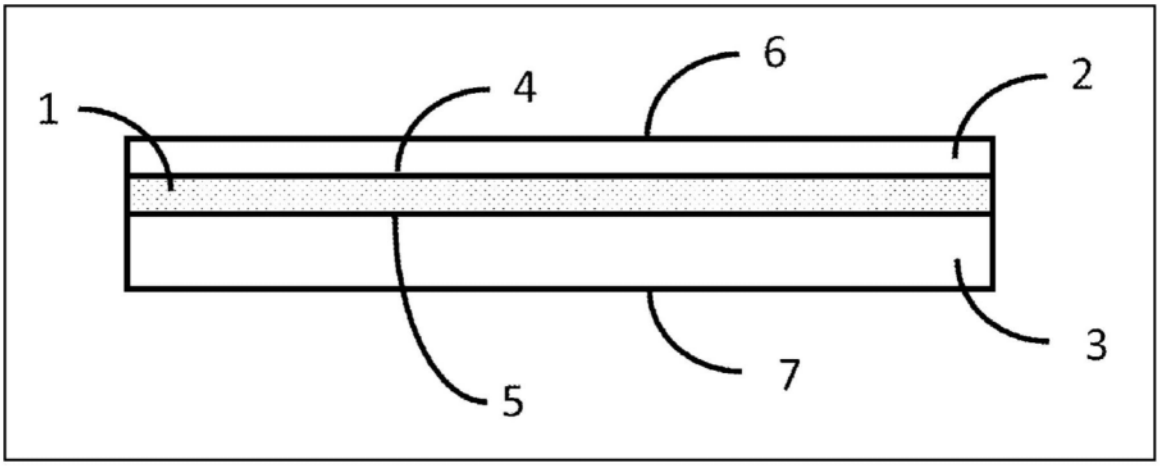


图1

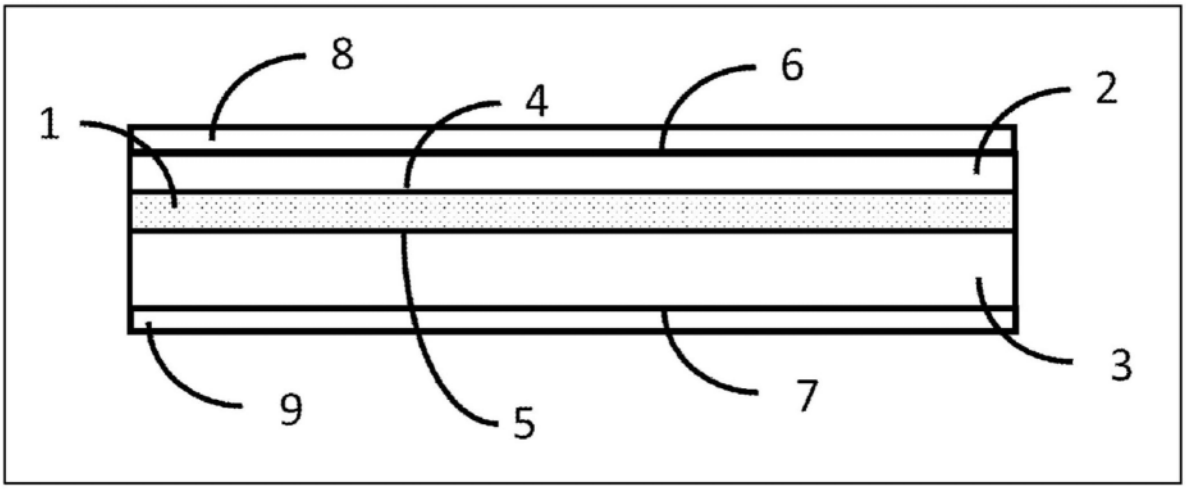


图2

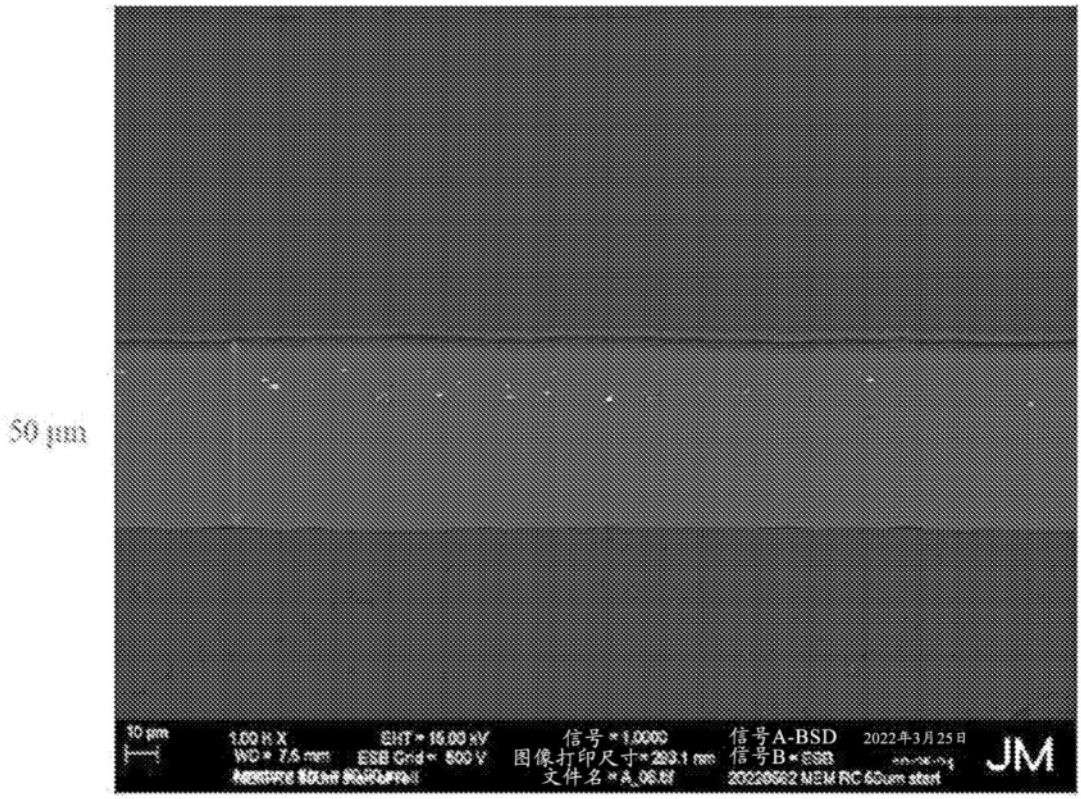

50 μm
10 μm
1.00 k X
WD = 7.5 mm
EHT = 15.00 kV
ESB Grid = 500 V
信号 = 1.0000
图像打印尺寸 = 203.1 mm
文件名 = A_06.tif
信号A-BSD
信号B = ESB
2022年3月25日
JM

图3

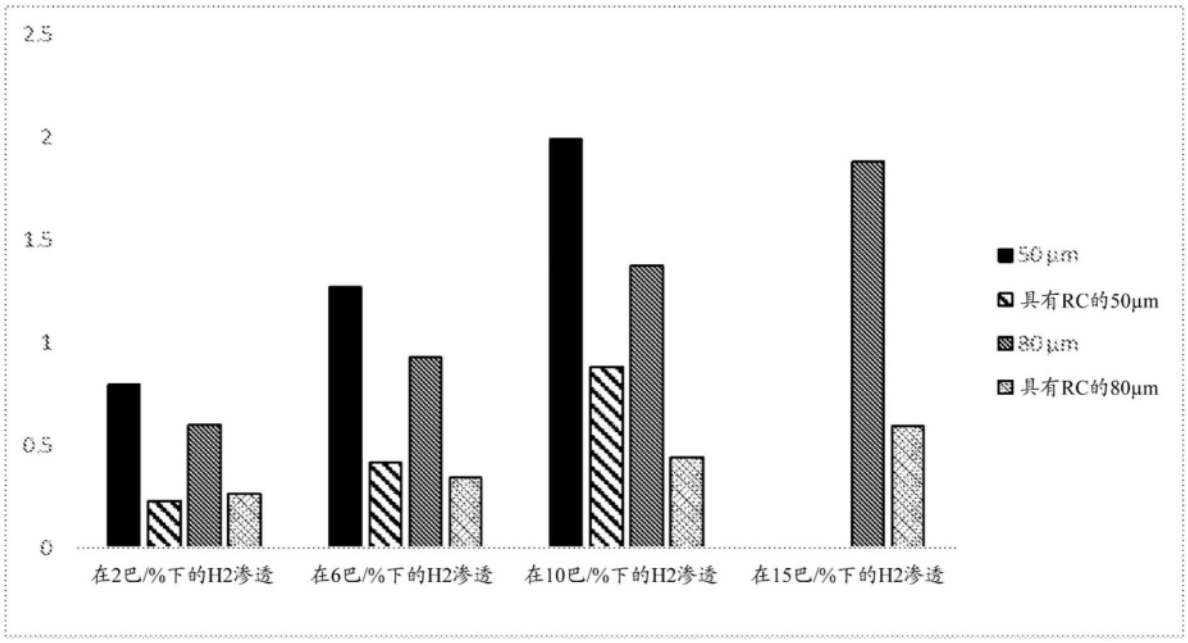

2.5
2
1.5
1
0.5
0
在2巴/%下的H2渗透
在6巴/%下的H2渗透
在10巴/%下的H2渗透
在15巴/%下的H2渗透
50 μm
具有RC的50μm
80 μm
具有RC的80μm

图4

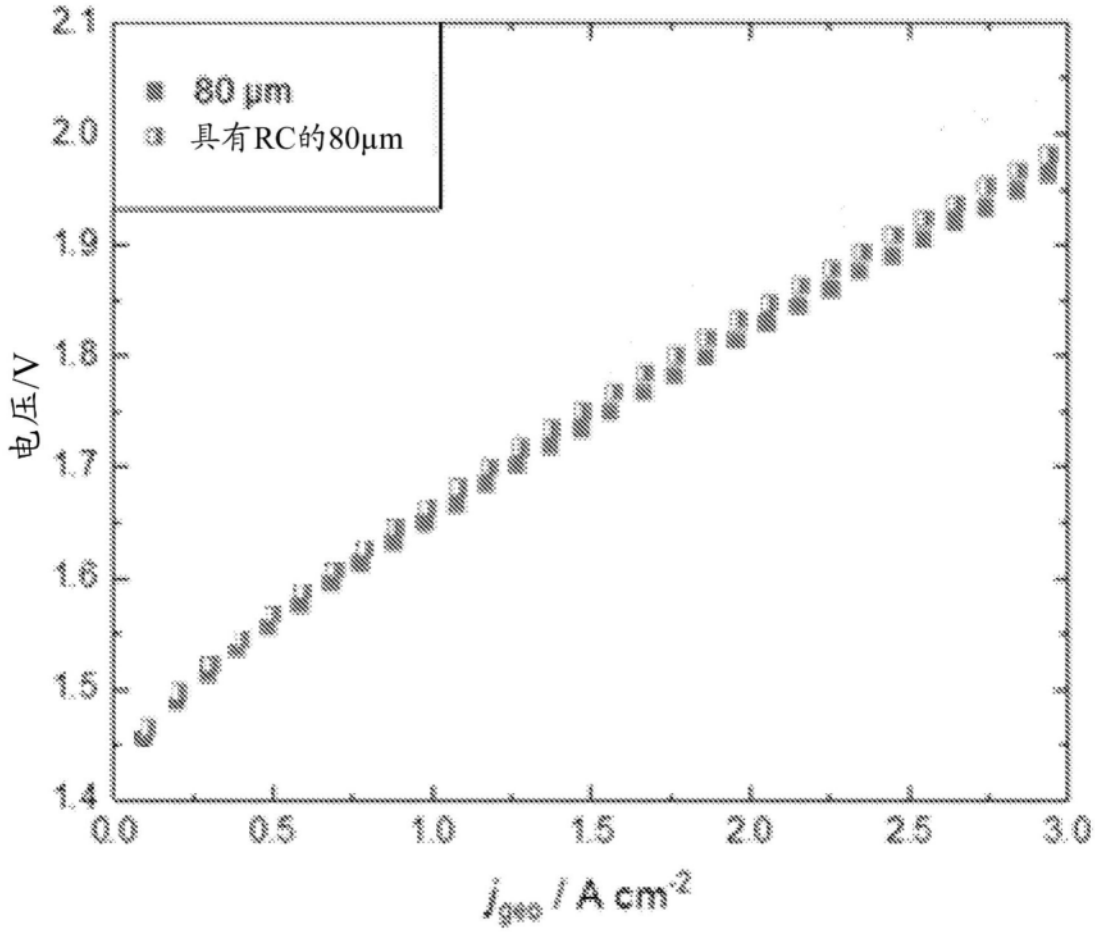

80 μm
具有RC的80μm
电压/V
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
j_{geo} / A cm^{-2}

图5