

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824645.4

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320676C

[22] 申请日 2002.10.23 [21] 申请号 02824645.4

[30] 优先权

[32] 2001.10.31 [33] US [31] 09/999,124

[86] 国际申请 PCT/US2002/033871 2002.10.23

[87] 国际公布 WO2003/038924 英 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.10

[73] 专利权人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺斯

[72] 发明人 西瓦库玛·姆塔斯瓦米

斯蒂文·D·普拉特

罗纳德·J·凯利

[56] 参考文献

US6106965A 2000.8.22

CN1312944A 2001.9.12

审查员 伍俊霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 付建军

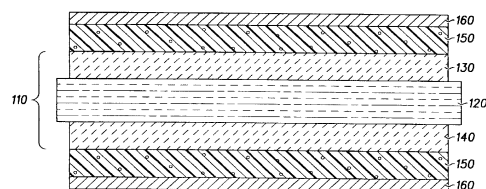
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称

采用孔隙度可变的气体扩散材料的燃料电池
及其操作方法

[57] 摘要

燃料电池(100)包括与一层多孔气体扩散材料(150)设置在一起的薄膜电极组件(110)。所述薄膜电极组件(110)可通过为其供应反应物而被激活。多孔气体扩散材料层(150)可选择性地限制到达所述薄膜电极组件(110)的反应物量,以减少热点。



1.一种燃料电池，包括：

薄膜电极组件，该薄膜电极组件包括布置在构成所述薄膜电极组件的第一主侧面的阳极和构成所述薄膜电极组件的第二主侧面的阴极之间、并与所述阳极和阴极形成紧密接触的电解质；以及

布置在所述薄膜电极组件的第一表面上的一层导电的孔隙度可变的气体扩散材料，所述一层导电的孔隙度可变的气体扩散材料的分布使得最终的层成为微孔或毫微孔的并且是选自以下一组中的一种或多种成分的组合，所述组包括：具有正热膨胀系数的聚合物纤维，凝胶形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，纤维形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，凝胶形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物，和纤维形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物；

其中，位于所述导电的孔隙度可变的气体扩散层的局部区域处的导电的孔隙度可变的气体扩散材料的孔隙度相关于所述薄膜电极组件与所述导电的孔隙度可变的气体扩散层邻近的侧面上的相应区域处的温度与一阈值之间的温度差；以及

其中，所述导电的气体扩散材料的孔隙度，响应于所述薄膜电极组件与所述导电的孔隙度可变的气体扩散层相接触的侧面上的相应区域处的温度变化而变化，以及；

集电极被定位成使所述孔隙度可变的气体扩散层设置在所述集电极和所述薄膜电极组件之间，或者使所述集电极设置在所述孔隙度可变的气体扩散层和所述薄膜电极组件之间。

2.一种操作燃料电池的方法，包括以下步骤：

通过将电解质布置在阳极和阴极之间并使所述电解质与所述阳极和阴极紧密接触而形成薄膜电极组件；

在所述薄膜电极组件的第一表面上布置一层孔隙度可变的导电材料，所述一层孔隙度可变的导电材料的分布使得最终的层成为微孔或毫微孔的并且是选自以下一组中的一种或多种成分的组合，所述组包括：

具有正热膨胀系数的聚合物纤维,凝胶形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物,纤维形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物,凝胶形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物,和纤维形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物;

通过向所述薄膜电极组件供应反应物来激活所述薄膜电极组件;
以及

通过以下方式选择性地限制所述反应物到达薄膜电极组件的局部区域的量:

响应于所述薄膜电极组件的与所述孔隙度可变材料的局部区域邻近的区域处的温度减小,将所述孔隙度可变材料的局部区域处的孔隙度从第一值改变成第二值,以及

响应于从由邻近所述孔隙度可变的材料层的薄膜电极组件的温度、pH、氢浓度、电解质的水含量、电解质厚度、电解质离子的电导率和电解质电子的电导率所组成的组中选出一种或多种参数的组合变化得跨越过一阈值时,将所述孔隙度可变材料的局部区域处的孔隙度从第一值改变成第二值。

采用孔隙度可变的气体扩散材料 的燃料电池及其操作方法

技术领域

概括而言，本发明涉及一种燃料电池，具体涉及用于控制容易出现在燃料电池薄膜电极组件上的热点的系统。

背景技术

近年来，几乎所有的电子装置、尤其是便携式电子装置都在缩小尺寸、减轻重量。由于新型电池化学物质（例如能将大量能量封装在较小容器内的镍-金属氢化物、锂离子、锌-空气和锂聚合物）的发展，使这种改进部分成为可能。一旦这些二次或可充电电池的电能耗尽，就需要对它们进行再充电。这通常通过将电池连到能将交流电转化为 2-12 瓦的低电平直流电的电池充电器上来完成。充电周期一般最少持续 1-2 小时，更常见达 4-14 小时。尽管这些新型电池与前代电池有很大进步，但它们仍然需要复杂的充电方式和较低的充电速率。

人们期望燃料电池成为便携式电子产品的下一代主要能源。简而言之，燃料电池通过催化作用将氢气分子转化成氢离子和电子，然后透过薄膜抽取电子作为电能，同时将氢离子氧化成 H_2O ，然后抽走副产物水。与电池相比，燃料电池的最大优点在于其以较小封装提供很大能量的潜在能力。它们这种能为便携式电子装置应用提供较长通话时间和待机时间的潜能正推进着燃料电池技术的小型化。基于聚合物电解质薄膜（PEM）的端部封闭的吸气式燃料电池理想地适合为便携式通信装置供电。在端部封闭的小型燃料电池系统内，它们工作的一个关键难题是电池上不同点的温度调节。由于这些燃料电池没有强制的气体循环或外部薄膜水管理系统，燃料气体和水在燃料电池的薄膜电极组件（MEA）区域上的分布是不均匀的。该不均匀分布就有产生明显热点的可能性，这会破坏 MEA，进而破坏燃料电池的性能。

在端部封闭的吸气式氢气/空气燃料电池中，电解质薄膜在较高电流下工作时有脱水倾向。随着该薄膜变干，电池的内电阻增加，电池的功率输出大幅降低。不合需要的是，该干燥渐渐蔓延到整个 PEM，直至燃料电池完全失效。内电阻增大会产生 I^2R 热，由此形成“热点”。尽管已有能控制某些热点根源的现有技术，但还没有实践性现有技术能显著消除遇到热点条件的可能性。另外，现有技术的方法采用需要外部部件的有源系统，这对基于便携式燃料电池的能源系统来说是不实际的。为了避免产生热点，大多数现有技术方法都集中在薄膜水合和水管理方法上。例如，美国专利 5858567、6156184 以及 6207312 都教导了各种薄膜水合技术。这些方法都基于这样一种方式：在不让电解质薄膜干透的情况下，试图让整个电解质薄膜以足够高的水平水合，以保留最高水平的电流密度。另外，还会因为电解质薄膜脱水以外的因素产生热点，例如燃料气体分布较差。现有技术的方法很麻烦，而且不能保证不发生失效；它们会因各种原因而失效，这包括薄膜材料的不均匀性、材料老化和燃料气体浓度的局部变化。另外，维持高水平的水合以便让整个电解质薄膜完全水合会引起燃料电池阴极侧产生溢流。因此，需要一种好方法来控制燃料电池系统中的热点。

发明内容

根据本发明的一个方面，一种燃料电池，包括：

布置在所述薄膜电极组件的第一表面上的一层导电的孔隙度可变的气体扩散材料，所述一层导电的孔隙度可变的气体扩散材料的分布使得最终的层成为微孔或毫微孔的并且是选自以下一组中的一种或多种成分的组合，所述组包括：具有正热膨胀系数的聚合物纤维，凝胶形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，纤维形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，凝胶形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物，和纤维形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物；

其中，位于所述导电的孔隙度可变的气体扩散层的局部区域处的导电的孔隙度可变的气体扩散材料的孔隙度相关于所述薄膜电极组件与所述导电的孔隙度可变的气体扩散层邻近的侧面上的相应区域处的

温度与一阈值之间的温度差；以及

其中，所述导电的气体扩散材料的孔隙度，响应于所述薄膜电极组件与所述导电的孔隙度可变的气体扩散层相接触的侧面上的相应区域处的温度变化而变化，以及；

集电极被定位成使所述孔隙度可变的气体扩散层设置在所述集电极和所述薄膜电极组件之间，或者使所述集电极设置在所述孔隙度可变的气体扩散层和所述薄膜电极组件之间。

根据本发明的另一方面，一种操作燃料电池的方法包括以下步骤：

通过将电解质布置在阳极和阴极之间并使所述电解质与所述阳极和阴极紧密接触而形成薄膜电极组件；

在所述薄膜电极组件的第一表面上布置一层孔隙度可变的导电材料，所述一层孔隙度可变的导电材料的分布使得最终的层成为微孔或毫微孔的并且是选自以下一组中的一种或多种成分的组合，所述组包括：具有正热膨胀系数的聚合物纤维，凝胶形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，纤维形式的具有正溶胀性能的热响应聚合物，凝胶形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物，和纤维形式的具有负溶胀性能的热响应聚合物；

通过向所述薄膜电极组件供应反应物来激活所述薄膜电极组件；
以及

通过以下方式选择性地限制所述反应物到达薄膜电极组件的局部区域的量：响应于所述薄膜电极组件的与所述孔隙度可变材料的局部区域邻近的区域处的温度减小，将所述孔隙度可变材料的局部区域处的孔隙度从第一值改变成第二值，以及响应于从由邻近所述孔隙度可变的材料层的薄膜电极组件的温度、pH、氢浓度、电解质的水含量、电解质厚度、电解质离子的电导率和电解质电子的电导率所组成的组中选一种或多种参数的组合变化得跨越过一阈值时，将所述孔隙度可变材料的局部区域处的孔隙度从第一值改变成第二值。

附图说明

图 1 是表示依照本发明第一实施例的燃料电池。

图2表示依照本发明第二实施例的燃料电池的图示。

图3是依照本发明第三实施例的燃料电池的图示。

具体实施方式

本发明公开了一种用于被动控制燃料电池中的热点形成与发展的方法和装置。典型的燃料电池基电源有许多彼此串联连接的单元燃料电池。每个这样的燃料电池都有薄膜电极组件，所述组件由电解质层、布置在电解质层两侧的阴极和阳极构成。燃料电池还有位于MEA每一侧的气体扩散层(GDL)和集电极。集电极收集电化学反应过程中产生的自由电子。在端部封闭的吸气式氢气/空气燃料电池中，电解质薄膜在较高电流下工作时有脱水倾向。随着薄膜变干，电池内电阻增大，使得会形成“热点”的 I^2R 热增加。热点还可由于燃料气体分布差、局部区域的燃料气体浓度过高、某些MEA区域上发生失控反应和电池的局部短路而引起。一种避免从引起热点开始逐渐退化到MEA完全失效的方式是将过热区域电绝缘，以便使从该区域引出的电流非常小。这会消除该区域内的 I^2R 热，并使该区域得以恢复，然后再进行水合。

具有薄膜电极组件的燃料电池的操作方法包括选择性地限制到达MEA表面局部区域的反应物量。选择性地限制到达MEA局部区域的反应物量可通过与薄膜电极组件设置在一起的一层孔隙度可变(VP)的气体扩散材料来实现。VP气体扩散材料层上局部区域的VP气体扩散材料的孔隙度响应于与VP气体扩散材料层相邻的MEA侧的触发条件从高值变为低值。触发条件是在代表MEA局部区域状态的一个或多个参数跨越过一阈值时产生的。作为适当触发因子的一些参数是MEA局部区域的温度、pH、氢浓度、电解质的水含量、电解质厚度、电解质离子的电导率和电解质电子的电导率。

在优选实施例中，能最大限度地限制热点形成的反应速率减小可通过采用聚合物材料制成的气体扩散层来实现，所述聚合材料的孔隙度是温度的函数。这些材料的孔的尺寸随GDL局部区域上的温度降低或升高而增大或收缩。当燃料电池活性表面的局部区域的温度升高

到一阈值以上时,该局部区域上与该活性表面相邻的孔隙度可变 GDL 的孔隙度就会降低,由此就减少了供给 MEA 活性表面的反应物量。MEA 活性表面的反应物供应量减少使得反应速率降低,进而让该局部区域的 MEA 温度降低。该局部区域上的温度下降使 GDL 的孔张开,并恢复到它们的正常尺寸。这种反应物流量的调节完全是可逆、被动和自调节的。对于每一种反应物组合,孔的膨胀或收缩速率和程度可通过对 VP 材料的适当选择来定制。VP 层是微孔或毫微孔的,以便能让反应物气体通过。VP 层可布置在阳极侧、阴极侧或燃料电池 MEA 的两侧。

尽管以优选实施例的方式描述了其孔隙度按温度函数方式变化的 VP GDL 材料,但在不脱离本发明的结构和精神的情况下,也可采用能对代表热点触发条件的其它参数产生响应的其它 VP GDL 材料来实现这种系统,所述其它参数例如:较高的局部氢浓度, pH 值,电解质的离子电导率,电解质的电子电导率,以及电解质的水含量。

燃料电池中使用的典型 GDL 材料具有开孔结构,并被专门设计成能有效地将反应物传给燃料电池的有效区域,同时它还有很高的导电性。可通过将高导电性材料包埋到棉纺织物、无纺纸或毡制成的网状基质中,将这些 GDL 材料作成导电的。本发明实施例中采用的 VP GDL 材料可通过多种方式得到。例如,可以采用具有正热膨胀系数的金属纤维。在优选实施例中,VP GDL 由一芯层构成,该芯层由具有正热膨胀系数(PCTE)的纤维材料制成,它以规则或不规则方式分布,由此形成一种微孔或毫微孔薄膜。在大多数燃料电池结构中,GDL 必需是导电的,以便将电子从活性表面传递给集电极层。如果芯层由导电的 PCTE 材料(例如具有足够导电性的碳纤维)构成,就不再需要对该芯层作额外处理。当芯层由导电性差的材料构成时,可将碳黑或银之类的导电材料分配或包埋到芯层中,以便使薄膜有较高的导电性。

在优选实施例中,VP GDL 材料以与 MEA 的活性表面(在此反应物在存在催化剂的条件下离解)形成热学接触的方式布置在燃料电池中。当燃料电池活性表面的局部区域上的温度升高到一阈值以上时,

该局部区域中芯层的 PCTE 纤维材料的尺寸膨胀, 并相互靠近, 由此就缩小了它们之间的孔的尺寸。这种孔隙度的缩小减少了 MEA 活性表面的反应物供应量, 从而导致反应速率降低, 进而降低了 MEA 局部区域的温度。这些局部区域上的温度下降使得该局部区域中芯层的 PCTE 纤维材料缩回它的正常尺寸, 由此也使孔恢复到它们的正常尺寸。

依照本发明, 也同样适合用作燃料电池的 VP GDL 的另一类材料是热响应聚合物, 它们随温度升高而展现出正溶胀(*swelling*)性能。在 Young Moo Lee 等人所著的“*Synthesis and Swelling Characteristics of pH and Thermoresponsive Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Composed of Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid)*”(Journal of Applied Polymer Science 1996, Vol. 62, 301-311)中就描述了这样一类材料。除了具有正溶胀性能的热响应材料以外, 依照本发明还可采用具有负溶胀性能的热响应聚合物。当采用具有负溶胀性能的材料时, 材料层的边界条件应当是例如可让孔随温度升高而收缩。还可利用具有正、负溶胀性能的材料组合来获得 GDL 的理想可变孔隙度性能。在 Hisao Ichijo 等人的“*Separation of Organic Substances with Thermoresponsive Polymer Hydrogel*”(Polymer Gels and Networks 2, 1994, 315-322 Elsevier Science Limited)中以及 Masaru Yoshida 等人所著的“*Novel Thin Film with Cylindrical Nanopores That Open and Close Depending on Temperature: First Successful Synthesis*”(Macromolecules 1996, 29, 8987-8989)中都描述了具有所需的可变孔隙度性能的其他材料。VP GDL 的芯层可通过采用传统的凝胶涂覆技术布置凝胶形式的热响应材料、通过将它们包埋到其他 PCTE 材料的网孔中、或者通过随机分布纤维形式的热响应材料来形成。将碳黑或银之类的导电材料分布到芯层上, 或者将其包埋到芯层中, 以使薄膜成为微孔或毫微孔的, 并具有高导电性。

图 1 表示本发明一个实施例的示意图。该系统由一个燃料电池单元 100 组成, 所述电池单元具有薄膜电极组件 110, 该组件有两个对

置的主侧面。薄膜电极组件包括布置在阳极 130 和阴极 140 之间、并与它们紧密接触的电解质 120。电解质 120 与电极 130、140 之间的接触面涂覆了铂黑之类的贵金属催化剂。在 MEA 的任一侧布置了一层微孔或毫微孔的孔隙度可变的 GDL 材料 150，并使它与 MEA 的对置主表面紧密接触。此外，在 VP GDL 层的与 MEA 相接触表面相反的表面布置了集电极层 160。在燃料电池工作过程中，氢气分子在电解质/催化剂界面上离解成氢离子 H^+ 和电子 e^- 。氢离子从阳极侧通过电解质迁移到阴极侧，电子绕外部电负载流到阴极侧。电解质/催化剂界面上产生的电子迁移过阳极和 VP GDL 层，然后被集电极收集在一起，引到与外部电负载相连的电端子上。

在燃料电池工作的同时，有许多条件都会引起热点，这些条件例如较差的燃料气体分布、局部区域上的高浓度燃料气体、某些 MEA 区域上的失控反应、电解质局部脱水、以及电池的局部短路。由任意一个这类条件引起的热点都会随局部 MEA 的迅速受热而显现出来。在本发明的实施例中，当任何一部分 MEA 开始受热到产生能形成热点的潜在条件时，与该 MEA 相邻的那个 VP GDL 材料区域开始变热。该条件下，在温度超过一阈值的区域上的 VP GDL 层的孔隙度非常低。这会显著减少流过该区域的反应气体量，实际上切断了该局部区域中的反应。该与切断 VP GDL 区域相邻的区域的反应速率大幅降低最终会中断热点的形成，并降低局部表面温度。一旦温度降到阈限以下，孔隙度就会回到其正常值，反应也象以前那样进行。这种针对流到 MEA 局部区域的反应物流量的调节是完全可逆、完全被动和自调节的。

尽管第一实施例描述了一种在 MEA 两侧布置孔隙度可变的材料的系统，还可通过将 VP GDL 材料仅布置到 MEA 的阳极或阴极侧来获得可选择的实施例。由于氢燃料电池阴极侧的氧气/空气扩散速率明显低于氢燃料电池阳极侧的氢气扩散速率，因此将 VP GDL 材料布置在 MEA 的阴极侧上更有效。

图 2 示意性地示出了涉及该方面的本发明第二实施例。该系统由

一个燃料电池单元 200 构成，所述燃料电池单元 200 具有一薄膜电极组件 210，该组件 210 有两个对置的主侧面。该薄膜电极组件包括布置在阳极 230 和阴极 240 之间并与它们紧密接触的电解质 220。电解质 220 和电极 230、240 之间的接触面涂有铂黑之类的贵金属催化剂。在 MEA 的阴极侧布置了一层微孔或毫微孔的孔隙度可变的 GDL 材料 250，让该材料层 250 与 MEA 的阴极表面紧密接触。此外，在 MEA 的阳极侧布置一层传统的 GDL 材料 260，并使其与 MEA 的阳极表面紧密接触。此外，在传统的 GDL 层和 VP GDL 层上都布置集电极层 270。当 MEA 210 的任何一部分开始变热并超过一阈值时，该区域上与阳极侧 MEA 相邻的 VP GDL 材料开始变热。该条件下，在其温度超过阈限的区域上，VP GDL 材料层的孔隙度将很低。这会显著降低流过该区域的氧化剂量，进而实际上切断该局部区域上的反应。与该切断 VP GDL 区域相邻的区域的反应速率大幅降低最终会中断热点的形成，降低局部表面的温度。一旦该温度降到阈限以下，孔隙度就回到它的正常值，反应按以前那样进行。

图 3 表示本发明另一实施例的示意图。在该实施例中，将集电极层布置成与 MEA 的两个主侧面相邻，并与其接触，在集电极层的顶面布置 VP 气体扩散层。该系统由一个燃料电池单元 300 组成，该燃料电池单元 300 具有薄膜电极组件 310，所述组件 310 有两个对置的主侧面。该薄膜电极组件包括布置在阳极 330 和阴极 340 之间并与它们紧密接触的电解质 320。该电解质 320 和电极 330、340 之间的接触面涂有铂黑之类的贵金属催化剂。在 MEA 的任意一侧上布置了 GDL 360，并使其与 MEA 的对置主表面紧密接触。此外，在集电极层 360 的、与 MEA 层相接触的表面相对置的表面上布置一侧微孔或毫微孔的孔隙度可变的 GDL 材料 350。在该实施例中，由于集电极层与 MEA 相邻，因此 VP 气体扩散材料的导电性不会影响燃料电池的净阻抗。由于该实施例不再需要 VP GDL 层导电，因此在选择 PCTE 材料和工艺选项方面有更多灵活性。

本发明公开了一种新颖的燃料电池设计，它能根据局部 MEA 的

表面条件，被动地调节反应物气体的流量，进而调节燃料电池活性表面的不同区域的反应速率。例如，通过在一层或多层燃料电池薄膜之间插入微孔或毫微孔的可变孔隙度的 GDL 材料，并通过针对给定应用而选择孔隙度可适当变化的 VP GDL 材料，就能显著减少热点失效。该新颖的结构还维持该调节状态持续到温度降到阈值以下，这样就消除了活性表面的“热点”。这种利用 VP GDL 材料固有特性的方法能在克服现有技术中的这种通用类型方法和装置的缺点的情况下，让系统被动地控制燃料电池中热点的形成与发展。

虽然已举例说明并描述了本发明的优选实施例，但清楚的是，本发明并不受此限制。对于本领域普通技术人员来说，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，按照所附权利要求所限定的内容可以作出许多改进、变化、变形、替换和等效方案。

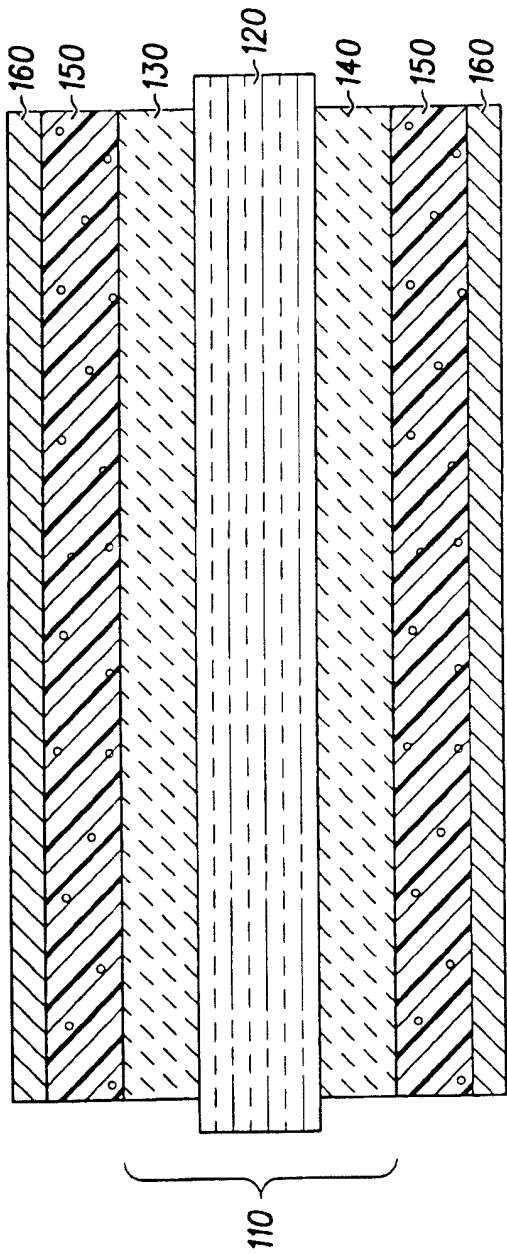
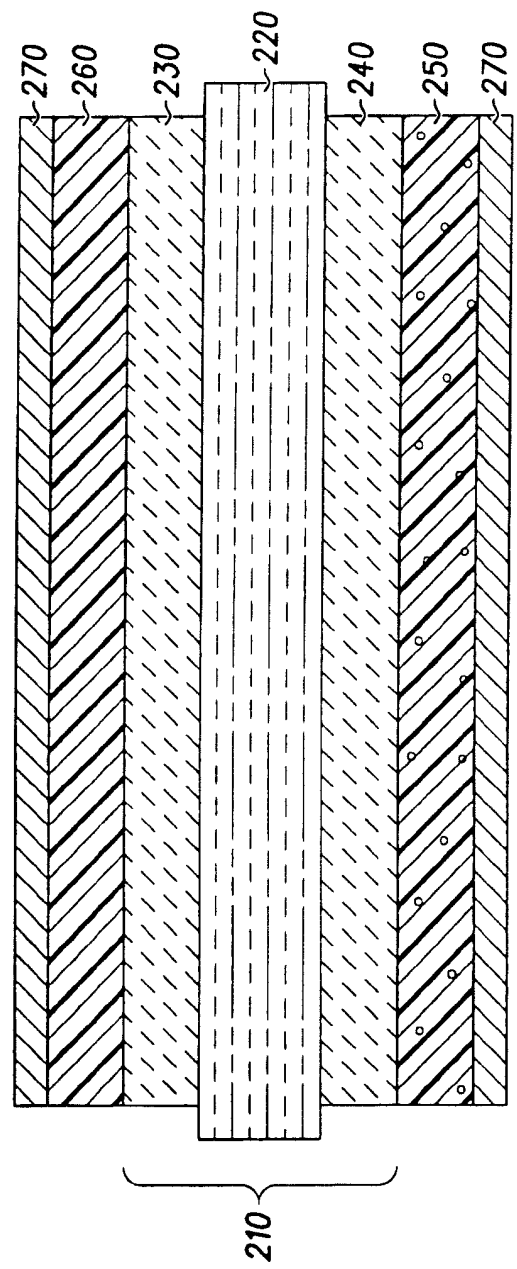


图1



200

图 2

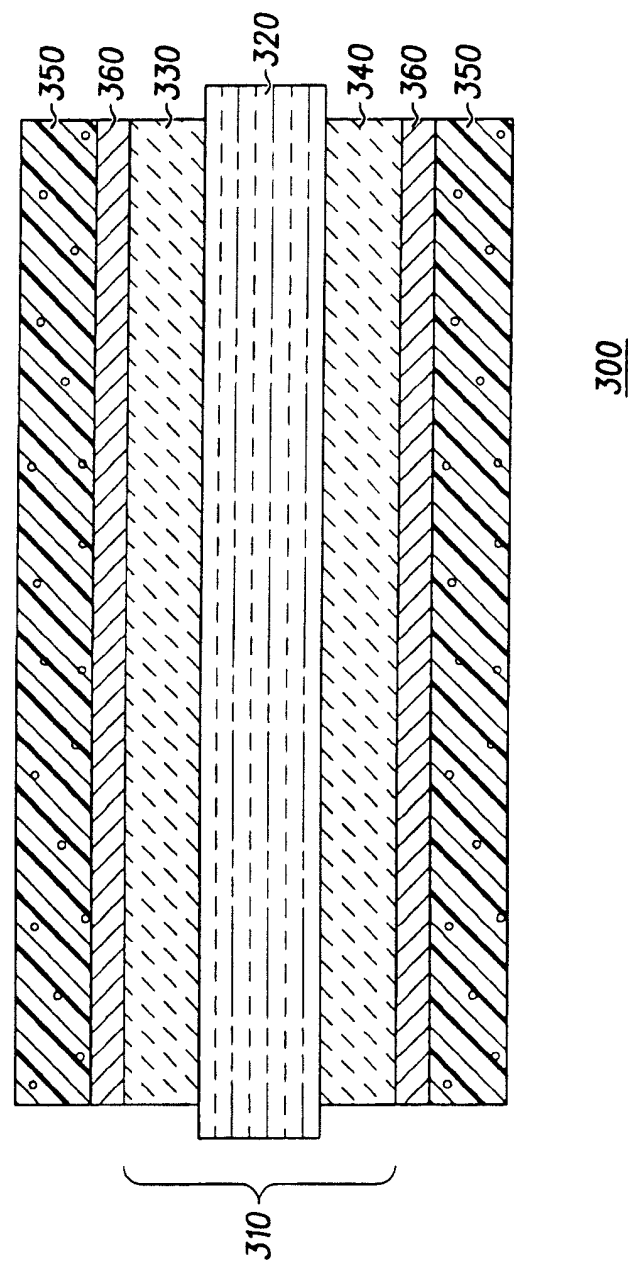


图 3