



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101953003 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 200880126607. 7

H01M 8/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 18

H01M 8/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0850875 2008. 02. 12 FR

(56) 对比文件

JP 特开 2003-187851 A, 2003. 07. 04, 说明书 [0013] 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 11

JP 特开 2007-95561 A, 2007. 04. 12, 权利要求 1, 说明书 [0004] 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2008/052356 2008. 12. 18

JP 特开 2007-103014 A, 2007. 04. 19, 说明书 [0018], 说明书附图 1.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/101305 FR 2009. 08. 20

审查员 张馨芳

(73) 专利权人 原子能与替代能源委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 亚历杭德罗·弗兰科

奥利维耶·勒迈尔

西尔维·埃斯科里瓦诺

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006. 01)

H01M 8/04 (2006. 01)

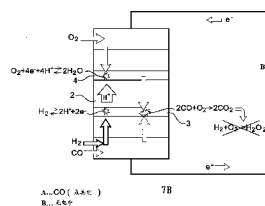
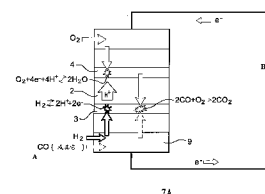
权利要求书2页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

用于限制具有质子交换膜的燃料电池的老化的方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及一种延长 PEMFC 燃料电池的使用寿命的方法, 其包括在阳极 3 处供应能够与氧气起反应但不是源自燃料的化学化合物的步骤。



1. 一种用于延长具有碳基的阴极 (4) 的 PEMFC 型燃料电池的寿命的方法, 其包括防止碳基的阴极 (4) 腐蚀以及防止质子导电聚合物膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4) 的降解, 其包括在阳极 (3) 处供应含氢燃料、以及能够与氧气起反应但并非源自燃料的作为气体的除了氢气之外的化学化合物的步骤,

其中供应的气体量等于或小于经由阴极 (4) 的膜通向阳极 (3) 的氧气量的两倍。

2. 一种用于提供防止具有碳基的阴极 (4) 的 PEMFC 型燃料电池的碳基的阴极 (4) 腐蚀的方法, 其包括在阳极 (3) 处供应含氢燃料、以及能够与氧气起反应但并非源自燃料的作为气体的除了氢气之外的化学化合物的步骤,

其中供应的气体量等于或小于经由阴极 (4) 的膜通向阳极 (3) 的氧气量的两倍。

3. 一种用于提供防止 PEMFC 型燃料电池的质子导电聚合物膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4) 的劣化的方法, 其包括在阳极 (3) 处供应含氢燃料、以及能够与氧气起反应但并非源自燃料的作为气体的除了氢气之外的化学化合物的步骤,

其中供应的气体量等于或小于经由阴极 (4) 的膜通向阳极 (3) 的氧气量的两倍。

4. 根据权利要求 1 或 3 的方法, 其特征在于, 所述燃料电池在包含碳的阴极上具有催化剂层 (4)。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其特征在于, 所述催化剂层在包含炭黑的阴极上。

6. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法, 其特征在于, 所述燃料电池具有膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4), 所述膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4) 含有至少一种能够被化学降解的质子导电聚合物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于, 所述质子导电聚合物能够通过过氧化氢而被化学降解。

8. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法, 其特征在于, 所述气体为一氧化碳 (CO) 或二氧化碳 (CO₂)。

9. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法, 其特征在于, 所述阳极 (3) 包括铂基催化剂。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述铂基催化剂为选自 Pt-Sn、Pt-Ru 或 Pt-Mo 中的双金属催化剂。

11. 一种具有碳基的阴极 (4) 的 PEMFC 型燃料电池, 其包括防止碳基的阴极 (4) 腐蚀以及防止质子导电聚合物膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4) 的降解, 其配备有在阳极 (3) 处供应能够与氧气起反应但并非源自燃料的作为气体的除了氢气之外的化学化合物的装置 (9)、供应含氢燃料的装置、以及监控由供应装置 (9) 供应的气体量的装置, 该气体量等于或小于经由阴极 (4) 的膜通向阳极 (3) 的氧气量的两倍。

12. 根据权利要求 11 的燃料电池, 其特征在于, 其在含碳阴极上具有活性层 (4)。

13. 根据权利要求 11 或 12 的燃料电池, 其特征在于, 其具有膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4), 所述膜 (2) 和 / 或催化剂层 (3, 4) 含有至少一种能够被化学降解的质子导电聚合物。

14. 根据权利要求 13 的燃料电池, 其特征在于, 所述质子导电聚合物能够通过过氧化氢而被化学降解。

15. 根据权利要求 11 的燃料电池, 其特征在于, 所述气体为一氧化碳 (CO) 或二氧化碳 (CO₂)。

16. 根据权利要求 11 或 12 的燃料电池, 其特征在于, 所述阳极 (3) 包括铂基催化剂。

17. 根据权利要求 16 的燃料电池,其特征在于,所述铂基催化剂为选自 Pt-Sn、Pt-Ru 或 Pt-Mo 中的双金属催化剂。

用于限制具有质子交换膜的燃料电池的老化的方法和装置

发明领域

[0001] 本发明涉及质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 领域。

[0002] 本发明提出一种可以限制由于阴极上出现的催化碳载体的腐蚀和存在于这类燃料电池的膜中和活性催化剂层中的质子导电电解质材料的劣化而导致它们过早老化的解决方案。

[0003] 现有技术描述

[0004] PEMFC 为电流发生器, 示于图 1 中的其工作原理基于利用氢气和氧气之间的催化反应将化学能转化为电能。

[0005] 膜电极组件或 MEA1 (也称为燃料电池堆) 是 PEMFC 的基本元件。它们由聚合物膜 2 和膜每侧上的分别构成阳极和阴极的催化剂层 3、4 构成。膜 2 使用质子导电聚合物例如 **Nafion**[®] (Dupont de Nemours)、**Hyflon**[®] (Solvay) 或 **Dow**[®] (Dow Chemical) (注册商标) 制成, 所述质子导电聚合物为氟化聚合物。

[0006] 因而, 膜 2 用于分离阳极室 5 和阴极室 6。催化剂层 3、4 通常由质子导电聚合物和碳聚集载体上的铂纳米颗粒构成。气体扩散层 7、8 (碳织物、油毡等) 布置在 MEA1 的每侧以确保导电、反应性气体的均匀分布以及所生成水的去除。位于 MEA 每侧的通道系统 9、10 供应反应性气体并去除水和过量气体。

[0007] 在阳极 3 上, 氢气在催化剂上的氧化产生质子 H^+ 和电子 e^- 。然后质子通过聚合物膜 2, 然后在阴极 4 上与氧气反应。质子与氧气在阴极上的反应导致生成水和产生热。

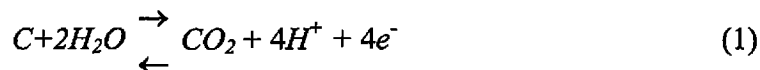
[0008] 延长 PEMFC 的使用寿命是影响燃料电池在消费者市场的使用和发展的主要问题。这是如今检测并理解影响燃料电池堆的老化现象很重要的原因。

[0009] 燃料电池的老化似乎涉及几个现象。

[0010] 首先, 大量科学研究已经表明: 燃料电池的老化在其它因素中尤其与活性催化剂层的纳米结构 / 微结构性能的变化有关。由此, J. P. Meyers 和 R. M. Darling (J. Electrochem. Soc., 153 (8), A1432, 2006) 已经报道了在工作数小时之后阴极上的活性层厚度大大降低 (图 2)。

[0011] 这种降低是由于以下反应导致的碳催化剂载体的腐蚀造成的:

[0012]



[0013] 同一作者已经证明, 如果燃料电池进行动力循环, 则这种降低恶化。

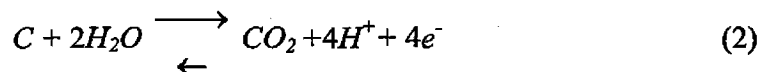
[0014] 该反应 (1) 的电位大约为 0.2V/ENH。考虑到燃料电池的阴极电位通常超过 0.2V, 因而该反应总能发生。

[0015] 理想地, PEMFC 运行的特征在于: 在阳极 3 上存在用作燃料的氢气和在阴极 4 上存在构成氧化剂的空气 / 氧气。这些气体交换示于图 3 中。

[0016] 实际上, 在 PEMFC 的运行期间, 膜 2 并非完全不透气。因此, 一部分氧气从阴极 4 转移到阳极 3。该现象通常称作“交叉”。薄膜的使用明显加重了该现象。

[0017] 阳极 3 上存在的氧气通常被阳极室中的氢气还原。但是,在停止 / 启动阶段、电力循环期间和水节涌期间以及当供氢切断时,氢气不足以到达氧气。在这些阶段期间,仍然存在的氧气利用其它的质子源,特别是通过氧化阴极碳产生的质子。阳极 3 上存在的氧气因此充当质子泵,其在阴极催化剂层 4 的水平处加重碳腐蚀,反应 (1) 因而大大向右侧移动 (参见图 4):

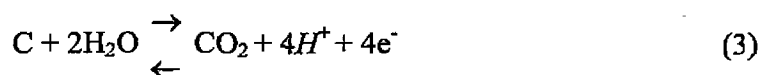
[0018]



[0019] 而且,对阴极上碳载体的损害导致催化剂表面积损失以及阴极 4 和气体扩散层 8 之间的接触电阻增加。这是导致 PEMFC 的耐用性下降的因素之一。

[0020] 提出的一个阻止阴极上碳腐蚀的方案涉及在阴极 4 上引入空气中的二氧化碳 (CO_2) 并且监控 CO_2 的量。该技术方案描述于文献 JP2006-278190 中并在图 5 中示出。引入 CO_2 使反应 (1) 移向左侧并因此减缓碳的消耗 / 腐蚀:

[0021]



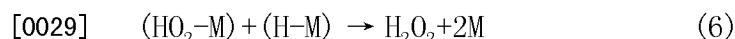
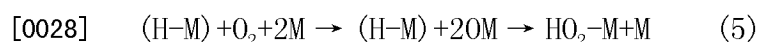
[0022] 已经提出克服阴极上碳腐蚀问题的替代方法。特别地,它们涉及使用耐腐蚀性更强的碳载体,例如在 T. R. Ralph 等人的文献 (ECSTransactions 1(8)2006,67-84) 中所描述的那些。

[0023] 应当指出,所有这些方案都仅仅集中在阴极上的干预。

[0024] 其它研究显示燃料电池的老化与大量存在于膜 2 和活性催化剂层 3、4 中的质子导电电解质的劣化有关 (Schmittinger 和 Vahidi, J. PowerSources, 180, 1-14 页, 2008)。

[0025] 因而,如图 6 中所示,已经确定特别是在电池中过氧化氢 H_2O_2 和过氧羟基的形成是电解质劣化的主要原因之一 (Ohma 等人, J. PowerSources, 182, 第 39-47 页, 2008; Mittal 等人, J. of The Electrochemical Society, 154(7), B652, 2007)。然而,其它化学反应也可使这些聚合物降解。

[0026] 这些化合物通过以下发生在阳极催化剂表面上的反应制备:



[0030] M 代表催化剂上的位点。

[0031] 式 (4) 对应于阳极上的氢氧化反应的第一阶段。即使在不存在电流的情况下也发生该氢吸附反应。

[0032] 式 (5) 对应于所吸附的氢气与特别是由于通过膜的交叉而源自阴极的氧气的反应,以形成吸附在催化剂 M 上的过氧羟基。这种氧气交叉在燃料电池开路时处于最高,在这些条件下过氧化氢的产生加重并且老化特别明显。

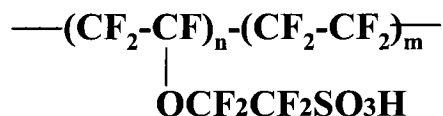
[0033] 式 (6) 表示由于所吸附的 HO_2 和 H 的反应,形成过氧化氢 H_2O_2 。

[0034] 总而言之,特别是由于阳极氢气和一部分因交叉而源自阴极的氧气之间在局部位点 (M) 的化学反应,引起在阳极 3 上产生过氧化氢,导致电极中的膜和 / 或离聚物的降解。另一部分的氧气不与氢气反应,但是导致阳极氧的还原反应,这加速了如上所述的阴极碳

的质子泵效应和腐蚀。

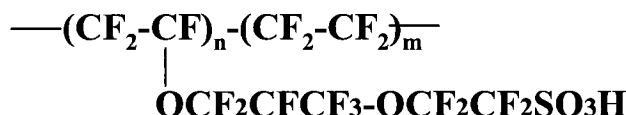
[0035] 在实践中及在这种情况下,过氧化氢攻击允许质子传导和存在于例如**Hyflon**[®] Ion/Dow(短链聚合物)或**Nafion**[®]长链聚合物)中的化学位点和碳链,其结构表示如下:

[0036]



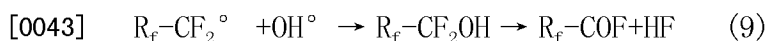
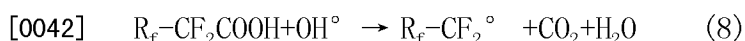
[0037] (a)Hyflon Ion 和 Dow

[0038]



[0039] (b)Nation

[0040] Hommura 等人 (J. Electrochem. Soc., 155(1), A29-A33, 2008) 和 Curtin 等人 (J. Power Sources, 131(1/2), 41-48 页, 2004) 已经报道了阐明质子导电聚合物与过氧化氢的反应性的反应:



[0045] R_f 表示聚合物基质的化学组成。

[0046] 已提出了限制实际膜本身降解的方案,它们包括:

[0047] - 将金属氧化物微粒引入膜和 / 或电极内,例如选自确保 H_2O_2 分解的氧化铝、二氧化钛、氧化锆、锆、铈或这些材料的任意组合中的粒子 (WO 2007/108949);

[0048] - 开发机械性能和化学稳定性提高的复合膜 (参见例如 W02005/045976)。

[0049] 然而,仍然需求开发可以限制 PEMFC 型燃料电池老化的技术方案。

发明内容

[0050] 本申请人从完全不同的角度创造性地解决了所讨论的技术问题并且提出了通过作用于阳极来解决问题。

[0051] 因而,本发明基于在阳极加入并非氢气但能够与存在于阳极的氧气起反应的化学化合物。

[0052] 更精确而言,其涉及供应其仅有的功能是“捕集”氧气的外来化合物。有利地,其涉及一种以可控的方式在阳极水平处特意注射的气体以确保所追求的作用,即防止燃料电池老化。

[0053] 很明显,这涉及一种并非源自燃料的化合物。特别地,其不涉及存在于通常由氢气构成的燃料中的任何杂质。

[0054] 一般而言,本发明因而涉及一种延长 PEMFC 燃料电池的使用寿命的方法,其包括在阳极处供应能够与氧气起反应的化学化合物的步骤。

[0055] 如上所述,防止老化基于两种平行机制:

[0056] 在阳极处氧气的消耗或者甚至消除使得能够限制或者甚至终止对于由于其催化剂层中的碳的腐蚀而源自阴极的质子的需求,所述碳例如炭黑或碳纳米管的形式。从而限制阴极碳的腐蚀并延长燃料电池的使用寿命。

[0057] 更精确而言,本发明涉及一种用于提供防止 PEMFC 燃料电池的阴极腐蚀的方法,其包括在阳极处供应能够与氧气起反应的化学化合物的步骤。

[0058] 如前所述,如果燃料电池在阴极上包括碳基催化剂层,则本发明的确有意义,所述碳基催化剂有利地为炭黑的形式,其经受腐蚀并且释放与来自阳极的氧气起反应的质子。

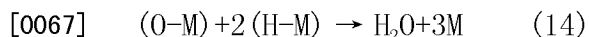
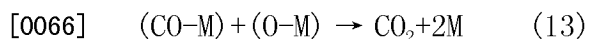
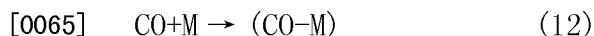
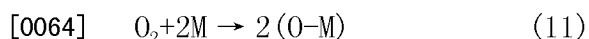
[0059] 根据一个优选的实施方案并且假定气体交换发生在燃料电池之内,所供应的化学化合物为气态。

[0060] 所述化合物必须具有与氧气起反应从而消耗存在于阳极处的氧气的基本性质。

[0061] 有利地,所选气体为一氧化碳 (CO) 或二氧化碳 (CO₂)。

[0062] 该试剂为气态形式的事实使得可以将其引入流向阳极的氢气中。

[0063] 按照以下机制,向氢气中添 CO 可以减少存在于阳极的氧气的量:



[0068] 其中 M 表示阳极催化剂上的位点。

[0069] ■式 (11) 对应于减少阳极氧气的反应的第一步骤,

[0070] ■式 (12) 对应于催化剂上 CO 的吸附,

[0071] ■式 (13) 对应于消除所吸附的氧的反应,和

[0072] ■式 (14) 表示通过获自阳极氢氧化机制的单原子氢消除剩余的氧 (Franco, P. Schott 等人, Journal of the Electrochemical Society, 153(6)A1 053(2006))。

[0073] 所供应的 CO 的量必须足以减少阳极氧,但是又足够少以避免催化剂的过分中毒并因而使燃料电池的电位不可逆地下降。

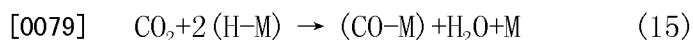
[0074] 如果燃料电池的电位非常高,则可以在氢气中供应显著量的 CO,这是因为其对中毒方面的影响微小。对于超过 800mV 的初始电压 (其尤其对应于开路的燃料电池),则可以供应数百个 ppm 的 CO。

[0075] 一般而言,所需的 CO 量必须不超过通过膜的氧气量的两倍。该氧气量可以由实验测得并且取决于多个因素,特别是膜的性质、其厚度、含水量以及温度等。

[0076] 注意,从长远观点来看,向阳极添加 CO 对于性能下降的影响比由质子泵导致的阴极碳的腐蚀要小,而且由 CO 导致的中毒仅就短期而言是主要的。

[0077] 高度适合的第二替代方案包括向氢气中添加 CO₂。

[0078] 在这种情况下,按照以下反应,CO₂ 与阳极催化剂上吸附的氢气起反应并形成 CO:



[0080] 所吸附的 CO 然后会与氧按照上述机制进行反应。

[0081] 根据本发明,阳极催化剂必须与所供应的化学化合物相容。

[0082] 因而,根据一个优选的实施方案,阳极催化剂耐受一氧化碳,正如铂那样。事实

上,该化学化合物必须不与催化剂反应并且不堵塞其活性位点,因为这将限制电化学反应,尤其是限制氢气的氧化。所述阳极催化剂有利地为双金属催化剂,特别是铂的合金,例如 Pt-Sn、Pt-Ru 或 Pt-Mo,或者三金属催化剂例如 Pt-Ru-Mo。也可以使用诸如碳化钨 (CW) 的其它催化剂。

[0083] 根据第二方面,本发明涉及一种用于提供防止 PEMFC 燃料电池的质子导电聚合物的所谓化学降解、特别是由于过氧化氢 (H_2O_2) 导致降解的方法,其包括在阳极处供应能够与氧气起反应的化学化合物的步骤。

[0084] 上述的式 (5) 清楚表明了通过在阳极供应化学化合物而消除氧气以防止氧气与氢气反应,从而防止过氧化氢的形成。以这种方式限制质子导体的劣化。

[0085] 根据本发明的这一方面,质子导电聚合物位于电解质膜中和催化剂层中。这因而防止燃料电池的膜和 / 或催化剂层的降解。

[0086] 该技术方案等同于上述的具有防止碳基阴极腐蚀的效果的方案。

[0087] 特别是在一氧化碳 (CO) 或二氧化碳 (CO_2) 的存在下所涉及的反应是分别于式 (11) 到 (14) 和 (15) 中所述的那些反应。

[0088] 注意,已经描述过使用除了氢气之外的气体来供应阳极的原理。其为例如利用氧气的情形,所述氧气用来通过氧化消除阳极存在的且能够使阳极催化剂中毒的杂质、尤其是一氧化碳 CO。

[0089] 该情形示于图 8 中,且明显不同于本发明,因为其涉及解决在阳极水平处的问题。此外,加入氧气具有促进质子泵并因而促进碳腐蚀的反向效果。

[0090] 根据另一方面,本发明也涉及一种配备有在阳极供应能够与氧气起反应的外来化学化合物的装置的燃料电池。

[0091] 有利地,燃料电池具有以下附加的技术特征:

[0092] - 其具有含碳的阴极催化剂;

[0093] - 化学化合物有利地为气体,优选一氧化碳或二氧化碳。另一方面,其既不是氢气也不是氧气。它同样不涉及例如源自燃料的杂质,例如可能污染氢气的 CO 或 CO_2 ;

[0094] - 燃料电池配备有用于监控供应装置的流量的器件。因而,有利地以等于或小于经由阴极膜通向阳极的氧气量的两倍的量供应阳极;

[0095] - 阳极包含铂基催化剂,和 / 或阳极催化剂为双金属的,尤其是铂的合金,例如 Pt-Sn、Pt-Ru 或 Pt-Mo;

[0096] - 膜和 / 或催化剂层包含能够被降解、尤其是能够通过过氧化氢 (H_2O_2) 降解的质子导电聚合物。

[0097] 根据一个优选的实施方案,供应装置采取通道的形式。其可以是与向阳极供应燃料有利地供应氢气相同的通道。

附图说明

[0098] 通过以下实施方案的描述并参照附图,将使得可以实施本发明的方式及其所产生的优点更容易理解,给出的实施方案仅仅是为了举例。

[0099] 图 1 是示出 PEMFC 型燃料电池的工作原理的示意图。

[0100] 图 2 对比了使用前 (A) 和几个工作循环之后 (B) 在显微镜下观察到的通过 MEA 的

截面图。

[0101] 图 3 示意性地示出 PEMFC 的理想工作情形。

[0102] 图 4 示意性地示出 PEMFC 的真实工作情形 ;这牵涉通过碳腐蚀劣化的阴极。

[0103] 图 5 示出根据现有技术在阴极添加 CO_2 以防止在该电极上的碳腐蚀的原理。

[0104] 图 6 示意性地示出 PEMFC 的真实工作情形 ;这牵涉过氧化氢 H_2O_2 和过氧羟基的产生,其为质子导体劣化的具体原因。

[0105] 图 7 示出本发明的原理,其涉及在阳极添加 CO 以防止阴极上的碳腐蚀 (A) 并从而防止电解质的劣化 (B),尤其是通过过氧化氢 H_2O_2 和过氧羟基导致的。

[0106] 图 8 示出根据现有技术在阳极处添加 O_2 以从氢气中去除 CO 的原理。

具体实施方式

[0107] 向由活性表面积 (Pt 催化剂) 为 2cm^2 的 MEA1 构成的燃料电池供应纯氢气和纯氧气,该燃料电池在阳极 (H_2) 为 1.5 巴以及在阴极 (O_2) 为 80°C 和 100% RH 下工作。

[0108] 采用开 (45 分钟)/关 (15 分钟) 的负载循环。

[0109] 当由于交叉在阳极 3 处的氧气浓度为 1ppm 的水平时,发现运行大概 1000 小时后,可以丧失最高为 50% 的阴极碳载体 4。

[0110] 在这些条件下,在阳极 3 处经由通道 9 供应大约 2ppm 的 CO 使其能够供入氢气中。在 PEMFC 燃料电池内在这些条件下发生的气体交换和反应示于图 7A 中。

[0111] 测量显示阴极碳 4 的腐蚀和质子导体 (2,3,4) 的劣化由此得到限制。

[0112] 首先,碳的质量损失在运行 1000 小时后降低到大约 30%。其次,X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明,在运行 1000 小时后,与纯氢相比,如果存在 CO 的话,则质子导体的结构劣化得较少。

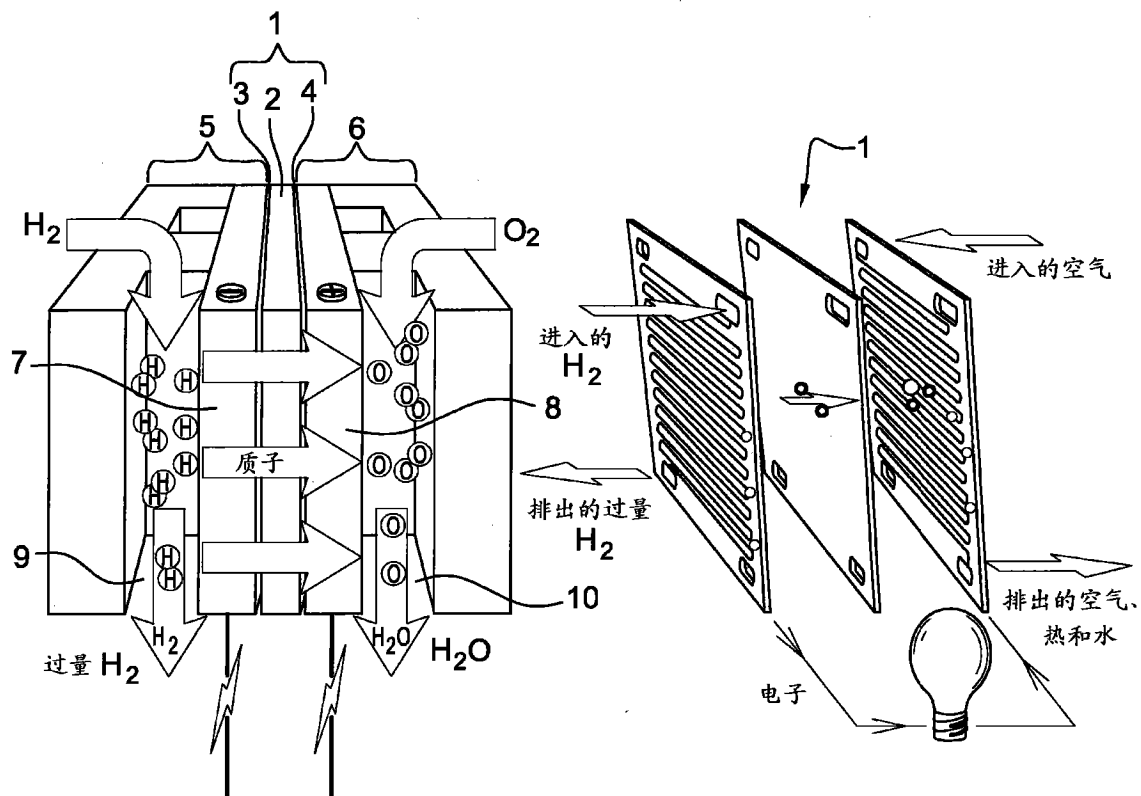


图 1

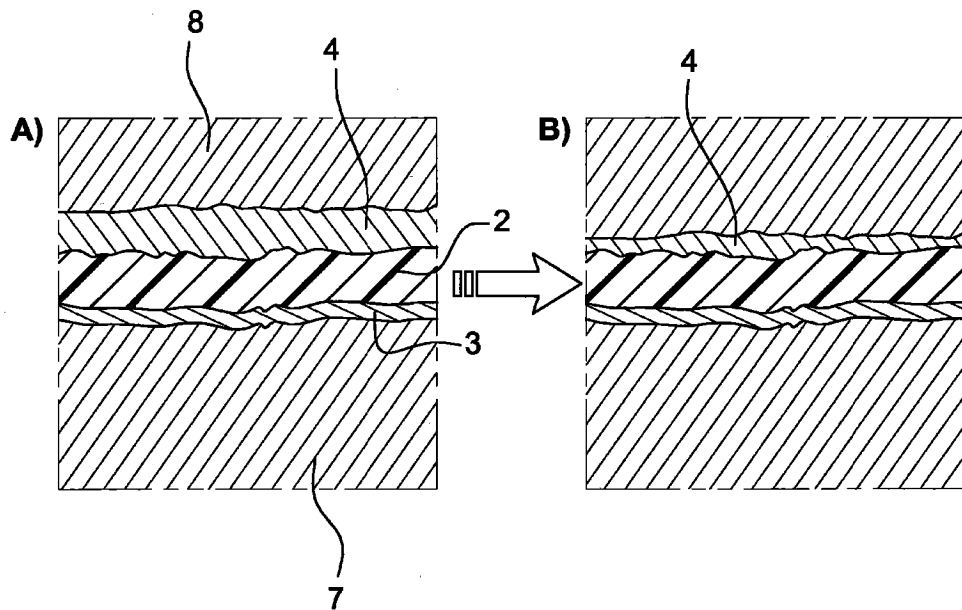


图 2

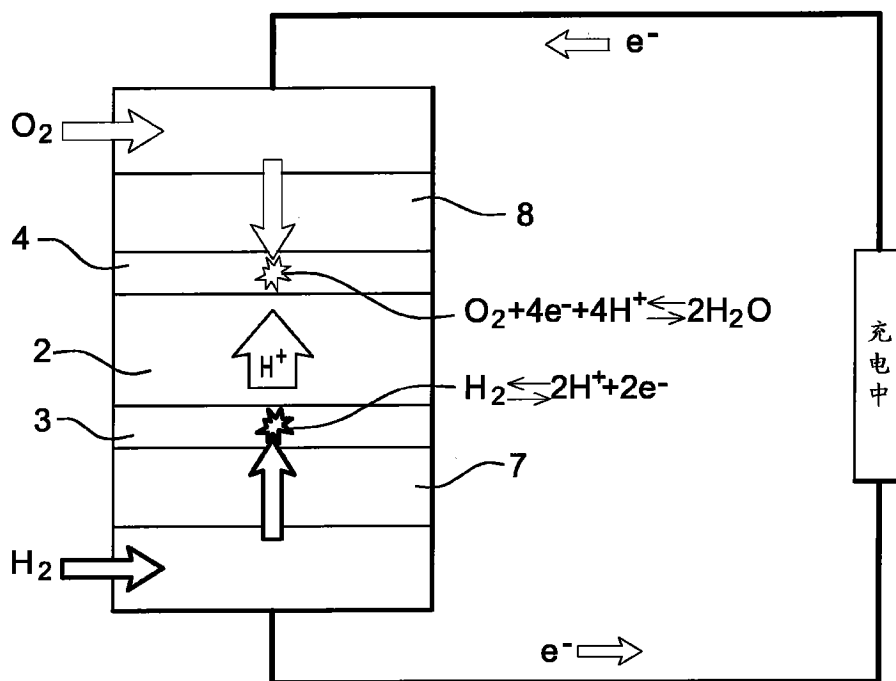


图 3

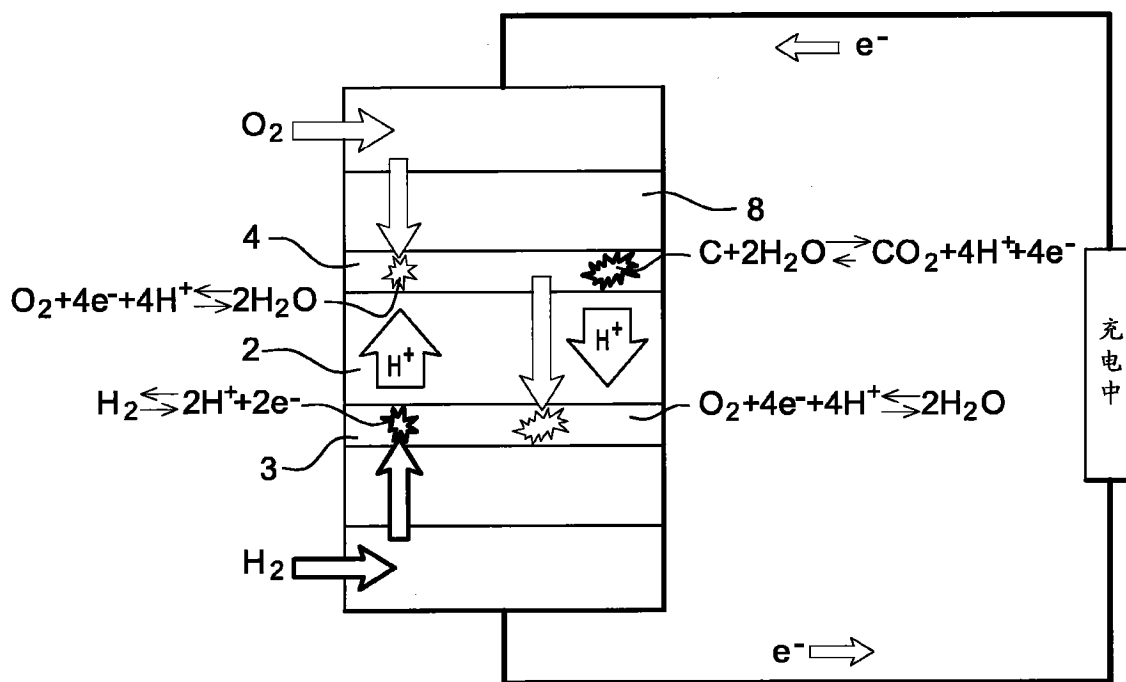


图 4

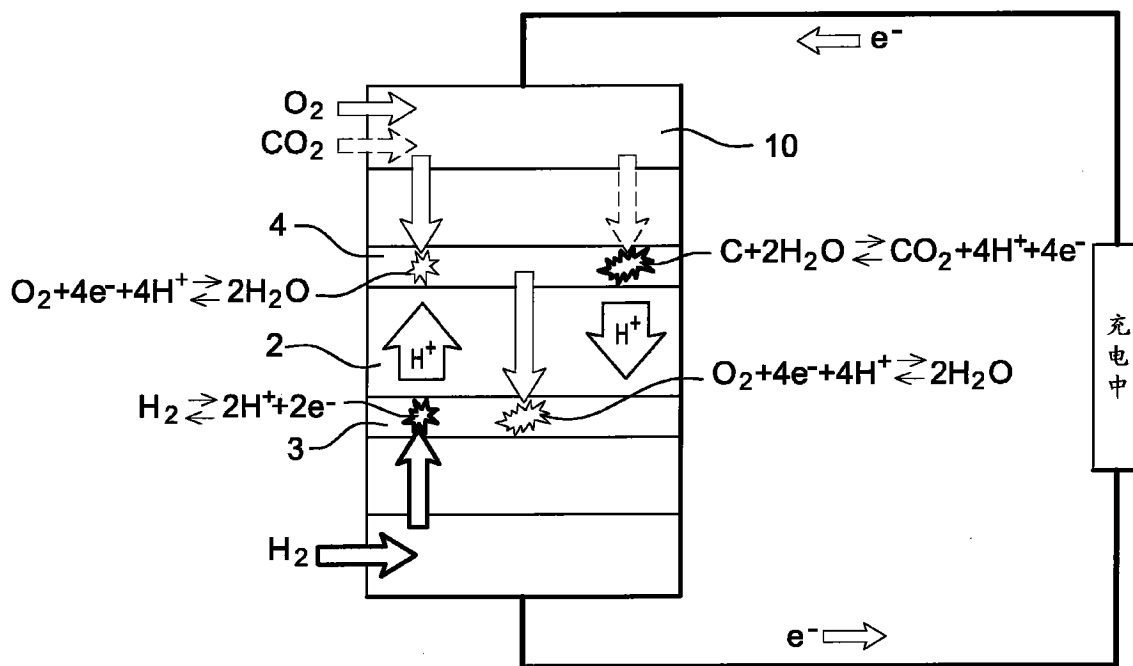


图 5(现有技术)

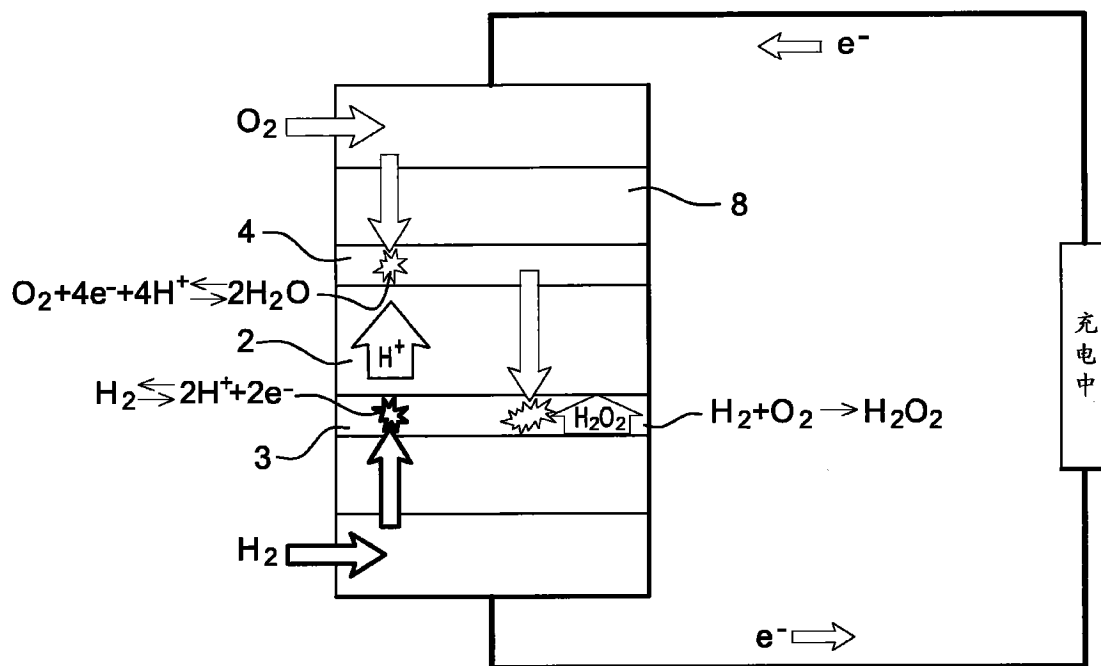


图 6

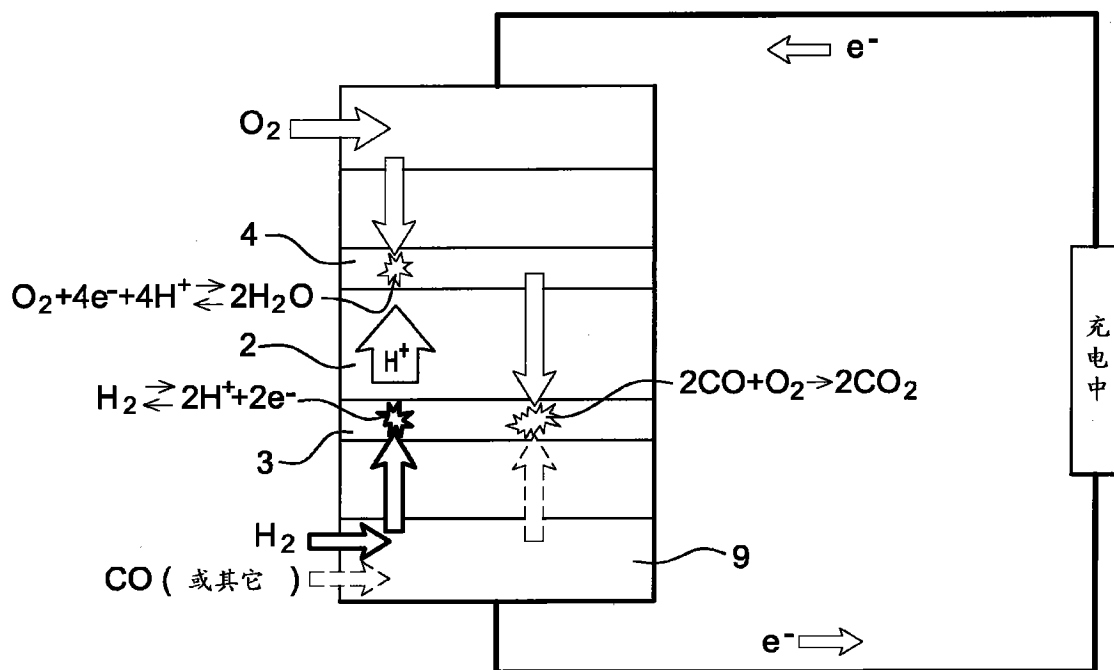


图 7A

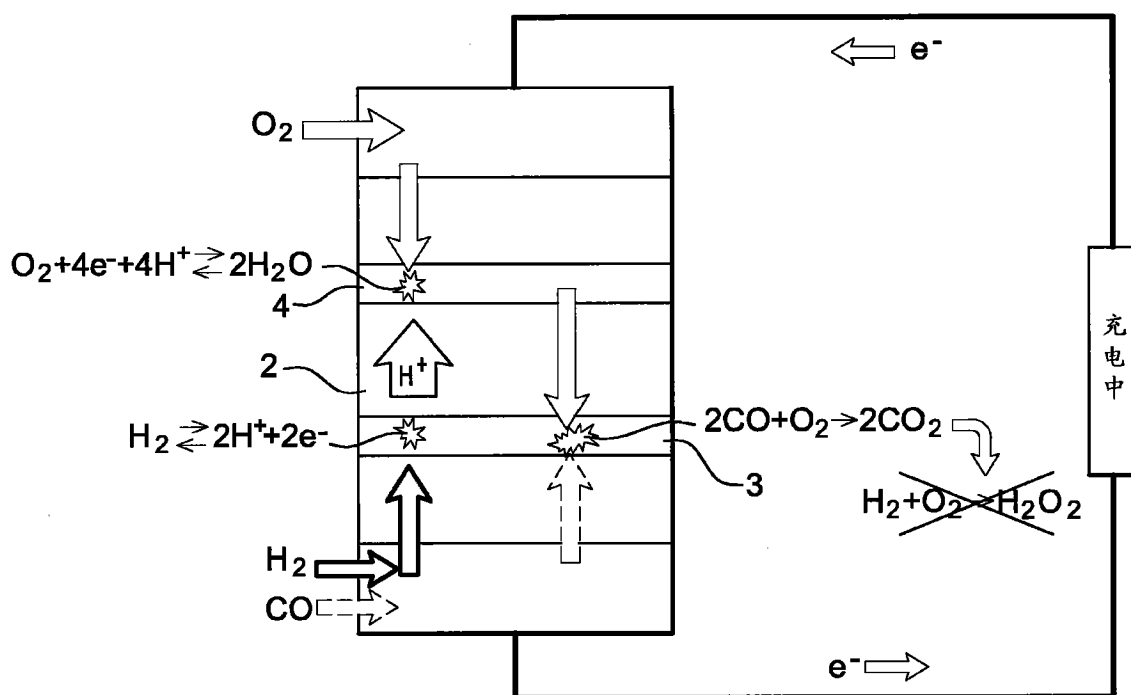


图 7B

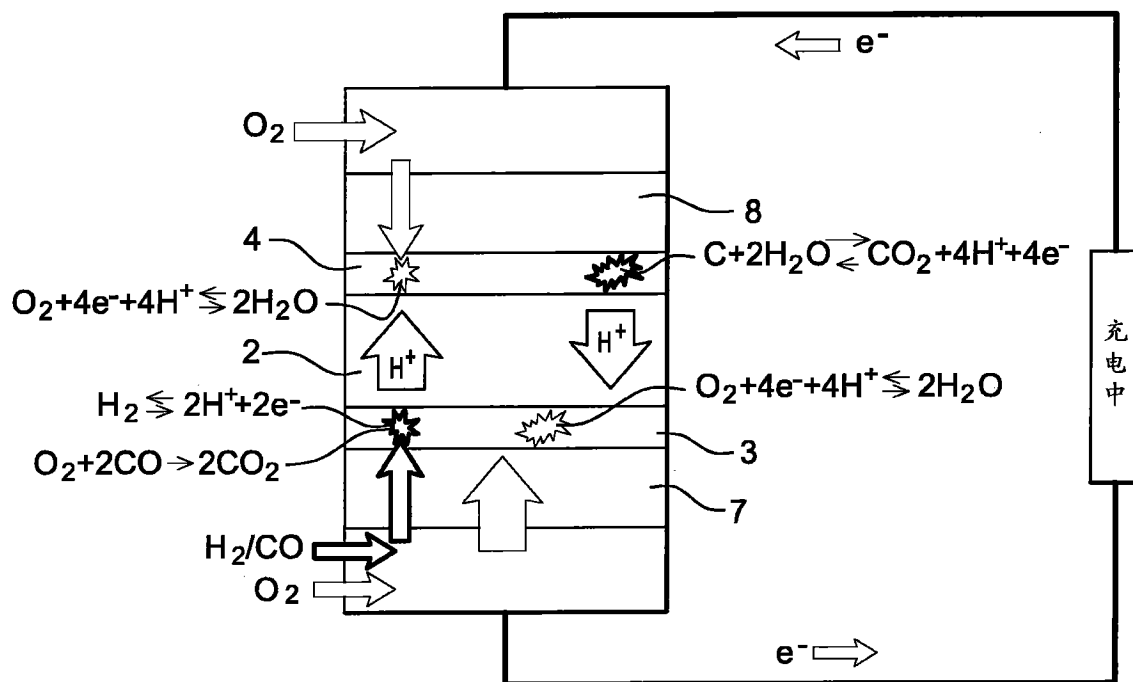


图 8(现有技术)