



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101297430 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200680040288.9

(22) 申请日 2006.10.24

(30) 优先权数据

11/262,268 2005.10.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/041493 2006.10.24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/120189 EN 2007.10.25

(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 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 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

H01M 8/10(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2004-273384 A, 2004.09.30, 全文.

US 6864006 B2, 2005.03.08, 全文.

US 2004/0121210 A1, 2004.06.24, 摘要.

US 2004/0048129 A1, 2004.03.11, 说明书第 0036-0062 段、附图 1-3.

审查员 王兴娟

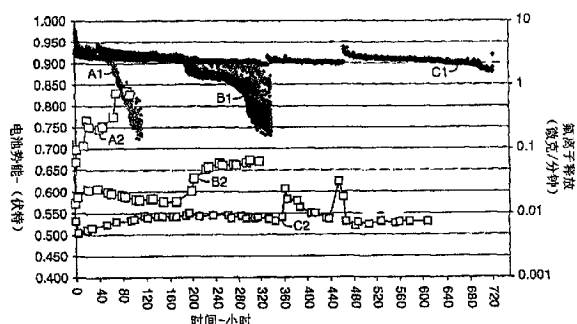
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有铈盐添加剂的高耐久性燃料电池元件

(57) 摘要

提供了一种包括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含有结合的阴离子官能团的聚合物,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈阳离子。在另一方面,提供了一种包括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含有结合的阴离子官能团的聚合物,其中所述阴离子官能团的至少一部分为酸形式,并且所述阴离子官能团的至少一部分被铈阳离子中和。在另一方面,提供了一种聚合物电解质膜,其包含聚合物,所述聚合物包含结合的阴离子官能团,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈阳离子,并且其中铈阳离子的存在量,基于聚合物电解质中存在的酸性官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5、更典型地介于 0.005 和 0.2、更典型地介于 0.01 和 0.1、并且更典型地介于 0.02 和 0.05 电荷当量之间。

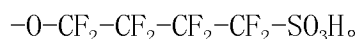


1. 一种包括聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件,所述聚合物电解质膜包括含有结合的阴离子官能团的聚合物,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈阳离子,其中所述铈阳离子的存在量,基于所述聚合物中存在的阴离子官能团的摩尔量,介于0.001和0.5电荷当量之间。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池膜电极组件,其中所述铈阳离子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,其中所述聚合物具有900或更小的当量。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的燃料电池膜电极组件,其中所述聚合物包含根据如下化学式的侧基:



5. 一种包括聚合物的聚合物电解质膜,所述聚合物含有结合的阴离子官能团,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈盐,

其中基于所述聚合物中存在的阴离子官能团的摩尔量,所述铈盐包括介于0.001和0.5电荷当量之间的铈阳离子。

6. 根据权利要求5所述的聚合物电解质膜,其中所述铈盐在整个所述聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。

7. 根据权利要求6所述的聚合物电解质膜,其中所述聚合物具有900或更小的当量。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的聚合物电解质膜,其中所述聚合物含有根据如下化学式的侧基:



具有铈盐添加剂的高耐久性燃料电池元件

[0001] 本发明是根据能源部 (DOE) 授予的合作协议 DE-FC36-02AL67621 在政府的支持下进行的。政府对本发明拥有某些权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及证明具有增强的耐久性的燃料电池膜电极组件和燃料电池聚合物电解质膜及其制备方法,所述膜包含结合的阴离子官能团和多价铈阳离子。

背景技术

[0003] US 6, 335, 112 (Asukabe) 据称公开了一种包括含有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。该参考文献提出了众多用于催化剂的元件。

[0004] US 2003/0008196 (Wessel) 据称公开了一种包含分解过氧化物的催化剂的燃料电池电极。该参考文献提出了无数用于催化剂的元件。

[0005] US 2002/0093008 和 US 2004/0251450 (Kerres) 据称公开了一种包括用于质子传导的非常小的粒子的渗透陶瓷纳米粒子网的复合膜。

[0006] 四氟乙烯 (TFE) 与根据化学式 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 的共聚单体的共聚物是已知的并且以商品名 **NAFION[®]** 由 DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware 以磺酸形式 (即其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$) 销售。**Nafion[®]** 被普遍用于制造可用于燃料电池的聚合物电解质膜。

[0007] 四氟乙烯 (TFE) 与根据化学式 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 的共聚单体的共聚物是已知的,并且在制造用于燃料电池的聚合物电解质膜时以磺酸形式 (即其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$) 使用。

[0008] 其公开内容以引用方式并入本文的提交于 2002 年 12 月 19 日的美国专利申请 No. 10/325, 278 公开了一种具有 90 微米或更小的厚度并且包含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:

[0009] $\text{YOSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-[聚合物主链]}$,

[0010] 其中 Y 为 H^+ 或诸如碱金属阳离子的单价阳离子。通常所述膜为铸膜。通常所述聚合物具有大 22,000 的水合产物。通常所述聚合物具有 800 至 1200 的当量。

发明内容

[0011] 简而言之,本发明提供了一种包括含有聚合物的聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件,所述聚合物包含结合的阴离子官能团,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈阳离子。通常铈阳离子的存在量,基于聚合物电解质中存在的阴离子官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5,更典型地介于 0.005 和 0.2,更典型地介于 0.01 和 0.1,并且更典型地介于 0.02 和 0.05 电荷当量之间。通常,铈阳离子在整个聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。通常,阳离子为 Ce^{3+} 阳离子或 Ce^{4+} 阳离子。所述聚合物可具有 1200 或更小、更典型地 1000 或更小、并且在一些实施例中为 900 或更小或者 800 或更小的当量。所述聚合物可高

度氟化或全氟化,并且可具有根据如下化学式的侧基: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 或化学式: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0012] 在另一方面,本发明提供了一种包括含有聚合物的聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件,所述聚合物包含结合的阴离子官能团,其中所述阴离子官能团的至少一部分为酸形式,并且所述阴离子官能团的至少一部分被铈阳离子中和。通常,铈阳离子的存在量,基于聚合物电解质中存在的阴离子官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5,更典型地介于 0.005 和 0.2,更典型地介于 0.01 和 0.1,并且更典型地介于 0.02 和 0.05 电荷当量之间。通常,铈阳离子在整个聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。通常,阳离子为 Ce^{3+} 阳离子或 Ce^{4+} 阳离子。所述聚合物可具有 1200 或更小、更典型地 1000 或更小、并且在一些实施例中为 900 或更小或者 800 或更小的当量。所述聚合物可高度氟化或全氟化,并且可具有根据如下化学式的侧基: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 或化学式: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0013] 在另一方面,本发明提供了一种包含聚合物的聚合物电解质膜,所述聚合物包含结合的阴离子官能团,其中所述聚合物电解质膜另外包含铈阳离子,并且其中铈阳离子的存在量,基于聚合物电解质中存在的酸性官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5,更典型地介于 0.005 和 0.2,更典型地介于 0.01 和 0.1,并且更典型地介于 0.02 和 0.05 电荷当量之间。通常,铈阳离子在整个聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。通常,阳离子为 Ce^{3+} 阳离子或 Ce^{4+} 阳离子。所述聚合物可具有 1200 或更小、更典型地 1000 或更小、并且在一些实施例中为 900 或更小或者 800 或更小的当量。所述聚合物可高度氟化或全氟化,并且可具有根据如下化学式的侧基: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 或化学式: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0014] 在另一方面,本发明提供了一种包含聚合物的聚合物电解质膜,所述聚合物包含结合的阴离子官能团,其中所述阴离子官能团的至少一部分为酸形式,并且所述阴离子官能团的至少一部分被铈阳离子中和,并且其中铈阳离子的存在量,基于聚合物电解质中存在的酸性官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5、更典型地介于 0.005 和 0.2、更典型地介于 0.01 和 0.1、并且更典型地介于 0.02 和 0.05 电荷当量之间。通常,铈阳离子在整个聚合物电解质膜厚度上的分布是均匀的。通常,阳离子为 Ce^{3+} 阳离子或 Ce^{4+} 阳离子。所述聚合物可具有 1200 或更小、更典型地 1000 或更小、并且在一些实施例中为 900 或更小或者 800 或更小的当量。所述聚合物可高度氟化或全氟化,并且可具有根据如下化学式的侧基: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 或化学式: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0015] 在另一方面,本发明提供了一种制备聚合物电解质膜的方法,所述方法包括以下步骤:a) 提供含有结合的阴离子官能团的聚合物电解质;b) 添加按酸性官能团的摩尔量,0.001 至 0.5 电荷当量的一种或多种铈盐;和 c) 形成含有聚合物电解质的膜。更典型地添加介于 0.005 和 0.2 之间、更典型地介于 0.01 和 0.1 之间、更典型地介于 0.02 和 0.05 之间的电荷当量。通常,阳离子为 Ce^{3+} 阳离子或 Ce^{4+} 阳离子。所述聚合物可具有 1200 或更小、更典型地 1000 或更小、更典型地 900 或更小并且更典型地 800 或更小的当量。所述聚合物可高度氟化或全氟化,并且可具有根据如下化学式的侧基: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 或化学式: $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 。可将如此形成的聚合物电解质膜复合到膜电极组件中。

[0016] 在本申请中：

[0017] 聚合物中添加剂的“均匀”分布是指添加剂的存在量的变化不超过 $\pm 90\%$ ，更典型地不超过 $\pm 50\%$ ，并且更典型地不超过 $\pm 20\%$ ；

[0018] 聚合物的“当量”(EW)是指将中和一当量碱的聚合物重量；

[0019] “多价阳离子”是指具有 $2+$ 或更大的电荷的阳离子。

[0020] “高度氟化”是指以 40% 重量或更多、典型 50% 重量或更多、并且更典型地 60% 重量或更多的量包含氟；和

[0021] “酸形式”是指关于阴离子官能团，其被质子所中和。

[0022] 本发明的一个优点是提供了一种可提供具有增强的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

[0023] 图 1 是报告三种膜电极组件 (MEA) 的燃料电池寿命测试结果的坐标图，包括实例 9C 对比 MEA 的电池势能 (迹线 A1, 左侧刻度)、本发明的实例 10MEA 的电池势能 (迹线 C1, 左侧刻度)、包含 Mn 盐添加剂的对比 MEA 的电池势能 (迹线 B1, 左侧刻度)、实例 9C 对比 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 A2, 右侧刻度)、本发明的实例 10MEA 的氟离子释放速率 (迹线 C2, 右侧刻度)、和包含 Mn 盐添加剂的对比 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 B2, 右侧刻度)。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种包含聚合物的聚合物电解质膜 (PEM) 或包含这种聚合物电解质膜的燃料电池膜电极组件，所述聚合物包含结合的阴离子官能团和铈阳离子。通常，所述阴离子官能团的至少一部分为酸形式，并且所述阴离子官能团的至少一部分被 Ce 阳离子中和。通常，铈阳离子的存在量，基于聚合物电解质中存在的酸性官能团的摩尔量，介于 0.001 和 0.5 电荷当量之间。通常，铈阳离子在整个 PEM 厚度上的分布是均匀的。

[0025] 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中。MEA 是诸如氢燃料电池等质子交换膜燃料电池的中心元件。燃料电池是电化学电池，其通过催化化合诸如氢的燃料和诸如氧气的氧化剂而产生可用的电流。代表性的 MEA 包括聚合物电解质膜 (PEM) (也称为离子传导膜 (ICM))，其用作固体电解质。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。在典型的使用中，质子经由氢的氧化在阳极处形成，并且穿过 PEM 传输到阴极以与氧气反应，从而引起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，该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、电力上非导电的机械屏障，然而它也容易传递 H^+ 离子。气体扩散层 (GDL) 有利于气体传输至阳极和阴极电极材料，并且自阳极和阴极电极材料传输，并且传导电流。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) 或扩散片 / 集电器 (DCC)。在一些实施例中，将阳极和阴极电极层应用到 GDL 上，所得的催化剂涂覆的 GDL 与 PEM 构成三明治结构以形成五层 MEA。五层 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。在其它实施例中，将阳极和阴极电极层分别应用到 PEM 的两侧上，然后将所得的催化剂涂敷膜 (CCM) 夹在两个 GDL 之间以形成五层 MEA。

[0026] 根据本发明所述的 PEM 可包含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、酰胺基团或其它酸性官能团。可用于本发明的聚合物电解质通常为高度氟化的并且最典型地为全氟化的,但是也可以为部分氟化的或无氟化的。可用于本发明的聚合物电解质通常为四氟乙烯与一种或多种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 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物,其描述于美国专利申请 10/322, 254、10/322, 226 和 10/325, 278 中,这些专利申请以引用的方式并入本文。所述聚合物通常具有 1200 或更小且更典型地 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 或更小的异常低 EW 的聚合物,其与使用具有较高 EW 的聚合物相比通常具有改善的性能。不受理论的约束,据信多价铈离子可通过在结合的阴离子基团之间形成交联而加强聚合物。

[0027] 可以通过任何合适的方法将聚合物形成膜。聚合物通常由悬浮液浇注。可以使用任何合适的浇注方法,包括刮棒涂布、喷涂、狭缝涂、刷涂等等。作为另外一种选择,可以由熔融工艺(例如挤出)中的纯聚合物形成膜。在形成之后,可对膜进行退火,典型地在 120℃ 或更高,更典型地在 130℃ 或更高,最典型地在 150℃ 或更高的温度下进行。PEM 通常具有小于 50 微米、更典型地小于 40 微米、更典型地小于 30 微米、并且最典型的约 25 微米的厚度。

[0028] 在本发明的一个实施例中,在膜形成之前将铈盐加入酸形式的聚合物电解质中。通常,将盐与聚合物电解质充分混合或将盐溶解在聚合物电解质内以实现基本上均匀的分布。如本文所用,铈盐是指包括铈阳离子的化合物,其中离子化铈的正电荷被阴离子的相等负电荷所平衡,不包括含有 O^{2-} 氧阴离子作为铈阳离子的主要抗衡离子的化合物;即,不包括铈氧化物。所述盐可包含任何合适的阴离子,包括氯离子、溴离子、氢氧根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、磺酸根离子、磷酸根离子和乙酸根离子等。可存在一种以上的阴离子。可存在无机和/或有机阴离子。合适的铈盐也可包含另外的非铈有机或无机阳离子,包括其它金属阳离子或其它铵阳离子,包括有机铵阳离子。当在过渡金属盐与酸形式聚合物之间进行阳离子交换时,可期望通过释出的质子与最初的盐阴离子结合而形成的酸被移除。因此,使用产生挥发性或可溶性酸的阴离子(例如氯离子或硝酸根离子)可为优选的。铈阳离子可为任何合适的氧化态,包括 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。不受理论的约束,据信铈阳离子的至少一部分持续存在于聚合物电解质中,因为它们与来自聚合物电解质的阴离子基团的 H^+ 离子交换,从而变得与那些阴离子基团相连。此外,据信多价的铈阳离子可以在聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联,这进一步增加了聚合物的稳定性。然而,在一些实施例中,铈盐可以固体或沉淀形式存在。在其它实施例中,铈阳离子可以两种或更多种形式的组合存在,包括溶剂化阳离子、与 PEM 的结合阴离子基团相连的阳离子、以及结合在铈盐沉淀中的阳离子。添加的盐量通常为如下量:其提供基于聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量,介于 0.001 和 0.5 之间、更典型地介于 0.005 和 0.2 之间、更典型地介于 0.01 和 0.1 之间、并且更典型地介于 0.02 和 0.05 之间的铈离子电荷当量。

[0029] 在本发明的另一个实施例中,聚合物电解质在处理之前形成为 PEM 或 PEM 前体,诸如滚筒物质或用于模铸的一节材料。将诸如上述那些的一种或多种铈盐的溶液或悬浮液施

加到 PEM 或 PEM 前体上,例如通过用溶液或悬浮液涂布 PEM 或 PEM 前体或者将 PEM 或 PEM 前体浸渍在溶液或悬浮液中。溶液或悬浮液可存在于任何合适载体中,诸如通常包括水、醇等的溶剂或溶剂体系。对于将基于聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量介于 0.001 和 0.5 之间、更典型地介于 0.005 和 0.2 之间、更典型地介于 0.01 和 0.1 之间、更典型地介于 0.02 和 0.05 之间的电荷当量的铈离子添加到 PEM 或 PEM 前体上,任何浸渍时间和温度均可作为适宜的。PEM 前体可通过任何合适方式形成为 PEM,包括切割(尤其是滚筒物质)和模铸(尤其是用于模铸的一节材料)等或其组合。

[0030] 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,包括手工方法和机械方法,如手工刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。涂敷可一次完成或多次完成。

[0031] 在实施本发明时可以使用任何合适的催化剂。通常使用碳载催化剂粒子。代表性碳载催化剂粒子为按重量计 50%至 90%的碳和 10%至 50%的催化剂金属,催化剂金属通常为阴极包含 Pt 并且阳极包含重量比率为 2 : 1 的 Pt 和 Ru。通常催化剂以催化剂墨水的形式施加到 PEM 或 FTL 上。作为另外一种选择,催化剂墨水可施加到转移基底上、干燥、并随后作为贴花施加到 PEM 或 FTL 上。催化剂墨水通常包含聚合物电解质材料,其可以与包含 PEM 的聚合物电解质材料相同或不同。催化剂墨水通常包含聚合物电解质分散体中的催化剂粒子分散体。墨水通常含有 5%至 30%的固体(即聚合物和催化剂),并且更典型地含有 10%至 20%的固体。电解质分散体通常为水分散体,其可另外含有醇以及诸如甘油和乙二醇多元醇。可以调整水、醇和多元醇的含量以改变墨水的流变性。墨水通常包含 0 至 50%的一元醇和 0 至 20%的多元醇。此外,墨水可包含 0 至 2%的合适分散剂。通常,通过在加热的同时搅拌随后稀释到可施涂的稠度来制成墨水。

[0032] 在本发明的一个实施例中,电极或催化剂墨水包含具有结合的阴离子官能团和铈阳离子的聚合物,如本文提供的包含根据本发明的 PEM 的聚合物。通常阴离子官能团的至少一部分为酸形式,并且阴离子官能团的至少一部分被 Ce 阳离子中和,如本文提供的包含根据本发明的 PEM 的聚合物。

[0033] 根据本发明的 PEM 可另外包括多孔支承体,诸如膨胀 PTFE 层等,其中多孔支承体的孔含有聚合物电解质。根据本发明的 PEM 可不包括多孔支承体。根据本发明的 PEM 可包含交联聚合物。

[0034] 为了制备 MEA,可通过任何合适方式将 GDL 施加到 CCM 的任一侧上。在实施本发明时,可以使用任何合适的 GDL。通常 GDL 由包含碳纤维的薄片材料构成。通常 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于实施本发明的碳纤维构造可包括: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绝缘浸渍 GDL,这些材料包括碳粒涂层、亲水处理产品和疏水处理产品(例如用聚四氟乙烯(PTFE)涂布)。

[0035] 在使用时,根据本发明的 MEA 通常夹在两个刚性板(称为分配板,也称为双极性板(BPP)或单极性板)之间。与 GDL 类似,分配板必须为导电的。分配板通常由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制成。分配板通常经由在面向 MEA 的表面中雕刻、磨、模制或压模的一个或多个传导流体通道向(并且自)MEA 电极表面分配反应物或产物流体。这些通道有时被叫做流场。分配板可以向(并且自)层叠件中的两个连续 MEA 分配流体,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),从而称为术语“双极性板”。作为另外一种选择,分配板可以只在一侧上具有通道,只在那侧上向(或自)MEA 分配流体,它可以被称为术语“单极性板”。如本领域所用的术语双极性板通常也涵盖单极性板。一个代表性的燃料电池组包括许多与双极性板交替层叠的 MEA。

[0036] 本发明可用于制造和操作燃料电池。

[0037] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中所提到的具体材料和它们的数量,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。

[0038] 实例

[0039] 除非另外指出,所有试剂均获自或可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 或可通过已知方法合成。

[0040] 膜制备

[0041] 用于以下实例的每一个中的离聚物为四氟乙烯(TFE)与 FS02-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂(共聚单体 A)的共聚物。共聚单体 A 根据美国专利申请 10/322,254 和 10/322,226 中公开的步骤制备,这些专利以引用方式并入本文。聚合可通过水乳聚合反应进行,如美国专利申请 10/325,278 中所描述。当量(EW)为 1000(0.001 摩尔每克的离子交换能力)。离聚物提供在浇注溶液中,该溶液在 70 : 30 正-丙醇/水中含有 22.3% 的固体。浇注溶液含有铁,其中铁的含量小于 1ppm。通过利用 0.020 英寸(0.0508cm)间隙的 4 英寸多间隙涂敷器(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而制备膜。将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。

[0042] 过氧化物浸泡测试

[0043] 在多个实例中制备的全氟化离聚物膜的氧化稳定性如下进行测试。仔细称量重量介于 .03g 和 .06g 之间的膜样本,然后浸没在玻璃广口瓶内的 50g 过氧化氢溶液(1M 初始浓度)中。密封该广口瓶,并在 90℃ 至 95℃ 的烘箱中放置 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个小时,并称重。计算出原始的重量损失数字。为了控制浸泡之前和之后的重量差值(其可归因于 0 天和 5 天之间的环境相对湿度的改变),在开始时和浸泡期间最后称量单独的每个膜样本片(其从未暴露于过氧化物)。为了得到校正的重量损失读数,浸泡(对于浸泡过的样本)后留下的原始重量分数的计算数字首先除以未浸泡的膜片“留下”的重量分数。后一处理假定由于相对湿度的改变而造成的重量变化的效果在其对浸泡样本的所测重量损失的偏离效果中为倍增关系。

[0044] 酸含量测量

[0045] 进行滴定操作以确定加入离子铈所制备的离聚物膜的酸含量。对于每次滴定,将仔细称量的大约 0.05g 的离聚物膜样本加入到 100ml 的 0.1M NaCl 溶液中。用滴管将 0.05M NaOH 溶液缓慢加入到样本溶液中,用 pH 计确定终点。将中和酸所需的 NaOH 量作为膜的酸含量。

[0046] MEA 制造

[0047] 具有 50cm² 有效面积的燃料电池膜电极组件(MEA)如下进行制备。根据以引用的方式并入本文的 WO 2002/061,871 中所述的方法制备催化剂分散体。为了制备催化剂涂布

膜,根据相同参考文献 W02002/061,871 中所述的贴花转移方法将阳极层和阴极层施加到膜上。通过用 13.4kN 的力在 132℃时压入 Carver 压机 (Fred Carver Co., Wabash, IN) 10 分钟而将 PTFE 处理的复写纸气体扩散层和聚四氟乙烯 / 玻璃复合物垫圈施加到 CCM 上。

[0048] MEA 寿命测试

[0049] MEA 在具有独立的气体流动、压力、相对湿度、电流或电压控制的测试工位 (Fuel Cell Technologies, Albuquerque, New Mexico) 进行测试。测试夹具包括具有四蛇形流场的石墨集电器板。MEA 在 90℃时用不完全饱和条件下的 H_2 / 空气操作,其中阳极过压。通过施加多种电流密度值使 MEA 经受加速负荷循环寿命测试。每次负荷循环之后,测量并记录电池的开路电压 (OCV)。这种测试方案的一般现象是 OCV 单调衰减,但在衰减速率上具有明显“拐点”或显著增加。可以将衰减速率增加的点作为 MEA 的寿命。作为另外一种选择,可选择较低阈值电压值以指示 MEA 寿命的终点。操作燃料电池的流出水中氟离子的释放速率也可通过离子色谱法测量。较高的氟化物释放速率表明含氟聚合物膜的较快降解。

[0050] 比较实例 1C

[0051] 根据以上列出的细节制备对照膜,不同的是浇注分散体包括作为硝酸铁添加的额外铁 (基于聚合物重量 500ppm)。将 0.081g 硝酸铁 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (产品号 I110-500, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey) 加入到 99g 22.7% 重量的离聚物浇注分散体中,同时搅拌 24 小时。所述铁盐溶解以得到透光的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 I 记录了用于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,记录结果为这两个样本的平均值。

[0052] 实例 2

[0053] 根据实例 1C 制备的浇注分散体的等分试样进一步与硝酸铈铵 (ACN; $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) (产品号 33254, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 组合,铈的含量为 0.02 毫摩尔铈每克聚合物。将 0.036g 硝酸铈铵 (0.066mmol) 与 14.64g 的离聚物溶液 (22.7% 重量) 组合并搅拌 24 小时。所述盐初始溶解以得到透光的黄色溶液区。几小时之后,所述混合物变得轻微浑浊且无色。根据以上给定的工序浇注膜。表 I 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试和酸含量测量的结果。硝酸铈铵的添加降低了全氟化离聚物的重量损失,表明较高度度的氧化稳定性。

[0054] 表 I

[0055]

实例	过氧化物浸泡测试 (% 重量改变)	酸含量 (meq/g)
1C	-9.5%	1.00
2	-4.6%	0.90

[0056] 比较实例 3C

[0057] 根据比较实例 1C 中所述的方法制备对照膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本,记录结果为这两个样本的平均值。

[0058] 实例 4

[0059] 根据实例 3C 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) 进一步与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 组合。在搅拌下将 0.0068g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (产品号 35,900-9, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) 添加到 4.34g 的聚合物分散体中。相对于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和聚合物的总质量, 以上质量得到 0.67% 重量的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 或 0.020meq Ce/g。将混合物搅拌 8 小时以得到浑浊的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本, 记录结果为这两个样本的平均值。

[0060] 实例 5

[0061] 根据实例 3C 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) 进一步与水合碳酸铈 ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 组合。在搅拌下将 0.0078g $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (产品号 32,550-3, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) 添加到 4.20g 的聚合物分散体中。相对于 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和聚合物的总质量, 以上质量得到 0.79% 重量的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 0.024meq Ce/g。将混合物搅拌 8 小时以得到轻微浑浊的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本, 记录结果为这两个样本的平均值。

[0062] 实例 6

[0063] 根据实例 3C 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) 进一步与水合乙酸铈, $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.56$, 用重量分析法确定) 组合。在搅拌下将 0.0069g $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (产品号 93-5801, Strem Chemicals, Newburyport, Massachusetts) 添加到 4.76g 的聚合物分散体中。相对于 $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和聚合物的总质量, 以上质量得到 0.62% 重量的 $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 0.018meq Ce/g。将混合物搅拌 8 小时以得到轻微浑浊的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本, 记录结果为这两个样本的平均值。

[0064] 实例 7

[0065] 根据实例 3C 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基于聚合物重量 500ppm 的铁) 进一步与氢氧化铈 ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) 组合。在搅拌下将 0.0052g $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (产品号 31,697-0, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) 添加到 4.83g 的聚合物分散体中。相对于 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 和聚合物的总质量, 以上质量得到 0.46% 重量的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 或 0.022meq Ce/g。将混合物搅拌 8 小时以得到轻微浑浊的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本, 记录结果为这两个样本的平均值。

[0066] 实例 8

[0067] 根据实例 3C 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) 进一步与氢氧化铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 组合。在搅拌下将 0.0103g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (产品号 31,697-0, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) 添加到 4.57g 的聚合物分散体中。相对于 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和聚合物的总质量, 以上质量得到 0.96% 重量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 0.022meq Ce/g。将混合物搅拌 8 小时以得到非常轻微浑浊的浇注分散体。根据以上给定的工序浇注膜。表 II 记录了用于膜的过氧化物浸泡测试的结果。制备两个样本, 记录结果为这两个样本的平均值。

[0068] 表 II

[0069]

实例	Ce 离子	Ce 含量 (meqCe/g)	过氧化物浸泡测试 (%重量改变)
3C	无	无	-14.6%
4	Ce+4	0.020	-4.8%
5	Ce+3	0.024	-5.2%
6	Ce+3	0.018	-6.3%
7	Ce+4	0.022	-8.3%
8	Ce+3	0.022	-5.1%

[0070] 比较实例 9C

[0071] 根据美国专利 6,649,295 的实例中所述的方法制备对照膜,该专利以引用的方式并入本文。

[0072] 实例 10

[0073] 如以上实例 9C 中给出的制备聚合物浇注分散体,并进一步与硝酸铈铵 (ACN; $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) (产品号 33254, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) 组合,铈的含量为 0.02 毫摩尔铈每克聚合物。将 1.00g 硝酸铈铵 (1.82mmol) 与 400g 离聚物溶液 (22.7%重量) 组合并搅拌 24 小时。所述盐初始溶解得到透光的黄色溶液区。几小时之后,所述混合物变得轻微浑浊且无色。根据美国专利 6,649,295 的实例中所述的方法浇注膜,该专利以引用的方式并入本文。

[0074] 由实例 9C 和 10 中的膜如上所述加 MEA。图 1 报告了对于这些 MEA 的燃料电池寿命测试结果,包括实例 9C 对比 MEA 的电池势能 (迹线 A1,左侧刻度)、本发明的实例 10MEA 的电池势能 (迹线 C1,左侧刻度)、实例 9C 对比 MEA 的氟离子释放速率 (迹线 A2,右侧刻度) 和本发明的实例 10MEA 的氟离子释放速率 (迹线 C2,右侧刻度)。为了对比,图 1 另外报告了用 Mn 盐添加剂制备的对比 MEA 的电池势能和氟离子释放速率 (迹线 B1 和 B2)。本发明的实例 10MEA 展示了显著延长的寿命和减少的氟离子释放。

[0075] 在不背离本发明的范围和原则的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的,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。

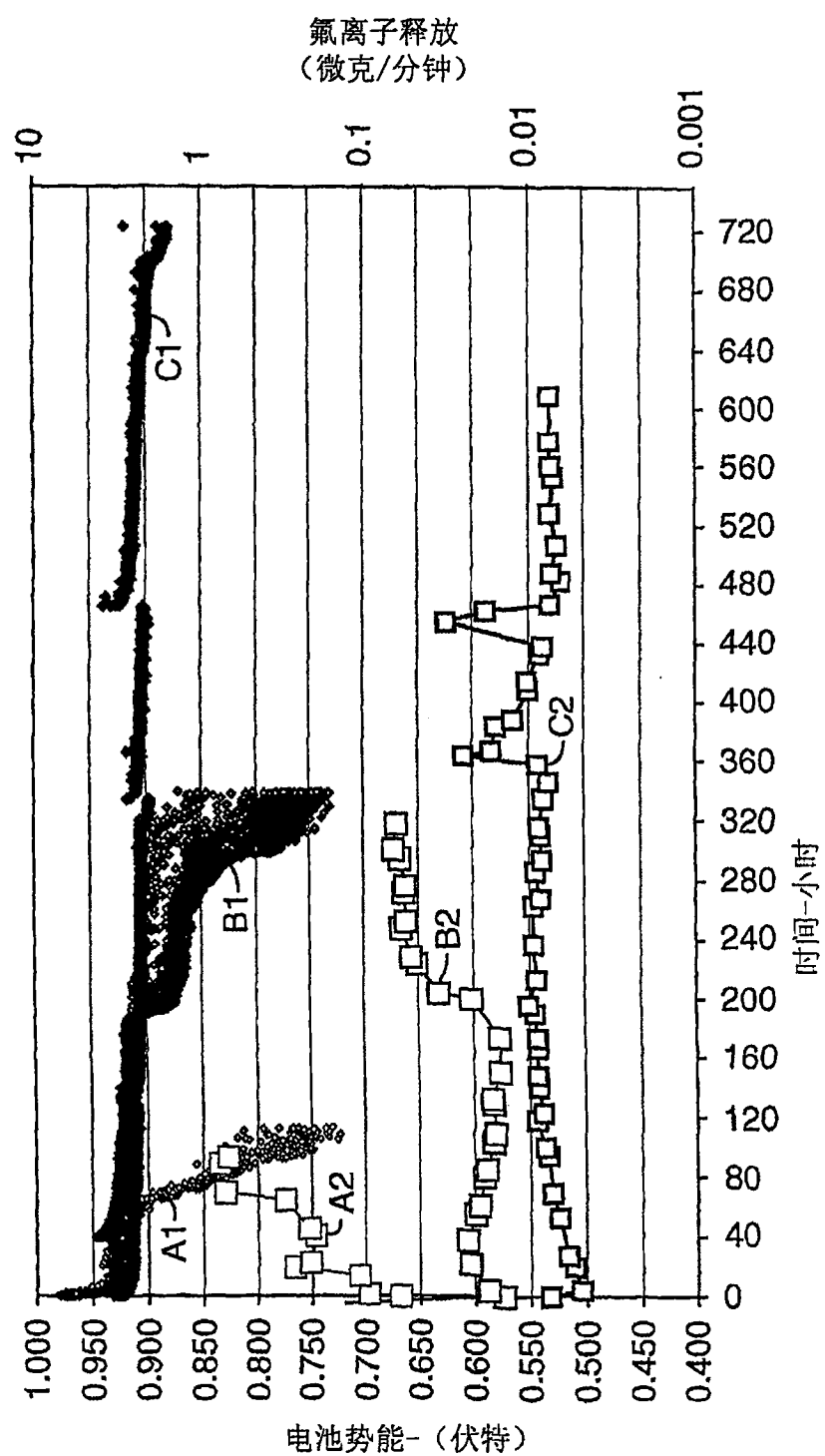


图 1