

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680040414.0

[43] 公开日 2008 年 11 月 5 日

[11] 公开号 CN 101300707A

[22] 申请日 2006.10.27

[21] 申请号 200680040414.0

[30] 优先权

[32] 2005.10.28 [33] US [31] 11/261,053

[86] 国际申请 PCT/US2006/041792 2006.10.27

[87] 国际公布 WO2007/120190 英 2007.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.28

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马修·H·弗雷

丹尼尔·M·皮尔庞特

史蒂文·J·汉罗克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

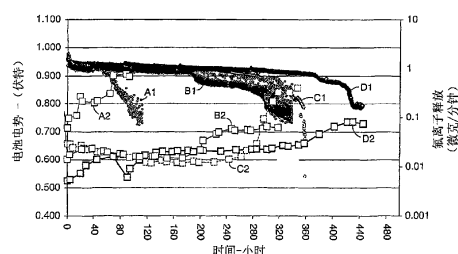
权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有铈氧化物添加剂的高耐久性燃料电池元件

[57] 摘要

本发明提供了一种含有聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件，所述聚合物电解质膜包括高度氟化的聚合物电解质和分散其中的至少一种铈氧化物化合物。此外，提供了一种制备燃料电池聚合物电解质膜的方法，所述方法包括以下步骤：a) 提供含有酸性官能团的高度氟化的聚合物电解质；b) 在其中分散至少一种铈氧化物，所述铈氧化物化合物的量为所述聚合物电解质膜总重量的 0.01% 至 5%；和 c) 然后形成含有所述聚合物电解质的聚合物电解质膜。



1. 一种燃料电池膜电极组件，其包括聚合物电解质膜，所述聚合物电解质膜包括高度氟化的聚合物电解质和分散其中的至少一种铈氧化物化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中所述高度氟化的聚合物电解质在整个所述聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的，并且其中所述至少一种铈氧化物化合物在整个所述聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。

3. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中所述高度氟化的聚合物电解质为全氟化的。

4. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中相对于所述聚合物电解质膜的总重量，所述至少一种铈氧化物化合物的存在的量在 0.01 重量% 和 5 重量 % 之间。

5. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中相对于所述聚合物电解质膜的总重量，所述至少一种铈氧化物化合物的存在的量在 0.01 重量% 和 1 重量% 之间。

6. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中相对于所述聚合物电解质膜的总重量，所述至少一种铈氧化物化合物的存在的量在 0.2 重量% 和 0.3 重量 % 之间。

7. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件，其中相对于所述聚合物电解质膜的总体积，所述至少一种铈氧化物化合物的存在的量少于 1 体积%。

8. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述至少一种铈氧化物化合物为 CeO_2 。

9. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述至少一种铈氧化物化合物为 Ce_2O_3 。

10. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物电解质具有 1000 或更小的当量。

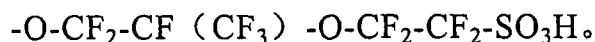
11. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物电解质具有 900 或更小的当量。

12. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物电解质具有 800 或更小的当量。

13. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物电解质包括根据如下化学式的侧基:



14. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物电解质包括根据如下化学式的侧基:



15. 一种制备燃料电池聚合物电解质膜的方法, 所述方法包括以下步骤:

- a) 提供含有酸性官能团的高度氟化的聚合物电解质;
- b) 在其中分散至少一种铈氧化物化合物, 所述铈氧化物化合物的量为所述聚合物电解质膜总重量的 0.01% 至 5%; 和
- c) 然后形成含有所述聚合物电解质的聚合物电解质膜。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述高度氟化的聚合物电解质在整个所述聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的，并且其中每种铈氧化物化合物在整个所述聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。

17. 一种制备燃料电池膜电极组件的方法，所述方法包括根据权利要求 15 所述的方法，并且另外包括以下步骤：

d) 形成包括所述聚合物电解质膜的膜电极组件。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述高度氟化的聚合物电解质为全氟化的。

19. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述至少一种铈氧化物化合物的量为所述聚合物电解质膜总重量的 0.1% 至 1% 。

20. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述至少一种铈氧化物化合物的量为所述聚合物电解质膜总重量的 0.2% 至 3%。

21. 根据权利要求 15 所述的方法，其中相对于所述聚合物电解质膜的总体积，所述至少一种铈氧化物化合物存在的量小于 1 体积%。

22. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述至少一种铈氧化物化合物为 CeO_2 。

23. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述至少一种铈氧化物化合物为 Ce_2O_3 。

24. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述聚合物电解质具有 1000 或更小的当量。

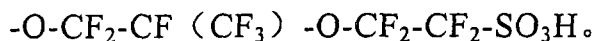
25. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中所述聚合物电解质具有 900 或更小的当量。

26. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中所述聚合物电解质具有 800 或更小的当量。

27. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中所述聚合物电解质包括根据如下化学式的侧基:



28. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中所述聚合物电解质包括根据如下化学式的侧基:



29. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 所述组件另外包括多孔支承体。

30. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 所述组件不包括多孔支承体。

31. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件, 其中所述聚合物是交联的。

含有铈氧化物添加剂的高耐久性燃料电池元件

本发明是根据能源部（DOE）授予的合作协议 DE-FC36-02AL67621 在政府的支持下完成的。政府对本发明拥有某些权利。

技术领域

本发明涉及展示较高耐久性的燃料电池膜电极组件及含有铈氧化物的燃料电池聚合物电解质膜及其制备方法。

背景技术

据称 US 6, 335, 112 (Asukabe) 公开了一种包括含有能够分解过氧化物的催化剂的烃基固体聚合物电解质的聚合物电解质膜。该参考文献献提出了用于所述催化剂的多种元素。

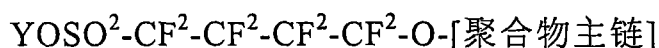
据称 US 2003/0008196 (Wessel) 公开了一种包含分解过氧化物的催化剂的燃料电池电极。该参考文献提出了用于所述催化剂的多种元素。

据称 US 2002/0093008 和 US 2004/0251450 (Kerres) 公开了一种包括用于质子传导的极小颗粒的渗透陶瓷纳米颗粒网的复合物膜。

四氟乙烯（TFE）与使用化学式： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 的共聚单体的共聚物是已知的并且由 DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware 以商品名 NAFION[®] 销售，销售形式为磺酸，即，其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$ ）。Nafion[®] 普遍用于制造燃料电池使用的聚合物电解质膜。

四氟乙烯 (TFE) 与使用化学式: $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 的共聚单体的共聚物也是已知的和在制造用于燃料电池的聚合物电解质膜时是磺酸形式的, 即其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$ 。

于 2002 年 12 月 19 日提交的美国专利申请 No. 10/325, 278 的公开内容以引用方式并入本文中, 该专利公开了一种厚度 90 微米或更小的且含有一种聚合物的聚合物电解质膜, 所述聚合物含有根据如下化学式的高度氟化的主链和重复侧基:



其中 Y 为 H^+ 或诸如碱金属阳离子的单价阳离子。典型地, 所述膜为铸膜。典型地, 所述聚合物具有大于 22, 000 的水合产物。典型地, 所述聚合物具有 800 至 1200 的当量。

发明内容

简而言之, 本发明提供了一种含有聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件, 所述聚合物包括高度氟化的聚合物电解质以及至少一种分散其中的铈氧化物化合物。典型地, 在整个所述聚合物电解质膜厚度铈氧化物化合物均匀分布。典型地, 在整个所述聚合物电解质膜厚度聚合物电解质均匀分布。典型地高度氟化的聚合物电解质为全氟化的。典型地相对于聚合物电解质膜的总重量, 铈氧化物的量在 0.01 重量% 和 5 重量% 之间, 更典型地在 0.1 重量% 和 1 重量% 之间。并且最典型地在 0.2 重量% 和 0.3 重量% 之间。典型地相对于聚合物电解质膜的总体积, 铈氧化物的量小于 1 体积%, 更典型地小于 0.8 体积%, 并且更典型地小于 0.5 体积%。铈氧化物可为 CeO_2 。铈氧化物可为 Ce_2O_3 。典型地, 聚合物电解质具有 1000 或更小, 更典型 900 或更小, 并且更典型 800 或更小的当量。聚合物电解质可包括根据如下化学式的侧基: $\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$, 或者根据如下化学式的侧基: $\text{-O-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 。

在另一方面，本发明提供了一种制备燃料电池聚合物电解质膜的方法，所述方法包括以下步骤：a) 提供含有酸性官能团的高度氟化的聚合物电解质；b) 分散其中的至少一种铈氧化物，所述铈氧化物的量在 0.01% 和 5% 的聚合物电解质膜总重量之间；和 c) 然后形成含有所述聚合物电解质的聚合物电解质膜。典型地，在整个所述聚合物电解质膜厚度铈氧化物分布均匀。典型地，在整个所述聚合物电解质膜厚度聚合物电解质分布均匀。典型地高度氟化的聚合物电解质为全氟化的。典型地相对于聚合物电解质膜的总重量，铈氧化物量在 0.01 重量% 和 5 重量% 之间，更典型地在 0.1 重量% 和 1 重量% 之间，并且最典型地在 0.2 重量% 和 0.3 重量% 之间。典型地相对于聚合物电解质膜的总体积，铈氧化物量小于 1 体积%，更典型地小于 0.8 体积%，并且更典型地小于 0.5 体积%。铈氧化物可为 CeO_2 。铈氧化物可为 Ce_2O_3 。典型地聚合物电解质具有 1000 或更小，更典型 900 或更小，并且更典型 800 或更小的当量。聚合物电解质可包括根据如下化学式的侧基：-O-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-SO₃H，或者根据如下化学式的侧基：-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H。

在另一方面，本发明提供了一种制备燃料电池膜电极组件的方法，所述方法包括本文用于制备聚合物电解质膜的任何方法，并另外包括以下步骤：d) 形成含有那一聚合物电解质膜的膜电极组件。

在本专利申请中：

聚合物膜中添加剂的“均匀”分布指存在的添加剂量变化不超过 +/- 90%，更典型不超过 +/- 50%，并且更典型不超过 +/- 20%；

聚合物的“当量”（EW）指将中和一当量碱的聚合物重量；

“多价阳离子”指具有 2+ 或更大电荷的阳离子。

“高度氟化”指含氟量是 40 重量% 或以上，典型地 50 重量% 或以上，并且更典型地 60 重量% 或以上；和

“酸形式”指被质子中和的形式，它与阴离子官能团有关。

本发明的个优点是提供一种可提供较高耐久性的燃料电池膜电极组件和聚合物电解质膜及其制备方法。

附图说明

图 1 是报告四种膜电极组件 (MEA) 的燃料电池使用寿命测试结果的图，包括实例 9C 对比物 MEA 的电池电势 (迹线 A1, 左侧刻度尺)、本发明的两个实例 10 MEA 的电池电势 (迹线 C1 和 D1, 左侧刻度尺)、含有 Mn 盐添加剂的对比物 MEA 的电池电势 (迹线 B1, 左侧刻度尺)、实例 9C 对比物 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 A2, 右侧刻度尺)、本发明的两种实例 10 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 C2 和 D2, 右侧刻度尺)、和含有 Mn 盐添加剂的对比物 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 B2, 右侧刻度尺)。

具体实施方式

本发明提供了一种含有聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件，所述膜包括高度氟化或全氟化的聚合物电解质和分散其中的至少一种诸如 CeO_2 或 Ce_2O_3 的铈氧化物，其中在整个聚合物电解质膜厚度铈氧化物均匀分布。

根据本发明的膜电极组件 (MEA) 或聚合物电解质膜 (PEM) 可用于诸如燃料电池的电化学电池。MEA 是诸如氢燃料电池之类质子交换膜燃料电池的中心元件。燃料电池是电化学电池，其通过诸如氢之类的燃料和诸如氧气之类的氧化剂的催化化合产生可用电力。典型的 MEA 包括聚合物电解质膜 (PEM) (也称为离子传导膜 (ICM))，其作用是固体电解质。PEM 的一个面与阳极电极层接触，而相对面与阴极电极层接触。在典型应用中，经由氢的氧化在阳极处形成质子，并且穿过 PEM 将它传输到阴极，与氧气反应，使电流在连接两个电极的外电路中流动。每个电极层均包括电化学催化剂，催化剂通常包

括铂金属。PEM 在反应气体之间形成耐用的、无孔的、非导电的机械屏蔽，然而它也容易传递 H^+ 离子。气体扩散层（GDL）有利于气体进出阳极和阴极电极材料的传送和传导电流。GDL 既是多孔的，又是导电的，并且通常由碳纤维组成。GDL 也可以被称为流体传输层（FTL）或扩散器/电流收集器（DCC）。在一些实施例中，将阳极和阴极电极层施用到 GDL 上和所得的催化剂涂敷的 GDL 与 PEM 夹在一起，形成五层的 MEA。五层的 MEA 的五个层依次为：阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层和阴极 GDL。在其他实施例中，将阳极和阴极电极层施用在 PEM 的任一侧，然后将所得的催化剂涂敷膜（CCM）夹在两个 GDL 之间，形成五层的 MEA。

根据本发明所述的 PEM 可包括任何合适的聚合物电解质。可用于本发明的聚合物电解质通常具有键接至共用主链的阴离子官能团。这些官能团通常为磺酸基团，但也可以包括羧酸基团、酰亚胺基团、酰胺基团或其他酸性官能团。可用于本发明的聚合物电解质为高度氟化的，并且最典型地为全氟化的。可用于本发明的聚合物电解质通常为四氟乙烯与一个或多个氟化的酸官能的共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括 Nafion[®]（DuPont Chemicals, Wilmington DE）和 Flemion[™]（Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan）。聚合物电解质可以为四氟乙烯（TFE）与 $FSO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 的共聚物，其描述见美国专利申请 10/322, 254、10/322, 226 和 10/325, 278，这些专利申请以引用的方式并入本文中。所述聚合物通常具有 1200 或更小，并且更典型地 1100 或更小的当量（EW）。在一些实施例中，可使用具有异常低 EW 的，典型地 1000 或更小，更典型地 900 或更小，并且更典型地 800 或更小的，聚合物，与使用具有较高 EW 的聚合物相比，这些实施例常常具有改善的性能。希望不受理论的约束，据信铈氧化物可通过在键合的阴离子基团之间螯合并形成交联加强聚合物。

可以通过任何合适的方法使聚合物形成膜。典型地，聚合物是悬

浮液的铸件。可以使用任何合适的浇注方法，包括棒涂、喷涂、缝涂、刷涂，和类似方法。作为另外一种选择，可以利用诸如挤出之类熔融工艺从纯聚合物形成膜。典型地，在形成之后，可以利用 120°C 或以上，更典型地利用 130°C 或以上，最典型地利用 150°C 或以上的温度为所述膜退火。典型地，PEM 的厚度小于 50 微米，更典型地小于 40 微米，更典型地小于 30 微米，并且最典型地约是 25 微米。典型地，在整个所述聚合物电解质膜厚度聚合物电解质分布均匀，也就是说，不被任何添加的载体结构中断。

在本发明的一个实施例中，在膜形成之前，将诸如 CeO_2 或 Ce_2O_3 之类的，但更典型地将 CeO_2 的一种或多种铈氧化物化合物分散于聚合物电解质中。铈氧化物化合物可为结晶的或非晶态的。铈氧化物化合物可包含 (IV) 氧化态、(III) 氧化态或两者的铈。在一个实施例中，铈氧化物化合物基本上不含金属铈。作为另外一种选择，铈氧化物化合物可既包含铈氧化物，又包含金属铈。作为另外一种选择，铈氧化物化合物可作为薄薄的氧化反应产物层支承在金属铈颗粒上。在一个实施例中，铈氧化物化合物可大体上不包含其它金属元素。作为另外一种选择，铈氧化物化合物可包含其它金属元素，并因此可被视作含有铈氧化物的混合金属氧化物化合物。含有铈氧化物的混合金属氧化物化合物的实例包括诸如氧化锆-二氧化铈之类的固体溶液和诸如铈酸钡之类的多组分氧化物化合物。典型地使铈氧化物化合物与聚合物电解质充分混合，实现大体均匀的分布。通过任何合适的方法实现混合，包括研磨、捏合和类似的方法，并且可以在包括或不包括溶剂的情况下进行。以最终聚合物电解质或 PEM 总重量计，添加的铈氧化物化合物的量通常在 0.0 重量% 和 5 重量% 之间，更典型地在 0.1 重量% 和 2 重量% 之间，并且更典型地在 0.2 重量% 和 0.3 重量% 之间。典型地，相对于聚合物电解质膜的总体积，铈氧化物化合物量小于 1 体积%，更典型地小于 0.8 体积%，并且更典型地小于 0.5 体积%。铈氧化物可为任何合适尺寸的颗粒，典型地在 1 和 5000nm 之间。在一些实施例中，优选粒度 200 至 5000nm。在一些实施例中，

优选粒度 500 至 1000nm。

为了制备 MEA 或 CCM，可通过任何合适方式将催化剂施加到 PEM 上，包括手工和机械方法，包括手工刷、切口棒涂、流体轴承模涂、线绕棒涂、流体轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。可利用一次涂布或多次涂布实现涂敷。

可以将任何合适的催化剂用于本发明实践。典型地，使用碳基催化剂颗粒。按重量计，典型的碳基催化剂颗粒为 50-90% 的碳和 10-50% 的催化剂金属，典型地催化剂金属包括用于阴极 Pt 和用于阳极的重量比率为 2:1 的 Pt 和 Ru。典型地，将催化剂墨水形式的催化剂施用到 PEM 或 FTL 上。作为另外一种选择，催化剂墨水可施用到转移基底上、干燥、并随后作为贴花施用到 PEM 或到 FTL 上。典型地催化剂墨水包括聚合物电解质材料，该材料可以与包括 PEM 的聚合物电解质材料相同或不同。典型地催化剂墨水包括位于聚合物电解质分散体中的催化剂颗粒分散体。典型地墨水包含 5-30% 的固体（即聚合物和催化剂），并且更典型地包含 10-20% 的固体。电解质分散体通常为含水分散体，所述分散体可另外包含醇以及诸如甘油和乙烯乙二醇之类的多元醇。可以调整水、醇和多元醇的含量，从而改变墨水的流变性。典型地所述墨水包含 0-50% 的醇和 0-20% 的多元醇。此外，墨水可包含 0-2% 的合适分散剂。典型地通过在加热的同时搅拌，随后稀释到可施涂的稠度的方法制成墨水。

根据本发明的 PEM 可另外包括诸如膨胀 PTFE 层和类似材料的多孔支承体，其中多孔支承体的孔包含聚合物电解质。根据本发明的 PEM 可不包括多孔支承体。根据本发明的 PEM 可包括交联聚合物。

为了制备 MEA，可通过任何合适方式将 GDL 施用到 CCM 的任一侧。可以将任何合适的 GDL 用于本发明实践。典型地 GDL 由

含有碳纤维的薄片材料构成。典型地 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于本发明实践的碳纤维构造可以包括：Toray™ 碳纸、SpectraCarb™ 碳纸、AFN™ 非织造碳布、Zoltek™ 碳布等等。可以用多种材料涂敷或浸渍 GDL，这些材料包括碳粒涂层、亲水处理产品和诸如涂敷聚四氟乙烯（PTFE）的疏水处理产品。

典型地，在使用时，根据本发明的 MEA 夹在两个刚性板之间，所述板被称作分配盘，也被称作双极性板（BPP）或单极性板。与 GDL 类似，分配盘必须是导电的。典型地分配盘由碳复合材料、金属，或镀覆金属材料制成。典型地分配盘经由在面向（一个或者多个）MEA 的（一个或者多个）表面中雕刻、研磨、模制或压制的一个或多个传导流体通道分配进出 MEA 电极表面的反应物或产物流体。这些通道有时被称做流场。分配盘可以分配进出两个叠置的连续 MEA 的流体，其中一个面将燃料引向第一个 MEA 的阳极，而另一个面将氧化剂引向下一个 MEA 的阴极（并且移除产物水），从而使用术语“双极性板”。作为另外一种选择，分配盘可以只在一侧具有通道，只分配在那一侧进出 MEA 的流体，它可以使用术语“单极性板”。在用于本领域时，典型地，术语双极性板也包括单极性板。一个典型的燃料电池组包括若干与双极性板交替层叠的 MEA。

本发明可用于燃料电池的制造和运行。

下面的实例进一步说明本发明的目标和优点，但是在这些实例中叙述的具体材料和及其数量，以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。

实例

除非另外指出，否则所有试剂均获自或可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI，或可以通过已知方法合成。

膜制备

用于以下每一个实例的离聚物均为四氟乙烯（TFE）与 FSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂（共聚单体 A）的共聚物。根据美国专利申请 10/322, 254 和 10/322, 226 公开的步骤制备共聚单体 A，所述专利以引用方式并入本文中。如美国专利申请 10/325, 278 所述，通过水乳聚合反应进行聚合。当量（EW）为 1000（离子交换能力：0.001 摩尔/克）。利用浇注溶液提供离聚物，所述浇注溶液在 70:30 正丙醇/水中包含 22.3% 固体。浇注溶液包含含量小于 1ppm 的铁。制备膜的方法是利用间隙 0.020 英寸（0.0508cm）的 4 英寸多间隙涂敷器（产品目录号 PAR-5357，BYK-Gardner，Columbia，Maryland）通过手铺技术将分散体浇注在窗玻璃上。使膜在环境空气中干燥 15 分钟，接着在 80℃ 的空气烘箱中干燥 10 分钟，随后在 200℃ 的空气烘箱中加热 15 分钟。

过氧化物浸泡测试

对多个实例中制备的全氟化离聚物膜的氧化稳定性进行测试，方法如下。仔细称量重量在 0.03g 和 0.06g 之间的膜样本，然后将它们浸没在位于玻璃广口瓶内的 50g 过氧化氢溶液（初始浓度 1M）中。密封该广口瓶，并将它放置在 90 至 95℃ 的烘箱中 5 天。5 天的浸泡期之后，从溶液中取出样本。用去离子水漂洗，在室温下干燥至少三小时，并称重。计算原始的重量损失数字。为了约束可归因于 0 天和 5 天之间的环境相对湿度改变的浸泡之前和之后的重量差值，在开始时和浸泡期间最后另外称量每个膜样本的一片（亦即从未暴露于过氧化物的）样品。为了得到校正的重量损失读数，首先用未浸泡的膜片“留下”的重量分数去除（浸泡样本）浸泡后留下的原始重量分数的计算数字。后一处理假定相对湿度改变造成的重量变化效果是其对浸泡样本实测重量损失的偏离效果的数倍。

酸含量测量

进行滴定，确定用添加离子铈的方法制备的离聚物膜酸含量。在

每次滴定中,均仔细称量大约 0.05g 的离聚物膜样本,将其加入 100ml 的 0.1M NaCl 溶液中。用滴定管将 0.05M NaOH 溶液缓慢加入样本溶液中,用 pH 计确定终点。利用中和酸所需的 NaOH 量表示膜的酸含量。

MEA 制造

制备有效面积 50cm^2 的燃料电池膜电极组件 (MEA), 方法如下。根据 WO 2002/061, 871 说明的方法制备催化剂分散体, 该文件以引用的方式并入本文中。为了制备催化剂涂布膜, 根据同一参考文献 WO 2002/061, 871 说明的贴花转移方法将阳极层和阴极层施用到膜上。将 PTFE 处理的碳纸气体扩散层和聚四氟乙烯/玻璃复合物垫圈施用到 CCM 上, 方法是在 132°C 的 Carver 压机 (Fred Carver Co., Wabash, IN) 中用 13.4kN 的力压制 10 分钟。

MEA 使用寿命测试

在具有独立的气体流量、压力、相对湿度、电流或电压控制器的测试工位 (Fuel Cell Technologies, Albuquerque, New Mexico) 测试 MEA。测试夹具包括具有四盘旋流场的石墨集电器板。用 90°C 的不完全饱和条件下的 H_2 /空气运行 MEA, 其中阳极过压力。通过施加多种不同电流密度值的方法使 MEA 经历加速负荷循环寿命测试。每个负荷循环之后, 均测量并记录电池的开电路电压 (OCV)。对于 OCV, 这种测试方案的一般现象是单调衰减, 但在衰减速率上具有明显“拐点”或显著提高。利用衰减速率提高的点表示 MEA 的使用寿命。作为另外一种选择, 可选择较低阈值电压值指示 MEA 的使用寿命终点。也可通过离子色谱法测量运行燃料电池流出水中氟离子的释放速率。较高的氟化物释放速率表明含氟聚合物膜的较快降解。

比较例 1C

根据上述详细说明制备对照膜, 不同的是浇注分散体包括用添加硝酸铁的方法得到的附加铁 (以聚合物重量计 500ppm)。将 0.081g 硝

酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 产品号 I110-500, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey) 加入 99g 的 22.7 重量% 的离聚物浇注分散体, 同时搅拌 24 小时。所述铁盐溶解, 得到 清澈的浇注分散体。根据以上给定程序浇注膜。表 1 报告膜的过氧化物浸泡测试和酸含量测量的结果。制备两个样本, 报告结果为这两个样本的平均值。

实例 2-4

将根据实施例 1C 制备的浇注分散体的 10g 等分试样与不同量的 0.5 至 1.0 粒度的铈氧化物 (CeO_2 , 以商品名 “Polishing Opaline” 市售, Rhodia Electronics and Catalysis, Cranbury, New Jersey 制造) 进一步组合, 并搅拌 24 小时。根据以上给定程序浇注膜。表 1 报告这些膜的过氧化物浸泡测试和酸含量测量的结果。在实例 2、3 和 4 中, 每一个实例均制备两个样本, 报告结果为这两个样本的平均值。

表 I

实例	添加的 CeO_2 (g)	CeO_2 重量 %	过氧化物浸泡测试 (% 重量改变)	酸含量 (meq/g)
1C	无	无	-14.5%	1.02
2	0.0057	0.25	-5.3%	0.99
3	0.0114	0.50	-3.7%	0.99
4	0.0229	1.0	-3.0%	0.95

铈氧化物的添加始终如一地降低全氟化离聚物的重量损失, 表明较高程度的氧化稳定性。

比较例 5C

根据上述详细说明制备对照膜, 不同的是浇注分散体包括用添加硝酸铁的方法得到的附加铁 (500ppm)。将 0.081g 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (产品号 I110-500, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey) 加入到 99g 的 22.7 重量% 的离聚物浇注分散体中, 同时搅拌 24 小

时。所述铁盐溶解，得到清澈的浇注分散体。根据以上给定程序浇注膜。表 II 报告膜的过氧化物浸泡测试和酸含量测量的结果。制备两个样本，报告结果为这两个样本的平均值。

实例 6

使根据实例 5C 制备的浇注分散体的等分试样与铈氧化物 (CeO_2 , 产品号 55322, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 进一步组合，并搅拌 24 小时。根据以上给定程序浇注膜。根据以上给定程序浇注一片膜。表 II 报告膜的过氧化物浸泡测试和酸含量测量的结果。铈氧化物的添加降低了全氟化离聚物的重量损失，表明较高程度的氧化稳定性。

表 II

实例	过氧化物浸泡测试 (% 重量改变)	酸含量 (meq/g)
5C	-9.5%	1.00
6	-3.4%	0.95

比较例 7C

根据比较例 1C 描述的方法制备对照膜。表 III 报告膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本，报告结果为这两个样本的平均值。

实例 8

使根据实例 5C 制备的聚合物浇注分散体的等分试样 (测量 23.3 重量% 的聚合物并包括 500ppm 的铁) 与水性铈氧化物胶状分散体进一步组合。将 0.0329g 20 重量% 的，粒度 10 至 20nm 的 CeO_2 胶状分散体 (产品号 12730, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 加入 5.28g 聚合物分散体，同时搅拌。以 CeO_2 和聚合物的总质量计，以上质量得到 0.53 重量% 的 CeO_2 或 0.031meq Ce/g。搅拌所述混合物 8 小时，得到浑浊的浇注分散体。根据以上给定程序浇注膜。表

III 报告膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本，报告结果为这两个样本的平均值。

表 III

实例	过氧化物浸泡测试(% 重量改变)
7C	-14.6%
8	-3.7%

比较例 9C

根据美国专利 6, 649, 295 的实例描述的方法制备对照膜，该专利以引用的方式并入本文中。

实例 10

利用如实例 2 描述的两种膜和如实例 9C 描述的一种膜如上所述加工 MEA。图 1 报告这些 MEA 的燃料电池使用寿命测试结果，包括实例 9C 对比物 MEA 的电池电势（迹线 A1，左侧刻度尺）、本发明的两种实例 10 MEA 的电池电势（迹线 C1 和 D1，左侧刻度尺）、实例 9C 对比物 MEA 的氟离子释放速率（迹线 A2，右侧刻度尺）和本发明的实例 10 MEA 的氟离子释放速率（迹线 C2 和 D2，右侧刻度尺）。为了比较，图 1 另外报告利用 Mn 盐添加剂制备的对比物 MEA 的电池电势和氟离子释放速率（迹线 B1 和 B2）。本发明的实例 10 MEA 展示使用寿命的戏剧性延长和氟离子释放减少。

对本领域内的技术人员来说，本发明的各种修改和更改将是显而易见的，但是它们不背离本发明的范围和原则，并且应该理解，本发明不应不当地受限于上文所述的示例性实施例。

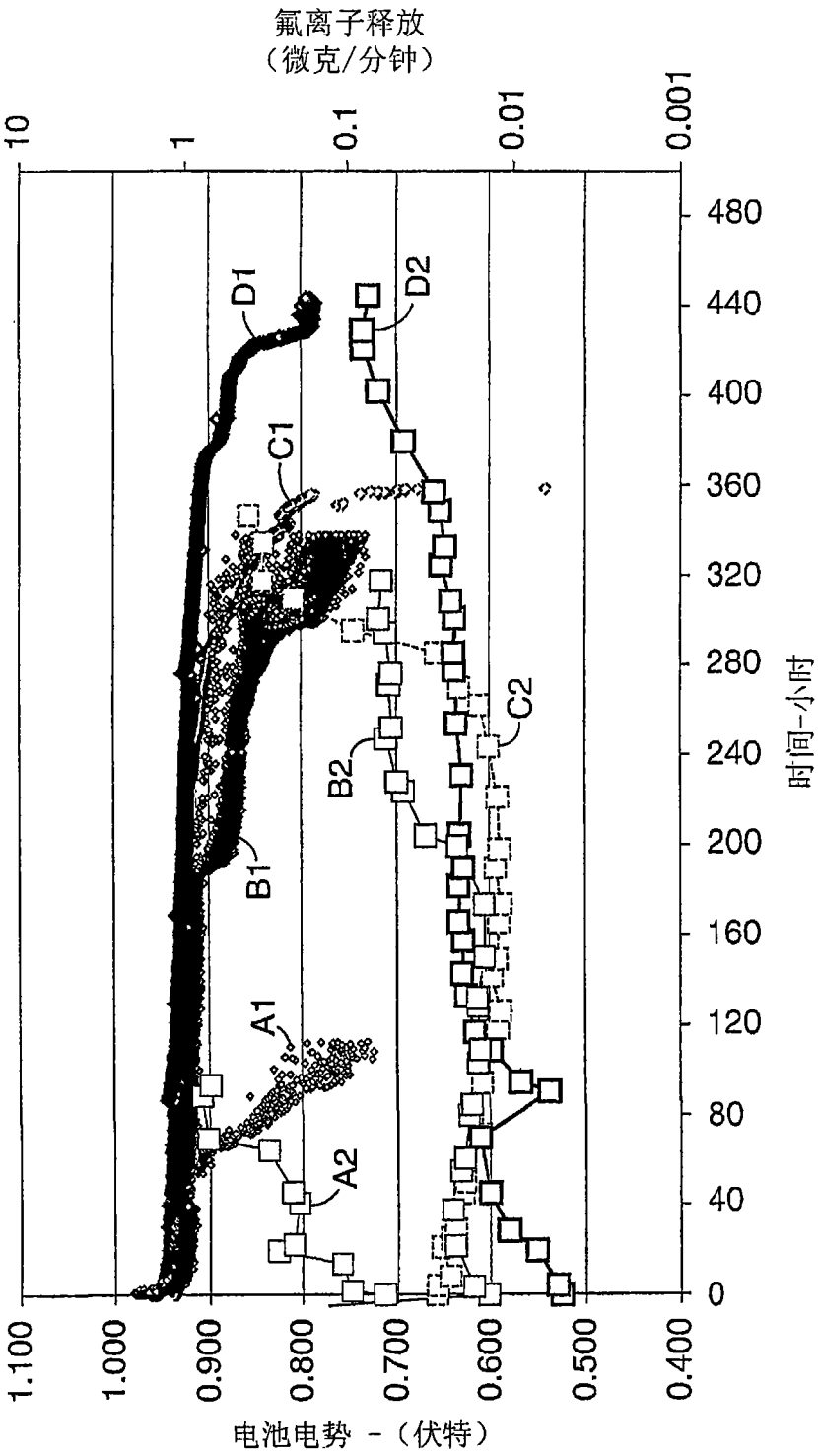


图1