



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102655238 A

(43) 申请公布日 2012.09.05

(21) 申请号 201210146900.8

(22) 申请日 2007.03.20

(30) 优先权数据

11/384705 2006.03.20 US

(62) 分案原申请数据

200710105344.9 2007.03.20

(71) 申请人 通用汽车环球科技运作公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 纪纯新 M·马蒂亚斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 杨思捷

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 5 页

(54) 发明名称

具有气相沉积的碳氟聚合物的扩散介质

(57) 摘要

本发明涉及具有气相沉积的碳氟聚合物的扩散介质。燃料电池包含扩散介质,该扩散介质具有在导电基材上的气相沉积的碳氟聚合物。在 PEM 燃料电池中使用的扩散介质包含用来改进水管理管理的疏水和亲水区域。疏水聚合物例如氟树脂气相沉积在纸上以限定疏水区域;亲水区域是那些没有被疏水聚合物覆盖或被另外沉积的亲水聚合物覆盖的区域。

1. 一种燃料电池堆,其包括多个串联电连接的单个的 PEM 燃料电池,所述单个燃料电池包括:

阳极;

阴极;

设置在所述阳极和阴极之间的质子交换膜,和

邻近所述阳极、阴极或这两者的扩散介质,

其中所述燃料电池堆中至少一个燃料电池中的至少一个扩散介质包含多孔导电基材,其中该基材上具有气相沉积的碳氟聚合物。

2. 权利要求 1 所述的燃料电池堆,其中所述碳氟聚合物是聚四氟乙烯。

3. 权利要求 1 所述的燃料电池堆,其中气相沉积的碳氟聚合物覆盖所述至少一个扩散介质的小于 100% 的区域。

4. 权利要求 3 所述的燃料电池堆,其中没有被气相沉积的碳氟聚合物覆盖的扩散介质区域被亲水聚合物覆盖。

5. 权利要求 1 所述的燃料电池堆,其中碳氟聚合物通过如下方法气相沉积,该方法包括将单体前体气体暴露于热源,该热源具有足以热解该单体气体并在基材附近产生反应性碳氟自由基源的温度。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中单体前体气体包含六氟氧化丙烯。

7. 权利要求 1 所述的燃料电池堆,其中所述至少一个扩散介质的一侧覆盖有微孔层,另一侧包含所述气相沉积的碳氟聚合物。

8. 权利要求 1 所述的燃料电池堆,包括 20-500 个单个的燃料电池。

9. 一种制备在 PEM 燃料电池中使用的扩散介质的方法,该方法包括通过气相沉积将碳氟聚合物施加到多孔导电基材上,其中碳氟聚合物的面积覆盖率小于 100% 基材。

10. 权利要求 9 所述的方法,其中所述碳氟聚合物是聚四氟乙烯。

具有气相沉积的碳氟聚合物的扩散介质

[0001] 本申请是分案申请,其母案的申请日为2007年3月20日,申请号为200710105344.9,发明名称为“具有气相沉积的碳氟聚合物的扩散介质”。

技术领域

[0002] 本发明涉及燃料电池以及用于改进在燃料电池工作过程中的水管理的方法。本发明还涉及制备燃料电池的扩散介质的方法。

背景技术

[0003] 燃料电池作为电动车辆以及其它应用的电源正日益得到应用。典型的燃料电池具有膜电极组件(MEA),该膜电极组件具有形成于电极之间的催化电极和质子交换膜(PEM)。在燃料电池工作过程中,基于MEA中发生的氢和氧之间的电极化学反应,在阴极产生水。燃料电池的有效运行取决于系统中提供有效的水管理的能力。

[0004] 气体扩散介质在PEM燃料电池中起重要作用。通常,扩散介质需要有益于从阴极催化剂层除去产物水同时保持反应气体从气体流通道穿过到达催化剂层。另外,电极间的质子交换膜在其被充分水合时处于最佳工作状态。因此,气体扩散介质的最重要的功能之一是在燃料电池工作过程中提供水管理。

[0005] 为获得最好的水管理,期望提供具有理想的亲水性和疏水性平衡的气体扩散介质。通过提供具有合适的亲水性和疏水性平衡的气体扩散介质,为反应气体和产物水提供不同的传输路径并因而防止由于气体扩散介质的细孔中水的过度聚积引起的电池中的溢流是可能的。在保持质子交换膜合适水合的同时必须实现水的去除,尤其是在该膜的阳极侧,该侧倾向于成为由于在高电流密度时阳极向阴极的电渗力(electroosmotic drag)(由质子携带的水)而导致的膜首先干燥的部分。另外,获得合适的亲水性和疏水性平衡使得通过在气体扩散介质中保持合适量的液态水或通过电池中液态水的循环可以使用相当干燥的入口反应气体,这减小了对外部加湿器的容量要求。

[0006] 在燃料电池技术中通常在碳纤维扩散介质中添加聚四氟乙烯(PTFE)。该添加使得介质更疏水并提供优点。为改进涂覆PTFE的介质的水管理能力,已经进行了各种尝试,包括涂覆另外的微孔层和/或在扩散介质中嵌入芯吸材料。

[0007] 涂覆PTFE的扩散介质已经表现出缺陷,如例如在标准化的Wilhelmy测试中通过测量动态接触角所证实的那样,在一些情况下,经涂覆的介质的疏水性会随时间降低。改进PTFE涂覆的扩散介质的疏水性保持的方法将代表显著的进步。

发明内容

[0008] 适合在PEM燃料电池中使用的扩散介质通过包括在导电的多孔基材上气相沉积碳氟聚合物的方法来制备。示例性地,多孔基材是碳纤维基的纸。在一个实施方案中,通过将单体前体气体暴露于温度足以使单体前体气体热解并在基材表面附近产生反应性 CF_2 物种源的热源来进行气相沉积。气相沉积的产物是在基材的表面和细孔中沉积的均匀的PTFE

状聚合物。在不同的实施方案中,气相沉积完全覆盖基材的至少一侧的表面或覆盖一侧小于 100%的区域。任何未被碳氟聚合物的气相沉积所覆盖的剩余区域都可以用各种亲水性聚合物涂覆或覆盖。另外,可以提供在一侧具有微孔层和在另一侧具有气相沉积的碳氟聚合物的扩散介质。

[0009] 提供包括这样的扩散介质的 PEM 燃料电池,所述扩散介质放置在流体分配室中,流体分配室通过不渗透的导电构件例如双极板限定在电池的阴极侧和阳极侧上。如果希望在燃料电池中提供期望的水管理水平,可以调节扩散介质上亲水和疏水(气相沉积的碳氟聚合物)的平衡。例如,在多个实施方案中,流体分配室具有反应气体入口侧和出口侧。氧化剂气体例如氧提供给阴极入口。氢燃料提供给阳极入口。氢在阳极氧化形成质子,质子通过质子交换膜从阳极到达阴极,以通过与氧气反应形成水。从阴极除去产物水通过扩散介质的作用得到促进并通过氧化剂气体的流动从电池中除去。在一个实施方案中,扩散介质上疏水聚合物的含量在邻近出口侧的扩散介质区域大于邻近入口侧的扩散介质区域。作为选择,亲水聚合物的含量在邻近入口侧的扩散介质区域,可以大于邻近出口侧的区域。

[0010] 扩散介质和包含该扩散介质的燃料电池以及燃料电池堆显示可以接受的燃料电池性能。一方面,由于观察到的气相沉积的扩散介质随着老化还在很大程度上保持着它们的疏水性能的性质,燃料电池的性能得到提高。

[0011] 具体地说,本发明涉及以下方面:

[0012] 1、一种燃料电池堆,其包括多个串联电连接的单个的 PEM 燃料电池,所述单个燃料电池包括:

[0013] 阳极;

[0014] 阴极;

[0015] 设置在所述阳极和阴极之间的质子交换膜,和

[0016] 邻近所述阳极、阴极或这两者的扩散介质,

[0017] 其中所述燃料电池堆中至少一个燃料电池中的至少一个扩散介质包含多孔导电基材,其中该基材上具有气相沉积的碳氟聚合物。

[0018] 2、第 1 项所述的燃料电池堆,其中所述碳氟聚合物是聚四氟乙烯。

[0019] 3、第 1 项所述的燃料电池堆,其中气相沉积的碳氟聚合物覆盖所述至少一个扩散介质的小于 100%的区域。

[0020] 4、第 3 项所述的燃料电池堆,其中没有被气相沉积的碳氟聚合物覆盖的扩散介质区域被亲水聚合物覆盖。

[0021] 5、第 1 项所述的燃料电池堆,其中碳氟聚合物通过如下方法气相沉积,该方法包括将单体前体气体暴露于热源,该热源具有足以热解该单体气体并在基材附近产生反应性碳氟自由基源的温度。

[0022] 6、第 5 项所述的方法,其中单体前体气体包含六氟氧化丙烯。

[0023] 7、第 1 项所述的燃料电池堆,其中所述至少一个扩散介质的一侧覆盖有微孔层,另一侧包含所述气相沉积的碳氟聚合物。

[0024] 8、第 1 项所述的燃料电池堆,包括 20-500 个单个的燃料电池。

[0025] 9、一种制备在 PEM 燃料电池中使用的扩散介质的方法,该方法包括通过气相沉积将碳氟聚合物施加到多孔导电基材上,其中碳氟聚合物的面积覆盖率小于 100%基材。

- [0026] 10、第 9 项所述的方法,其中所述碳氟聚合物是聚四氟乙烯。
- [0027] 11、第 9 项所述的方法,其中气相沉积包括将单体前体气体暴露于热源,该热源具有足以热解该单体气体并在基材附近产生反应性碳氟物种源的温度。
- [0028] 12、第 11 项所述的方法,其中单体前体气体包含六氟氧化丙烯。
- [0029] 13、第 9 项所述的方法,其中面积覆盖率为基材的 10% -90%。
- [0030] 14、第 9 项所述的方法,包括将碳氟聚合物施加到基材的一侧,和将微孔层施加到另一侧。
- [0031] 15、第 9 项所述的方法,还包括将亲水聚合物施加到没有被碳氟聚合物覆盖的基材区域上。
- [0032] 16、一种 PEM 燃料电池,包括根据第 13 项制备的扩散介质。
- [0033] 17、一种燃料电池堆,包括多个根据第 16 项的燃料电池。
- [0034] 18、一种燃料电池,包括:
- [0035] 阳极;
- [0036] 阴极;
- [0037] 设置在所述阳极和阴极之间的质子交换膜;
- [0038] 邻近阴极的不渗透的导电构件,所述导电构件和所述阴极限定具有氧化剂入口侧和出口侧的流体分配室;和
- [0039] 设置在位于所述阴极和导电构件之间的所述流体分配室中的扩散介质,其中该扩散介质从氧化剂入口侧到出口侧横跨流体分配室,
- [0040] 其中该扩散介质包括:
- [0041] 导电多孔材料;和
- [0042] 包含沉积在该多孔材料上的疏水聚合物的疏水区域,该疏水聚合物包括气相沉积的碳氟聚合物。
- [0043] 19、第 18 项所述的燃料电池,其中所述碳氟聚合物是聚四氟乙烯。
- [0044] 20、第 18 项所述的燃料电池,其中碳氟聚合物通过如下方法沉积,该方法包括将单体前体气体暴露于热源,该热源具有足以热解该单体气体并在基材附近产生反应性碳氟物种源的温度。
- [0045] 21、第 20 项所述的方法,其中单体前体气体包含六氟氧化丙烯。
- [0046] 22、第 18 项所述的燃料电池,其中疏水聚合物在邻近出口侧的扩散介质区域中的含量大于邻近入口侧的扩散介质区域中的含量。
- [0047] 23、第 22 项所述的燃料电池,其中邻近入口侧的扩散介质区域中亲水区域的含量大于邻近出口侧扩散介质区域中的含量。
- [0048] 24、第 18 项所述的燃料电池,其中扩散介质还包括没有被所述疏水聚合物覆盖的区域。
- [0049] 25、第 24 项所述的燃料电池,其中亲水区域被亲水聚合物覆盖。
- [0050] 从以下详细描述中,本发明的其它应用领域会变得显而易见。应该理解,虽然说明了本发明的各种实施方案,但所述详细描述和特定实施例只是用于说明目的而不是用来限定本发明的范围。

附图说明

- [0051] 通过所述详细描述并结合附图,本发明会得到更全面的理解,其中:
- [0052] 图 1、2、3 示出了通过掩模进行的气相沉积;
- [0053] 图 4 是在典型燃料电池系统中,电池堆中三个电池的示意图;和
- [0054] 图 5 适合进行气相沉积的真空腔装置的示意图。
- [0055] 图 6 是用来进行气相沉积的热丝装置的示意图。

具体实施方式

[0056] 燃料电池堆由多个单独的串联电连接的 PEM 燃料电池组成。所述单独的燃料电池包括阳极、阴极、设置在所述阳极和阴极之间的质子交换膜以及邻近所述阳极、阴极或这两者的扩散介质。在燃料电池堆中,至少一个单独的 PEM 燃料电池中的至少一个扩散介质包含多孔导电基材,其中该多孔导电基材具有气相沉积在至少其表面上的碳氟聚合物。在多个实施方案中,气相沉积的碳氟聚合物覆盖扩散介质 100% 或小于 100% 的面积。在一些实施方案中,没有被气相沉积的碳氟聚合物覆盖的扩散介质区域被亲水聚合物覆盖。燃料电池通过给阳极供应氢和给阴极供应氧并进行所致的电化学反应来运行。

[0057] 在另一个实施方案中,制备在 PEM 燃料电池中使用的扩散介质的方法涉及通过气相沉积将碳氟聚合物应用到多孔导电基材上。通过在基材上气相沉积而沉积的碳氟聚合物倾向于随着老化在很大程度上保持它的疏水性。气相沉积可以在多孔基材的整个区域上进行,或者可以在小于 100% 的基材区域进行,例如通过在气相沉积步骤中使用掩模。在一个实施方案中,气相沉积方法包括将单体前体气体暴露到具有足以热解单体前体气体和在基材附近产生反应性 CF_2 物种源的温度的热源。如所指出的那样,PEM 燃料电池包括至少一个由所述气相沉积方法制备的扩散介质,而燃料电池堆包括串联电连接的多个这样的燃料电池。典型的电池堆包括 20-500 或甚至更多的单个燃料电池。

[0058] 另一方面,提供包括阳极、阴极和设置在所述阳极和阴极之间的质子交换膜的燃料电池。流体分配室和阴极相连并具有气体入口侧和气体出口侧。同样地,与阳极相连的流体分配室具有气体入口侧和气体出口侧。扩散介质放置在与阴极相连的流体分配室之中、与阳极相连的流体分配室之中或这两者之中,并且扩散介质从入口侧到出口侧横跨各个分配室。扩散介质包括导电多孔材料,该导电多孔材料上已气相沉积疏水碳氟聚合物以限定疏水区域,和已沉积亲水聚合物以限定亲水区域。跟前面一样,燃料电池堆包括多个以电串联方式设置或连接的此类燃料电池。

[0059] 而且,PEM 燃料电池中使用的含有用于改进水管理的疏水和亲水区域的扩散介质包含导电多孔材料,该导电多孔材料为具有两侧的片的形式;气相沉积在该多孔材料上的碳氟聚合物限定疏水区域;沉积在多孔材料上的亲水聚合物限定亲水区域。优选的多孔材料是碳纤维纸或碳布(carbon cloth)。

[0060] 在另一个实施方案中,制备具有疏水区域和亲水区域的碳纤维基扩散介质的方法包括:a) 以图案方式将碳氟聚合物气相沉积在碳基基材上,使得部分基材没有被该疏水聚合物覆盖;和然后 b) 在基材未被覆盖的部分上沉积亲水聚合物。在多个实施方案中,亲水聚合物包括聚苯胺或聚吡咯。

[0061] 在多个实施方案中,亲水聚合物是当其被涂覆在基材上时可提供亲水表面的聚合

物。亲水表面是可被水容易地润湿的表面；水润湿性的一种度量是在包括所述亲水聚合物的表面上的水的接触角。亲水表面的特征是与水的接触角（躺滴法）小于 90° 。

[0062] 在多个实施方案中，亲水聚合物是导电的，并如以下所述和如 2004 年 8 月 5 日提交的、现已转让给本受让人的 Attorney Docket No. 8540G-000212(GP-303506) 题目为“Increasing the Hydrophilicity of Carbon Fiber Paper by Electropolymerization”的悬而未决的申请所述进行沉积，该申请公开的内容在此通过参考引入本文。优选的是，导电聚合物由聚合单体的水溶液通过电化学聚合沉积。优选的是，该溶液包含电解质和选自吡咯、噻吩、苯胺、呋喃、甘菊环、咪唑以及它们的可聚合衍生物组成的组中的单体。在电聚合过程中，通过将部分涂覆有碳氟聚合物的碳纤维基材设置为工作电极而实现电聚合。如果溶液包含苯胺，聚苯胺沉积到基材上；如果溶液含有吡咯，沉积聚吡咯，等等。导电聚合物优选地沉积到基材未被覆盖的部分上，因为电聚合主要发生在不含疏水聚合物的导电表面上。

[0063] 在多个实施方案中，本发明的扩散介质适合于在燃料电池中使用，特别是在 PEM 燃料电池中使用。典型的燃料电池包括阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的质子交换膜 (PEM)。邻近阴极和阳极提供不渗透的导电构件，并和各电极一起限定分别与阴极和阳极相连的流体分配室。扩散介质例（如这里所描述的）设置在两个流体分配室的一个或两个之中。分配室通常具有气体入口侧和气体出口侧，且扩散介质从入口侧到出口侧横跨流体分配室。在阳极侧，气体是反应物氢，而在阴极侧气体包含氧化剂氧气。在一些实施方案中，扩散介质 100% 被碳氟聚合物覆盖。在碳氟聚合物覆盖率小于 100% 时，扩散介质的疏水和亲水区域的平衡（即疏水 - 或碳氟 - 聚合物的量和面积覆盖率，亲水区域的量和面积覆盖率以及两者的相对比值）可以按要求变化以提供燃料电池中的水管理。在多个实施方案中，亲水区域是碳纤维纸未被疏水聚合物覆盖的那些区域，或者是被亲水聚合物覆盖的那些区域。例如，在各个扩散介质邻近流体分配室入口侧和出口侧的部分，疏水聚合物的数量可以不同。在非限制性实例中，其中扩散介质在阴极侧，疏水聚合物的含量在邻近出口侧的扩散介质区域大于邻近入口侧的扩散介质区域。

[0064] 在本发明的一个方面，通过把亲水聚合物电聚合到扩散介质（该扩散介质已经通过本文描述的气相沉积方法用非导电疏水聚合物部分地涂覆）上，产生在多孔材料（例如碳纤维基扩散介质）上的疏水区域和亲水区域阵列。在包含用于电聚合的单体水溶液应用到部分涂覆的扩散介质时，导电聚合物的沉积主要发生在基材的没有覆盖疏水聚合物的区域上。据信，这部分是由于涂层的不导电和疏水特性，其防止碳纤维被包含可电聚合单体的溶液浸湿，使得没有电子可传输通过非导电聚合物涂层以引发电聚合过程。

[0065] 在多个实施方案中，碳氟聚合物的气相沉积通过 GVD Corp. of Boston Massachusetts 开发的方法实施，且该方法在例如美国专利 No. 5, 888, 591 中公开，其公开的内容通过引用引入本专利。热线 (hot wire) 过程的基本概念是反应物（单体前体）气体在真空室中，优选在大约 1 托的低压下传输通过一系列热丝 (hot filaments)，从而形成自由基。自由基扩散到试样表面和 / 或进入多孔材料的孔中并形成线性链聚合物。虽然聚合物优选沉积在暴露于自由基源的扩散介质部分上，但是实现了向多孔介质例如碳纤维纸中的显著渗透。因此，这种气相沉积不是视线 (line-of-sight) 技术。然而，获得了从裸露表面到多孔基材本体的聚合物浓度梯度。为沉积 CF_2 自由基以形成碳氟聚合物，通常使用

六氟氧化丙烯作为单体前体气体。沉积的聚合材料在这里称为“碳氟材料”、“碳氟聚合物”以及其它类似名称。

[0066] 在多个实施方案中,气相沉积是通过将单体前体气体暴露于具有足以热解单体气体并在基材表面附近产生反应性碳氟物种例如 CF_2 自由基的温度的热源实现的。基材表面基本保持在比热源温度低的温度以诱导 CF_2 物种在表面上沉积和聚合。

[0067] 优选的是,单体前体气体包括六氟氧化丙烯,并且热源优选是悬挂在结构表面之上的耐热导电丝或者是具有朝向基材的热解表面的加热板。热源温度优选大于大约 500°K ,且基材表面优选基本保持在低于大约 300°K 的温度。

[0068] 在一些实施方案中,通过将基材暴露其中单体前体气体被电离以产生反应性 CF_2 物种的等离子体环境中来实现涂覆。等离子体环境通过将等离子体激励功率 (plasma excitation power) 应用到单体前体气体产生,其特征在于具有其中施加激励功率和其中不施加激励功率的交替间隔的激励工组周期被施加到单体前体气体;单体前体气体优选包括六氟氧化丙烯。

[0069] 优选的是,其中施加激励功率的等离子体激励功率工作周期的间隔介于大约 100 微秒和 0.1 秒之间,更优选的是介于大约 1 毫秒和 100 毫秒之间,并且其中没有施加激励功率的等离子体激励功率工作周期的间隔优选介于大约 100 毫秒和 1 秒之间,更优选的是介于大约 350 毫秒和 450 毫秒之间。等离子体激励优选提供介于大约 100 和 300 瓦之间的功率,在介于大约 1 毫托和 10 托之间的压力下产生等离子体环境。

[0070] 被碳氟聚合物的气相沉积涂覆的多孔材料或基材通常是由导电物质制成的多孔的平的柔软制品。在多个实施方案中,多孔材料(也称之为片材)由织造织物或非织造织物制成。

[0071] 在优选实施方案中,所述片材由碳纤维纸制成。碳纤维纸可以被认为是由碳纤维制成并用碳化树脂粘合的非织造织物。碳纤维纸可以以多种形式商业得到。在多个实施方案中,例如,纸的密度为大约 $0.3\text{--}0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 或大约 $0.4\text{--}0.6\text{g}/\text{cm}^3$,且纸的厚度大约 $100\ \mu\text{m}$ –大约 $1000\ \mu\text{m}$,优选的是大约 $100\ \mu\text{m}$ –大约 $500\ \mu\text{m}$,且孔隙率为大约 60% –大约 80% 。在如下所述的燃料电池应用中可以使用的合适的碳纤维纸可以从例如 Toray Industries USA 得到。来自 Toray 的商业上可以得到的碳纤维纸的例子是 TGP H-060,它具有 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度和大约 180 微米的厚度。

[0072] 在一些实施方案中,以其中氟树脂对碳纤维纸片的覆盖率小于 100% ,例如 50% – 99% 覆盖率的模式,将碳氟材料沉积在碳纤维纸上。在多个实施方案中,碳氟聚合物覆盖片面积的 10% – 90% ,优选是 10% – 60% 或 10% – 50% 。该方法包括掩盖该基材的区域,接着气相沉积碳氟聚合物。在气相沉积之后,被掩盖的区域保持为未被碳氟材料涂覆。未涂覆的扩散介质区域与被碳氟材料涂覆的区域相比疏水性低一些。这样以来,与用疏水聚合物处理的区域相比,未涂覆的区域在扩散介质上提供相对亲水的区域。在多个实施方案中,还沉积亲水聚合物以增加这些区域的亲水性。

[0073] 在多个实施方案中,除那些通过气相沉积施加的以外,还向扩散介质提供表面涂层。这种涂层的非限制性实例是碳氟材料粘合的碳颗粒层,通常称之为微孔层 (MPL),其厚度范围可为 $5\text{--}80$ 微米并且具有在燃料电池运行期间将促进水从阴极催化剂层除去的功能。在一些实施方案中,微孔层施加到多孔导电基材的一侧或两侧。在特定实施方案中,扩

散介质在一侧包括微孔层,并在另一侧包括气相沉积的碳氟聚合物涂层。微孔层可以在碳氟聚合物气相沉积前或气相沉积后施加到另一侧。优选的是微孔层在碳氟聚合物气相沉积前施加到另一侧。为了描述目的,包含糊料的碳氟材料-碳-颗粒基微孔层被施加到多孔基材的一侧,并将气相沉积的碳氟聚合物施加到另一侧。扩散介质被安装在燃料电池中,微孔层朝向阴极,气相沉积侧朝向流场(即,在远离阴极的那侧)。

[0074] 要施加的微孔层糊料通常包含导电颗粒,例如碳,和疏水碳氟聚合物颗粒。该糊料还包含足够的水和/或其它溶剂以提供糊料稠度。典型的含碳颗粒包括,但不限于,碳黑,石墨颗粒,研磨过的碳纤维以及乙炔黑。糊料中的碳氟聚合物可以是由含氟单体例如四氟乙烯,全氟烷基乙烯基醚,全氟烷基乙烯例如六氟丙烯等聚合形成的聚合物中的任意一种。用来制造糊料的优选的碳氟聚合物是 PTFE。在多个实施方案中,糊料通过常规工艺例如刀涂、丝网印刷、喷涂以及棒涂应用到基材。

[0075] 实践中,糊料由占主要数量的溶剂和相对少量的固体制成。糊料的粘度可以通过调整固体的含量得以改变。固体既包含碳颗粒又包含碳氟聚合物颗粒,其重量比为大约 9 : 1- 大约 1 : 9。优选的是,碳颗粒与碳氟聚合物的重量比为大约 3 : 1- 大约 1 : 3。碳氟材料颗粒方便地作为在水中的分散体提供。典型的糊料组合物包含 2.4 克乙炔黑, 31.5mL 异丙醇, 37mL 去离子水以及 1.33g 的 60 重量% PTFE 在水中的分散体。以干重计算,在该糊料中乙炔黑与碳氟聚合物的重量比为大约 3 : 1。

[0076] 将糊料应用到干燥的多孔基材以提供从表面延伸到纸内部的微孔层。在多个实施方案中,微孔层的厚度为纸厚度的大约 5- 大约 20%。例如,对于典型的 200 微米厚的纸,纸表面之上微孔层的厚度为大约 10- 大约 40 微米。微孔层渗透进入到纸的本体最高可达到大约 100 μm , 且取决于糊料的粘度。应用在纸上的胶的量可以由固体的密度、纸的面积以及预期的微孔层的厚度决定。在多个实施方案中,以糊料中固体的重量为基础计算,以大约 1.0- 大约 2.5mg/cm² 的面积加载量将糊料施加到纸上。

[0077] 在气相沉积过程中用来防止碳氟聚合物在基材的某些区域上沉积的掩模优选地由相对较刚性的框架材料制成,该掩模具有其中限定了碳氟聚合物将在片材料上沉积的图案的开口。掩模中的开口可以以洞、孔、槽缝或其它形状的形式提供,并可以通过任意合适的冲压、切割或其它过程在掩模中形成。在一些实施方案中,以筛网的形式提供掩模,该筛网具有一维或二维的孔或开口的图案。筛网形式的掩模可以采取例如打孔的板或有网眼的钢丝网的形状。非限制性的实例包括打孔的铁片以及打孔的不锈钢筛网。在多个实施方案中,开口占将要与片材接触的筛网面积的 10% -90%。在一些实施方案中,开口占筛网接触面积的 10% -60%, 或优选是 10% -50%。

[0078] 图 1a 示出了由限定掩模 2 中的开口 8 的固体部分或不渗透部件 6 所组成的掩模 2, 开口 8 在这里以一系列槽缝 8 表示。通常,掩模的厚度对氟聚合物的渗透产生影响并可用来精细地调节氟聚合物的轮廓。图 1b 示出了显示固体部分 6 和开口 8 的掩模 2 的横截面图。图 1c 示出的是通过将掩模 2 与多孔基材接触并气相沉积碳氟材料涂层而制成的片材料 4。该片 4 包括区域 10(其对应于与图案元件中的开口 8 相邻的位置), 和接触区域 12(其对应于与图案元件的固体部分 6 相邻的位置)。聚合物主要在掩模的开口区域 8 沉积到所述片上。

[0079] 图 2a 示出了掩模 2 的另一个实施方案的透视图,这里以筛网形式的固体部分 6 示

出,具有两维图案形式的孔形式的开口 8。图 2b 示出了多孔基材 4,其中聚合物主要沉积在开口区域 10 上,很少或者没有聚合物沉积在接触区域 12 上。

[0080] 图 3a 示出的是与多孔基材 4 接触的放置在沉积室(未示出)中的平台 128 上的掩模 2 的横截面图。掩模 2 由固体部分 6 构成,具有限定碳氟沉积路径的开口 8。多孔基材 4 在接触区域 12 接触掩模 2,而多孔基材的开口区域 10 不与掩模接触。图 3b 示出的是沉积步骤以后多孔基材 3a 结构的示意形式。图 3b 示出聚合物主要在与开口区域 10 对应的位置沉积到多孔基材 4 上。另一方面,在多孔基材上的位置 12(其对应于在气相沉积期间与掩模接触的多孔基材位置),很少或没有聚合物沉积。在沉积步骤中,多孔基材 4 的另外一侧 11 通过放置在平台 128 上从而也被掩盖化,因而没有被气相沉积。在多个实施方案中,在气相沉积后或优选在气相沉积前向另外一侧 11 提供微孔层(未示出)。

[0081] 一旦疏水聚合物沉积在片材料例如碳纤维基基材上,就可将亲水聚合物沉积到基材上。在多个实施方案中,亲水聚合物主要沉积在没有被疏水聚合物覆盖的基材区域上,例如上述的基材的被掩盖的区域。

[0082] 在一些实施方案中,亲水聚合物可以通过与上述的用于气相沉积碳氟聚合物涂层类似的气相沉积过程进行沉积。用热丝来产生单体自由基,该单体自由基在表面反应形成聚合物。可以以这种方式形成的聚合物有缩醛、聚甲醛、丙烯酸酯和丙烯酸甲酯聚合物以及苯乙烯聚合物。在多个实施方案中,使用合适的掩盖来提供疏水和亲水聚合物的预期沉积图案。

[0083] 亲水聚合物也可以通过在基材上施加可固化的组合物,并将该组合物暴露到固化条件下来沉积。这样的方法披露在本文和在 2005 年 4 月 25 日提交的、悬而未决的申请 No. 11/113,503 中,该申请公开的内容引入本文作为参考。在一个实施方案中,在溶剂或其它合适稀释剂中包含自由基可聚合的单体、任选的聚合引发剂以及任选的交联剂的反应物浴与多孔基材接触。处理过的基材然后放置在一定的条件下以实施所述单体和交联剂的自由基聚合。当单体是双官能团或具有更高的官能度时,不需要使用另外的交联剂。

[0084] 合适的单体包括能自由基聚合和任选能交联的那些。在反应物浴中,至少一些单体是亲水性的,使得一旦聚合就形成亲水聚合物。亲水单体的非限制性实例包括丙烯酸 2-羟基乙酯,丙烯酸 2-和 3-羟基丙酯,聚丙烯酸乙氧基乙酯和聚丙烯酸乙氧基丙酯;丙烯酰胺和衍生物;丙烯酸聚乙二醇酯和二丙烯酸聚乙二醇酯;丙烯酸聚丙二醇酯和二丙烯酸聚丙二醇酯;丙烯酸;甲基丙烯酸;2-和 4-乙烯基吡啶;4-和 2-甲基-5-乙烯基吡啶;乙烯基咪唑;N-乙烯基吡咯烷酮;衣康酸,巴豆酸,富马酸以及马来酸;以及苯乙烯磺酸。在使用丙烯酸酯的地方,也可以使用甲基丙烯酸酯。可以使用单体的混合物。

[0085] 合适的交联剂包括具有二个-或多个-不饱和官能团的单体,例如多元醇的二-,三-以及四(甲基)丙烯酸,所述多元醇例如乙二醇,丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷,季戊四醇等。其它实例包括二乙烯基苯和衍生物。

[0086] 所述单体在紫外线照射(UV)和/或热的作用下是可聚合的。在使用 UV 来固化单体和形成亲水聚合物时,可以在施加单体后掩盖基材,并将 UV 光施加给未掩盖的部分,由此在未掩模的部分形成聚合物;然后可以在掩盖部分洗去未反应的单体。在多个实施方案中,覆盖有疏水气相沉积的涂层的基材部分在亲水聚合物固化前被掩盖。

[0087] 在多个实施方案中,亲水聚合物通过电化学聚合过程制得。如上所述的部分涂覆

有碳氟聚合物的碳纤维纸用作电化学电池的工作电极。在以下电化学聚合描述中提到的所有碳纤维都应该理解为是指如上所述的部分涂覆有碳氟聚合物的碳纤维基材。碳纤维纸阳极浸没在单体和电解质的溶液中。正电位施加到工作电极,导电聚合物通过单体自由基阳离子的阳极耦合形成(例如,吡咯自由基阳离子在 2,5 位形成聚吡咯)。导电聚合物的形成以及涂层的表面特性取决于单体浓度,电解质浓度以及反应条件。

[0088] 合适的单体包括那些熟知的一旦在具有比单体的氧化电位高的电压的阳极聚合就形成导电聚合物的单体。这些单体的非限制性实例包括吡咯,噻吩,苯胺、呋喃、甘菊环、咪唑以及它们的取代衍生物。取代的衍生物包括 1-甲基吡咯,以及多种 β -取代的吡咯、噻吩和呋喃。 β -取代的噻吩的非限制性实例包括,例如, β -烷基噻吩, β -溴噻吩, β - CH_2CN 噻吩,以及 β, β' -二溴噻吩。可以在呋喃或吡咯环上提供类似的取代。而且,可以使用多种烷基、卤素以及其它取代的甘菊环和咪唑。如上所述,在电聚合过程中,碳纤维纸设置为工作电极或阳极。还提供合适的反电极,例如石墨块或不锈钢筛网。可以靠近工作电极放置标准的饱和甘汞参考电极(SCE)。碳纤维纸可以电耦合到集电器例如金属箔,或可通过合适的接线柱、引线或其它设备直接连接到电路中。半透膜隔开的两个室或单室可以分别用于反电极和工作电极。反电极和工作电极通常浸没在相同的电解液中。放置有工作电极的隔室还包含合适浓度的可聚合的单体。

[0089] 通常,可聚合的单体的浓度可以从很宽的范围内选择,这取决于聚合条件。应该理解的是,聚合速率和碳纤维表面上的聚合物的引入程度将部分决定于单体的浓度。合适的单体的浓度包括在大约 0.01M 和单体的溶解度上限之间的浓度。在多个实施方案中,所使用可聚合的单体的最大浓度为大约 1.5M。在多个其它实施方案中,单体浓度为至少大约 0.1M,至少大约 0.5M 或在大约 0.5M- 大约 1.5M 的范围。

[0090] 电聚合隔室还包含合适浓度的电解质。可以使用很多种电解质,电解质浓度的选择根据电化学电池的其它特性和其它的反应条件进行。优选的是,选择电解质浓度使得依靠电解质分子进行的通过电池的电荷转移不受速率限制。对于这些单体,电解质的浓度可以在大约 0.01M 到其在溶剂中的溶解度极限之间。优选的电解质使用范围在大约 0.01M- 大约 1.5M 之间,优选大约 0.1M- 大约 1.0M。优选的溶剂是水。

[0091] 电解质可以从能电离从而在电极之间通过溶液导电的分子或分子的混合物中选择。通常使用的电解质包括磺酸类和磺酸盐例如,非限制性的,樟脑磺酸,对甲苯磺酸,十二烷基苯磺酸,硫酸,茜素红 S- 单水合物及其它们的盐,特别是钠盐。电解质一般被结合到沉积的导电聚合物涂层中。电解质的结构和浓度会影响被涂覆的碳纤维的表面自由能。

[0092] 通过将电流传输通过聚合隔室一段时间以氧化足够量的单体以在碳纤维表面(电聚合电池中的阳极)上反应从而形成导电聚合物,将导电聚合物沉积在碳纤维纸上。聚合物沉积的反应时间将取决于许多因素,例如电池的温度、单体和电解质的浓度、施加的电压、电池的结构以及聚合物在碳纤维纸上的预期结合程度。典型的反应时间范围在数秒到数分钟之间。通过改变上述讨论的参数,可以制得表面自由能为稍高于未涂覆的碳纤维的自由能到超过 70 达因/厘米的经涂覆的碳纤维纸。

[0093] 在阳极保持在超过可聚合单体的氧化电位的电压的情况下实施电聚合。在这个电压之上,可以选择与反应时间、期望的表面自由能、单体浓度、电解质浓度、反应温度以及其它参数相一致的施加电压。作为一个实际问题,施加的电压应小于电解电化学电池中的水

的电压。在多个实施方案中,施加的电压范围为大约 0.5 到大约 2.5 伏。可以使用多种反电极,例如铂网、钛网和石墨块。

[0094] 在优选实施方案中,通过使用脉冲沉积技术进行电聚合。例如,在稳压器设定为输出脉冲电压(某些频率下的方波函数)时,聚合过程倾向于主要在暴露的碳纤维区域上发生而不是在溶液中发生。溶液中聚合物的形成可以在导致聚合物向最初由非导电的疏水聚合物覆盖的区域上的不希望的沉积。在施加电压的周期过程中,单体在阳极的表面氧化并在该表面上聚合。同时,在基材表面周围的电解液体积中单体被暂时耗尽。当电压周期关闭时,反应停止,通过来自阳极电池电解液本体的扩散,可以在阳极表面重新建立单体浓度。在电压再次接入时,像以前那样单体在阳极表面氧化并聚合。可以选择电压或电流脉冲的持续时间以优化表面上导电聚合物形成的速度和均匀性。例如,脉冲频率可以从大约 0.1Hz 到大约 0.001Hz 选择。一个周期期间开/关时间的百分比也可以变化。在典型实施方案中,开/关周期时间为 50/50。

[0095] 在制造本发明的涂覆的碳纤维纸的过程中,用于电聚合的优选的单体包括吡咯和苯胺。聚吡咯或聚苯胺沉积到碳纤维纸中的碳纤维的表面上。通常,该过程导致少量的电解质被结合到电沉积的导电聚合物中,其可以用来调整聚合物涂层的导电性和表面自由能。

[0096] 经涂覆的碳纤维纸的表面自由能和其它有用的物理性能取决于多个因素,例如结合到聚合物中的抗衡离子(电解质)的性质、聚合物的数量以及电聚合到表面上的聚合物的表面形态。在多个实施方案中,碳纤维纸涂覆有大约 2% - 大约 30% 重量的导电聚合物,或大约 2% - 大约 15% 重量。在优选实施方案中,聚合物涂层的厚度为碳纤维的直径的大约 5% - 大约 10%。

[0097] 具有以图案方式沉积于其上的聚合物(例如氟树脂)的片材料(例如碳纤维纸)可例如在燃料电池中用作扩散介质。这样的燃料电池包括阳极和阴极,以及在阳极和阴极之间设置的质子交换膜。在燃料电池运行期间,在阴极表面产生水并扩散到所述膜中,在这里需要水以促进将质子从阳极侧传输通过质子交换膜。通常在与阳极和阴极催化剂层接触的情况下放置扩散介质以实施多种可用于燃料电池中的水管理和反应气体传输的作用。

[0098] 所述膜是质子交换膜(PEM),其典型地包括质子交换组分,例如全氟磺酸离聚物膜。一种此类可以商业上得到的膜是由 E. I. duPont de Nemours & Co. 销售的商品名为 NAFION[®]的质子导电膜。阳极和阴极典型地包括具有分布其中的催化颗粒的多孔材料,以促进氢的电化学氧化和氧的电化学还原。为了质子传输以及提供合适的内阻,保持膜被适当的水合是重要的。

[0099] 在多个实施方案中,本发明的扩散介质用在阳极侧、阴极侧或这两侧都使用。扩散介质有助于水在阴极侧的重新分配,而且通过在扩散介质中提供存储器来容纳部分水还有助于加湿阳极反应气体。另外,无论在阳极或阴极侧使用时,扩散介质都将使膜保持水合。

[0100] 在燃料电池运行期间,在阳极引入氢气,其中氢气(H₂)分离成两个质子(H⁺),释放出两个电子。质子穿过膜移动到阴极侧。在阴极侧引入氧或空气,在此处其流入多孔电极中。阴极中的催化剂颗粒促进质子(H⁺)和氧气(O₂)之间的反应从而在阴极中形成水。因此,在产生液态水的同时,必须同时保持气体流入多孔阴极材料中。然而,电极会被液体“溢流(flood)”。溢流阻止气体通过扩散介质流到电极,有效减少或停止了在 MEA 发生的任何反应。提供扩散介质来部分地促进水管理。

[0101] 在多个方面,在电化学燃料电池中使用包含气相沉积的碳氟材料和任选的亲水聚合物和/或微孔层的本文所述的扩散介质以提供综合的水管理。这样的水管理功能包括:从燃料电池的潮湿区域除去水,在这里水作为燃料电池电化学反应中的产物产生;在内部将水传输到任何相对干燥的区域;作为储水器用于在湿和干运行条件期间存储和释放水;以及润湿膜电机组件(MEA)的质子交换膜(PEM)。

[0102] 一般参见图4,根据本发明的一个优选实施方案,三个单个的质子交换膜(PEM)燃料电池连接形成电池堆。每个PEM燃料电池各自具有膜电机组件(MEA)13、15、14,彼此通过导电的、不渗透的隔板16、18隔开,并且进一步地夹在在电池堆每一端的端部隔板20、22之间,端部隔板20、22各自只具有一个电活性侧24、26之间。不在电池堆中串联连接的单个的燃料电池具有只具有一个电活性侧的隔板。在多燃料电池堆中,例如所示的这个电池堆,优选的双极隔板16典型地具有两个电活性侧28、30,分别面向分开具有被隔开的相反电荷的MEA13、15,因此成为所谓的“双极”板。如这里所述,在具有多个燃料电池的电池堆中,燃料电池堆具有导电的双极板隔板,然而本发明同样适用于只有一个燃料电池的电池堆中的导电隔板。

[0103] 在示出的实施方案中,MEA 13、15、14和双极板16、18堆叠在电池堆每个末端的夹板32和端部接触端板元件20、22之间。端部接触端板元件20、22以及两个双极隔板16、18的工作面28、30和31、33包含多个用来将燃料和氧化气体(即 H_2 和 O_2)分配到MEA 13、15、14的气流通道(未示出)。非导电的垫片或封条(未示出)提供燃料电池堆的数个组件之间的密封和电绝缘。根据本发明的气体可渗透导电扩散介质34挤压MEA 13、15、14的电极面。在组装燃料电池堆时,导电的气体扩散层34有助于气体在MEA 13、15、14的电极上遍布整个电极均匀分布,促进除去产物水,并有助于通过整个堆叠体传导电流。

[0104] 经由合适的供应管道42,由压缩机或鼓风机60将氧气供应给电池堆中每个燃料电池的阴极侧36,而经由合适的供应管道46,从储存罐44将氢气供应给燃料电池的阳极侧38。作为选择,可以从储存罐供应空气给阴极侧36,并从甲醇或汽油重整器等将氢气供应给阳极38。为MEA 13、15、14的阳极侧48和阴极侧50提供排气管道。通常通过压缩机或鼓风机60促进气体流入电池堆中,并且可以任选使出口气体通过扩张器62以补偿一些输进压缩机中的能量。在图4中示出的阴极流动系统是一个示例性结构。冷凝器54、压缩机以及扩张器的结构和设置只是示例性的而不是限制性的。

[0105] 燃料电池堆包括多个串联电连接的本发明的燃料电池。燃料电池堆中单个燃料电池的数量由设计考虑决定,例如需要的功率和可以利用的实施空间。对于汽车和其它工业使用,典型的燃料电池堆包含10个或更多个,且优选是50或更多单个燃料电池。需要高功率的应用会要求具有最高200、400、500以及更多个单个的燃料电池的燃料电池堆。对于给定的功率需求,所需要的燃料电池堆中的燃料电池的数量还取决于各自电极的工作区域。需要注意的是,在设计合适的燃料堆叠体以传输电能时,要考虑功率需要和其它规范。

[0106] 气相沉积过程使得可以调整沉积膜的化学组成,以产生具有与本体PTFE或其它碳氟聚合物相似的化学计量和材料性质的碳氟聚合物薄膜。

[0107] 在根据本发明的第一沉积过程中,将要涂覆PTFE状薄膜(本文称为“碳氟聚合物”或“碳氟聚合物涂层”)的结构在脉冲等离子体增强的化学气相沉积条件(脉冲PECVD条件)下暴露于碳氟化合物单体物种。和图5示意性示出的类似的射频(rf)等离子体沉积

系统可以用来进行该沉积过程。如本领域技术人员可以认识到的那样,可选择地,可以使用其它传统等离子体沉积系统。该实例性的沉积系统 100 包括由例如钢形成的气密的真空室 112, 并包括各自由例如铝形成的加电电极 114 (powered electrode) 和接地电极 116。

[0108] 加电电极 114 优选设置成与原料气体源 118 连接, 使得气体 120 例如通过该加电电极中的传统喷头构造的管道注入室中。优选的是, 该喷头管道提供每单位上电极面积合理地相同的气体流动。因此, 喷头管道应该间隔开, 使得从喷头射出的气体浓度相对均匀。管的数量和间隔取决于特定的压力、电极间隙、温度以及其它工艺参数, 这可以被本领域技术人员理解。例如, 对于典型的使用大约 1 托的压力和大约 1cm 的电极间隙的方法, 喷头管道间隔为大约 1cm。

[0109] 优选提供流速控制器 122 以使得可以控制气流通过加电电极进入室中。加电电极还电连接到射频电源 124 或其它合适的电源, 以在室中产生原料气体的等离子体。

[0110] 接地电极 116 电连接到真空室系统的接地 126。优选的是, 接地电极 116 提供表面 128, 该表面 128 用来支撑在其上面将沉积薄膜的基材或其它结构。所述接地电极和它的支撑表面优选通过冷却系统冷却, 该冷却系统包括例如连接到冷却盘管 131 的冷却剂回路 130, 和温度控制器 132, 使得使用者可以通过例如水冷却设定和保持预定的电极温度。

[0111] 提供泵 134 来将沉积室抽空到预期的压力; 该室的压力通过例如气压表 136 监控。还优选提供的是使使用者能够监控沉积过程进展的分析口 138。

[0112] 现在参见图 6, 优选的热丝热 CVD 过程在与以上所述并示于图 5 中的真空沉积室基本上相同的真空沉积室中进行, 但增加了被加热的表面, 例如热丝 150, 如图 6 所示。热丝或其它被加热的表面优选在与输入原料气流相对的位置提供, 使得输入原料气体在被加热结构的附近流动; 由此热解气体以产生反应性沉积物种。例如, 如图 6 所示, 热丝 150 就设置在喷头电极 114 (此处不加电) 的正下方, 使得穿过喷头电极通过单体输入管 156 注射进该室中的气体通过热丝。所述热丝可通过例如电阻加热而被加热。在这种情况下, 提供直流电压源 152 以将加热电压施加到由例如 Ni/Cr 线组成的热丝。

[0113] 下电极 116, 在这种情况下不需要电接触, 优选保持在低于热丝温度的温度, 使得在热丝附近产生的反应物种被传输到薄片, 在此处进行沉积和聚合。可以使用冷却盘管 131 或其它合适的冷却机制使承载在下电极上的基材 154 或其结构保持在预期的温度。

[0114] 在多个实施方案中, 除热丝以外的热激发机理适用于该热 CVD 过程。优选的是, 所选择的热机理与气体输送系统一起提供均匀的气体输入和均匀的气体热解。可选择地, 热窗 (hot windows)、电极或其它表面以及加热的沉积室的壁, 可以用在旨在产生均匀的气体热解的热解配置中。而且, 所述的沉积方法适合于间歇生产涂覆基材。对于大规模的制造, 使用这些方法的连续方案。

[0115] 针对某些实施方案, 上面已经描述了本发明。在以下的实施例中进一步给出对本发明的非限制性的描述。

[0116] 实施例

[0117] 实施例 1

[0118] Toray 060 碳纤维纸 (Toray Industries, USA 的产品) 通过热丝气相沉积涂覆有碳氟聚合物。基于基材和涂层的总重量, 基材纸上 PTFE 的总引入量为大约 7%。

[0119] 通过能量分散谱 (energy dispersive spectroscopy) 绘制的氟分布图显示氟在

表面上的均匀分布。由电子探针显微分析 (EPMA) 透过纸的厚度测得的氟 (F) 剖面清晰地示出了氟穿透进入碳纤维纸基材中, 虽然基材中心的浓度基本上小于表面的浓度。当从基材的两侧施加气相沉积涂层时, 可以观察到双峰 F 分布, 与从传统浸渍干燥试样观察到的相似。

[0120] 实施例 2

[0121] 通过将实施例 1 的涂覆的纸在 65°C 下浸入 15% 过氧化氢中 7 天进行外部老化测试。在 Wilhelmy 测试中, 涂覆侧显示后退接触角没有从 140 降低, 显示疏水性没有随老化而损失, 而未涂覆侧显示 20 度的后退接触角, 显示疏水性随老化而损失。由浸渍干燥并烧结 PTFE 涂层制备的对比试样也显示随着老化退接触角降低到 10-20 度。

[0122] 实施例 3

[0123] 平的 Toray 060 基材首先在基材一侧涂覆微孔层 (MPL)。该 MPL 糊料组合物包含 2.4 克乙炔黑, 31.5mL 异丙醇, 37mL 去离子水以及 1.33 克 PTFE 在水中的 60% 重量的分散体。该微孔层的最终固体加载量为 1.15mg/cm²。

[0124] 然后气相沉积 PTFE, MPL 侧对着基材承载台放置, MPL 的相对一侧面对气体注入口。相对于 Toray 060 基材, 通过气相沉积的 PTFE 加载量为大约 7wt%。这是第一试样。

[0125] 以相似的方法制备第二试样, 但是 PTFE 沉积通过如下方式进行: 将基材浸入 3% PTFE 溶液 (由 Dupont T-30 稀释) 4 分钟, 接着从浸入基材的一侧在 64°C 下 IR 干燥 10 分钟, 将 MPL 施加到基材的相对一侧, 并在 380°C 一起烧结该 MPL 和浸入干燥的 PTFE 涂层。

[0126] 这两个试样的燃料电池的性能使用 50cm² 的小尺寸燃料电池测试进行比较。当燃料电池在出口相对湿度从 80% 到 300% 运行时, 这两个试样之间没有观察到性能差异。这表明气相沉积 PTFE 没有对燃料电池的性能产生不良影响。

[0127] 试样 2 中的外部老化导致观察到, 随着老化, 在 MPL 的相对一侧上的接触角减小到 120 度, 而第一试样的 MPL 的相对一侧的接触角恒定保持在 140 度。第一试样的这种稳定的疏水性提供了燃料电池应用中扩散介质的拒水功能的改进。

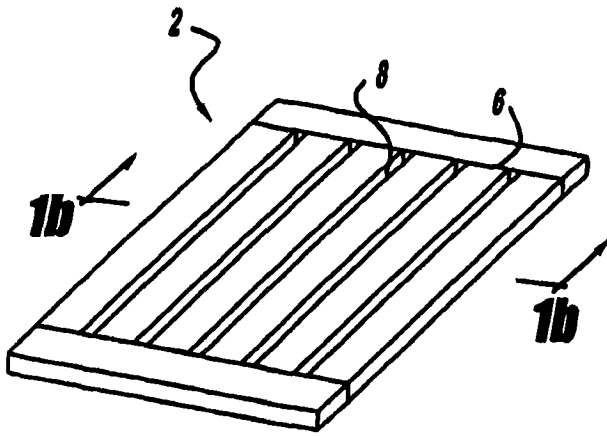


图 1a

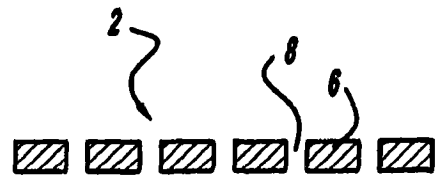


图 1b

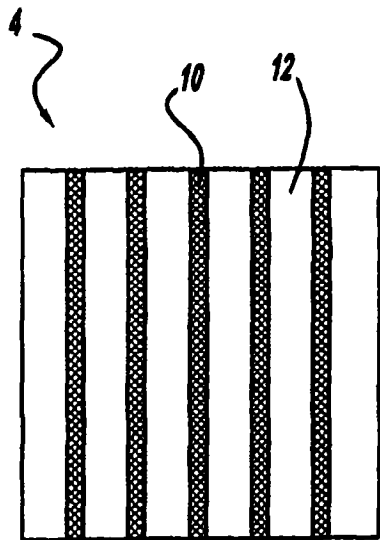


图 1c

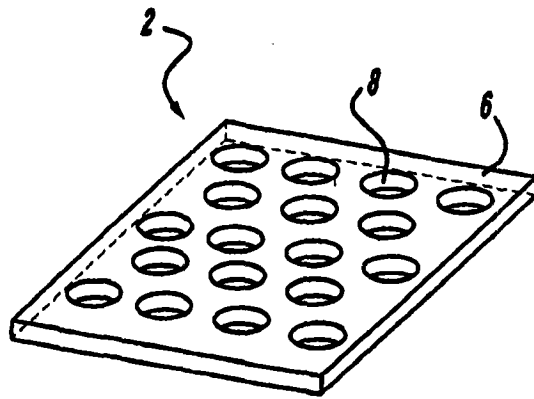


图 2a

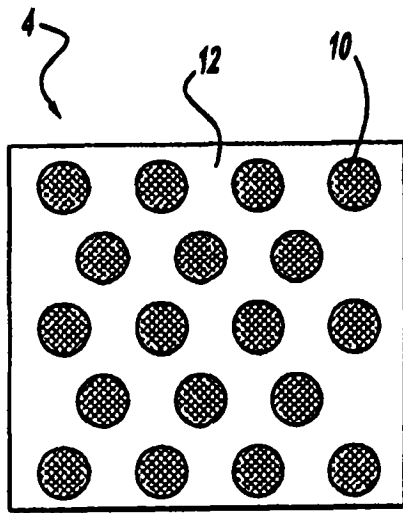


图 2b

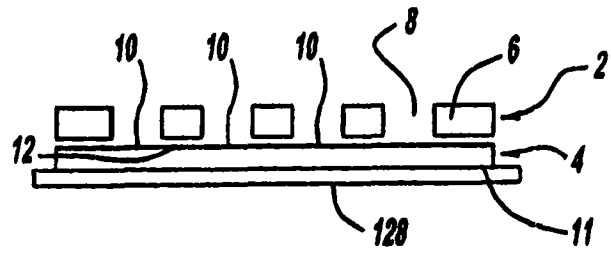


图 3a

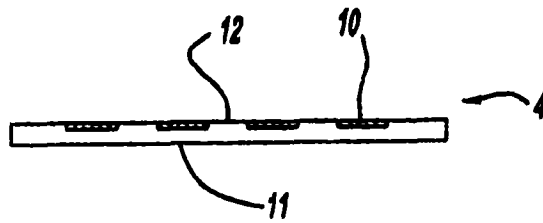


图 3b

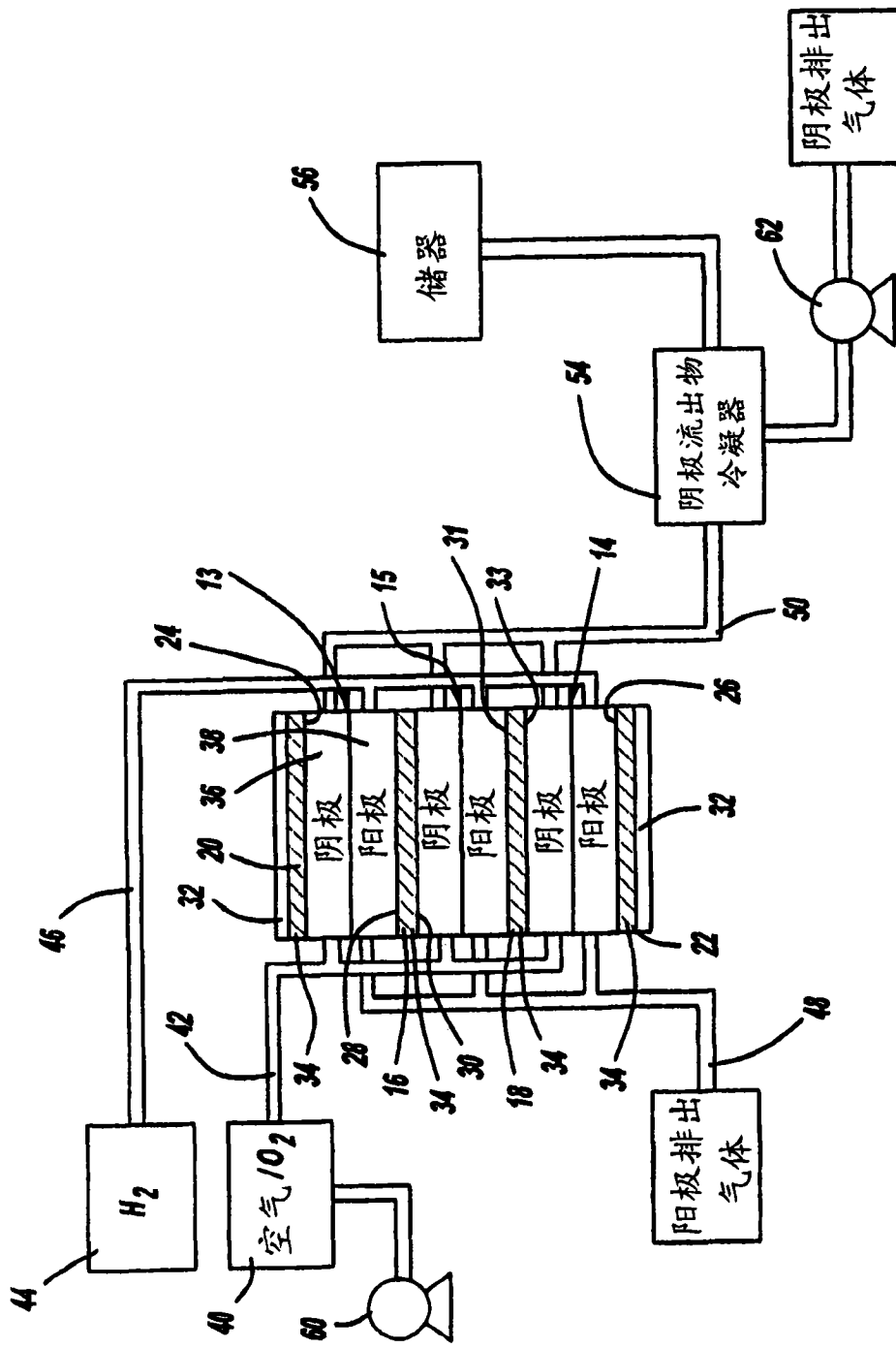


图 4

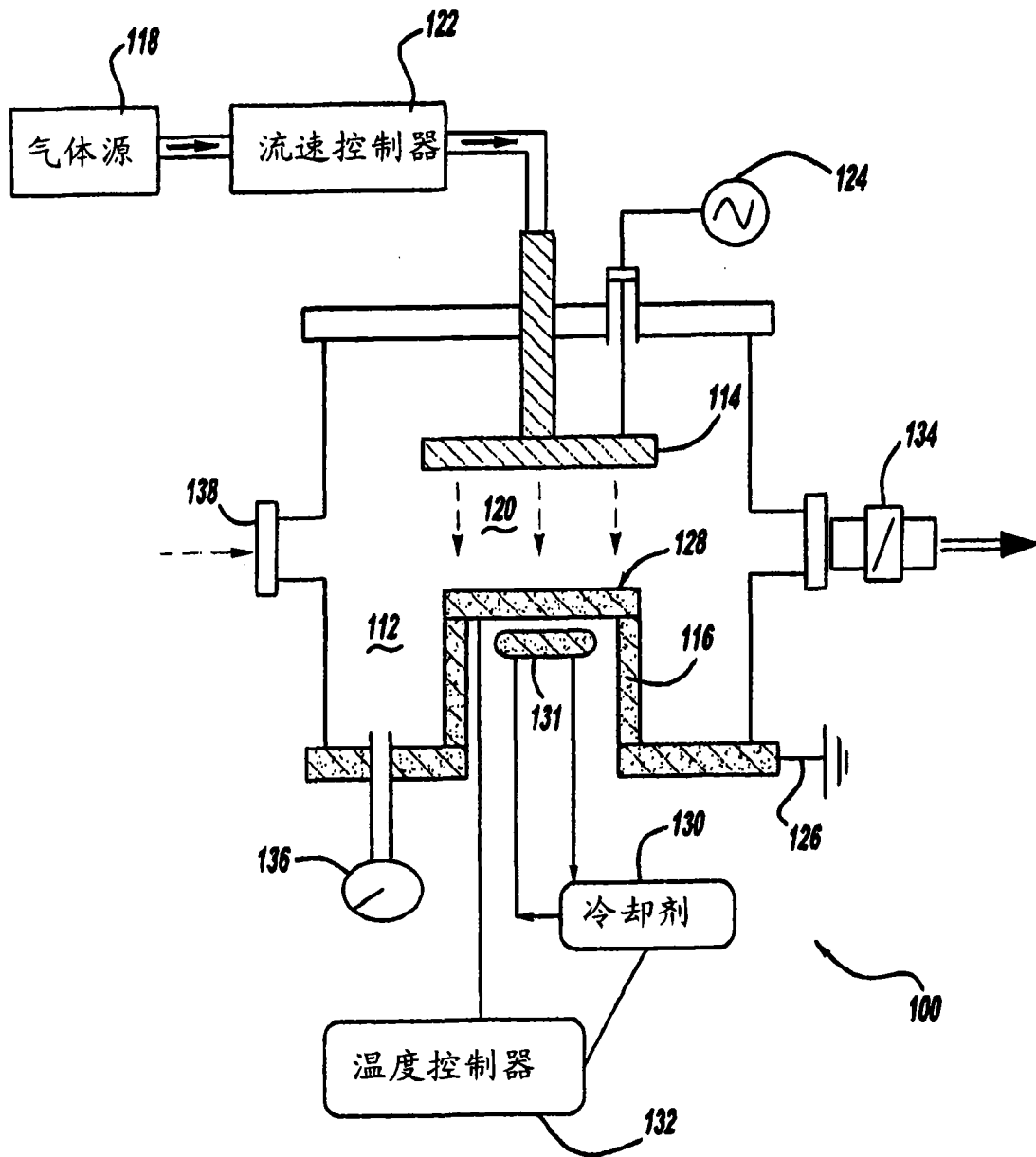


图 5

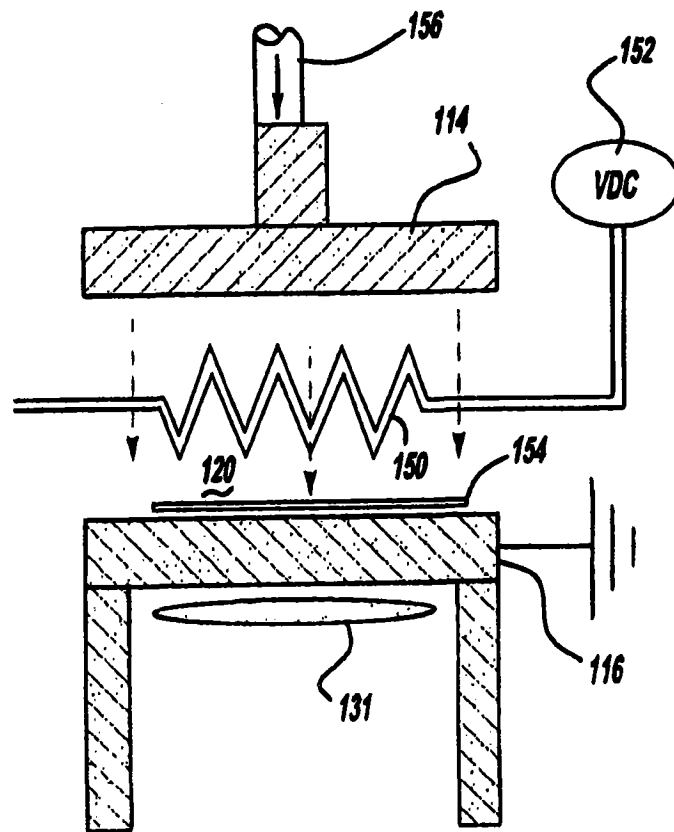


图 6