



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103733402 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201280030919. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 22

H01M 4/86 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/96 (2006. 01)

1110585. 5 2011. 06. 22 GB

H01M 8/12 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 8/10 (2006. 01)

2013. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/051474 2012. 06. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/175997 EN 2012. 12. 27

(71) 申请人 ACAL 能源公司

地址 英国柴郡

(72) 发明人 安迪·克瑞斯 尼克·贝尼斯

安迪·波特 克雷格·P·多森

克莱尔·路易斯·当斯

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余滕 王艳春

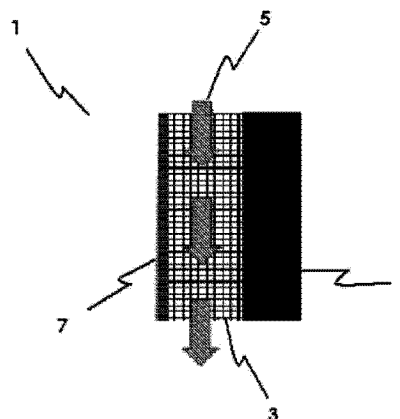
权利要求书7页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

阴极电极材料

(57) 摘要

本发明提供了燃料电池的阴极电极,包括:多孔骨架介质,该多孔骨架介质的表面被改性成或以其他方式布置成或构建成诱导增强活性行为,其中增强活性行为是通过增加电极的对于给定体积的表面积的手段,和/或通过增加电极上的反应点的可用性和/或数量而诱导的。还提供了具有这种阴极电极的燃料电池,制造这种阴极电极的方法以及这种阴极电极在燃料电池中的使用。



1. 一种燃料电池的阴极电极,包括:

多孔骨架介质,所述多孔骨架介质的表面被改性成或以其他方式布置成或构建成诱导增强活性行为,其中所述增强活性行为是通过增加所述电极的对于给定体积的表面积的手段,和/或通过增加电极上的反应点的可用性和/或数量而诱导的。

2. 如权利要求1所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括至少一个加大的表面积区。

3. 如权利要求1或2所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括碳的溅射涂覆。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括物理吸附的碳。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括模板碳的沉积。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括化学气相沉积的碳。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括化学气相渗透的碳。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括增加了每单位表面积的电化学反应点的区域。

9. 如权利要求8所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括液态化学改性。

10. 如权利要求8或9所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括至少一个氧化区域。

11. 如权利要求10所述的阴极电极,其中所述至少一个氧化区域是通过暴露于如硝酸或硫酸的强酸和/或如过硫酸铵的强氧化剂而造成的。

12. 如权利要求8至11中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括气相化学改性。

13. 如权利要求12所述的阴极电极,其中所述气相化学改性是通过氧等离子处理而造成的。

14. 如权利要求8至13中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括等离子蚀刻。

15. 如权利要求8至14中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面改性包括热处理。

16. 如权利要求1至15中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述布置或构建能够包括压缩所述电极。

17. 如权利要求16所述的阴极电极,其中所述压缩显著超出推荐的压缩率。

18. 如权利要求1至17中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的80%。

19. 如权利要求1至18中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的70%。

20. 如权利要求 1 至 19 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 60%。

21. 如权利要求 1 至 20 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 50%。

22. 如权利要求 1 至 21 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质是可压缩的。

23. 如权利要求 1 至 22 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括软纤维类结构。

24. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳布。

25. 如权利要求 24 所述的阴极电极,其中所述碳布是梭织或针织的。

26. 如权利要求 25 所述的阴极电极,其中所述碳布是梭织的。

27. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳纸。

28. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳罩。

29. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳 / PTFE 复合介质。

30. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳气凝胶。

31. 如权利要求 1 至 26 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括活性炭布。

32. 如权利要求 1 至 23 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括经压缩的碳毡。

33. 如权利要求 1 至 15 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括刚性碳结构。

34. 如权利要求 33 所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括网状玻璃碳。

35. 如权利要求 1 至 34 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 2mm 的厚度。

36. 如权利要求 1 至 35 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 1mm 的厚度。

37. 如权利要求 1 至 36 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 0.4mm 的厚度。

38. 如权利要求 1 至 37 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 0.25mm 的厚度。

39. 如权利要求 1 至 38 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质呈一个或多个板的形式。

40. 如权利要求 39 所述的阴极电极,其中所述一个或多个板具有 250mm x250mm 的尺寸。

41. 如权利要求 1 至 40 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质的所述表面是对阴极液反应的。

42. 如权利要求 1 至 41 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有 600 至 30000cm²/cm³ 的比表面积。

43. 如权利要求 1 至 42 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有 $3000\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的比表面积。

44. 如权利要求 1 至 43 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 $17\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 的贯通面电阻。

45. 如权利要求 1 至 44 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 的贯通面电阻。

46. 如权利要求 1 至 45 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 80°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。

47. 如权利要求 1 至 46 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 95°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。

48. 如权利要求 1 至 47 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 120°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。

49. 如权利要求 1 至 48 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在升高的压力下为稳定的。

50. 如权利要求 49 所述的阴极电极,其中所述升高的压力大于大气(或周围环境)压力,但小于 5bar 的绝对压力。

51. 如权利要求 1 至 50 中任一项所述的阴极电极,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有至少 $5\times 10^{11}\text{m}^2$ 的孔隙结构渗透性。

52. 如权利要求 1 至 51 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质包括碳或金属中的至少一种。

53. 如权利要求 1 至 52 中任一项所述的阴极电极,其中所述多孔骨架介质是自支承。

54. 如权利要求 1 至 53 中任一项所述的阴极电极,其中所述表面改性、布置或构建导致所述阴极电极的可湿性增加。

55. 一种制造燃料电池的阴极电极的方法,所述方法包括以下步骤:

提供多孔骨架介质;以及

对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性或以其他方式构建或布置以诱导增强活性行为。

56. 如权利要求 55 所述的方法,其中所述对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括:增加所述多孔骨架介质的所述表面积。

57. 如权利要求 56 所述的方法,其中所述多孔骨架介质的所述表面积是通过提供至少一个加大的表面区域而增加的。

58. 如权利要求 55 至 57 中任一项所述的方法,其中所述对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括:

通过碳颗粒对所述多孔骨架介质的所述表面进行溅射涂覆。

59. 如权利要求 58 所述的方法,其中所述溅射工艺包括真空溅射。

60. 如权利要求 55 至 59 中任一项所述的方法,其中所述对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括:

将碳颗粒物理吸附到所述多孔骨架介质上。

61. 如权利要求 60 所述的方法,其中所述物理吸附工艺包括以下步骤:

在载体中提供所述碳颗粒的悬浮物；

使所述多孔骨架介质与所述碳颗粒的所述悬浮物进行接触；以及

蒸发所述载体以使所述碳颗粒通过物理吸附保持沉积在所述多孔骨架介质上。

62. 如权利要求 61 所述的方法,还包括对所述碳颗粒进行热处理以将所述碳颗粒粘接 to 所述多孔骨架介质的步骤。

63. 如权利要求 55 至 62 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括：

用于将碳应用到所述多孔骨架介质的模板法。

64. 如权利要求 63 所述的方法,其中所述模板法包括以下步骤：

将模板应用到所述多孔骨架介质；

在所述模板上方沉积碳；以及

去除所述模板以保留沉积在所述多孔骨架介质的所述表面上的碳。

65. 如权利要求 64 所述的方法,其中所述模板是可溶的。

66. 如权利要求 63 至 65 中任一项所述的方法,其中以特定形式将所述模板布置在所述多孔骨架介质上,所述特定形式是根据所述多孔骨架介质的预定应用而选择的。

67. 如权利要求 55 至 66 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括：

将碳化学气相沉积到所述多孔骨架介质的所述表面上。

68. 如权利要求 55 至 67 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括：

将碳化学气相渗透到所述多孔骨架介质的所述表面上。

69. 如权利要求 55 至 68 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括：

增加每单位表面积的电化学反应点的数量。

70. 如权利要求 69 所述的方法,包括进行液态化学改性以改变所述多孔骨架介质的所述表面的化学性的步骤。

71. 如权利要求 69 或 70 所述的方法,包括对所述多孔骨架介质的所述表面进行氧化的步骤。

72. 如权利要求 71 所述的方法,其中所述氧化步骤是通过使用如硝酸或硫酸的强酸,和 / 或如过硫酸铵的强氧化剂进行的。

73. 如权利要求 55 至 72 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括气相化学改性。

74. 如权利要求 73 所述的方法,其中所述气相化学改性是通过氧等离子处理而造成的。

75. 如权利要求 55 至 74 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进行改性的步骤包括等离子蚀刻。

76. 如权利要求 75 所述的方法,其中所述等离子蚀刻包括：

将微多孔蚀刻到所述多孔骨架介质的所述表面中。

77. 如权利要求 55 至 76 中任一项所述的方法,其中对所述多孔骨架介质的所述表面进

行改性的步骤包括热处理。

78. 如权利要求 55 至 77 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质的构建或布置能包括压缩所述电极。

79. 如权利要求 78 所述的方法,其中所述压缩显著超出推荐的压缩率。

80. 如权利要求 55 至 79 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质是可压缩的。

81. 如权利要求 55 至 80 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 80%。

82. 如权利要求 55 至 81 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 70%。

83. 如权利要求 55 至 82 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 60%。

84. 如权利要求 55 至 83 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质被压缩至小于其原始厚度的 50%。

85. 如权利要求 55 至 84 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括软纤维类结构。

86. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳布。

87. 如权利要求 86 所述的方法,其中所述碳布是梭织或针织的。

88. 如权利要求 87 所述的方法,其中所述碳布是梭织的。

89. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳纸。

90. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳罩。

91. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳 /PTFE 复合介质。

92. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳气凝胶。

93. 如权利要求 55 至 88 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括活性炭布。

94. 如权利要求 55 至 85 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括经压缩的碳毡。

95. 如权利要求 55 至 77 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括刚性碳结构。

96. 如权利要求 95 所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括网状玻璃碳。

97. 如权利要求 55 至 96 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 2mm 的厚度。

98. 如权利要求 55 至 97 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 1mm 的厚度。

99. 如权利要求 55 至 98 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 0.4mm 的厚度。

100. 如权利要求 55 至 99 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有小于 0.25mm 的厚度。

101. 如权利要求 55 至 100 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质呈一个或多个板的形式。

102. 如权利要求 101 所述的方法,其中所述一个或多个板具有 250mm x250mm 的尺寸。
103. 如权利要求 55 至 102 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质的所述表面是对阴极液反应的。
104. 如权利要求 55 至 103 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有 600 至 $30000\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的比表面积。
105. 如权利要求 55 至 104 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有 $3000\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的比表面积。
106. 如权利要求 55 至 105 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 $17\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 的贯通面电阻。
107. 如权利要求 55 至 106 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有不大于 $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 的贯通面电阻。
108. 如权利要求 55 至 107 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 80°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。
109. 如权利要求 55 至 108 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 95°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。
110. 如权利要求 55 至 109 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在 120°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。
111. 如权利要求 55 至 110 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料在升高的压力中为稳定的。
112. 如权利要求 111 所述的方法,其中所述升高的压力大于大气(或周围环境)压力,但小于 5bar 的绝对压力。
113. 如权利要求 55 至 112 中任一项所述的方法,其中通过所述多孔骨架介质的所述表面被改性,所述多孔骨架介质和 / 或材料具有至少 $5\times 10^{11}\text{m}^2$ 的孔隙结构渗透性。
114. 如权利要求 55 至 113 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质包括碳或金属中的至少一种。
115. 如权利要求 55 至 114 中任一项所述的方法,其中所述多孔骨架介质是自支承。
116. 如权利要求 55 至 115 中任一项所述的方法,其中所述表面改性、布置或构建导致所述阴极电极的可湿性增加。
117. 一种燃料电池,所述燃料电池具有根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极。
118. 一种根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极在燃料电池中的使用。
119. 一种根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极在用于移动电话天线杆的后备电源应用中的使用。
120. 一种根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极在需要大约 2 至 10kW 功率的计算机系统应用中的使用。
121. 一种根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极在固定电源应用中的使用,所述固定电源应用包括替代离网应用的柴油发动机或更大的后备电源。
122. 一种根据权利要求 1 至 54 中任一项所述的阴极电极在包括汽车的交通应用中的使用。

123. 一种基本如本文中参照附图所描述的且如附图中所图示的燃料电池的阴极电极。
124. 一种制造基本如本文中参照附图所描述的且如附图中所图示的燃料电池的阴极电极的方法。
125. 一种具有基本如本文中参照附图所描述的且如附图中所图示的阴极电极的燃料电池。
126. 一种基本如本文中参照附图所描述的且如附图中所图示的阴极电极的使用。

阴极电极材料

[0001] 本发明总体上涉及燃料电池的阴极电极,尤其是涉及阴极电极,该阴极电极的表面被改性成或以其他方式布置成或构建成诱导增强活性行为。本发明还公开了制造这种阴极电极的方法。此外,还描述了具有这种类型的阴极电极的燃料电池。还提供了这种阴极电极在燃料电池中的使用。

[0002] 例如,阴极电极已在如燃料电池的应用中使用了多年,并且这些技术是公知的。在特定的应用中,碳通流电极可用作阴极。这种电极的主要任务包括:提供其上可发生电化学反应的表面积;通过双极板或单极板将电子传输到外部电路并且将电极/液界面形成到外部电路中;支承易碎的高分子电解质膜;以及实现通过电极的反应物的最佳流。

[0003] 图1中示出了这种类型的电极的示例。通过图1,可以观察到电极(总体上被标识为1)是由位于薄膜7与双极板9之间的多孔电极材料3构成的。阴极液流由箭头5指示。

[0004] 如果电极不执行任何其(上述的)主要功能时,则导致电化学反应速率降低或者可能对电池部件造成损伤。

[0005] 多种材料已被建议或适用于制造阴极电极,但是面临着许多缺陷,包括较差的表面积可用性和较差的导电性。

[0006] 例如当与替代性电极材料相比时,刚性碳电极,如网状玻璃碳(RVC)电极的用于反应的表面积可用性相对较差。RVC电极的另一缺陷在于,电极的链端的尖点通过高分子电解质膜可导致穿孔和短路。这还使得RVC电极难以被制成足够纤细的配置。

[0007] 较软纤维类电极(如碳毡)提供了比RVC更大的表面积,但是表现出低导电性。毡在电极腔内增加的压缩已知是有助于提升导电性的,但是这经常还伴随着增加对于流体流的电阻,增加将电解液泵浦穿过该材料所需的能量。此外,这种压缩力可能因碳纤维的破损而对毡材料造成损伤。

[0008] 其他材料包括高表面积的活性炭,与用于印刷到燃料电池的阳极上的催化剂油墨的材料相似,但是高表面积的活性炭对于允许足够的液态电解液流过微米级孔隙结构和纳米级孔隙结构来说是不利的,这是非常不符合要求的。

[0009] 通过下面的描述,本发明是如何解决与已知的布置相关的上述缺陷并且提供迄今没有考虑到或者可能无法通过现有技术结构实现的许多附加的优点将是显而易见的。

[0010] 根据本发明的第一方面,提供了一种燃料电池的阴极电极,其包括:多孔骨架介质,多孔骨架介质的表面被改性成或以其他方式布置成或构建成诱导增强活性行为,其中增强活性的行为是通过增加电极的对于给定体积的表面积的手段,和/或通过增加电极上的反应点的可用性和/或数量而诱导的。

[0011] 可取的电极材料可以通过可用材料的改性而实现的,从而获得满足燃料电池的电极的需求(如上所述)的材料。电极结构提供应用所需的导电性、液态电解液流动分布和薄膜支承,通过该电极结构开始可以是有利的,并且将该电机结构的表面改性至足以获得显著的性能改善。

[0012] 例如,“诱导增强活性行为”是指与在不存在所述改性、布置、或构建的相同电极相比,阴极电极将以更高效率执行,以便通过电极的相同容量可以产生更多的电力。可以通过

多种方法实现表面的改性,例如,第一种技术可以是增加电极的有效表面积。另一种方式可以是改变电极的表面化学性以便出现在电极表面处的特定官能团的似然性增加,从而增加可用于反应的表面的比率。

[0013] “或者以其他方式布置或构建”将被理解为,多孔电极材料包括如本文中所定义的必要属性以诱导增强活性行为。这些必要属性可以包括:例如,具有对与反应物进行反应而言足够高的表面积可用性和/或在表面上具有足够大量的反应点以促进反应行为,以及参照所附权利要求书中的其他相关或独立的属性等等。

[0014] 将理解在一个或多个实施方式中,多孔电极材料(骨架介质)可以包括:具有影响如本文所述的增强活性行为的必要属性的现有材料。例如,这可以包括:未改性的基板或多孔电极介质,未改性的基板或多孔电极介质可以等同地用于燃料电池应用中并且通过其固有的属性优势诱导增强活性行为。也就是说,在一些实施方式中,本发明可以是在没有多孔骨架介质的改性的情况下实现的。通过这种方法,多孔骨架介质可以被“以其他方式布置或构建”。

[0015] 虽然燃料电池近几年才成为了重要的实际考虑,但燃料电池已知为用于便携式应用中,如已在汽车和便携式电子产品技术中使用多年。在其最简单的形式中,燃料电池是电化学能转换装置,用于将燃料和氧化剂转换成反应产物,以在工艺中产生电和热。在这种电池的一种示例中,氢作为燃料,空气或氧作为氧化剂,而反应产物是水。气体分别供给到通过固态或液态电解液分离的催化、扩散型电极中,电解液在两个电极之间携带充电的颗粒。在间接或氧化还原燃料电池中,氧化剂(和/或在一些情况下为燃料)不在电极处直接进行反应,而是通过氧化还原电对的还原形式(燃料的氧化形式)反应以氧化电极,并且该氧化种类被提供到阴极。

[0016] 本发明特别感兴趣之处在于,在电池的阴极区域(电极)处发生反应。通过改变电极的表面化学性,可实现增强的电化学反应,从而增强电极的导电性和/或效率。

[0017] 如定义在权利要求1中的阴极电极在燃料技术应用中可以是非常有效的,燃料技术应用例如为移动电话天线杆的后备电源和需要大约2至10kW功率的计算机系统,如替代离网应用的柴油发动机组的固定电源或者更大的后备电源,以及包括汽车的交通应用。

[0018] 增强活性行为是通过增加电极的对于给定体积的表面积的手段,和/或增加电极上的反应点的可用性和/或数量而诱导的,后者增加对于用于电化学反应的有效表面积。

[0019] 多孔骨架介质的表面改性可以包括至少一个加大的表面积区。也就是说,改性是通过增加电极的表面积而进行的。暴露于反应物的电极材料的表面量的增加将使发生电化学反应的机会变多。

[0020] 介质的表面改性可以包括:提供碳的溅射涂覆。使用溅射技术,能够将活性电极材料(例如,碳)的小颗粒沉积到支承结构(多孔骨架介质)上。有利的是,用于涂覆工艺的参数控制可准许经沉积的颗粒的形态学控制。形态学控制能够使暴露于反应物的表面积量被优化。

[0021] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:物理吸附的碳。这种类型的表面改性包括用于表面改性的高表面积或电化学性质而选择的碳颗粒的添加。对沉积的附加碳的类型选择能力给出了对表面活性处理的高度控制。特定的高表面积碳可被选择以最大化特定的阴极电解液的反应性。

[0022] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:提供模板碳的沉积物。该技术包括在添加碳之前使用模板前驱。除了增加电极的表面积以外,该技术还允许在电极表面形态学上(通过模板的选择)和电极表面化学性上(通过碳前驱和处理条件的选择)的大量控制。

[0023] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:提供化学气相沉积的碳。化学气相沉积(CVD)技术可被利用以使用多孔骨架介质的表面作为支承骨架来“增长”附加的碳结构。条件(附加的碳类是在该条件下形成在表面上)的改变和调节允许使电极的微结构定制地产生。

[0024] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:提供化学气相渗透的碳。化学气相渗透(CVI)技术可以被利用以与(上述)CVD技术相似的方式使附加的碳“增长”。

[0025] 用于改善阴极电极的生产率和/或效率的有效技术是改变阴极电极表面化学性,以便电极变得更易于对反应物进行反应。通过这种方法,介质表面被改性以诱导增强活性行为。因此,介质的表面改性可以包括:增加了每单位表面积的电化学反应点的区域。通过增加每单位表面积的反应点数量,也即是说,通过增加反应点密度,特定官能团的似然性增加,特定官能团的似然性对于满足液态反应物进行反应而言是必要的。更高比率的反应点增加燃料电池的电流和功率密度。

[0026] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:液态化学改性。这种技术的至少一种优点在于能够利用市场上可买到的低价的处理剂,以保持执行这种处理的额外花费低廉。另一种优点在于所用的具体处理剂可以被定制以产生具体阴极电解液所需的最佳表面改性。

[0027] 根据所用的阴极电解液,介质的表面改性可以包括:至少一个氧化区域。通过对介质表面进行氧化,改变介质表面的表面化学性,由此增加用于反应物之间进行反应的反应点数量。当然,将理解的是表面可以包括许多氧化区域。

[0028] 在至少一个或多个实施方式中,至少一个氧化区域可以通过暴露于如硝酸或硫酸的强酸和/或如过硫酸铵的强氧化剂而实现的。

[0029] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:气相化学改性。气相化学改性作用为生成用于发生反应的更多的表面活性点。这种技术的特定优点在于,气体处理工艺无需电极的后处理净化、可以获得良好的空渗透并且可以定制选择一种或多种处理气体以使最终产物的表面化学性符合阴极溶液的特殊要求。

[0030] 例如,气相化学改性可以通过氧等离子处理而实现的。根据所使用的阴极电解液,这可能是非常有利的。

[0031] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:等离子蚀刻。用于将微多孔蚀刻到多孔骨架介质的表面中的等离子体的控制使用可以增加表面积并且与材料的原始状态相比,可以将材料的导电性、支承和流动保持在令人满意的水平。

[0032] 附加或替代性地,介质的表面改性可以包括:热处理。电极的热处理可以诱导微多孔以改变多孔骨架介质的表面化学性,由此改善阴极电极的生产率。这种技术的特定优点在于,不需要额外的试剂,从而减少了复杂的处理并且潜在地节约了成本。

[0033] 介质的布置或构建可以包括:压缩电极。在以前就已经认为,液流电池中的碳电极和电化学反应物应该仅仅被压缩至其原始厚度的80%(例如,参见 Montiel et al. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4501-4511)。然而,发明人惊奇地发现,对于一些燃料电池应用而

言,当被压缩至远小于其原始厚度的 80% 时,一些阴极材料可以给出最适宜的性能。在一些情况下,在阴极材料被压缩至小于其原始厚度的 50% 时获得了最合适的性能。在不希望受到理论的约束的情况下,这种压缩在靠近薄膜表面区域中增加了介质的导电性和阴极的面积。这些优点比流量的减少还令人惊讶,流量的减少也是通过压缩所得的结果。在压缩前后,电极可以或可以不被进一步改性。

[0034] 由此,阴极电极的布置或配置可以包括:将多孔电极压缩至小于其原始厚度的 80%,优选为小于 70%,更优选为小于 60%,甚至更优选为小于其原始厚度的 50%。

[0035] 本领域技术人员将认识到,上文中提到的用于对多孔骨架介质的表面化学性进行改性的技术可以是单独或以组合的方式使用的。上述技术的组合可能对诱导阴极电极的增强活性行为产生增强效果,诱导阴极电极的增强活性行为是相当有必要的。

[0036] 多孔骨架介质可以包括刚性碳结构。这可以改善电极的强度和耐用性并且在所有方向上表现出良好的导电性。

[0037] 多孔骨架介质可以包括网状玻璃碳(RVC)。RVC 是微多孔、玻璃状碳电极材料。在宽范围的工艺条件上 RVC 提供表面积对体积的高比率和最小反应性,结合低成本和简单的操纵。具有 RVC 电极的电化学电池的设计允许均匀的电流和均匀的电位分布、低欧姆内阻和电活性物质对电极表面的高传输率。

[0038] 多孔骨架介质可以包括软纤维类结构。软纤维类结构可以提供暴露于反应物的优越的表面积。

[0039] 多孔骨架介质可以包括经压缩的碳毡。毡在电极内的压缩可有助于增加导电性。

[0040] 在一个实施方式中,多孔骨架介质包括碳/PTFE 复合介质。在其他实施方式中,多孔骨架介质包括碳气凝胶。在另外的实施方式中,多孔骨架介质可以包括碳布。这种碳布可以包括 Zorflex 活性炭布。在另外的实施方式中,多孔骨架介质可以包括碳纸或碳罩。

[0041] 在另一实施方式中,多孔骨架介质可以包括碳布。发明人惊奇地发现了在一些情况下布材料的织法可以改变阴极的性能。织法的改变被认为是改变了阴极电解液的流动特性,由此允许对形成进行调节。优选地,布是梭织或针织的。

[0042] 通过介质表面被改性,多孔骨架介质和/或材料可以具有不大于 2mm 的厚度;更具体地,小于 1mm 的厚度;更具体地,小于 0.4mm 的厚度;更具体地,小于 0.25mm 的厚度。通过这种方法,厚度可以在 0.01mm 至 2mm 的范围内。当被纳入到操作燃料电池系统中时,因为整体更薄的电池将导致对于燃料电池的更高的容积和重量的功率密度,所以厚度的减小是可取的。对于燃料电池系统的设计这些参数可以被认为是关键的。

[0043] 多孔骨架介质可以呈一个或多个面板的形式。更具体地,一个或多个面板可以具有 250mm x 250mm 的尺寸。例如,这种尺寸可能特别适合于简化电极的制造并且便于运输。

[0044] 多孔骨架介质的表面可以是对阴极液反应的。因为即使是在降低了能力的情况下如果支承材料区域在工艺期间得不到处理,则支承材料区域仍然能够执行电极反应,这是有利的。

[0045] 通过介质表面被改性,多孔骨架介质和/或材料可以具有 600 至 30000cm²/cm³ 的比表面积。在一个或多个实施方式中,比表面积可以是 3000cm²/cm³。指定的表面积显著大于传统电极,这使得根据本发明而形成的电极特别适合于在导电性和发电性方面增加燃料电池的生产率。

[0046] 通过介质表面被改性,多孔骨架介质和 / 或材料可以具有不大于 $17\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 的贯通面电阻。更具体地,贯通面电阻可以不大于 $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 。该值包括具有双极板的接触电阻。在燃料电池中通常需要低电阻以减少由通过燃料电池的相关部件的导电而产生的效率损失。

[0047] 通过介质表面被改性,多孔骨架介质和 / 或材料可以在 80°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中;替代性或附加地,可以在 95°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中;替代性或附加地,可以在 120°C 中稳定在 pH0 的氧化环境中。待被稳定在这种环境中的电解结构的故障可能导致电极的恶化,电化学性能的降低,并且可能影响机械稳定性和 / 或通过腐蚀产物污染燃料电池系统。

[0048] 燃料电池还可以在高压下进行操作,并因此,通过介质表面被改性,多孔骨架介质和 / 或材料可以稳定在这种压力下。优选为,燃料电池在高于大气(或周围环境)压力且低于 5bar 的绝对压力的下进行操作。

[0049] 通过介质表面被改性,多孔骨架介质和 / 或材料可以具有至少 $5\times 10^{11}\text{m}^2$ 的孔隙结构渗透性。处于该水平的渗透性提供足够易于流动的液态阴极电解液反应物。

[0050] 多孔骨架介质可以包括碳或金属中的至少一种。有利的是,本发明提供对碳电极基础结构改性的灵活性,例如,通过附加的碳对该碳电极基础结构进行涂覆和 / 或通过对碳电极基础结构的表面化学性进行改变以增加用于反应性的有效表面积,而碳电极基础结构的表面化学性是通过在碳电极基础结构的表面上生成更加活性的点而改变的。此外,通过对电极涂覆如本文所述的活性碳表面,本发明还能够利用其他电化学惰性的结构(例如,多孔金属),其他电化学惰性的结构提供电极的其他要求。例如,多孔骨架介质可以包括铂族金属和较不活跃的金属中的一种或多种,较不活跃的金属包括不锈钢、奥氏体镍铬基高温合金和钛。

[0051] 多孔骨架介质可以是自支承的。通过这种方法,多孔骨架介质没必要需求用于支承的任何其他装置并且可以用作独立式结构。

[0052] 在另一实施方式中,本发明的阴极电极的表面改性、布置、构建使阴极电极的可湿性得到提升。这可以通过减小泵浦阴极电解液所需压力并由此减小寄生损失而导致更有效的燃料电池。

[0053] 另一方面,本发明设想一种制造燃料电池的阴极电极的方法,该方法包括以下步骤:提供多孔骨架介质;以及对介质表面进行改性或以其他方式布置或构建以诱导增强活性行为。

[0054] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:增加介质的表面积。

[0055] 介质的表面积可以通过提供至少一个加大的表面积区而增加的;也就是说,例如在相同电极上具有比相邻区域更大的比表面积的区域。

[0056] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:通过碳颗粒对介质表面进行溅射涂覆。

[0057] 在特定的实施方式中,溅射工艺可以包括:真空溅射。

[0058] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:将碳颗粒物理吸附到介质上。物理吸附工艺可以包括以下步骤:在载体中提供碳颗粒的悬浮物;使介质与碳颗粒的悬浮物接触;以及蒸发载体以使碳颗粒通过物理吸附保持沉积在介质上。有利的是,通过使用该技术被沉积的颗粒保持在适当位置上,颗粒是通过物理吸附和 / 或可以进一步包括对碳颗粒进行热处理以粘接到介质的方法而沉积的。有利的是,如全氟磺酸(RTM)的质子导电聚合物可以

被用作附接碳颗粒的手段。通过这种方法,因为多孔骨架介质的主骨架将传送用于大部分传导通路的电子,所以使得较差的导电性得到改善,较差的导电性可能是(通常使用的)高表面积碳的制约因素。

[0059] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:用于将碳应用到介质的模板法。

[0060] 模板法可以包括以下步骤:将模板应用到介质;在模板上方沉积碳;以及去除模板以保留沉积在介质表面上的碳。可以选择模板以在电极表面上赋予碳的期望配置。

[0061] 在一个或多个实施方式中,模板可以是可溶的。这可以使得模板更加容易被去除。

[0062] 可以以特定形式将模板布置在介质上,该特定形式被选择用于介质的预定应用。

[0063] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:将碳化学气相沉积到介质表面。

[0064] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:将碳化学气相渗透到介质表面。

[0065] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:增加每单位表面积的电化学反应点的数量。当与传统的阴极电极燃料电池相比时,这可以通过卓越的发电量增加电极的生产率并因此增加燃料电池的生产率。

[0066] 该方法可以包括:进行液态化学改性以改变介质的表面化学性的步骤。

[0067] 该方法可以附加或替代性地包括:对介质表面进行氧化的步骤。

[0068] 在一个或多个实施方式中,氧化步骤可以通过使用如硝酸或硫酸的强酸和/或如过硫酸铵的强氧化剂而进行的。

[0069] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:气相化学改性。

[0070] 气相化学改性可以通过氧等离子处理而造成的。

[0071] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:等离子蚀刻。

[0072] 等离子蚀刻可以包括:将微多孔蚀刻到介质表面中。

[0073] 对介质表面进行改性的步骤可以包括:热处理。

[0074] 另一方面,本发明设想具有如本文所述的阴极电极的燃料电池。

[0075] 燃料电池可以采用**FlowCath®**的技术;即,氢被催化在阳极上的燃料电池。电子和质子被收集到含有氧化还原催化剂体系的溶剂中,该溶剂持续地从堆栈流动到外部再生容器中。在再生容器中,阴极电解液与空气接触,电子、质子和氧通过空气反应形成水,该形成的水以蒸汽方式离开再生容器。然后,阴极电解液流回到电池。

[0076] 在另一方面,本发明考虑如本文所描述的阴极电极在燃料电池中的使用。

[0077] 现在将参照附图仅仅以示例的方式更加具体地描述本发明,在附图中:

[0078] 图1示出介入高分子电解质膜与双极板之间的多孔骨架介质的侧视图;

[0079] 图2是根据具有改性成强化电化学反应的表面的本发明而形成的多孔骨架介质的局部侧视图;

[0080] 图3示出具有电极的燃料电池与控制电池的燃料电池性能进行对比的图表,其中电极经历了根据本发明实施方式的溅射涂覆处理;

[0081] 图4示出具有电极的燃料电池与控制电池的燃料电池性能进行对比的图表,其中根据本发明实施方式形成的电极经历了使用模板以将附加的高表面积碳添加到电极中的处理工艺;

[0082] 图5示出具有电极的燃料电池与控制电池的燃料电池性能进行对比的图表,其中根据本发明实施方式形成的电极经历了使用氧化剂以增加表面上的反应点的前处理工

艺；

[0083] 图 6 示出具有电极的燃料电池与控制电池的燃料电池性能进行对比的图表，其中根据本发明实施方式形成的电极经历了使用气相化学改性以增加电极表面上的活性反应点比率的前处理工艺；

[0084] 图 7 示出在 0.80V 的开路电压下(使用极化曲线和功率密度曲线)对燃料电池与控制电池的性能进行对比的图表，其中燃料电池具有根据本发明实施方式形成的电极，该电极经历了用于增加电极表面上的活性反应点比率的前热处理工艺；

[0085] 图 8 示出在 0.80V 的开路电压下(使用极化曲线和功率密度曲线)对燃料电池与控制电池的性能进行对比的图表，其中燃料电池具有根据本发明实施方式形成的电极，该电极经历了浸泡在硝酸或硫酸中而后进行热处理以增加电极表面上的活性反应点比率的前处理工艺；

[0086] 图 9 示出在 0.80V 的开路电压下(使用极化曲线和功率密度曲线)对燃料电池与控制电池的性能进行对比的图表，其中一种燃料电池具有根据本发明实施方式形成的电极，该电极经历了浸泡在硝酸或硫酸中而后进行热处理，而另一种燃料电池具有根据本发明实施方式形成的电极，该电极单独经历用于增加电极表面上的活性反应点比率的前热处理；

[0087] 图 10 示出经历了根据本发明实施方式的热处理的石墨毡阴极电极与控制石墨毡阴极电极的不同的亲水性；

[0088] 图 11 示出经历了根据本发明实施方式的酸处理和热处理的石墨毡阴极电极与控制石墨毡阴极电极的不同的亲水性；

[0089] 图 12 示出本发明的阴极的性能对于压缩的变化；以及

[0090] 图 13 示出根据本发明的阴极的性能与现有技术的阴极的性能的对比，以及演示通过改变碳布电极的织法而改变的性能。

[0091] 参照图 2，图 2 示出了总体上标识为 11 的多孔骨架介质的侧视图。多孔骨架介质 11 的表面 13 被配置成沿着表面 13 呈现半球形凹陷的形式。例如，各个半球形凹陷由 15 表示。在本实施方式中，半球形凹陷 15 彼此毗连。半球形凹陷 15 构成多孔骨架介质 11 的表面 13 的改性。由此，表面 13 已改性成诱导增强活性行为。通过这种方法，以这种方式形成的电极将在如质子的反应物与氧的表面积增加方面具有优异的电化学性能以产生更多的每单位体积的电流密度。

[0092] 现在参照图 3，图 3 示出了对具有未改性的 RVC 阴极电极的燃料电池与具有经历了溅射涂覆处理的较小 RVC 电极的燃料电池进行直接对比的图表。在两种情况下，阴极是每英寸具有 5 倍压缩的 100 个孔的 RVC，该 RVC 的尺寸为 50x63x2mm(如讨论的那样，RVC 电极被进一步修饰成图 3 中的虚线)。标准化气体扩散层(碳纸，厚度约为 0.3mm)被设置在双极板与 RVC 电极之间以增加连接的导电性。碳罩(10g/m²)被设置在 RVC 电极与薄膜之间。薄膜是市场上可买到的薄膜电极组件，该薄膜电极组件具有 50 微米的薄膜厚度和 50x50mm 的活性区域以及 0.3mg Ptcm⁻² 的阳极催化剂负载。使用了多金属氧酸盐阴极(水中 0.3 摩尔的 Na₄H₃[PMo₈V₄O₄₀]. (H₂O)_x 溶液)，具有 240ml/min 的阴极流和 79–86℃ 的电池温度。厚度约为 0.3mm 的标准化气体扩散层被用于阳极室中。阳极室中的氢气压力是 1.5–2bar 的绝对压力。通过实线示出了控制燃料电池的结果，而通过虚线示出了具有根据本发明实施方式形成的阴极电极的燃料电池的结果。实验性阴极电极是在 0V 加速的情况下沉积 51 μg/

cm² 的碳材料而形成的。除非另有提及,则所使用的操作条件、其他燃料电池部件和阴极溶液是相同的。在虚线的极化曲线中可以观察到,溅射涂覆样本的性能显著优于(对于给定电流的较高的电池电压)由实线的极化曲线表示的控制样本。

[0093] 现在参照图 4,示出了与图 3 所示的图表相似的图表。然而,在本附图中,图 4 示出了燃料电池与控制电池的燃料电池性能的直接对比,其中控制电池具有未改性的 RVC 阴极电极,而燃料电池具有相似的 RVC 电极但该 RVC 电极经历了使用模板以将附加的高表面积碳添加到现有的 RVC 支承结构(多孔骨架介质)的处理工艺。除非另有提及,则所使用的操作条件、其他电池部件和阴极溶液与图 3 中的操作条件、其他电池部件和阴极溶液是相同的。在虚线的极化曲线中可以观察到,具有附加的模板化碳的实验性样本的性能显著优于(对于给定电流的较高的电池电压)由实线的极化曲线表示的控制样本。

[0094] 图 5 示出对燃料电池与控制电池的燃料电池性能进行对比的进一步测试的结果,其中控制电池具有未改性的 RVC 阴极电极,而燃料电池具有相似的 RVC 电极但该 RVC 电极经历了使用氧化剂的前处理工艺。在本实施方式中,氧化剂是以增加电化学表面上的活性反应点比率的目的而使用的过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)处理液。薄膜是市场上可买到的薄膜电极组件,该薄膜电极组件具有 25 微米的薄膜厚度且具有 0.4mg Pt cm⁻² 的阳极催化剂负载,除了这点与图 3 中不同以外,除非另有提及,则所使用的操作条件、其他燃料电池部件和阴极溶液与图 3 中的操作条件、其他燃料电池部件和阴极溶液是相同的。在虚线的极化曲线中可以观察到,经历了前电极处理的实验性样本的性能显著优于(对于给定电流的较高的电池电压)由实线的极化曲线表示的控制样本。

[0095] 图 6 还示出实验的另一示例,该示例中对燃料电池的性能与控制电池的燃料电池性能进行了对比,其中控制电池具有未改性的 RVC 阴极电极,而燃料电池具有相似的 RVC 电极但该 RVC 电极经历了使用氧等离子处理以增加电极表面的活性点比率的前处理工艺。除非另有提及,则所使用的操作条件、其他燃料电池部件和阴极溶液与图 5 中的操作条件、其他电池部件和阴极溶液是相同的。在虚线的极化曲线中可以观察到,经历了前电极处理的实验性样本的性能显著优于(对于给定电流的较高的电池电压)由实线的极化曲线表示的控制样本。

[0096] 图 7 示出在 0.80V 的开路电压下对控制电池的性能与燃料电池的性能进行对比的测试结果,其中控制电池具有未改性的石墨毡阴极电极,而燃料电池具有相似的石墨毡电极但该石墨毡电极经历了(在空气中)在 400℃、450℃或 500℃ 中进行 2 个小时的前热处理。在所有情况下,石墨毡电极都是 50x63mm 的聚丙烯腈石墨毡并具有 2.5mm 的厚度,该厚度在电池构建期间被压缩成 1.1mm。阴极电极与市场上可买到的薄膜电极组件相邻地进行固定,该薄膜电极组件具有 50x50mm 的活性区域和 15 微米的薄膜厚度以及 0.3mg Pt cm⁻² 的阳极催化剂负载。使用了多金属氧酸盐阴极(水中 0.3 摩尔的 Na₄H₃[PMo₈V₄O₄₀].(H₂O)_x 溶液),具有 160ml/min 的阴极流和 75-80℃ 的电池温度。厚度约为 0.3mm 的标准化气体扩散层(碳纸)被用于阳极室中。阳极室中的氢气压力是 1.5-2bar 的绝对压力。在本实施方式中,处理是以增加电化学表面上的活性反应点比率的目的而进行的。除非另有提及,则所使用的操作条件、燃料部件和阴极溶液是相同的。图 7a 示出通过实验得出的极化曲线,而图 7b 示出功率密度曲线。从图中可以观察到,在 0.80V 下经历了 450℃或 500℃的前电极处理的实验性样本的性能优于(对于给定电流的较高的电池电压 / 功率密度)控制样本。在

500℃中进行处理后的性能是显著优秀的。然而,在 400℃中的样本却未表现出改善。这表明热处理必需针对具体材料。在不希望受到理论的约束的情况下,可以认为,对于活性化石墨毡的表面,400℃是过低的温度,因此需要慎重地选择温度(在该温度中对材料进行处理)以取得改善的性能。

[0097] 图 8 示出在 0.80V 的开路电压下对控制电池的性能与燃料电池的性能进行对比的另一测试结果,其中控制电池具有未改性的石墨毡阴极电极,而燃料电池具有相似的石墨毡电极但该石墨毡电极经历了多重前热处理工艺。在所有情况下,石墨毡电极都是 50x63mm 的聚丙烯腈石墨毡并具有 2.5mm 的厚度,该厚度在电池构建期间被压缩成 1.1mm。阴极电极与市场上可买到的薄膜电极组件相邻地进行固定,该薄膜电极组件具有 50x50mm 的活性区域和 15 微米的薄膜厚度以及 0.3mg Pt cm⁻² 的阳极催化剂负载。首选,在室温中将经处理的电极被留下以在浓硝酸或浓硫酸中浸泡 5 个小时,而后彻底冲洗。然后,改性后的毡在 450℃或 500℃下(在空气中)加热 2 个小时。使用了多金属氧酸盐阴极(水中 0.3 摩尔的 Na₄H₃[PMo₈V₄O₄₀]. (H₂O)_x 溶液),具有 160ml/min 的阴极流和 75-80℃的电池温度。厚度约为 0.3mm 的标准化气体扩散层(碳纸)被用于阳极室中。阳极室中的氢气压力是 1.5-2bar 的绝对压力。在本实施方式中,处理是以增加电化学表面上的活性反应点比率的目的而进行的。除非另有提及,则所使用的操作条件、燃料部件和阴极溶液是相同的。图 8a 示出通过实验得出的极化曲线,而图 8b 示出功率密度曲线。从图中可以观察到,经历了 450℃的前电极处理的实验性样本的性能显著优于(对于给定电流的较高的电池电压/功率密度)控制样本。然而,500℃的处理却得到了更低性能。这再一次表明根据所使用材料选择条件的重要性。

[0098] 图 9 是图 7 和图 8 所示图表的组合,对单独进行热处理的性能与热处理和酸处理结合的性能进行了对比。从图表中可以观察到,相比于单独进行热处理,450℃的热处理与酸处理的结合更多的改善了燃料电池的性能。

[0099] 图 10 和图 11 示出进行了上述处理的石墨毡阴极电极的不同的亲水性。图 10a 表示控制样本,图 10b 是经过 400℃处理后的样本,图 10c 是经过 450℃处理后的样本,图 10d 是经过 500℃处理后的样本。图 11a 表示控制样本,图 11b 是经过硫酸处理和 450℃热处理后的样本,图 11c 是经过硝酸处理和 450℃热处理后的样本,图 11d 是经过硫酸处理和 500℃热处理后的样本,图 11e 是经过硝酸处理和 500℃热处理后的样本。图 10 和图 11a 是从吸液管滴下一滴水并且在 60 秒后拍摄的照片。图 11b、图 11c、图 11d 和图 11e 是从吸液管滴下一滴水并且在 1 秒后拍摄的照片。似乎看来,经处理的阴极表面的可湿性(亲水性)被发现是高于未经处理的阴极表面。这提供了优点,如可湿性加大的毡将更加易于使阴极溶液泵浦穿过,这将通过减少泵浦阴极所需的压力构成更加有效的燃料电池,由此减少寄生损失。此外,这些附图表明,通过对石墨毡的处理将可以获得最适宜的可湿性。图 10d 的毡表现出了最佳性能(参见图 7),图 11b 的毡亦是如此(参见图 8)。由此,这两个毡之间的可湿性可以提现最适宜的效果,并且相对于该水平的增加或减小都会不利于毡的性能。

[0100] 图 12 示出使用石墨毡电极操作的本发明的燃料电池在不同压缩比下的性能数据(极化曲线)。在所有情况下,石墨毡电极都是 50x63mm 的聚丙烯腈石墨毡并具有 2.5mm 的厚度,该厚度在实验(在附图图例中给出了百分比压缩)期间被压缩成更小的厚度。阴极电极与市场上可买到的薄膜电极组件相邻地进行固定,该薄膜电极组件具有 50x50mm 的活性区

域和 25 微米的薄膜厚度以及 0.4mg Pt cm^{-2} 的阳极催化剂负载。使用了多金属氧酸盐阴极(水中 0.3 摩尔的 $\text{Na}_4\text{H}_3[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 溶液), 具有 240ml/min 的阴极流和 79–82°C 的电池温度。厚度约为 0.3mm 的标准化气体扩散层(碳纸)被用于阳极室中。阳极室中的氢气压力大约是 2bar 的绝对压力。燃料电池在不同的阴极压缩率下运行并对性能进行监控。如图 12 所示, 性能随着压缩率增加而改善, 并且压缩至原始厚度 46% 的毡表现出最佳性能。

[0101] 图 13 示出使用具有约 0.5mm 厚度的碳布电极操作的本发明的燃料电池与使用 2mm 厚度的网状玻璃碳电极的燃料电池进行对比的性能数据(极化曲线)。RVC 电极的阴极室与图 3 中所描述的阴极室相似。针织碳布(knitted 碳布)原始厚度为 0.47mm。在构建燃料电池时, 该电极与薄膜相邻地进行设置并且压缩至 0.35mm。梭织碳布(woven 碳布)原始厚度为 0.528mm。在构建燃料电池时, 该电极与薄膜相邻地进行设置并且压缩至 0.35mm。对于图 13 中的所有燃料电池而言, 薄膜是市场上可买到的电极薄膜组件, 该电极薄膜组件具有 50x50 的活性区域和 25 微米的厚度以及 0.4mg Pt cm^{-2} 的阳极催化剂负载。厚度约为 0.3mm 的标准化气体扩散层(碳纸)被用于阳极室中。阳极室中的氢气压力大约是 2bar 的绝对压力。使用了多金属氧酸盐阴极(水中 0.3 摩尔的 $\text{Na}_4\text{H}_3[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 溶液), 并且 RVC 电极、梭织碳布电极和针织碳布电极分别具有 240ml/min 的阴极流。电池温度为 79–82°C。图 13 表现出相比于现有技术的阴极性能, 本发明的阴极性能得到了提高。此外, 图 13 还表现出相比于针织布电极的性能, 梭织布电极的性能得到了提高。因此, 这表明布材料的梭织可以针对燃料电池的需求。

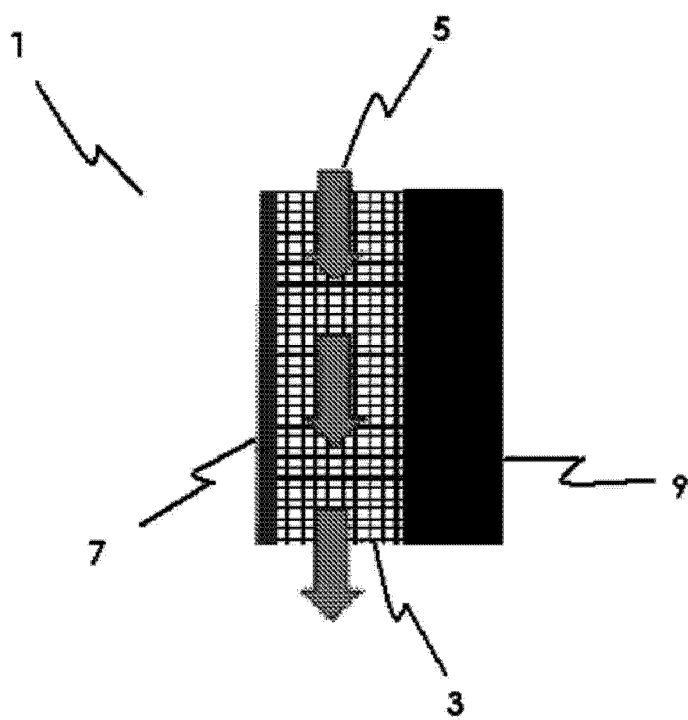


图 1

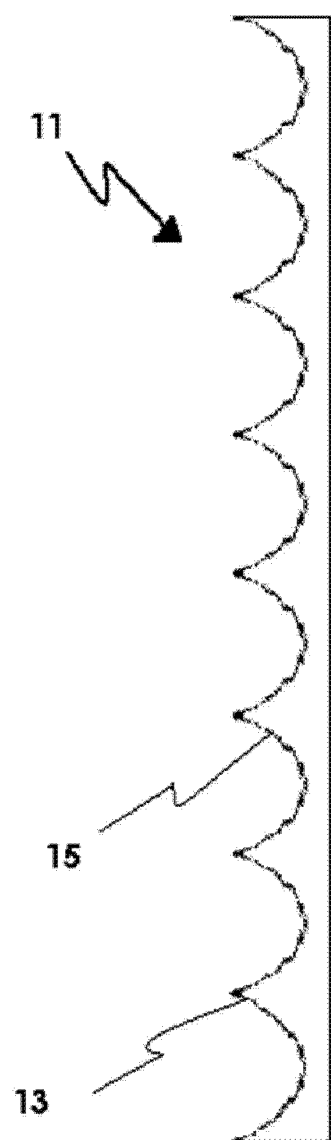


图 2

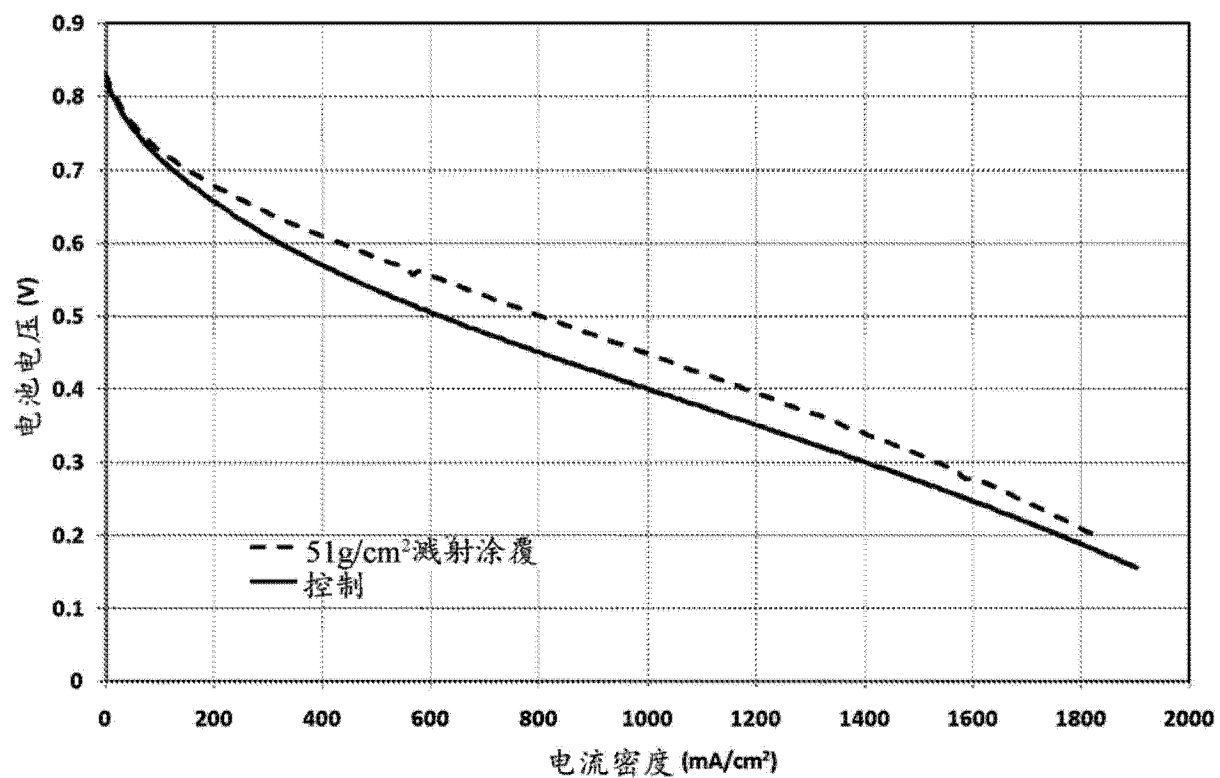


图 3

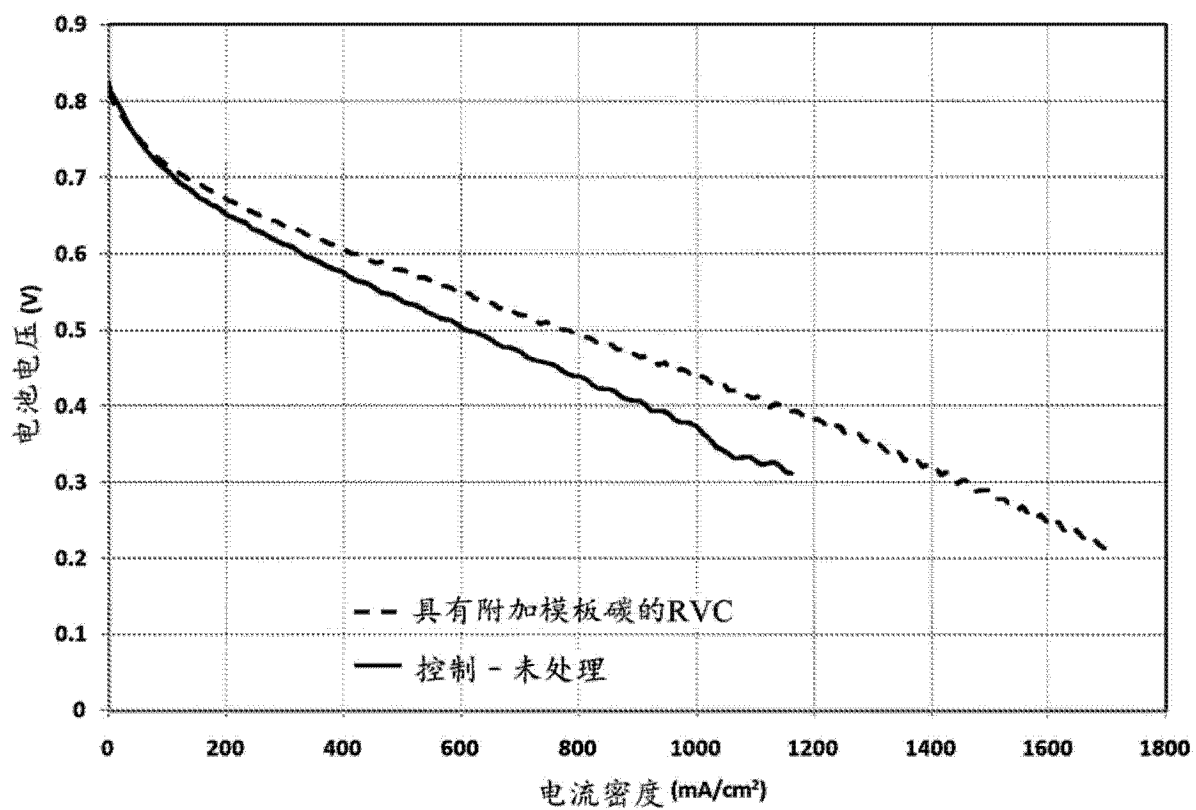


图 4

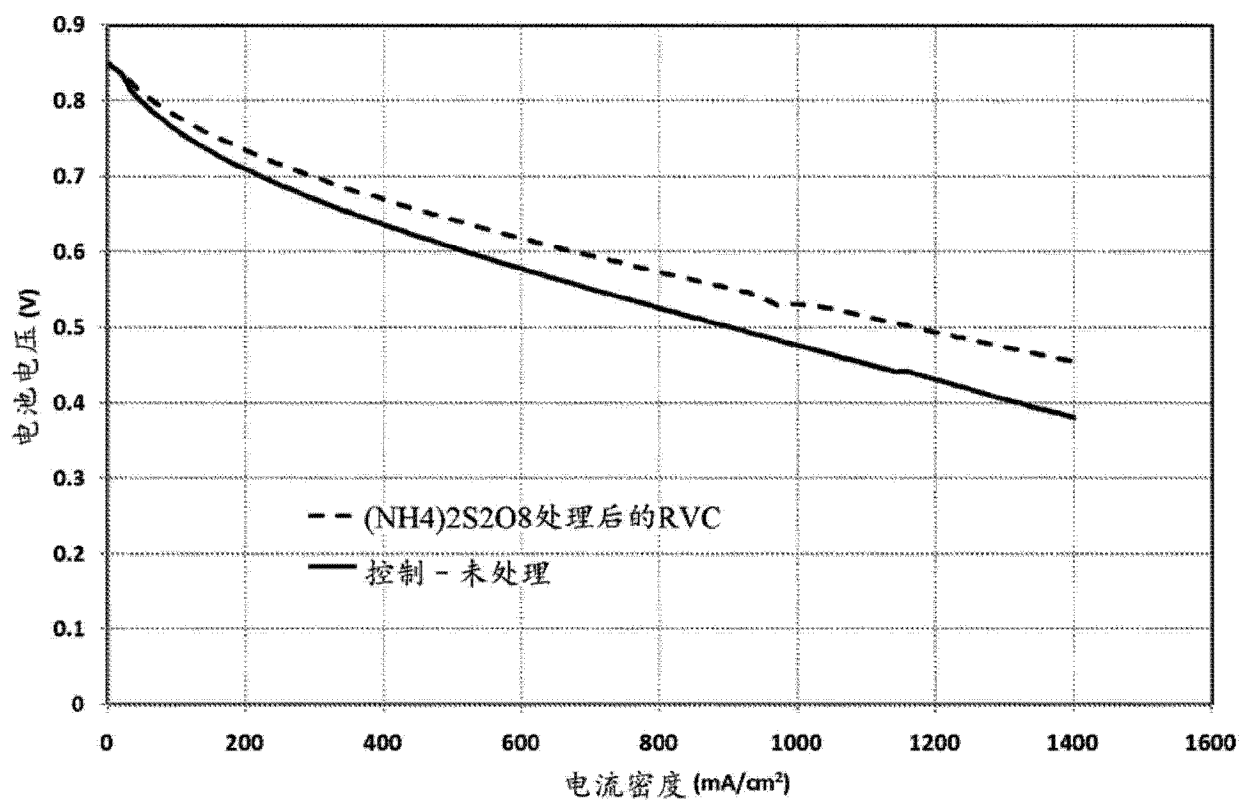


图 5

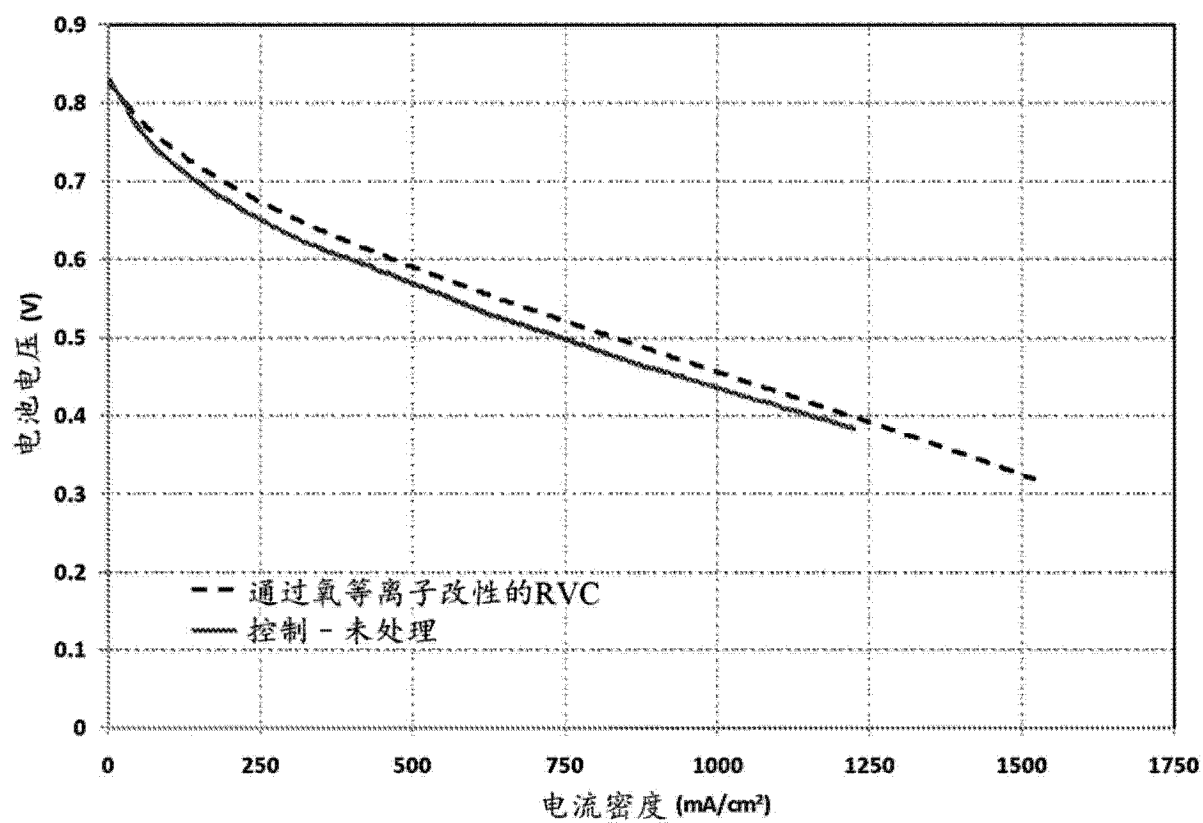


图 6

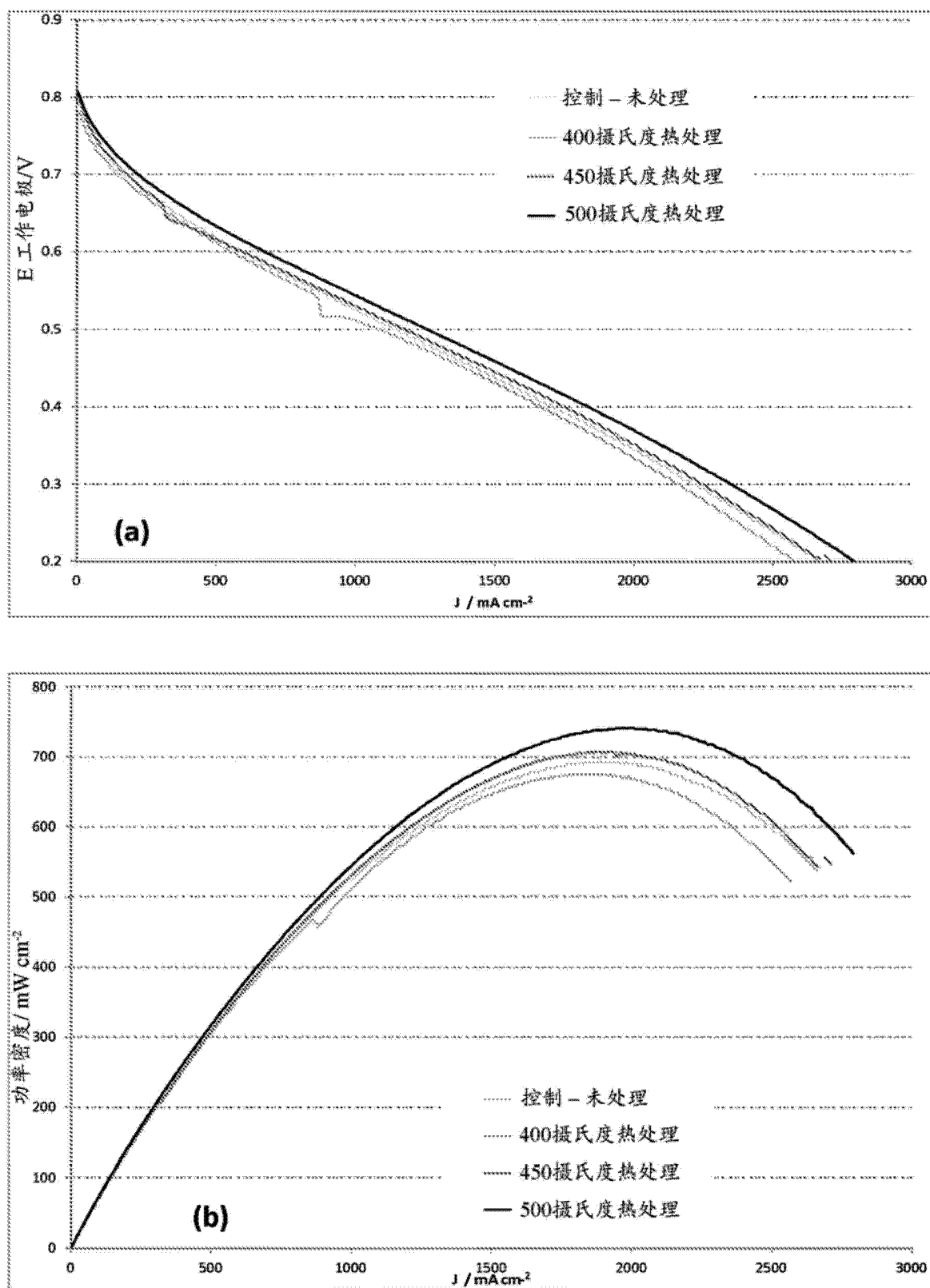


图 7

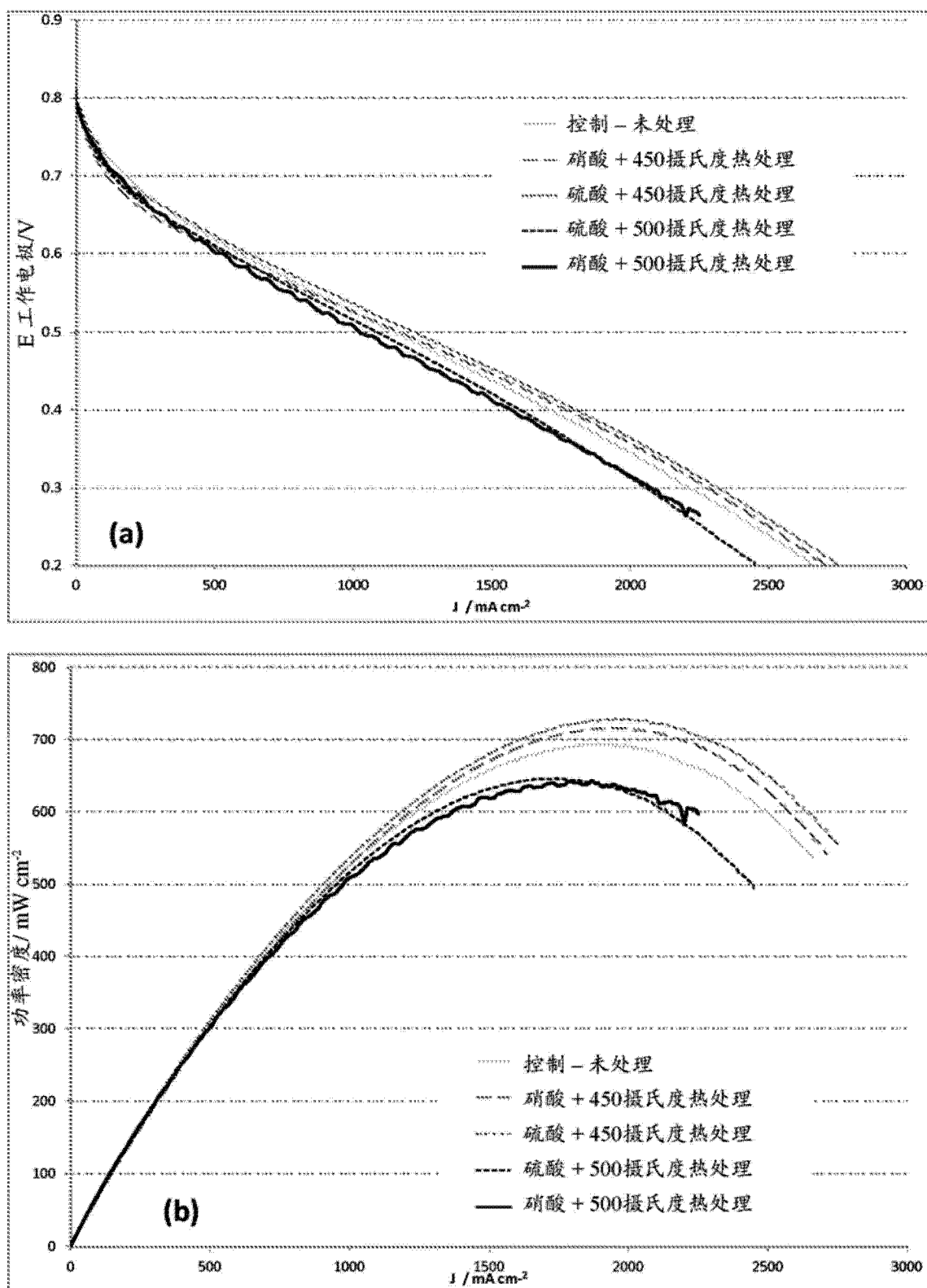


图 8

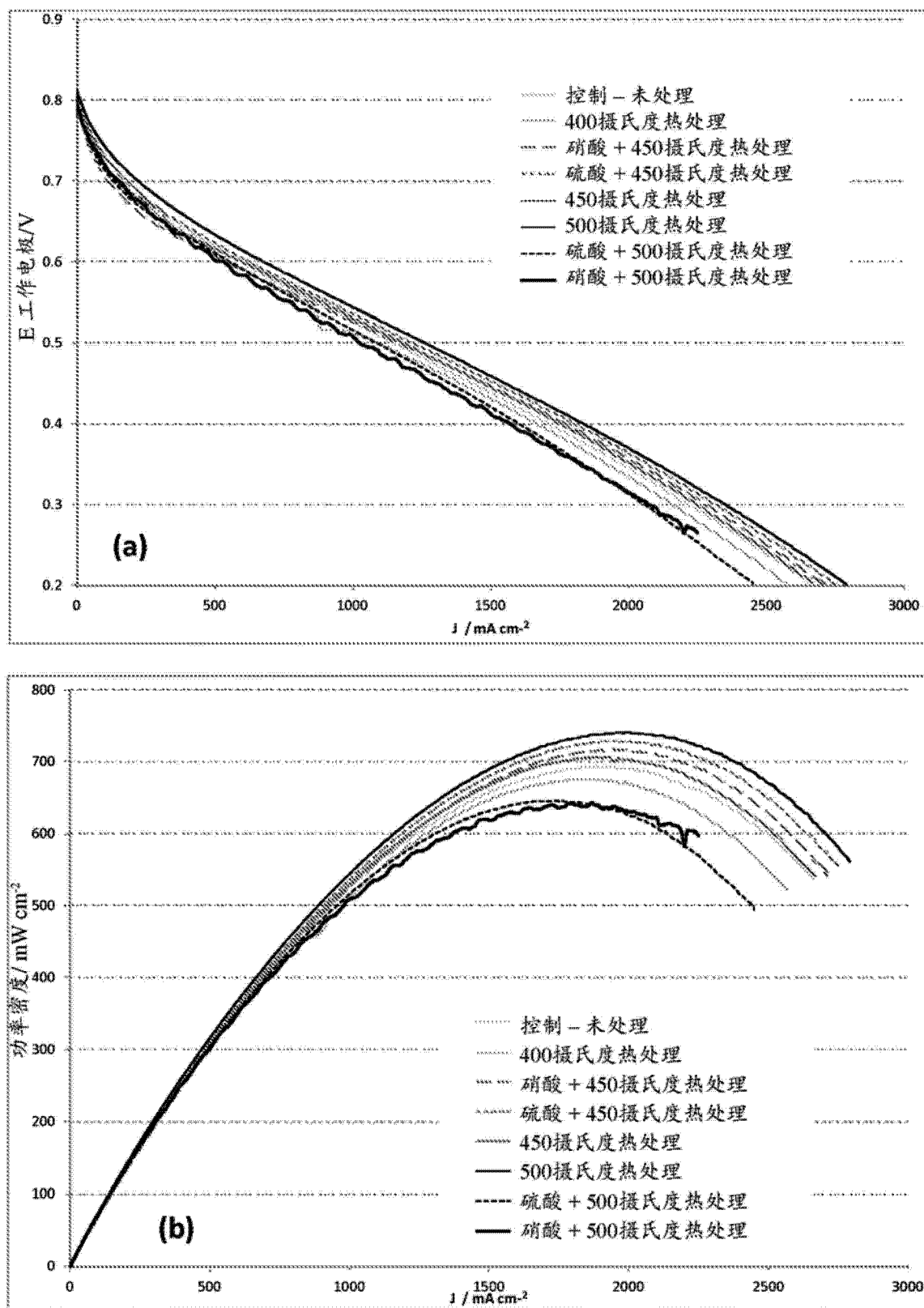


图 9

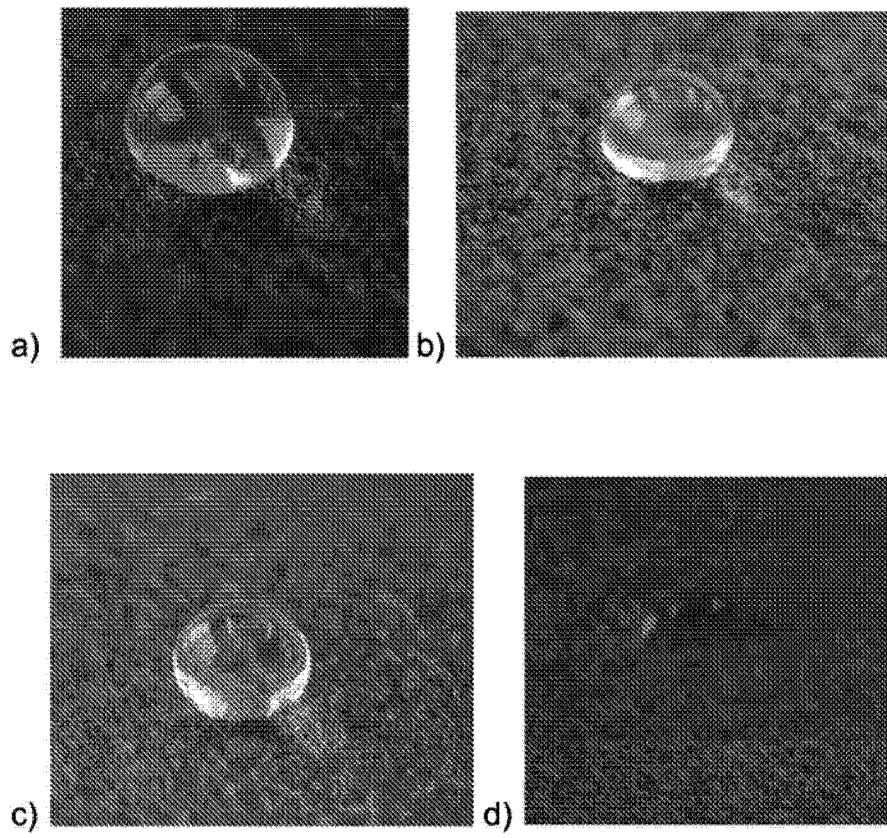


图 10

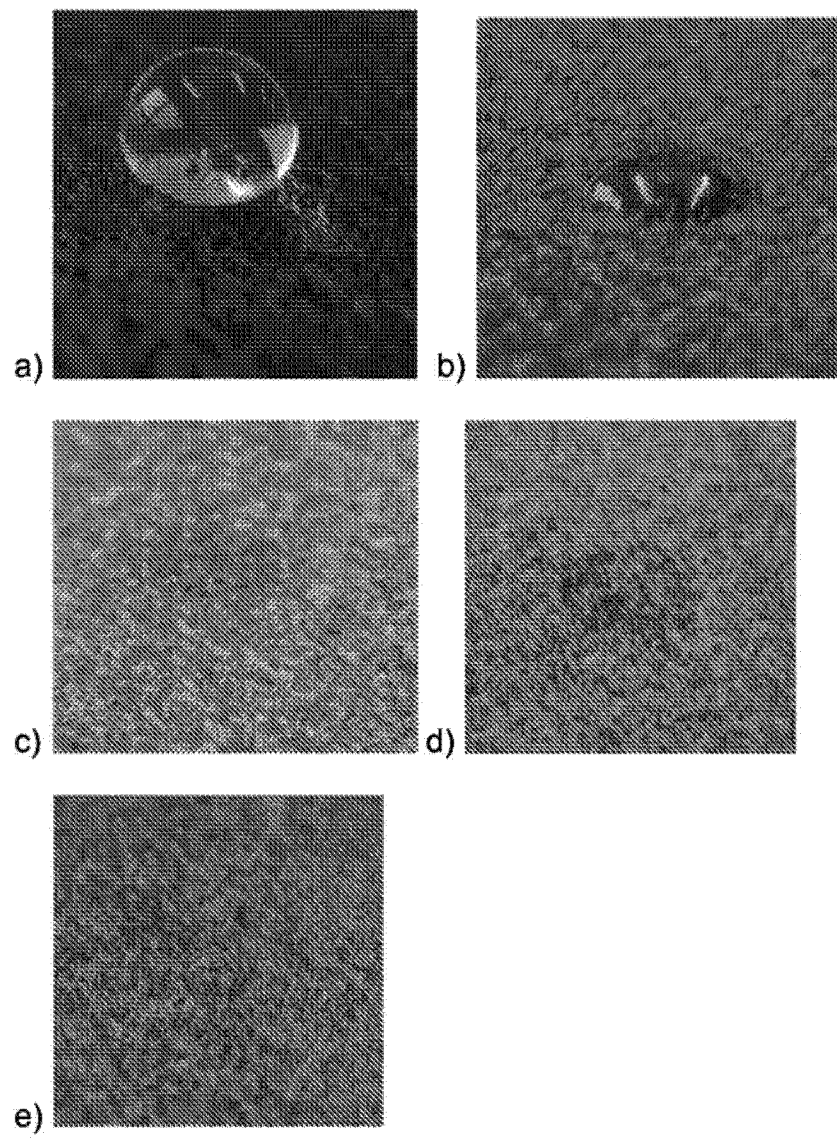


图 11

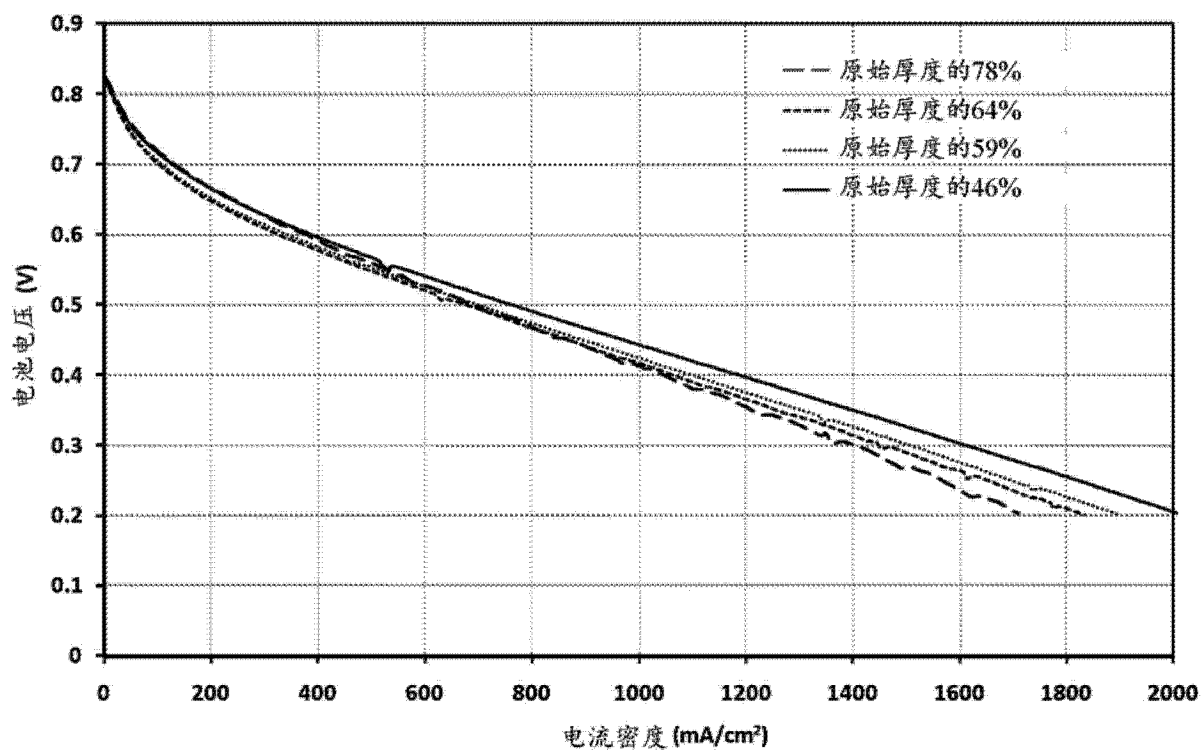


图 12

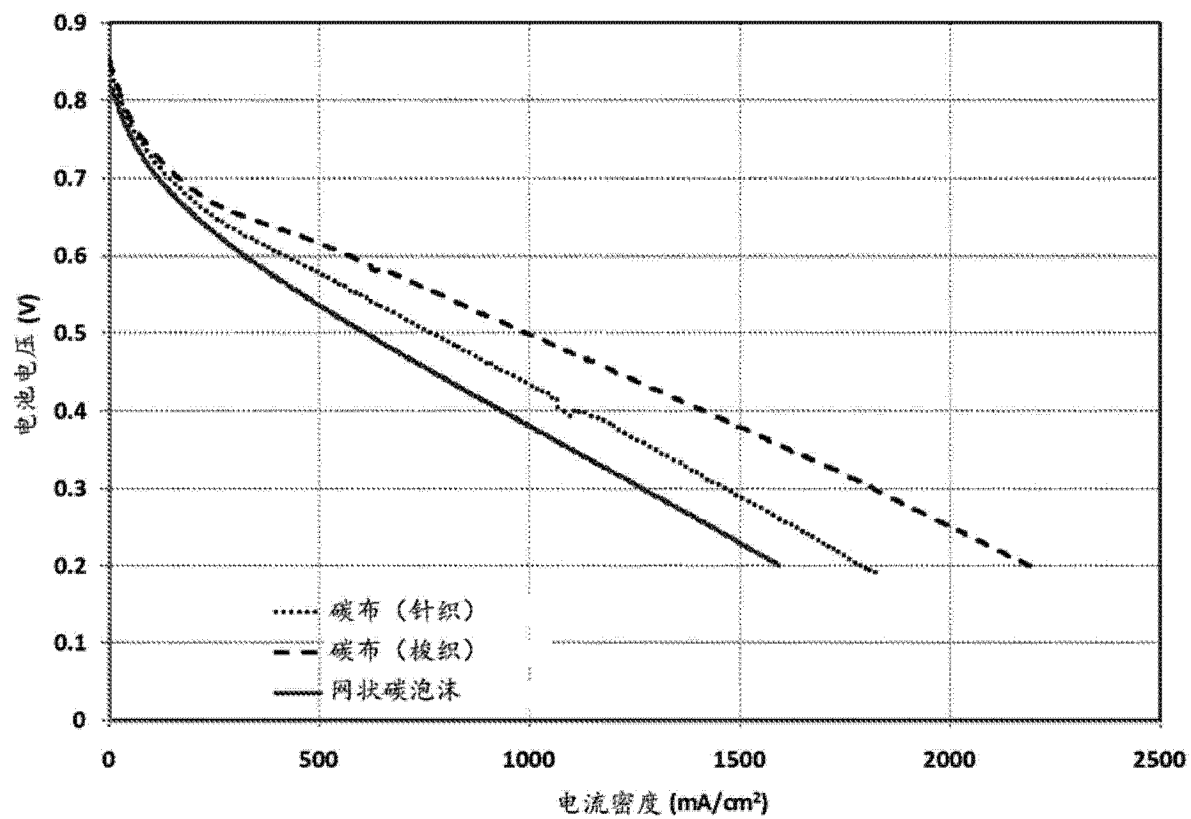


图 13