

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99810595.3

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255893C

[22] 申请日 1999.9.2 [21] 申请号 99810595.3

[30] 优先权

[32] 1998.9.4 [33] DE [31] 19840517.0

[86] 国际申请 PCT/DE1999/002776 1999.9.2

[87] 国际公布 WO2000/014816 德 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.2

[71] 专利权人 曼哈顿科学公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 V·罗森梅尔

审查员 罗 宁

[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 吴亦华

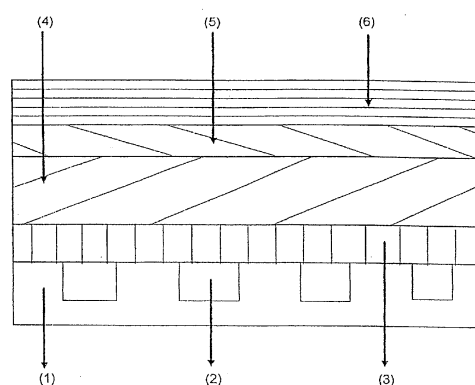
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

聚合物电解质膜燃料电池

[57] 摘要

使用气体扩散结构，通过层结构(3, 4)，在垂直于膜(6)的方向上产生气体渗透率梯度。这就保证了在适当的运行温度和适当的反应物化学计量条件下，通过形成的产物水在膜上的润湿在所有点上都是恒定的和最佳的。从而可省去附加的增湿体系。



1. 一种聚合物电解质膜燃料电池，它包括由这样的膜（6）、包含催化剂的电极（5）、多孔导电气体扩散层（3，4）和具有气体分配沟槽结构（2）的集电板（1）构成的叠层结构，以及在叠层结构中在垂直于膜的方向上，至少在局部区域存在气体渗透性梯度，该气体渗透性是由多孔性产生的，其中在更靠近膜（6）的区域具有较高的气体渗透性并且在更靠近集电板（1）的区域具有较低的气体渗透性，其中在运行中在膜上通过氢气-氧气-反应产生水和热，其特征在于，气体渗透性的梯度存在于与包含催化剂的电极（5）相邻的气体扩散层（3，4）中，并且在所述的气体扩散层（3，4）局部区域，更靠近集电板（1）的气体渗透性比更靠近膜（6）区域的气体渗透性低，以致在膜（6）的整个表面上气体组成近乎保持恒定，并且在运行温度下产生的蒸汽状的水贯穿气体扩散层产生这样的水蒸汽扩散流，以致基本上维持对于导电性来说最优化的膜的水分含量。

2. 根据权利要求1的燃料电池，其特征在于，导电气体扩散层（3，4）由多个在厚度方向上相互接续的亚层（3；4）组成，其比气体渗透性在朝膜的方向上逐亚层增加。

3. 根据权利要求1或2的燃料电池，其特征在于，导电气体扩散层（3，4）在具有较高气体渗透性的区域较具有较低气体渗透性的区域具有更高的孔隙体积密度。

4. 根据权利要求1或2的燃料电池，其特征在于，气体扩散层（3，4）在与膜（6）平行的方向上也具有气体渗透性梯度。

5. 根据权利要求3的燃料电池，其特征在于，气体扩散层（3，4）在与膜（6）平行的方向上也具有气体渗透性梯度。

6. 制备根据权利要求1-5之任一项的聚合物电解质膜燃料电池的方法，该电池包括沿所述膜设置的多孔导电气体扩散层（3，4），在所述膜和多孔导电气体扩散层的中间设置有含催化剂的电极（5），其中制备在其厚度方向上具有气体渗透性梯度的该气体扩散层（3，4），其特征在

于,制备在朝向膜(6)的方向上,具有递增气体渗透性的气体扩散层(3,4)。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于,制备气体渗透性不同的至少两个亚层(3,4)形式的气体扩散层,并且在燃料电池中将具有较高气体渗透性的亚层靠膜设置。

8. 根据权利要求7的方法,其特征在于,通过制造不同的孔隙体积密度产生不同的气体渗透性。

9. 根据权利要求6-8之任一项的方法,其特征在于,由多孔碳纤维纸制备气体扩散层,并且为了获得不同的气体渗透性,通过在加压和升温下将箔置于碳纤维纸的一个表面,将碳纤维纸靠近该表面的孔隙用热塑性塑料部分封闭。

10. 根据权利要求6-8之任一项的方法,其特征在于,为了获得不同的气体渗透性,由具有均匀气体渗透性的层状材料出发,用塑料颗粒的悬浮液部分封闭多孔气体扩散层的孔隙。

11. 根据权利要求10的方法,其特征在于,由多孔碳纤维纸制备气体扩散层,并且通过浸渍和干燥使悬浮液进入碳纤维纸中。

12. 根据权利要求6-8之任一项的方法,其特征在于,为了获得不同的气体渗透性,由具有均匀气体渗透性的层状材料出发,在气体扩散层的一个表面上施加由导电颗粒和粘合剂颗粒组成的另一层。

13. 根据权利要求12的方法,其特征在于,通过将导电颗粒和粘合剂颗粒悬浮于悬浮液中,并将该悬浮液喷涂至气体扩散层的相应表面上,接着干燥该层并且非必需地烧结该层,来施加所述的另一层。

14. 根据权利要求13的方法,其特征在于,所述导电颗粒由碳构成且所述粘合剂颗粒由含氟塑料构成。

## 聚合物电解质膜燃料电池

本发明涉及一种聚合物电解质膜燃料电池，它包括由这样的膜、包含催化剂的电极、多孔导电气体扩散层和具有气体分配沟槽结构的集电板构成的叠层结构，以及在叠层结构中在垂直于膜的方向上，至少在局部区域存在气体渗透性梯度，该气体渗透性是由孔隙产生的，其中在更靠近膜的区域具有较高的气体渗透性并且在更靠近集电板的区域具有较低的气体渗透性，其中在运行中在膜上通过氢气-氧气-反应产生水 and 热。此外，本发明还涉及其制备方法。

聚合物电解质膜燃料电池或 PEM 燃料电池借助于反应气体氢气和氧气或空气运行。根据已知的结构 (EP0560295A)，它由从外向内排列的带有气体扩散层的两个集电板 (Stromableiterplatte)、两个含有催化剂的电极和位于电极之间的一个离子交换膜组成，该离子交换膜与电极形成膜-电极-单元 (下文中称为 MEA - 膜电极组件)。典型的集电板包括沿平行于 MEA 方向延伸的装置，以在整个电池表面供给和分配反应物。因为对于任何实际应用来说，每一单个电池的电压太低，必须将多个这种电池串联排列。在所得到的燃料电池堆或燃料电池组中，相互交替出现的集电板被所谓的双电极板所取代，其功能包括使电流流过电池堆和隔离反应气体。

通过向燃料电池阳极侧供给常用的反应气氢气，在阳极催化剂层上产生阳离子，而且阳离子扩散通过离子交换膜，该阳极侧位于与外界密封的气室中。同时，产生的电子直接通过带有负载电阻器的外电路，从阳极到阴极。使用的氧化剂是氧气，并且优选的周围空气中的氧气浓度已经足够；现在这种氧气由于接受氢离子和电子而在阴极还原。水是反应产物。反应焓以电能和热损耗的形式释放。

在该过程中，基本的问题是燃料电池的水的调配 (Wasserhaushalt)。在开头提及的已知燃料电池 (EP 0560295A) 中，尤其在包含催化剂的电极层中，通过覆盖在本身覆盖有催化剂的催化剂载体的疏水涂层来影响

水的调配。尽管如此，催化剂仍与反应物接触，在该层中，孔隙在朝膜的方向上增大。在低孔隙的区域更多比例的催化剂失活，在高孔隙的区域更少比例的催化剂失活。在整个层厚内发生的水的形成，并且同样因水过多而使部分催化剂失活。另一方面只有膜含有足量的水分时，膜才可以在最佳条件下运行，即它才能最优化地传导氢离子。如果含水量下降到非常低，电池的内阻由于膜电阻的增加而大幅增加，从而使性能降低。因此，在给定温度下的电池最佳运行条件要求在膜的所有位置处空气的湿度接近于100%。如果阴极气体空气流过集电板的扩散沟槽并扩散通过气体扩散层，则当进入气室时，则它具有低的水蒸汽分压，而当它出来时，由于在阴极氧气反应生成了水，因而水蒸汽分压高。在膜表面和扩散沟槽间的扩散流（由氢气的分压压差造成），在阴极气体入口处干燥膜，另一方面，在出口处，在扩散层上可能有水沉积。在给定的运行温度下，为了补偿膜中水平衡之差，所以需要在整个膜表面阴极气体组成尽可能的恒定；这对于阳极气体同样适用。

在常规方法中，该问题通过使用外部增湿体系仅得到部分解决，有时还要与冷却体系相结合，该体系至少以一定的时间间隔方式通过测定膜的湿度来调整电池的水平衡。这些增湿体系的缺点是，从内部能源消耗和重量增加的角度考虑，它们给燃料电池体系带来额外的负载，这对于将其应用于小规模体系，如便携体系来说，是特别不希望的，而且从额外成本的角度考虑，与常规能源体系相比，燃料电池的竞争性降低。此外，上述解决办法未能解决如何获得在催化剂和电池膜表面上的气体均匀分布的问题。目的是在不加湿反应气体情况下运行燃料电池。

由 WO 97/20359 已知多孔的电极-催化剂层，其允许一些气体扩散。这些层还可以由多层膜的层压物构成，并且可以通过传导栅增强。然而，它们没有气体渗透性梯度。

US-PS 5, 641, 586 公开了一个如何使反应气体均匀分布的解决办法。其中，在电极催化剂层和集电板之间设置两层；邻近 MEA 的是大孔亲水气体扩散层，而邻近集电板的是大孔亲水流场 (Flow Field)。该流场具有两个相互介入的沟槽结构，一方面，为了使反应气体在气体扩散层分布，另一方面，为了移去反应产物。虽然该装置能使反应物在膜表

面上均匀分布，并且通过疏水化的方法避免水的沉积，但是由于即使在膜水分供应不足时，气体扩散层也不能阻止反应产物排放，从而有干燥的危险。

保持燃料电池水的调配的恒定和最佳水平的一个方法公开在 DE - OS 14 96 172 中，其中利用由钽/金合金制成的氢扩散电极，它允许氢气透过但是阻止流体浸渍。然而，这种方法不适宜用于阴极，其问题主要是补偿水的不平衡，原因是该电极不能浸渍氧气。

因此，本发明的目的是用气体扩散结构代替 PEM 燃料电池的常规气体扩散层，这样设计该结构的扩散性能以使得保持 MEA 中的水平衡。

本发明的燃料电池通过简单、便宜的生产这种气体扩散结构的方法得以制备。

根据本发明，这些目的是通过一种气体扩散结构，和制备气体扩散结构的方法实现的。所述气体扩散结构的特征在于，在相邻于包含催化剂的电极的气体扩散层中存在气体渗透性梯度，并且至少在该气体扩散层局部区域，更靠近集电板区域的气体渗透性比膜附近区域的气体渗透性低，以致在膜的整个表面上气体组成近乎保持恒定，并且在运行温度下产生的蒸汽状的水贯穿气体扩散层产生这样的水蒸汽扩散流，以致基本上维持对于导电性来说最优化的膜的水分含量。所述方法的特征在于，制备气体扩散层，在朝向膜的方向上，其气体渗透性增加。因此在该气体扩散层中提供了气体渗透性梯度，所述气体扩散层为了气体扩散必须具有某种厚度，并且其中水的产生仅在远离面向催化剂的界面的那边发生。水蒸汽以这样的方式在计量的水蒸汽流中扩散离开电池的內部区域，以致沿整个膜有可以调至最优化的近乎相同的气体供应条件和湿度条件。

附图所示为与实施例一致的本发明气体扩散结构的优选实施方案。

图示的燃料电池包括集电板(1)，该集电板(1)具有用于反应气体分布的沟槽(2)，气体扩散结构的外层(3)和内层(4)，具有催化剂膜的电极(5)，聚合物电解质膜(6)；在该膜(6)的相反一侧，是未示出的阴极结构单元。

通常气体扩散结构 3, 4 由多孔的导电材料组成，并且是正交结构，为了达到一定的气体渗透性梯度必须调节其孔隙体积。这可以以成层的

方式或连续的方式实现。如果将大量很薄的各自具有稍稍不同渗透性的层层压起来，就可以实现基本上连续的变化；至少，也是优选的，需要具有不同气体渗透性性质的两层（3），（4）。

外层 3，即该部分气体扩散结构与具有沟槽（2）的集电板（1）相邻，优选的具有小孔隙体积，因而具有高扩散阻力。相反，气体扩散结构的内层（4）即与具有催化剂的电极（5）接触的部分，具有相对高的孔隙体积。因此，在约集电板（1）的凸脊（Stege）范围（0.5-5 毫米）的距离内，在层（4）内，反应气体借助于扩散的方法得以很好地分布。此外，优选使正交气体扩散结构的外层 3 比内层 4 更疏水。

该两层气体扩散结构还可添加各自具有不同功能的附加层。在电极 5 和层 4 之间，在内层 4 上加入另一层的确是有好处的。加入这种额外层的目的是表面充填并使层 4 的大多数粗孔隙光滑，这样可以提供气体扩散结构和电极之间较好的接触。实施例 3 中描述了制备这种层的方法。

另外，在外层 3 和集电板 1 的凸脊之间可以加入另一层。加入这种层的目的是保持沟槽结构的接触电阻尽可能低。为此，该层可以是塑性或弹性变形的，从而允许集电板的尺寸公差，或在燃料电池堆安装时双电极板的尺寸公差得以补偿，并且气体扩散结构可均匀地集流。

下面将概述由两层 3 和 4 组成的气体扩散结构的运行方式。燃料电池可调节的运行参数是空气值（Luftzahl）或氢气化学计量，运行压力，电池入口处反应气体中的水蒸气含量以及运行温度。温度应选择尽可能高，以便可以使用低冷却剂流量的小型冷却体系。最简单可用的冷却体系仅由一个风扇组成，它可向电池或电池堆的阴极室输送足以达到冷却目的的空气量。可调节的运行压力应选择尽可能的低，理想的燃料电池应在环境压力下运行。因此，可避免相关的压缩能量损失。另外，由此重量和花费可以减少。

在这些或类似条件下运行时，考虑到保持水平衡，问题主要集中在膜干燥上，而不是在气体扩散结构的孔隙中沉积水的危险。为了达到防止这种干燥的目的，正如已描述的，特别是在阴极侧在膜的整个表面上气体组成要求基本上恒定，而且在集电板的沟槽结构中气体组成也要求

基本上恒定。这可以借助于使通过集电板(1)沟槽(2)的空气值较大(例如,8-70)来实现。在这些条件下,由于通过电池抽取氧气和释放水蒸气而造成的气体组成的改变可以忽略。根据本发明气体扩散结构层(3)的扩散阻力必须是,在所希望的运行温度下,在充分润湿的膜和阴极室的气体之间产生的水蒸气分压梯度导致水蒸气扩散流刚好带走生成的水。因此,不是象通常那样在与膜(6)表面平行的方向上,而是在与之垂直的方向上会产生实质上的氧气和水蒸气梯度。因此在膜的整个表面上运行条件是恒定的。层(4)有使气体均匀地分布在凸脊区域上的目的,在那里扩散流被阻断。

如果要求相对低的空气值,这将引起在通过电池的路途上阴极气体组成发生显著变化,因此必须调整层(3)的扩散阻力以适应这种情况。在气体进入外层(3)的区域,必须达到比气体出口区域更高的扩散阻力。另外,以此种方式通过调整扩散阻力可以避免电池内部运行温度差异造成的性能下降。

本发明的气体扩散结构不仅可以正如实施例中所描述的那样适用于阴极,而且也适用于阳极,特别是当电池在非润湿氢气的条件下运行时。

制备这种在催化电极之上的具有气体渗透性梯度的正交气体扩散结构将在下述实施例中描述。

#### 实施例 1

垂直于膜(6)的气体渗透性梯度是通过将要构成层3的、由热塑性塑料组成的箔热压在要构成层4的、扩散性能均匀的碳纤维纸(4)上实现的。热压使热塑性塑料分布在靠近碳纤维纸一个表面的孔隙内,结果使这些孔隙部分封闭。意外地,垂直于层的导电率并没有因此损失,因为碳纤维穿透该箔并使电流再次到达表面。

优选的,碳纤维纸的初始孔隙体积大于50%,特别是优选大于70%。在进行下一步处理之前,可以按照实施例2中描述的方法,将其用(5-40%质量)的聚四氟乙烯(PTFE)浸渍。碳纤维纸的厚度优选为0.1毫米到1.5毫米,并且特别优选为0.2毫米到0.4毫米。

为了使热塑性材料箔疏水,它们优选由氟化的塑料,例如Dyneon公

司的产品 THV (氟热塑塑料, 即四氟乙烯、六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的聚合物) 和 FEP (四氟乙烯-六氟丙烯共聚物) 构成。但是一般的热塑性塑料, 例如聚丙烯也适用。箔的厚度优选为 0.01 毫米到 0.2 毫米。扩散阻力可以根据计划的目的, 通过选择箔的厚度和压制条件在较宽的限度内调节。

热压时的温度优选范围是, 略高于至略低于使用的热塑性塑料的熔融范围。压力优选为  $1 \times 10^6$ - $1 \times 10^7$  帕斯卡, 并且特别优选为  $3 \times 10^6$ - $8 \times 10^6$  帕斯卡。如果可能, 不要使碳纤维纸的纤维因为压制而断裂。

碳纤维纸的另一表面可以覆盖含有催化剂材料的电极, 或可将其直接放置在或压在已催化的膜上。而在后一种情况下, 正如在实施例 3 中所述, 优选采用光滑层来弥补碳纤维纸的表面粗糙度。

## 实施例 2

根据实施例 1, 部分被塑料封闭的孔隙, 也可以通过将碳纤维纸浸渍在悬浮的塑料中来制备, 优选的塑料是 PTFE 或 THV。由于在一张碳纤维纸上用浸渍的方法使垂直于纸表面的方向产生梯度是非常困难的, 使用两张碳纤维纸, 其中要构成外层 3 的一张碳纤维纸含有相当大量的塑料, 并因而产生较高扩散阻力, 要构成内层 4 的另一张碳纤维纸含有相当大量的未封闭孔隙。而后, 第二张碳纤维纸可配有含催化剂的电极层或可以配有弥补碳纤维纸粗糙度的层, 正如在实施例 3 中所示, 以及可将其放置在或压在膜上, 该膜可为未催化的或催化的。实施例 1 的详细说明适用于这两张碳纤维纸。

特别地, 对于本实施例的两张碳纤维纸, 使用的是 Toray 公司 (日本) 制造的, 第一层 (3) 厚度为 0.17 毫米, 第二层 (4) 厚度为 0.35 毫米。第一张纸通过用 60% 含水 PTFE 分散体系浸渍而填充塑料, 随后在升高温度下干燥。简单的处理步骤由浸渍和干燥组成, 然而, 这通常不足以达到希望的扩散阻力, 只对碳纤维纸重复进行这种处理步骤只能在碳纤维纸中增加很少数量材料, 因为已经吸附的疏水塑料阻止大部分分散体进一步浸入孔隙。在浸渍处理时, 较高的填充率仅能通过依次进行真空处理和加压处理达到。在碳纤维纸浸渍后, 来自分散体的残余表面活性剂被热分解, 为此目的要在短时间内采用 300℃ 和 400℃ 高温。

制成的层是极端疏水的。如果将其用作在环境压力和 70°C 电池温度下运行并用阴极室空气冷却的 PEM 燃料电池的阴极侧的扩散结构，则它应含有 45% 到 75% 的塑料。该层的导电率基本不受此影响，因为在碳纤维纸内部碳纤维之间的导电连接没有消失。可将第二张碳纤维纸处理为具有弱疏水性，使之与第一张纸紧压在一起或只在电池组合时置入。

### 实施例 3

具有适宜的扩散阻力梯度，且具有良好的导电率性能的层体系，也可通过将由导电粉末和粘合剂组成的混合物涂覆到具有低扩散阻力的基体例如碳纤维纸上实现。

特别地，对于本实施例，使用具有疏水性，孔隙体积为 68%，且厚度为 0.35 毫米的碳纤维纸。通常，在实施例 1 中详细说明过的碳纤维纸是能满足要求的。将石墨粉，THV (Dyneon 公司) 或 PTFE (例如 Hostaflon TF 5032) 在适当的含水分散液中的分散体喷涂到这种基质上，该喷涂是一步或分若干步完成的，而且在喷涂步骤之间允许有干燥。表面活性剂水溶液和由水和醇类组成的混合物可以用作分散液。碳粉是优选的导电粉末，特别优选的是球形碳颗粒，例如得自日本 Osaka Gas 公司的 Mesocarbon Microbeads。

优选喷涂在真空台上完成，以使用抽吸法立刻除去多余的分散液。在最后的干燥步骤之后，高温烧结塑料颗粒，并破坏表面活性剂。合成粘合剂的百分比优选为 5% 到 50% (干质量)。该层的单位面积质量优选在  $30\text{g/m}^2$  到  $300\text{g/m}^2$  之间，特别优选在  $60\text{g/m}^2$  到  $120\text{g/m}^2$  之间。烧结处理完成后，在高温下，将具有涂层的基体在优选  $5 \times 10^5$  -  $1 \times 10^7$  帕斯卡的压力下紧压在一起，优选的压力为  $3 \times 10^6$  -  $8 \times 10^6$  帕斯卡。

为了弥补碳纤维纸面对膜或催化剂一侧的粗糙度，可通过向该侧涂覆分散体的薄层来实现，该分散体由多孔碳黑 (例如 Cabot 公司的 Vulcan XC 72) 和聚合物粘合剂 (例如 PTFE) 组成，涂覆方法为喷涂，并且尽可能在真空台上进行，而后进行干燥，随后烧结。此外，优选的塑料的比例也为 5% 到 50%。这种层还可以用上述压制法压紧。

#### 实施例 4

作为实施例 2 的变化, 为了浸渍碳纤维纸, 可以用导电颗粒与粘合剂例如氟化的塑料的混合物来代替氟化的塑料。其优点是气体扩散结构的导电率稍好。

适宜的导电颗粒是石墨, 导电碳黑或短碳纤维。特别是, 对于本实施例, 由 50g 水, 16.6 g 60% 的 PTFE 悬浮液和 10 g 平均粒度为 15  $\mu\text{m}$  的石墨所组成的悬浮液可以用于浸渍。当为应用目的适当的固体物质质量(例如 2 到 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) 达到后, 为了使该结构固化并热分解分散助剂, 烧结该层材料。伴随中间干燥处理的浸渍处理可重复数次。

如果为适合特殊的用途, 希望在平行于层表面的方向上有扩散阻力梯度, 则这种梯度可以通过在不同的局部区域上分别进行不同次数的浸渍步骤而容易地实现。在这种情况下, 优选根据实施例 2 或实施例 4 使用悬浮液对扩散电极的局部区域喷涂使其渗入而完成浸渍。

垂直于层的扩散阻力梯度既可通过将另外的碳纤维纸设置在面对膜的一侧来实现, 也可将其设置在背对膜的一侧。

作为可替代方案, 根据实施例 3 涂覆并由高孔隙碳黑组成的层也可用于此目的。可以使用的涂覆技术是喷涂, 刮涂, 辊涂或筛网印刷。此处, 优选固体材料的承载量为 0.4 $\text{mg}/\text{cm}^2$  到 3.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

#### 参考数字列表

- (1) 集电板
- (2) 反应气体扩散用沟槽
- (3) 正交气体扩散结构的外层
- (4) 正交气体扩散结构的内层
- (5) 含有催化剂的电极
- (6) 聚合物电解质膜

