[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
H01M 8/02
H01M 8/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96198100.8

[43]公开日 1998 年 12 月 9 日

[11] 公开号 CN 1201554A

[22]申请日 96.10.4

[30]优先权

[32]95.10.6 [33]US[31]08/540,105

[32]95.11.6 [33]US[31]08/554,066

[32]96.3.8 [33]US[31]08/013,050

[86]国际申请 PCT/US96/15893 96.10.4

[87]国际公布 WO97/13287 英 97.4.10

[85]进入国家阶段日期 98.5.5

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 罗伯特D·马塞尔 苏珊J·巴宾耐克
凯里L·斯科蒂奇尼 基思R·普洛曼
史蒂夫P·韦布 蒂莫西J·雷格

[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

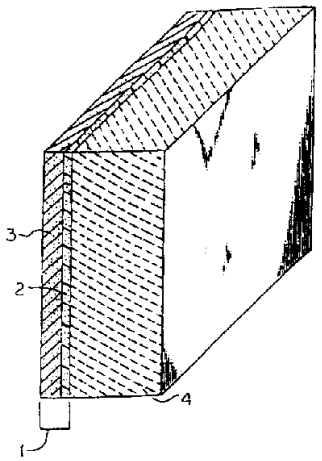
代理人 马 浩

权利要求书 7 页 说明书 25 页 附图页数 14 页

[54]发明名称 燃料电池的薄膜电极组件用的流场结构

[57]摘要

一种电化学燃料电池，具有一薄膜电极组件(1)和与之邻接的流场(4)，其中该流场由孔隙率至少为50%且平均孔径至少为35μm的导电多孔材料构成。该燃料电池能够以较低的气体流速工作在相当高的电流密度和相当高的电压下。



权 利 要 求 书

1.一种电化学燃料电池，具有一薄膜电极组件和与之邻接的流场，其中该流场由孔隙率至少为 50%且平均孔径至少为 35μm 的导电多孔材料构成。

2.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中多孔材料的厚度至少为 20 密耳，并且一块 3 英寸乘 3 英寸的此材料在垂直保持于 3/16 英寸深的水中时每克材料能够在 10 秒内吸收至少 0.5g 水。

3.如权利要求 2 所述的燃料电池，其中多孔材料的厚度至少为 20 密耳并且每克材料能够吸收至少 1g 水。

4.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中流场具有至少 75%的孔隙率。

5.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中流场具有至少 80%的孔隙率。

6.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中流场具有至少 45μm 的平均孔径。

7.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中流场具有至少 50μm 的平均孔径。

8.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中流场具有不大于 250μm 的平均孔径。

9.如权利要求 1 所述的燃料电池，其中薄膜电极组件包含一固态聚合物薄膜，在此薄膜至少一侧具有至少两层活性催化颗粒油墨，其中至少两层活性催化颗粒油墨含有侧链具有磺酸基的聚四氟乙烯聚合物，其当量相差超过 50，并且其中具有最高当量的层位于靠近流场处。

10.如权利要求 9 所述的燃料电池，其中多孔材料具有至少 80%的孔隙率和至少 50μm 的平均孔径。

11.如权利要求 10 所述的燃料电池，其中多孔材料的厚度至少 20 密耳，并且一块 3 英寸乘 3 英寸的此材料在垂直保持于 3/16 英寸深的水中时每克材料能够在 10 秒内吸收至少 1g 水。

12.一种电池堆组件，包括至少 3 个串联安装的权利要求 1 的燃料电池。

13.如权利要求 12 所述的组件，其中其燃料电池的重复单元如图 2 所示。

14.一种薄膜电极组件，具有一离子交换薄膜，和位于该薄膜同一侧的至少两层活性层；其中活性层包括活性催化颗粒和离聚物；这些层中离聚物的平均当量相差至少 50；并且位于最靠近薄膜的活性层含有较低平均当量的离聚物。

15.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中其活性层含有至少 99%重量的活性催化颗粒和离聚物的混合物。

16.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 1μm。

17.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 5μm。

18.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 10μm。

19.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度不大于 30μm。

20.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层具有至少 30%的孔隙率。

21.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层具有至少 50%的孔隙率。

22.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层平均孔径在 0.01μm 至 10μm 范围内。

23.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性层平均孔径在 0.03μm 至 0.5μm 范围内。

24.如权利要求 14 所述的薄膜电极组件，其中活性催化颗粒的用量足以在薄膜的阴极端提供在 0.05mg/cm^2 至 0.45mg/cm^2 范围内的填充量，并在薄膜的阳极端提供在 0.01mg/cm^2 至 0.15mg/cm^2 范围内的填充量。

25.一种薄膜电极组件，具有一离子交换薄膜，和位于该薄膜一侧的至少一层活性层；其中该活性层包括(a)活性催化颗粒，和(b)具有从 650 至 950 范围的当量并且在低于 100°C 的温度下基本上不溶于水的离聚物。

26.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中其活性层含有至少 99%重量的活性催化颗粒和离聚物的混合物。

27.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 1μm。

28.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 5μm。

29.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度为至少 10μm。

30.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层厚度不大于 30μm。

31.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层具有至少 30%的孔隙率。

32.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层具有至少 50%的孔隙率。

33.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层平均孔径在 0.01μm 至 10μm 范围内。

34.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性层平均孔径在 0.03μm 至 0.5μm 范围内。

35.如权利要求 25 所述的薄膜电极组件，其中活性催化颗粒的用量足以在薄膜的阴极端提供在 0.05mg/cm^2 至 0.45mg/cm^2 范围内的填充量，并在薄膜的阳极端提供在 0.01mg/cm^2 至 0.15mg/cm^2 范围内的填充量。

36.一种组合物，包括(a)活性催化颗粒，(b)有机化合物，和(c)具有从 650 至 950 范围的当量并且在低于 100°C 的温度下基本上不溶于水的离聚物。

37.一种电化学燃料电池，具有一薄膜电极组件和与之邻接的一层导电多孔材料，该层多孔材料具有平均孔径不同的至少两个部分，其中与薄膜电极组件邻接的该层的第一部分具有的孔隙率不大于与该层相反侧邻接的该层的第二部分；第二部分具有至少 82%的孔隙率；并且第二部分具有的平均孔径至少为 10 微米，而且至少十倍于第一部分的平均孔径。

38.如权利要求 37 所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分是疏水的。

39.如权利要求 37 所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有聚四氟乙烯聚合物。

40.如权利要求 37 所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有全氟烃基/丙烯酸共聚物。

41.如权利要求 37 所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有全氟代环丁烷聚合物。

42.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层第一部分的平均孔径为至少0.1微米。

43.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层第一部分的平均孔径为至少1微米。

44.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层第二部分的孔隙率为至少82.5%。

45.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层第二部分在其第二侧的孔隙率为至少85%。

46.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层第二部分的孔隙率为至少87.5%。

47.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层的第二部分比第一部分更加亲水。

48.如权利要求37所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分具有至少30微米的平均孔径。

49.一种电化学燃料电池，具有一薄膜电极组件和与之邻接的一无纺多孔层导电多孔材料，该层多孔材料具有平均孔径不同的至少两个部分，其中与薄膜电极组件邻接的该层的第一部分具有的孔隙率不大于与该层相反侧邻接的该层的第二部分；第二部分具有至少50%的孔隙率；并且第二部分的平均孔径至少为35微米，而且至少十倍于第一部分的平均孔径。

50.如权利要求49所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分是疏水的。

51.如权利要求49所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有聚四氟乙烯聚合物。

52.如权利要求49所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有全氟烃基/丙烯酸共聚物。

53.如权利要求49所述的燃料电池，其中多孔层的第一部分含有全氟代环丁烷聚合物。

54.一种用于制造具有薄膜电极组件的电化学燃料电池的方法，包括如下步骤：(a) 向一片孔隙率至少为82%的多孔导电材料施加一层导电组合物，其条件足以能够在该片多孔导电材料的一侧形成一多孔固体层导电组合物，从而形成一复合材料，以及(b) 将该复合材料置于与薄膜电极组件邻

接，使得该复合材料施加有导电组合物的一侧朝向上述组件。

55.如权利要求 54 所述的方法，其中其导电组合物含有聚四氟乙烯聚合物，全氟烃基/丙烯酸共聚物，或全氟代环丁烷聚合物。

56.如权利要求 55 所述的方法，其中其导电组合物另外还含有碳纤维和/或粉，并且碳纤维和/或粉对聚合物的重量比为至少 1:1 。

57.如权利要求 55 所述的方法，其中其导电组合物另外还含有碳纤维和/或粉，并且碳纤维和/或粉对聚合物的重量比为至少 3:1 。

58.如权利要求 55 所述的方法，其中其导电组合物另外还含有碳纤维和/或粉，并且碳纤维和/或粉对聚合物的重量比不大于 10:1 。

59.如权利要求 55 所述的方法，其中其导电组合物另外还含有碳纤维和/或粉，并且碳纤维和/或粉对聚合物的重量比不大于 5:1 。

60.一种组合物，包括(a)活性催化颗粒，(b)具有至少为 18pKa 和小于 0.66 的碱度参数β 的有机化合物，和(c)聚合物粘合剂。

61.如权利要求 60 所述的组合物，其中其粘合剂为质子形式的离聚物。

62.如权利要求 60 所述的组合物，其中粘合剂具有在 600 至 1200 范围内的当量。

63.如权利要求 60 所述的组合物，其中粘合剂具有在 700 至 950 范围内的当量。

64.一种组合物，包括(a)活性催化活性颗粒，(b)有机化合物，选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、氨基甲酸亚乙酯、氨基甲酸亚丙酯、氨基甲酸亚丁酯、丙酮、乙腈、二氟代苯，以及环丁砜，和(c)聚合物粘合剂。

65.一种组合物，包括(a)活性催化颗粒，(b)碳酸亚丙酯，和(c)聚合物粘合剂。

66.一种制造薄膜/电极组件的方法，包括如下顺序步骤：(i)向固态聚合物电解质、碳纤维纸、或一分散基板上施加一层权利要求 1 的组合物；(ii)在足以蒸发至少 95%的成分(b)的条件下加热该组合物，以及(iii)如果该组合物不是直接施加于固态电解质上，则使该组合物设置为与该固态聚合物电解质相接触，从而制成薄膜/电极组件。

67.如权利要求 66 所述的方法，其中油墨施加量足以提供一层在干燥且

质子化时厚度为至少 10μm 的组合物。

68.如权利要求 66 所述的方法，其中油墨施加量足以提供一层在干燥且质子化时厚度为至少 15μm 的组合物。

69.如权利要求 67 所述的方法，其中干燥且质子化层的孔隙率在 30%至 90%范围内。

70.如权利要求 67 所述的方法，其中干燥且质子化层的孔隙率在 50%至 90%范围内。

71.如权利要求 67 所述的方法，其中干燥且质子化层的平均孔径在 0.03μm 至 0.5μm 范围内。

72.一种制造薄膜/电极组件的方法，包括如下顺序步骤：(i)向固态聚合物电解质、碳纤维纸、或一分散基板上施加一层权利要求 5 的组合物；(ii)在足以蒸发至少 95%的成分(b)的条件下加热该组合物，以及(iii)如果该组合物不是直接施加于固态聚合物电解质，则使该组合物设置为与该固态聚合物电解质相接触，从而制成薄膜/电极组件。

73.一种制造薄膜/电极组件的方法，包括如下顺序步骤：(i)向固态聚合物电解质、碳纤维纸、或一分散基板上施加一层权利要求 6 的组合物；(ii)在足以蒸发至少 95%的成分(b)的条件下加热该组合物，以及(iii)如果该组合物不是直接施加于固态电解质，则使该组合物设置为与该固态聚合物电解质相接触，从而制成薄膜/电极组件。

74.如权利要求 73 所述的方法，其中油墨施加量足以提供一层在干燥且质子化时厚度为至少 10μm 的组合物。

75.如权利要求 73 所述的方法，其中油墨施加量足以提供一层在干燥且质子化时厚度为至少 15μm 的组合物。

76.如权利要求 74 所述的方法，其中干燥且质子化层的孔隙率在 30%至 90%范围内。

77.如权利要求 74 所述的方法，其中干燥且质子化层的孔隙率在 50%至 90%范围内。

78.如权利要求 74 所述的方法，其中其催化剂层的平均孔径在 0.03μm 至 0.5μm 范围内。

79.如权利要求 73 所述的方法，其中向电解质、纸或基板相继施加至少

两种不同的权利要求 6 的组合物，这些组合物含有侧链具有磺酸基的聚四氟乙烯聚合物作为粘合剂，粘合剂的平均当量对于每种组合物至少相差 50，并且其中具有最低平均当量粘合剂的组合物位于与固态聚合物电解质相邻处。

说　明　书

燃料电池的薄膜电极组件用的流场结构

本发明涉及电化学燃料电池，更确切地说，涉及燃料电池的薄膜电极组件及其邻接的流场结构。

电化学燃料电池通过燃料的氧化产生电流。一种类型的燃料电池采用某种薄膜电极组件（“MEA”），其包括具有一根据其电流方向为阳极端和阴极端的一层薄膜。该薄膜本身用作电解质。用于电化学反应的适当催化剂施加于薄膜上，或加入制备该薄膜的聚合物组合物中。另一方案，此催化剂可施加于碳纤维纸上，然后将其叠压于该薄膜上以形成薄膜电极组件。

在MEA的两端为流场，一般由被加工成在其表面具有一系列通道的石墨板构成，例如美国专利US 5,300,370和US 5,230,966所示。这些通道输送燃料给阳极端并输送氧化剂给阴极端，以及主要从阴极端输送反应产物，并且通常由一薄层多孔碳材料（例如碳纤维纸）将其与薄膜电极组件隔开。

图1表示本发明第一方面燃料电池的薄膜电极组件和流场的一个实施例。图2表示可用于制备燃料电池堆的一重复单元的结构，该燃料电池堆含有多个串联设置的结合有图1所示薄膜电极组件和流场的燃料电池。图3、4和5表示实例1、2和3所指的燃料电池的性能。

图6表示在薄膜同一侧具有两层活性层的薄膜电极组件，。

图7表示如实例4中所述制备的薄膜电极组件的性能。

图8表示具有一多孔层和与之邻接的流场的薄膜电极组件。

图9、图10、图11和图12表示含有如该实例中所述制备的多孔层的燃料电池的性能。

图13表示实例9中所述薄膜/电极组件的性能。图14表示实例10中所述薄膜/电极组件的性能。

按照第一个方面，本发明为一种具有一薄膜电极组件和与之邻接的流场的电化学燃料电池，其中该流场包括一导电的多孔材料，具有至少为50%

的孔隙率和至少为35微米的平均孔径。

已经发现，本发明第一方面的燃料电池能够以较低的气体流速在相当高的电流密度和相当高的电压下工作。

一般说来，在燃料电池中，其薄膜以及含有金属催化活性颗粒（“活性层”）的聚合物层必须加以水合，以便具有充分的离子传导能力。燃料电池工作时，在活性层的阴极端形成水，它凝结在邻近的流场内。由于一或全部两种反应气体的湿化，也可能提供水。然而，如果在邻近活性层或在活性层内凝结或积累过多的水分，那么由于气体在液态水中的扩散相对于其在水蒸气中的扩散比较慢，所以会降低该燃料电池的效率。

本发明第一方面的燃料电池中流场的孔隙率和孔径特性，相信能够提高其物质传输能力，从而在高电流密度下会产生较高的电压。无须刻意联系任何特殊理论，可以相信，比较高的孔隙率和大的孔径相结合，有助于维持在液态水存在时气体的有效传输。因为供给气流是在流场平面内并大致平行于活性层，所以气流会将该液体从活性层中吹走并清除出流场，从而使保持敞开以便有效地传输反应气体给活性催化颗粒。然而，当流场比较厚时（例如，对于空气供给化学计量在30磅/英寸^{2}下等于2的情况下，大于20密耳），其气体速率将不足以使孔去除水分。在这些情况下可以相信，增加流场吸湿性能够促进其中产生一种可称为环流型的流动情况，其中液体在多孔结构的固体表面上扩散开，使大孔的中央保持畅通并能进行有效的气体传输。

按照第二方面，本发明为一种具有固态聚合物电解质的薄膜电极组件，和位于该薄膜同侧的至少两活性层；其中该活性层包括活性催化颗粒和离聚物；这些层中离聚物的平均当量相差至少50；并且位于最靠近薄膜的活性层（以下称为“第一”活性层）含有平均当量较低的离聚物。“第二”活性层（位于第一活性层与其朝向薄膜侧相反一侧的层）可以置于靠近并接触第一活性层，或者在第一和第二活性层之间设置一或多层附加活性层。

按照第三方面，本发明为一种具有固态聚合物电解质的薄膜电极组件，和位于该薄膜一侧的至少一活性层；其中该活性层包括(a)活性催化颗粒和(b)具有从650至950范围的当量并且在低于100°C的温度下基本上不

溶于水的离聚物。

已经发现，本发明第二和第三方面的薄膜电极组件（“MEAs”）用于燃料电池中时，能够在给定的电流密度和气流速率下提供相当高的电压。

其离聚物的当量相信会影响活性层的含水量。无须刻意联系任何特殊理论，可以相信，低当量的离聚物能够在低电流密度下保持较高的含水量。此较高的含水量能够改善质子传导能力和易于接近活性催化层，从而可提高其电压。然而，此含水量的提高会降低其较高电流密度下的性能（电压）。已经发现，通过采用在各层中具有不同当量离聚物的多层活性层，能使其在高的和低的电流密度下的性能最佳。无须刻意联系任何特殊理论，可以相信，此提高的性能缘于层间亲水性的差异。靠近薄膜的较低当量离聚物，相信能够在MEA内提供一具有高含水量的区域，从而提高低电流密度下的性能，而较低亲水性的较高当量离聚物有助于在较高电流密度下将水分从薄膜中输送出去。按照本发明第三方面，采用比较低当量的离聚物，可在较低电流密度下给出较高的性能。

按照第四方面，本发明为一种具有一薄膜电极组件和与之邻接的导电的多孔材料层的电化学燃料电池，该多孔材料层具有平均孔径不同的至少两个部分，其中与薄膜电极组件邻接的该层的第一部分具有的孔隙率，不大于与该层相反侧邻接的该层的第二部分；第二部分至少具有82%的孔隙率；并且第二部分具有的平均孔径至少为10微米，而且至少十倍于第一部分的平均孔径。

按照第五方面，本发明为一种具有一薄膜电极组件和与之邻接的由导电多孔材料构成的无纺多孔层的电化学燃料电池，该多孔材料层具有平均孔径不同的至少两个部分，其中与薄膜电极组件邻接的该层的第一部分具有的孔隙率，不大于与该层相反侧邻接的该层的第二部分；第二部分至少具有50%的孔隙率；并且第二部分具有的平均孔径至少为35微米，而且至少十倍于第一部分的平均孔径。

按照第六方面，本发明为一种用于制造具有薄膜电极组件的电化学燃料电池的方法，包括如下步骤：(a) 向一片孔隙率至少为82%的多孔导电材料施加一层导电组合物，其条件是在该片多孔导电材料的一侧足以形成一

多孔的固态导电组分层，从而形成一复合材料，以及(b) 将该复合材料设置在与薄膜电极组件邻接，使得该复合材料施加有导电组合物的一侧朝向所述电极组件。

已经发现，本发明第四和第五方面的燃料电池以及根据本发明第六方面制造的燃料电池，能够工作在高电流密度和相当高的电压下，具有比较高的功率密度，并且即使在相当低的气压下工作时也能提供高功率密度。

按照第七方面，本发明为一种组合物，包括(a)活性催化颗粒，(b)具有至少为 18 的 pKa 和小于 0.66 的碱度参数β 的有机化合物，和(c)聚合物粘合剂。

按照第八方面，本发明为一种制造薄膜/电极组件的方法，包括如下顺序步骤：(i)向一固态聚合物电解质、碳纤维纸或一分散（ release ）基板上施加一层本发明第一方面的组合物；(ii)在足以蒸发至少 95%的成分(b)的条件下加热该组合物，以及(iii)如果该组合物不是直接施加于固态聚合物电解质，则将该组合物设置为与该固态聚合物电解质接触，从而制成薄膜/电极组件。

已经发现，本发明第七和第八方面的组合物和方法用于制造具有固态聚合物电解质的薄膜电极组件（ MEA ）时，所提供的 MEA 在燃料电池中能在给定的电流密度和气流速率下产生相当高的电压。无须刻意联系任何特殊理论，可以相信，此提高的性能缘于其有机化合物在加热时能够易于蒸发，而这相信是因为其有机化合物和聚合物粘合剂之间形成的离子键、氢键、或者共价键或局部健（ Partial bond ）的低发生率，特别当粘合剂是离子形式时。尽管有机化合物与粘合剂键合的倾向难以量化，但上面简要提到的有机化合物的特性也是可测量特性，其被认为表示与离聚物或极性聚合物键合倾向极小或不存在的化合物。其 pKa 和碱度参数分别反映该化合物的酸度和碱度。

一般认为，从该油墨中去除有机化合物的容易程度显著地影响制得的活性层的孔隙特性。方便地去除有机化合物，相信能促进活性层中的“泡沫”效果，从而可增加该层中孔的孔隙率。其孔隙特性可影响水通过该层的传输，从而显著地影响其被结合进去的 MEA 的性能。另外，如果本发明第七方面的组合物（以下称为“催化剂油墨”）直接施加于薄膜上，将不

会使其过分膨胀，因为该有机化合物不会与该薄膜中的离聚物显著地键合。而且，本发明的组合物允许采用 Na+或 H+形式的离聚物作为粘合剂，在加热催化剂油墨以蒸发其有机化合物时该粘合剂不会显著减少，从而可提供具有良好的长期稳定性的活性层。

从下面的说明中将很清楚本发明的这些以及其它优点。

现在参见图 1 和图 8，此处采用的术语“薄膜电极组件”（ 1 ），是指燃料电池组件中的固态聚合物电解质（在此也被称为“薄膜”）和活性催化颗粒的结合，而不管其结构或其制造方法。含有这种颗粒的薄膜材料层称之为“活性层”，不管这种颗粒是与聚合物的分离层（ 2 ）结合并施加在或层叠于薄膜（ 3 ）的表面上，还是与该薄膜本身相结合。现在参见图 1，流场（ 4 ）为一层导电的多孔材料，具有气流入口和与之相连的出口。该流场可包括多孔碳材料。本发明第一方面的燃料电池最好含有不可渗透的流场构件，具有横过其整个活性面成形的刻制的、滚压的或模制的流动通道。这些通道将气体通过一支撑活性层的多孔碳“垫层”直接输送至活性层，如美国专利 US 5,108,849 中图 1 和 4 所示。然而，用作燃料电池支座并用以在多电池结构中分隔电池的流场、双极板和/或端板，其中可含有一或多个输送管道，以增加本发明第一方面的燃料电池中反应气体向流场的流量。这种管道的例子表示在图 2 中。

可用作本发明第一方面中流场的适合的多孔碳材料的例子，包括碳素纸、石墨纸、碳素毡，或其它具有按重量计至少含有 20%碳的碳基复合物。该流场可具有切割成的交指型通道，以减小引入反应气体引起的压降。在需要时，可以对上述多孔碳材料用全氟硅烷或含氟化合物进行处理以提高其疏水性，或者使其氧化、磺化或涂覆亲水材料以提高其亲水性。如果流场具有至少 20 密耳的厚度，则其最好具有相当高的吸湿度。流场的吸湿度可以通过如下方法由实验确定：将一 3 英寸见方的流场样品垂直持于含有 3/16 英寸深的水的平底锅中。对其 10 秒钟吸取的水量加以称重。厚度大于 20 密耳的流场最好每克多孔材料至少吸收 0.5g 水，更为可取的是每克多孔材料至少吸收 1g 水。

按照本发明第一方面的流场层的电导率最好至少为 0.01 西门子每厘米（ S/cm ），至少为 0.1S/cm 更好，而且至少为 0.2S/cm 更为可取。流场的

可取厚度取决于横过流场的最佳压降，但最好为至少 1 密耳，更为可取地是至少 5 密耳，并且最为可取地是为至少 10 密耳；但最好不大于 250 密耳，更为可取地是不大于 100 密耳，并且最为可取地是不大于 50 密耳。流场的孔隙率最好为至少 75%，更为可取地是至少为 80%。流场的平均孔径最好为至少 45 微米，更为可取地是至少 50 微米；但最好不大于 250 微米。此处所用术语“平均孔径”，指的是材料的一半敞开体积包含在直径大于平均孔径的孔中，而且一半包含在等于或小于平均孔径的孔中。此平均孔径可以用任何方便的方法测量，例如用水银孔率计。用于测量该层中平均孔径分布的装置，可采用硅石/氧化铝校正标准加以校正（可由佐治亚州 Norcross 市的 Micromeritics 公司获得）。

此处叙述的所有 MEA 都可用除特别指明外的任何适当技术制造。按照一种技术，首先将一层催化剂“油墨”施加于固态聚合物电解质、碳纤维纸或一分散基板上。催化剂油墨一般包括活性催化颗粒（例如由碳支持的铂，即铂/碳）、粘合剂、溶解或分散助剂，以及可任选的增塑剂。该油墨最好包括活性催化颗粒和至少一种用作离聚物的化合物，例如具有磺酸基并且具有从 650 至 1400 范围的当量（基于该酸基）的聚四氟乙烯聚合物。此油墨最好还含有有机溶剂或分散助剂，它使得能够将一层薄的均匀的催化剂/离聚物混合物施加于固态聚合物电解质、碳纤维纸、或一分散基板上。

为制备本发明第二方面的 MEA，首先将一层催化剂“油墨”施加在固态聚合物电解质上，然后将一层第二和第三油墨施加于位于与第一活性层相对的 MEA 部分，或施加于一分散基板上，或施加于第一活性层上部。此处所用术语“活性层”是指包含离聚物和活性催化颗粒的混合物的层。

本发明第一方面的燃料电池中的 MEA 可通过任何适当的方法制备，但最好通过将催化剂油墨（活性催化颗粒的悬浮液或弥散液）直接施加于固态聚合物电解质而制得，例如美国专利 US 5,211,984 中所述。该油墨一次或多次施加于该薄膜上以便足以提供所需的活性催化颗粒填充量。该活性催化颗粒层最好通过以分离步骤施加至少两种油墨而制得，以形成不同油墨层，其中最高当量粘合剂油墨以如下方式施加，使得其位于与燃料电池中流场邻接的位置。在这些情况下，薄膜电极组件包括一固态聚合物薄膜，在其至少一侧至少具有两层催化剂油墨，其中至少两层催化剂油墨含有侧

链上带有磺酸基的聚四氟乙烯聚合物，其当量相差超过50，并且其中具有最高当量的层位于与流场邻接的位置。一旦制得，将该MEA置于燃料电池组件中贴近流场的位置。

此处所述的燃料电池可被合并在含有串联设置的多个燃料电池的多电池组件或“堆”中。重复单元的一个实例表示在图2中，其中表示出一阳极流场（5），一MEA（6），一阴极流场（7），以及一双极隔离板（8）。双极隔离板带有输送管道（9）和（10），用于将反应剂和反应产物输送至流场和从流场输送出去。按照此结构，该MEA位于两个多孔流场之间，其间有惰性材料注入其边界区域（图中较暗区域）以防止反应气体逸出。当它们堆在一起并置于压力下时，所有元件一起的边界区域中的孔形成一气体歧管。用于制备双极板隔离器的材料可以从多种刚性或非刚性材料中选择，并且该板具有模制或压印在其表面上的气体输送管道。这些管道输送反应气体至多孔流场，并从多孔流场中去除反应产物。在一替代实施例中，反应气体和反应产物可通过与气体歧管相连的多孔流场中的导管或开放空间输入或去除。该双极隔离板还可具有用于在其中循环冷却流体的内部结构。

如果用于制备第二活性层的油墨施加于第一活性层上部，则第一活性层最好在施加第二油墨之前首先充分干燥，以防止这些油墨的过分混合。然而，在油墨互相接触处它们的少量混合可能是需要的，因为这会促进活性层之间的电子和离子传导能力。在施加过油墨之后，最好在足以蒸发油墨中存在的任何有机溶剂或分散助剂至少95%的条件下对其进行加热。

此处所用术语“固态聚合物电解质”是指含有固态聚合物的多孔层，其固态聚合物在燃料电池或电解电池的工作条件下至少具有 1×10^{-3} 西门子/厘米（S/cm）的电导率，或者能与酸或碱反应以产生具有此电导率的多孔层。最好是，该固态聚合物电解质包括一薄层磺化含氟聚合物，或一层由具有不同当量磺化含氟聚合物的薄膜构成的复合材料。

在将催化剂油墨加入固态聚合物电解质之后，最好在足以去除足够的有机溶剂或分散助剂的条件下对油墨进行加热，以使该活性层优选包含按重量计至少99%，更为优选包含按重量计至少99.9%的活性催化颗粒与离聚物的混合物。油墨施加量应能足以提供一层如下厚度的混合物，至少为

1μm，更为可取地是至少 5μm，并且最为可取地是至少 10μm；但最好不大于 30μm。该层的孔隙率最好至少为 30%，更好为至少 50%；但最好不大于 90%，更好不大于 60%。该层的平均孔径最好为至少 0.01μm，更好为至少 0.03μm；但最好为不大于 10μm，更为可取地是不大于 0.5μm，并且最为可取地是 0.1μm。上述厚度、孔隙率以及孔径特征，指的是包含在该层中的离聚物在其干燥和质子化形式时测得的数值。

此后，将本发明第二和第三方面的 MEA 构件组装在一起，将其活性层之一置于与固态聚合物电解质相接触，然后安装第二和第三活性层使其位于第一活性层与多孔碳材料之间，从而制得薄膜/电极组件。

此处所用术语“活性催化颗粒”是指在燃料电池中的压力和温度条件下对氧的电解还原或氢或甲醇的电解氧化起催化作用的金属或化合物颗粒。可用的这种颗粒的例子包括铂、钌、金、钯、铑、铱，其导电和还原氧化物，以及这些材料或者互相结合或者与其它过渡金属的合金。这种颗粒可以承载在适当材料上，如果需要，例如象碳黑。优选地是，该活性催化颗粒为由碳承载的铂颗粒，碳中最好含有按重量计为 10%至 30%的铂。该活性催化颗粒（在一无支持的基板上）的尺寸最好为至少 10Å，更好为至少 20Å；但最好不大于 500Å，更好不大于 200Å。也可采用较大尺寸的颗粒，或在燃料电池工作时由较小颗粒凝聚形成较大尺寸颗粒。然而采用这种颗粒会导致电池性能的降低。

活性催化颗粒的用量最好在采用它的电化学装置的工作条件下足以提供最佳催化效果。优选地是，其用量足以在薄膜的阴极端提供至少为 0.05mg/cm^2 填充量，更为可取地是至少 0.1mg/cm^2，并且最为可取地是至少 0.15mg/cm^2；但最好不大于 0.45mg/cm^2，更可取地是不大于 0.35mg/cm^2，并且最为可取地是不大于 0.25mg/cm^2。薄膜阳极端的填充量最好至少 0.01mg/cm^2，但不大于 0.15mg/cm^2。然而，相对于离聚物的用量，基于催化剂颗粒并包含其载体（如果有的话）的重量的油墨中，最好足以提供如下重量比的颗粒:离聚物重量比至少 2:1，但最好不超过 5:1。

用于制备催化剂油墨（本发明第七方面的油墨除外）的适宜的有机化合物例子，包括极性溶剂如甘油、C_{1-6} 醇，以及其它化合物，如碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，氨基甲酸亚乙酯，氨基甲酸亚丙酯，氨基

甲酸亚丁酯，丙酮，乙腈，二氯代苯，以及环丁砜等，但最好是碳酸亚丙酯。该有机化合物基于组合物重量的用量，最好为至少 10%，更为可取地是至少 20%，并且最为可取地是至少 30%；但最好不超过 90%。油墨中的这些溶剂主要用作溶剂或分散助剂。

适用于制备此处所述催化剂油墨的离聚物，包括具有如下离子电导率的任何聚合物或低聚物，其离子电导率至少为 1×10^{-3}S/cm，更为可取地是至少为 10^{-1}S/cm（在燃料电池或电解电池的工作条件下），或者可以与酸或碱反应以产生具有离子电导率的低聚物或聚合物。

适当离聚物的例子包括具有侧链离子交换基（如以质子或盐形式存在的磺酸基）的含氟聚合物。本发明中适用的这种含氟聚合物的例子，包括具有含氟聚合物主链和与之相连的 1 至 5 碳原子侧链离子交换基并且终止于磺酰基的磺酸含氟聚合物。这种磺酸离子交换基含氟聚合物，在例如美国专利 4,578,512; 4,554,112; 4,515,989; 4,478,695; 4,470,889; 4,462,877; 4,417,969; 4,358,545; 4,358,412; 4,337,211; 4,337,137 以及 4,330,654 中有所说明。

优选地是，该离聚物具有大致的氟化聚合物主链和一如下式的重复侧链基团：

$$-O-(CFR)_a-(CFR')_b-SO_3M \qquad (i)$$

其中：a 和 b 任意地为 0 或 1 至 3 的整数；a+b 至少为 1；R 和 R′独立地选自卤族元素、全氟烃基和氟氯烷基，且 M 独立地选自氢或碱金属。

有益于形成厚的和薄的组合物薄膜层的其它离聚物的特征，在于具有大致的氟化聚合物主链和一如下式的重复侧链基团：

$$O-(CFR)_a-(CFR')_b-O-(CF_2)_c-SO_3M \qquad (ii)$$

其中：a 和 b 任意地为 0 或 1 至 3 的整数；c 为 1 至 3 的整数；a+b 至少为 1；R 和 R′独立地选自全氟烃基、卤族元素和氟氯烷基；且 M 独立地选自氢或碱金属。

具有上式的离聚物公开在美国专利 4,478,695; 4,417,969; 4,358,545; 4,940,525; 3,282,875 以及 4,329,435 中。该离聚物的用量，基于该组合物的重量最好至少为 0.5%，但最好不超过 5%。离聚物可以以任何离子形式采用，例如以质子形式或相应低聚物或聚合物的盐形式。盐形式的例子包括

季铵盐、钠盐、锂盐，和钾盐。

按照本发明的第二方面，用于制备油墨的离聚物，基于每个分子的侧链离子基数目，具有的当量最好为至少 600，更好为至少 700，但最好不大于 1200，更好不大于 950。然而，该离聚物在 100°C 以下温度下还必须基本上不溶于水；因此，对于一定的含氟聚合物来说，其最小当量可以更高。此处所用术语“基本不溶于水”，是指在任何浓度的蒸馏水中以离子形式存在的纯净离聚物至少 75%不能溶解。用于制备 MEA 的至少两种油墨的中的离聚物当量间的差别最好为至少 50，更为可取地是至少 100，并且最为可取地是至少 300；但最好不大于 800，更为可取地是不大于 600，且最为可取地是不大于 400。按照本发明第二和第三方面，用于制备油墨的离聚物具有的当量最好为至少 650，更为可取地是至少 700，并且最为可取地是至少 770；但最好不大于 950，更为可取地是不大于 900，且最为可取地是不大于 840。离聚物的当量可以通过任何适当技术确定，例如用碱滴定，如美国专利 4,940,525 所示。

现在参见图 6，图 6 表示本发明第二方面的薄膜电极组件，图中表示的薄膜（ 11 ），在其每一侧具有两层活性层。最靠近薄膜的活性层（ 12，13 ）含有的离聚物的平均当量低于与之邻接的活性层（ 14， 15 ）。

现在参见图 8，图 8 表示本发明第四和第五方面的薄膜电极组件，多孔层（ 16 ）为一层导电多孔材料，具有平均孔径不同的至少两个部分，并且位于活性层和流场之间。流场（ 17 ）可包含一加工过的石墨板，或者主要由一厚层多孔碳材料制成，例如美国专利 5,252,410 所述。然而，该多孔层（ 16 ）不包含任何一般存在于活性层中的催化剂，如铂。

本发明第四和第五方面的燃料电池含有一层导电多孔材料（以下称为“中间层”），其与薄膜电极组件邻接并具有平均孔径不同的至少两个部分。该层与薄膜电极组件邻接的部分（ 18 ）（以下称为“小孔区”）具有的平均孔径，至少为与其相反侧邻接的部分（ 19 ）（以下称为“大孔区”）平均孔径的十分之一。适用于制备中间层的组合物，包括能制成具有上述孔隙率和孔径特性的固体层并在燃料电池的工作条件下具有足够规格的水解和氧化稳定性的任何有机或无机组合物。制作具有不对称孔径特征的中间层的一种方法，是由具有不同平均孔径的两种或多种材料来制作这种

层。这种方法的一个例子为，首先获得或制备一种具有适于大孔区平均孔径的材料（以下称为“大孔材料”），然后用一种将减小一部分材料孔隙率足以获得所需最小孔径的组合物对该材料一侧进行渗透和/或镀覆，和/或在具有所需小孔特性的材料的外部形成该组合物的一分离层。

一般地说，在燃料电池中，薄膜以及含有金属催化剂的聚合物层（“活性层”）必须进行水合，以便具有足够的离子传导能力。燃料电池工作的过程中，在活性层的阴极端形成水，它凝结在相邻流场内。由于一种或全部两种反应气体的湿化，也可能产生水。然而，如果在邻近活性层或者活性层之内凝结或积累过多的水分，则由于气体在液态水中的扩散相对于其在水蒸气中的扩散较慢，故会降低燃料电池的效率。

无须刻意联系任何特殊理论，可以相信，该层的小孔区可降低过量水分在活性层内或邻近活性层的积累，因为其用作半透层或薄膜，允许活性层内产生的或者由于反应气体湿化而存在的水蒸气在活性层和流场之间通过，但降低或阻止水在活性层上的凝结并减小或阻止流场中或中间层的大孔区中存在的液态水通过小孔区返回活性层。最好是让小孔区的吸湿度（由孔径和水－固体接触角决定）对于足够大部分的孔来说如此大，在燃料电池的通常压力和温度条件下，使将液态水压入这些孔所需的置换压力大于流场成分内的水压。

可用于制备或渗透大孔材料的适合有机组合物的例子，包括热塑性或热固性聚合物和低聚物材料，例如聚四氟乙烯，包括具有磺酸基的聚四氟乙烯（如 Nafion™，可由杜邦公司购得）、聚氧化亚烷烃、聚烯烃、聚碳酸酯、苯并环丁烷、全氟代环丁烷、聚乙烯醇，及聚苯乙烯，环氧树脂、全氟烃基/丙烯酸共聚物、聚苯胺、聚吡咯，以及其混合物。优选地是，该组合物为聚四氟乙烯、全氟烃基/丙烯酸共聚物、或全氟代环丁烷，并且最好是全氟代环丁烷。适用的无机组合物的例子包括粘土、硅酸盐及钛基组合物。

用于制备中间层的小孔区的组合物，最好包括聚合物、碳粒和适当载体。虽然多数聚合物和碳粒将积聚在其所施加的材料一侧的表面上或靠近该表面（取决于该组合物中含有的颗粒的孔隙率和尺寸），但是该载体一般渗透整个大孔区，从而在该组合物施加的材料一侧形成小孔区。相应地，

中间层具有不同平均孔径的区域或部分不必是分离层，只要至少第一 1μm 深的小孔区和至少第一 50μm 深的大孔区（由该层表面沿垂直于该层的方向计量）具有上述必要孔隙特性即可。

中间层还可如下制备，将用于制备小孔区的组合物施加于薄膜电极组件上，然后设置或层叠一层大孔材料附着其上。另一方案是，用于制备小孔区的一薄层组合物可采用传统薄膜制造技术单独制造，然后将其置于或叠压在薄膜电极组件与大孔材料之间。如果向 MEA 施加该组合物，可采用任何传统的镀覆技术施加之，例如通过喷涂或丝网印刷。

中间层的小孔区最好与活性层具有同样的疏水性。用于制备小孔区的组合物优选为在施加后即固化的液基组合物。如果施加的组合物是基于溶剂的，则在组装燃料电池之前应去除足够的溶剂以形成一层固体材料。该溶剂或者在环境条件下或者在升高的温度下去除。如果适宜，可对该组合物进行加热以提高其稳定性和均匀性，例如通过交联、分子量提高或凝聚乳胶颗粒。

如果用于制备小孔区的组合物准备直接施加于薄膜电极组件上，则其中含有的多数可溶解固体（例如上述聚合物）最好具有亲水特性，因为薄膜和活性层通常由亲水组合物制得，而且施加基本上疏水的固体的溶液，一般会相反地影响活性层的性能。然而，用于制备小孔区的组合物最好在固化后仍然疏水。

疏水填料，例如用如硅烷基组合物和氟基组合物类疏水组合物处理的碳纤维和/或粉末，可用于用以制备小孔区的组合物中以赋予其一定疏水特性并影响其孔的吸湿度，也可提高固化组合物的孔隙率和平均孔径。在这些情况下，碳纤维或粉末与该组合物中其它成分的重量比最好为至少 1:1，更好为至少 3:1；而且最好不大于 10:1，更为可取地是不大于 5:1；并且最为可取地是 3:1。如果小孔区是通过将该组合物施加于大孔材料如石墨纸上制得，则此纸相当细微的孔结构将有助于使组合物中的多数填料保持接近于其所施加的纸一侧的表面。另一方案是，该组合物可以是一种在施加时基本亲水而在固化后疏水的组合物，如聚四氟乙烯乳胶。如果小孔区通过向大孔材料施加亲水组合物制得，则可向小孔区朝向 MEA 的一侧施加一薄层的高疏水材料，如 Zonyl™7040（一种全氟烃基丙烯酸共聚物，可由

杜邦公司购得），以提高其疏水性。高疏水材料的其它例子包括 Fluorad™ FC722 和 FC724，可由 3M 公司购得。

本发明第四和第五方面的 MEA 最好通过将催化剂油墨（一种催化剂的悬浮液或弥散液）直接施加于薄膜制得，如美国专利 5,211,984 所述。如果催化剂拟被施加于多孔碳材料上，则用于制备小孔区的组合物最好首先施加，继之以催化剂油墨，以使可渗透的多孔碳材料既可用作中间层，也可用作催化剂的支持层。然而，这种方法以及需要为中间层制备隔离膜的任何其它方法都不是很可取的，因为为组装电池一般必须将这些膜及含有催化剂的结构叠压于薄膜电池组件的薄膜部分上。向中间层施加热量和/或过分压力的此叠压过程，可改变或破坏其孔结构。

另外，中间层的组合物可以配制为使得燃料电池工作在给定电流密度时为最高电压最佳。相信在较高电流密度时的较高电压需要小孔区比在较低电流密度时具有更强的疏水性。例如，如果需要在一较低电流密度时的较高电压，则优选采用具有较高碳/聚合物比率（例如 5:1 ）的组合物用于制备小孔区，特别在施加于具有相当低的孔隙率的石墨纸时。另一方面，如果需要在较高电流密度时的较高电压，则优选较低碳/聚合物比率（例如 3:1 ），特别在施加于具有相当高的孔隙率的石墨纸时。

小孔区最好具有从 1μm 至 150μm 范围的厚度（沿垂直于中间层的方向测量），并具有所需的孔隙率和孔径特性。更为可取地是，该区域具有从 5μm 至 25μm 范围的厚度。优选地是，该区域与 MEA 相邻的部分具有足够多的孔隙以允许水蒸气通过该区域传输。该区域此部分的孔隙率最好为至少 10%。小孔区的平均孔径最好为至少 0.1 微米，更好为至少 1 微米；但最好不大于 10 微米。此平均孔径可通过任何方便方法加以测量，例如用水银孔率计。用于测量该层中平均孔径分布的装置可采用硅石/氧化铝校正标准加以校正（可由佐治亚州 Norcross 市的 Micromeritics 公司获得）。

此处所用术语“平均孔径”指的是材料的一半敞开体积包含在直径大于平均孔径的孔中，而且一半包含在等于或小于平均孔径的孔中。小孔区的孔隙率优选为至少 10%。可以向上述组合物中加入导电填料和不导电惰性或不稳定填料，以获得所需孔结构。本征电导聚合物例如掺杂聚苯胺或聚吡咯也可用于制备该组合物，以提高其电导率。还可通过选择聚合物或

采用低聚物组合物，在一定程度上对小孔区的孔结构加以控制。

大孔区优选具有至少 2 密耳的厚度，更好为至少 6 密耳；但最好不大于 50 密耳。该区域的孔隙率最好为至少 82%，更为可取地是 85%，并且最为可取地是至少 87.5%。大孔区的平均孔径最好为至少 30 微米。以上给出的孔隙率和孔径值，表示小孔区从中间层靠近 MEA 的一侧至少第一微米的深度和从中间层相反侧至少第一 50 微米的深度的特性，而不管其制备方法。

用作大孔材料的适宜多孔碳材料的例子，包括碳素纸、石墨纸、碳素毡，或其它具有至少按重量计 20%碳的碳基复合材料。需要时，可用全氟硅烷或氟组合物对该多孔碳材料加以处理以提高其疏水性，或者氧化、磺酸化，或者镀覆以亲水材料以提高其亲水性。如果多孔碳材料既用作流场也用作大孔材料，则可在其中切割有交指型通道以减小引入反应气体的压降。中间层的电导率优选为至少 0.01 西门子/厘米（ S/cm ），更优选为至少 0.1S/cm，并且最好是至少 10S/cm 。该层的电导率可以通过加入导电填料，例如碳纤维或颗粒，或者通过加入导电盐或聚合物来加以提高。

此处所用术语“活性催化颗粒”指在燃料电池中的压力和温度条件下对氧的电解还原或者氢或甲醇的电解氧化起催化作用的金属或化合物颗粒。这种颗粒可用的例子包括铂、钌、金、钯、铑、铱，其导电的被还原的氧化物，以及这些金属或者互相结合或者与其它过渡金属结合所形成的合金。如果需要，这些颗粒可由适当材料支持，例如由碳黑支持。优选地是，这些活性催化颗粒为由碳支持的铂颗粒，最好含有按重量计 10%至 30%的铂。催化剂颗粒的尺寸（在一无支持的基板上）优选为至少 10Å，更优选为至少 20Å；但最好不大于 500Å，更好不大于 200Å。颗粒的用量最好在采用其的电化学装置的工作条件下足以提供最佳催化效果。然而，相对于粘合剂的用量，基于催化剂颗粒的重量并包含其载体（如果有的话），其颗粒在油墨中的用量最好能足以提供如下的成分(a):成分(c)的重量比，至少为 2:1，但最好不超过 5:1 。

适合的有机化合物包括 pKa （化合物与水反应的平衡常数 K 的以 10 为底的负对数）至少为 18 且碱度参数β 小于 0.66 的有机化合物。优选地是，其 pKa 为至少 25 。优选地是，其β 小于 0.48，并且更可取地是小于 0.40 。

Kamlet 等人的“ Linear Solvation Energy Relationships.23.A Comprehensive Collection of the Solvochromatic Parameters,Π^*,α,and β,and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation,”[J.Org.Chem.,Vol.48,pp.2877-2887(1983)]中描述了许多有机化合物的碱度参数以及进行其测定的参考方法。

该化合物最好在100°C至250°C的温度范围内挥发而不会发生会损害活性层性能的显著降解。由于未从该层中去除的有机化合物（成分(b)）会增加该层的电阻从而导致较差的MEA性能，因而较低的挥发温度也是优选的。此特性在粘合剂以其质子形式应用时特别重要，因为粘合剂会起催化作用从而会进一步促进任何剩余有机化合物的降解。然而，采用质子形式的粘合剂是有利的，因为在油墨组合物中存在的季铵盐阳离子难以去除，并且会导致在燃料电池或燃料电池堆初次启动时较长的“试运转（ break in ）”时间。该溶剂的沸点最好大于100°C，使得在油墨固化时，首先去除油墨中可能存在的水或低沸点溶剂（通过商业获得的含有这些成分的粘合剂一般导入该油墨中）。

适宜用作成分（ b ）的有机化合物例子包括碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，氨基甲酸亚乙酯，氨基甲酸亚丙酯，氨基甲酸亚丁酯，丙酮，乙腈，二氟代苯，及环丁砜等，但最好是碳酸亚丙酯。该有机化合物的用量，基于该组合物的重量，最好为至少10%，更为可取地是至少20%，并且最为可取地是至少30%；但最好不超过90%。

适宜用于制备本发明此组合物的有机粘合剂包括具有如下离子电导的任何聚合物或低聚物，其离子电导为至少 1×10^{-3}S/cm，更为可取地是至少 10^{-1}S/cm（在燃料电池或电解电池的工作条件下），或者可以与酸或碱反应以产生具有离子电导的低聚物或聚合物。如果粘合剂具有侧链离子基团，则其具有的当量最好为至少600，更为可取地是至少700，而且最好不大于1200，更为可取地是不大于950。该粘合剂当量是以每个分子的侧链离子基团数目为基础得出的，可通过任何适当技术确定，例如通过碱滴定确定，如美国专利US 4,940,525所述。适宜粘合剂的例子包括全氟化聚合物和聚四氟乙烯聚合物，以及侧链具有磺酸基的聚四氟乙烯聚合物（如Nafion™，可由杜邦公司购得）。该粘合剂的用量，基于组合物的重量，最

好为至少 0.5%，但最好不超过 5%。本发明的一个优点在于该离聚物可以以任何离子形式采用，例如以质子形式或者其低聚物或聚合物的盐形式。盐形式的例子包括季胺盐、钠盐、锂盐和钾盐。

该 MEA 可通过任何适当方法制备，包括本发明第二方面的方法。该 MEA 最好通过将一或多层催化剂油墨（本发明的组合物）直接施加于固态聚合物电解质上制得，例如美国专利 US 5,211,984 中所述。此处所用术语“固态聚合物电解质”是指含有固态聚合物的薄膜，其固态聚合物在燃料电池或电解电池的工作条件下具有至少 1×10^{-3}S/cm 的电导率，或者能与酸或碱反应产生具有此电导率的薄膜。该固态聚合物电解质最好包括一薄层磺化含氟聚合物。另一种方法包括施加一或多层催化剂油墨至分散材料，例如镀有聚四氟乙烯的基板，固化该油墨，然后将该固化材料叠压于该薄膜上。第三种方法包括施加一或多层催化剂油墨至一片多孔碳材料如碳或石墨纸的一侧，然后将此材料施加有油墨的一侧置于靠近该薄膜的位置。如果油墨在被置于靠近该薄膜之前得以固化，则应最好将其叠压于薄膜上以确保二者之间的良好接触。

可采用任何适当方法对油墨进行固化，以去除至少 95%的成分（ b ）以及油墨中含有的任何其它挥发性有机溶剂，例如通过在高温或者在可供选择的较低压强下进行加热。最好在成分（ b ）挥发但低于其沸点的温度下对油墨进行加热。如果采用不止一种油墨来制备此 MEA 的活性层，那么油墨最好含有具有侧链磺酸基的聚四氟乙烯聚合物作为粘合剂，并且最靠近该薄膜的油墨层具有的当量与其相邻油墨层中粘合剂的当量相差至少 50 。另外，具有最低当量粘合剂的层最好位于靠近固态聚合物电解质的位置。

优选地是，在足以去除成分（ b ）至少 99%、更好为至少 99.9%的条件下对油墨进行加热。油墨施加量应能足以提供一层如下厚度的组合物（在干燥且被质子化时），至少为 1μm，更为可取地是至少 5μm，并且最为可取地是至少 10μm；但最好不大于 30μm。该层的孔隙率最好为至少 30%，更好为至少 50%；但最好不大于 90%，更好不大于 60%。该层的平均孔径最好为至少 0.01μm，更好为至少 0.03μm；但最好不大于 10μm，更为可取地是不大于 0.5μm，并且最为可取地是 0.1μm。

下列实例是为说明本发明给出的，无论如何不应解释为限制本发明。除非作出相反说明，所有组分及百分比都是按重量给出的。

实例 1

薄膜和电极结构制备如下：获得由 2.4 密耳（ 60μm ）干燥厚度且为 5 密耳（ 127μm ）完全水合厚度的具有当量 800 的全氟代磺酸离聚物（可用 The Dow Chemical Company 公司购得的 XUS13204.20 ）制备的离子交换薄膜，并将其切成 11cm × 11cm 的薄片置于 NaOH 电解液中以使其转换为 Na+形式。电极油墨通过混合如下材料制得， 1.08g 的 5.79 重量百分比的上述离聚物溶液（在 50:50 体积百分比的乙醇/水溶液中）， 0.1875g 的 20 重量百分比的铂/碳〔可由 E-TEK(Natick,MA)公司购得〕和 0.114g 的 1M 的四丁基氢氧化铵（ TBAOH ，一种增塑剂）的甲醇溶液，以及 0.6g 碳酸亚丙酯（分散助剂）。该混合物由一搅拌棒通宵搅动或直到其均匀分散为止。然后向该混合物加入另外的 1.2g 碳酸亚丙酯。

将此催化剂油墨涂在已经在 110°C 烘箱内干燥并预称重的洁净的 9cm^2 镀有聚四氟乙烯的玻璃纤维坯件（ CHR Industries,New Haven,CT ）上。对该坯件两次涂覆催化剂油墨，它在施加第二层之前彻底干燥。 Pt 填充量在阳极上为 0.14mg/cm^2 且在阴极上为 0.25mg/cm^2 。通过在已于一真空架上干燥的离聚物薄膜的每一侧对准已涂覆坯件，制得 MEA 。该坯件与薄膜置于两片不锈钢之间，以便在将其置于压制机中时保持它们。该组件被置于 195°C 的一压制机中，并在每 cm^2 坯件 100 磅的压强下压制 5 分钟。使该压制组件在打开前冷却至室温。将坯件剥离含有活性催化颗粒的层，使此薄层附着在该薄膜表面上。其阴极流场为孔隙率 90%且厚度 24 密耳的碳纸[可用 Spectracorp(Lawrence,MA)的 Spectracarb™纸]。此纸的吸湿度可通过如下方式加以提高，在包含 0.006M 硫酸银、 0.2M 过硫酸钠和 0.5M 硫酸的溶剂中，在 60°C 温度下氧化 1 小时。以此方式氧化的一 3 × 3 英寸样纸，当在含有 3/16 英寸深水的槽中垂直保持 10 秒时，每克碳吸收了 2.7g 水。阳极流场为孔隙率 79%且厚度 14 密耳的碳纸。

该薄膜电极组件和多孔流场在由 Fuel Cell Technologies,Inc.(Santa Fe,NM)制造的测试燃料电池中进行了测试。该 MEA 和流场置于两块固体

石墨板之间，此两石墨板各具有一单独的气体输送通道和一单独的输出通道。电池放置在由 Fuel Cell Technologies,Inc.制造的单电池测试台上。该流场的性能显示在图 4 和 5 中，其流动条件在表 1 中列出。除表 1 中相反指示外，采用空气作为气体氧化剂。

表 1

实例 #	氧化剂增湿器温度（°C）	入口气压 (磅/英寸^2)	出口气压 (磅/英寸^2)	气压降 (磅/英寸^2)	2Acm^{-2} 时的氧化剂化学计量
1	85	32.7	31.0	1.7	1.0
2a	90	32.9	31.0	1.9	1.0
2b	90	31.9	30.0	1.9	1.5
2c	90	32.9	30.0	2.9	2.0
2d	90	33.0	31.5	1.5	2.4*
3	85	32.3	31.0	1.3	1.0

*氧气作为氧化剂

实例 2

采用实例 1 中所述方法制备一 MEA/电极结构，但其电极油墨通过混合如下材料制得，1g 的 5%Nafion™溶液（一种 1100 当量具有磺酸基的聚四氟乙烯，可由 Dupont 公司购得），0.130g 的含有按重量计 20%铂的铂/碳，和 0.076g 的 1M 的四丁基氢氧化铵（TBAOH）的甲醇溶液，以及 1.2g 碳酸亚丙酯（分散助剂）。按照实例 1 所述方法组装燃料电池并加以测试。该流场的性能显示在图 3、4 和 5 中，其流动条件在表 1 中列出。对实例 2a 的曲线仔细分析表明，曲线中明显的物质传输限制不是由于流场中液体的存在而引起，而是由于消耗了供入流场的空气中的所有氧气所导致的。在空气化学计量在 2A/cm^2 为 1 × 时，其限制电流恰好在 2A/cm^2 以下。该曲线表明此燃料电池可工作在 2A/cm^2 下，空气的化学计量仅略大于 1。当此燃料电池装入作为发电系统一部分的多电池堆中时，能够以如此低的化学计量工作将有助于尽可能降低气体增压子系统的成本。气体流速的进一步提高（实例 2b,2c）使曲线变平，表明其性能几乎完全受电池内阻的限制

并进一步证实不存在物质传输限制。图 3 表示作为实例 2d 的采用纯氧作为供给气体获得的性能曲线。

实例 3

除了单独制备实例 1 和 2 中描述的两种电极油墨之外，采用实例 1 中所述方法制备一 MEA/电极结构。实施例 2 的油墨涂在拟作薄膜阴极端使用的玻璃纤维坯件上，并且允许完全干燥，随后施加实例 1 所述的油墨。实例 1 所述的油墨施加在拟作薄膜阳极端使用的玻璃纤维坯件上。铂填充量在薄膜阳极端为 0.14mg/cm^2，而在薄膜阴极端为 0.25mg/cm^2。如实例 1 所述对燃料电池进行组装和测试。该燃料电池的性能表示在图 4 和 5 中，其流动条件在表 1 中列出。

实例 4

薄膜/电极组件制备如下：获得由 2.4 密耳干燥厚度且为 5 密耳完全水合厚度的具有当量（ EW ） 800 的全氟代磺酸离聚物制备的离子交换薄膜，并将其切成 11cm × 11cm 的薄片置于 NaOH 电解液中以使其转换为 Na+形式。其电极油墨通过混合如下材料制得， 2.03g 的 3.7 重量百分比的具有 770 当量（ EW ）的全氟代磺酸离聚物溶液（在 50:50 体积百分比的乙醇/水溶液中）， 0.1875g 的 20 重量百分比铂/碳[可由 E-TEK(Natick,MA) 公司购得]， 0.105g 的四丁基氢氧化铵（ TBAOH ），以及 0.6g 甘油。该混合物由一搅拌棒通宵搅动或直到其均匀分散为止。然后向该混合物加入另外的 1.2g 甘油。

将此催化剂油墨涂在已经在 110°C 烘箱内干燥并预称重的洁净的 9cm^2 镀有聚四氟乙烯的玻璃纤维坯件（ CHR Industries,New Haven,CT ）上. 对该坯件涂覆此催化剂油墨两次以上，它在施加第二和第三层之前彻底干燥。通过在已于一真空架上干燥的离聚物薄膜的每一侧对准已涂覆坯件，制得 MEA 。该坯件与薄膜被置于 195°C 的一压制机中，并在每 cm^2 坯件 100 磅的压强下压制 5 分钟。使该压制组件在打开前冷却至室温。将坯件剥离催化剂层，使此薄层附着在该薄膜表面上。铂填充量和催化剂层厚度在薄膜阳极端分别为 0.14mg/cm^2 和 5μm ，在薄膜阴极端分别为 0.25mg/cm^2

和 8μm 。

充满碳和聚四氟乙烯颗粒混合物的石墨布[可用 E-TEK(Natick,MA)公司购得的 ELAT]构成的分离中间层（在 MEA 和流场之间），被放置在紧邻电池组件中两活性层，并由镀有聚四氟乙烯的薄膜垫片和电池压力保持定位。然后在由 Fuel Cell Technologies,Inc.(Santa Fe,NM)制造的测试燃料电池中对制得的组件进行测试。其流场由内加工有弯曲通道的固体石墨板构成。

电池放置在由 Fuel Cell Technologies,Inc.(Sante Fe,NM)制造的单电池测试台上。阳极（ H_2 ）和阴极（空气）气流保持恒定，不随电流密度而改变。对于一给定测试，其流速通过确定电流密度加以限定。例如，如果阳极的 H_2 流速在 1.0Amps/cm^2 （ A/cm^2 ）时为 2 × 化学计量，则其流速为保持 1A/cm^2 电流密度所需流速的两倍。这样，当电池工作在 0.5A/cm^2 时，此相同气流为保持该电流密度所需流速的 4 倍。阳极和阴极气压分别保持在 20 和 30 磅/英寸 ^{2}。当外部加湿器对于阳极设定为 100°C 且对于阴极设定为 85°C 时，电池温度为 80°C 。在 0.5V 负载时对此电池进行 12 小时预处理。该电池性能表示在图 7 中。阳极的 H_2 流速在 1.0A/cm^2 时为 2 × 化学计量，阴极的流速在 1.0A/cm^2 时为 3 × 化学计量。

实例 5

薄膜和电极结构制备如下（ MEA1 ）：获得由 2.4 密耳（ 60μm ）干燥厚度且为 5 密耳（ 127μm ）完全水合厚度的具有当量 800 的全氟代磺酸离聚物（可用 The Dow Chemical Company 公司购得的 XUS13204.20 ）制备的离子交换薄膜，并将其切成 11cm × 11cm 的薄片置于 NaOH 电解液中以使其转换为 Na+形式。其电极油墨通过混合如下材料制得， 1.08g 的 5.79 重量百分比的上述离聚物溶液（在 50:50 体积百分比的乙醇/水溶液中）， 0.1875g 的 20 重量百分比铂/碳[可由 E-TEK(Natick,MA)公司购得]和 0.114g 的四丁基氢氧化铵（ TBAOH ），以及 0.6g 碳酸亚丙酯（分散助剂）。该混合物由一搅拌棒通宵搅动或直到其均匀分散为止。然后向该混合物加入另外的 1.2g 碳酸亚丙酯。

将此催化剂油墨涂在已经在 110°C 烘箱内干燥并预称重的洁净的 9cm^2

镀有聚四氟乙烯的玻璃纤维坯件（ CHR Industries,New Haven,CT ）上。对该坯件两次涂覆催化剂油墨，它在施加第二层之前彻底干燥。Pt 填充量在阳极上为 0.14mg/cm^2 且在阴极上为 0.25mg/cm^2。通过在已于一真空架上干燥的离聚物薄膜的每一侧对准已涂覆坯件，制得 MEA。该坯件与薄膜置于两片不锈钢之间，以便在将其置于压制机中时夹持它们。该组件被置于 195°C 的一压制机中，并在每 cm^2 坯件 100 磅的压强下压制 5 分钟。使该压制组件在打开前冷却至室温。将坯件剥离催化剂层，使此薄层附着在薄膜表面上。

通过向此离聚物薄膜表面直接施加催化剂油墨制得另一 MEA 样品（ MEA2 ）。油墨施加量通过在施加油墨之前和之后对其瓶子和刷子进行称重加以确定。再次施加油墨形成多层涂层，但此时在每次施加之间无需油墨完全干燥即可施加其后的涂层。此薄膜在一真空架中保持在适当位置，该真空架在一被加热真空歧管（ manifold ）板的上部具有一精细烧结的不锈钢熔结块。在施加油墨时该真空架工作在 45°C 至 60°C 之间。该薄膜的第二侧可以用同样方式精细涂覆。然后对此结构进行压制，如对于 MEA1 所述。

通过在 1 当量硫酸中回流 0.5 小时，将这两个样品的薄膜和离聚物粘合剂重新转换为质子形式。此 MEA 再次在真空架上干燥，并且在使用前存储在干燥环境中。

中间层（ IL1 ）制备如下：由 3g 的 Vulcan™XC-72 碳， 2g 的 50 重量百分比的全氟代环丁烷聚合物[聚(1,1,2-三(4-三氟代乙烯基氧基苯基)乙烷，如美国专利 US 5,037,917 所述制造且半溶（ B-staged ）于 1,3,5-三甲基苯以制得一平均分子量在 4,000 至 8,000 范围的聚合物]，以及 31g 的 1,3,5-三甲基苯制得油墨。该油墨分两次施加于 0.25g/cm^3-8 密耳厚的具有 87%孔隙率和 50μm 平均孔径的未处理过的石墨纸（ Spectracorp,Lawrence, MA ）上，以获得 2mg/cm^2 填充量的聚合物和碳。此油墨在每次施加之间无需完全干燥。使此溶剂蒸发，并使其聚合物在 200°C 真空条件下充分固化 1 小时。该 C/聚合物层紧邻电池组件中的活性层设置，并由镀有聚四氟乙烯的垫片和电池压力保持定位。

另一中间层/MEA 样品（ IL2 ）由如下方法制备：通过将 Vulcan

XC-72R 碳粉与 2 重量百分比的分散助剂（ Triton X-100,DoPont ）加以混合，以产生 20%固体的乳化液，对其通宵搅拌，从而制得涂覆油墨。然后，加入稀释至 6 重量百分比固体粒子的聚四氟乙烯（ PTFE ）乳胶（ T-30B，可由 DuPont 公司购得），其加入量足以提供 3:1 的碳/PTFE 重量比，并轻轻搅拌 1 至 2 分钟。利用一#40 Meyer Rod 和干燥空气将此油墨施加于未处理过的石墨纸（厚 9 密耳，密度为 0.25g/cm^3，孔隙率 87%且平均孔径为 50μm，可由 Spectracorp 公司获得）上。然后将该样品置于惰性气氛烘箱中在 340°C 保持 6 小时，以熔结 PTFE 使其疏水。此方法还制作了重 2mg/cm^2 的涂层（碳和 PTFE 固体粒子）。

然后对该薄膜电极组件在由 Fuel Cell Technologies,Inc.(Santa Fe,NM) 制造的测试燃料电池中进行测试。其流场由带有内加工弯曲通道的固体石墨板构成。该 MEA 置于电池中，其每一侧各有一中间层。电池放置在由 Fuel Cell Technologies,Inc.制造的单电池测试台上。阳极（ H_2 ）和阴极（空气或 O_2 ）气流保持恒定，不随电流密度而改变。用于给定测试的气流速率通过确定电流密度和该电流密度的化学计量乘数加以限定。例如，阴极的空气流速在 1.0A/cm^2 时确定为 2 × 化学计量。在此情况下，其流速为保持 1A/cm^2 电流密度所需流速的两倍。这样，当电池工作在 0.5A/cm^2 时，此相同气流为保持该电流密度所需流速的 4 倍。阳极和阴极气压分别保持在 20 和 30 磅/英寸^2。当外部增湿器对于阳极设定为 100°C 且对于阴极设定为 85°C 时，电池温度为 80°C。在 0.5V 负载时对此电池进行 12 小时预处理。

图 9 表示如上所述制备的含有 MEA1 和 IL1 的燃料电池的性能。该图表明利用空气作为燃料的燃料电池的性能接近于利用氧气作为燃料的情况。氢气流速与空气或氧气流速处于相同的化学计量，并且阳极和阴极气压分别为 30 和 40 磅/英寸^2。图 10 表示对于整个曲线在 30 磅/英寸^2 氢气压 1.0Amp/cm^2 时其流速为 2 ×，以及 40 磅/英寸^2 空气压 1.0A/cm^2 时其流速为 3 × 的条件下，此相同燃料电池的性能。图 11 说明如上所述制备的含有 MEA1 和 IL2 的燃料电池，在图 10 所示实例所用的相同气流条件下的效果。

实例 6

如实例 5（ MEA1 ）中所述制备一 MEA．用于制备小孔区域的油墨按实例 5（ IL1 ）中所述制备，但是将其施加于孔隙率 84.5%厚 9.0 密耳（ 225μm ）的石墨纸（由日本，东京 Toray 公司获得）上。此大孔石墨纸在单电池测试台中既用作部分中间层也用作流场的一部分。石墨纸的外缘填充有惰性材料以防止反应气体逸出。在这些单电池测试中，反应气体以如此方式施加至石墨纸表面，使得随后在石墨纸的平面内沿平行于活性催化剂层平面的方向产生气流。此气体通过带有单个输送和输出通道的热解石墨板（可由 POCO Graphite 公司,Decatur,TX 购得）输送至多孔石墨纸。图 12 表示对于整个曲线在 20 磅/英寸 ^{2} 氢气压和 30 磅/英寸 ^{2} 空气压下在 2.0A/cm^2 时 2 化学计量的氢气和空气气流条件下，上述 MEA（图 11 中）的性能。

实例 7

如实例 6（ MEA1 ）所述制备一 MEA．对用于制备小孔区域的石墨纤维和碳粉进行预处理，将其在 80°C 的 1 重量百分比的十三氟代-1,1,2,2-四氢辛基-1-三氯硅烷的甲苯溶液中浸泡 3 分钟以使其疏水。然后将此纤维和颗粒在过量甲苯中漂洗并在室温下干燥。石墨纤维以 0.25″长度装载。用一沃林掺合器（ Waring blender ）对该纤维在甘油混合物中掺合 10 分钟，或者直至达到所需长度（小于 1mm ）为止。用过量水对该纤维进行漂洗并使其干燥。通过在催化剂层上部涂覆以第二油墨，形成小孔层。该油墨通过混合如下材料制备： 0.05g 的经处理石墨纤维（直径 7μm，由 Fortafil 获得）， 0.05g 的碳粉（ Vulcan XC-72 ）， 1.0g 的 5 重量百分比的 Nafion™ 溶液， 0.07g 的 TBAOH（ 1 摩尔甲醇溶液），以及 1.2g 的碳酸亚丙酯。

附着有小孔层的 MEA 置于具有多孔石墨流场[0.2g/cm^3， 24 密耳(600μm)厚，孔隙率约 90%的石墨纸，由 Spectracorp 获得]的单个测试电池中，按照实例 6 所述方法加以测试。

图 12 表示对于整个曲线在 20 磅/英寸 ^{2} 氢气压和 30 磅/英寸 ^{2} 空气压下在 2.0A/cm^2 时 2 化学计量的氢气和空气气流条件下，上述 MEA 的性能。

实例 8

薄膜/电极组件制备如下：获得由 2.4 密耳干燥厚度且为 5 密耳完全水合厚度的具有当量（ EW ） 800 的全氟代磺酸离聚物制备的离子交换薄膜，可从 The Dow Chemical Company 购得。并将其切成 11cm × 11cm 的薄片置于 NaOH 电解液中以使其转换为 Na+形式。其电极油墨通过混合如下材料制得， 1.08g 的 5.79 重量百分比的上述离聚物溶液（在 50:50 体积百分比的乙醇/水溶液中）， 0.1875g 的 20 重量百分比的铂/碳[可由 E-TEK(Natick,MA)公司购得]， 0.114g 的四丁基氢氧化铵（ TBAOH ），以及 0.6g 碳酸亚丙酯。该混合物由一搅拌棒通宵搅动或直到其均匀分散为止。然后向该混合物加入另外的 1.2g 碳酸亚丙酯。

将此催化剂油墨涂在已经在 110°C 烘箱内干燥并预称重的洁净的 9cm^2 镀有聚四氟乙烯的玻璃纤维坯件（ CHR Industries,New Haven,CT ）上。对该坯件两次涂覆催化剂油墨，它在施加第二层之前彻底干燥。通过在已于一真空架上干燥的离聚物薄膜的每一侧对准已涂覆坯件，制得 MEA 。该坯件与薄膜被置于 195°C 的一压制机中，并在每 cm^2 坯件 100 磅的压强下压制 5 分钟。使该压制组件在打开前冷却至室温。将坯件剥离催化剂层，使此薄层附着在薄膜表面。铂填充量和催化剂层厚度在薄膜阳极端分别为 0.14mg/cm^2 和 10μm ，在薄膜阴极端分别为 0.25mg/cm^2 和 17μm 。

充满碳粒和聚四氟乙烯混合物的石墨布〔可用 E-TEK(Natick,MA)公司购得的 ELAT 〕构成的分离中间层（在 MEA 和流场之间）被放置为紧邻电池组件两活性层，并由镀有聚四氟乙烯的垫片和电池压力保持定位。然后在由 Fuel Cell Technologies 公司(Santa Fe,NM)制造的测试燃料电池中对制得的组件进行测试。其流场由内加工有弯曲通道的固体石墨板构成。

电池放置在由 Fuel Cell Technologies,公司(Sante Fe,NM)制造的单电池测试台上。阳极（ H_2 ）和阴极（空气）气流保持恒定，不随电流密度而改变。对于一给定测试，其流速通过确定电流密度加以限定。例如，如果阳极的 H_2 流速在 1.0A/cm^2 时为 2 × 化学计量，则其流速为保持 1A/cm^2 电流密度所需流速的两倍。这样，当电池工作在 0.5A/cm^2 时，此相同气流为保持该电流密度所需流速的 4 倍。阳极和阴极气压分别保持在 30 和 40 磅/英寸 ^{2} 。当外部加湿器对于阳极设定为 100°C 且对于阴极设定为 85°C 时，

电池温度为 80°C。在 0.5V 负载时对此电池进行 12 小时预处理。电池性能显示在图 13 中。阳极的 H_2 流速在 1.0A/cm^2 时为 2 × 化学计量，阴极的空气流速在 1.0A/cm^2 时为 3 × 化学计量。

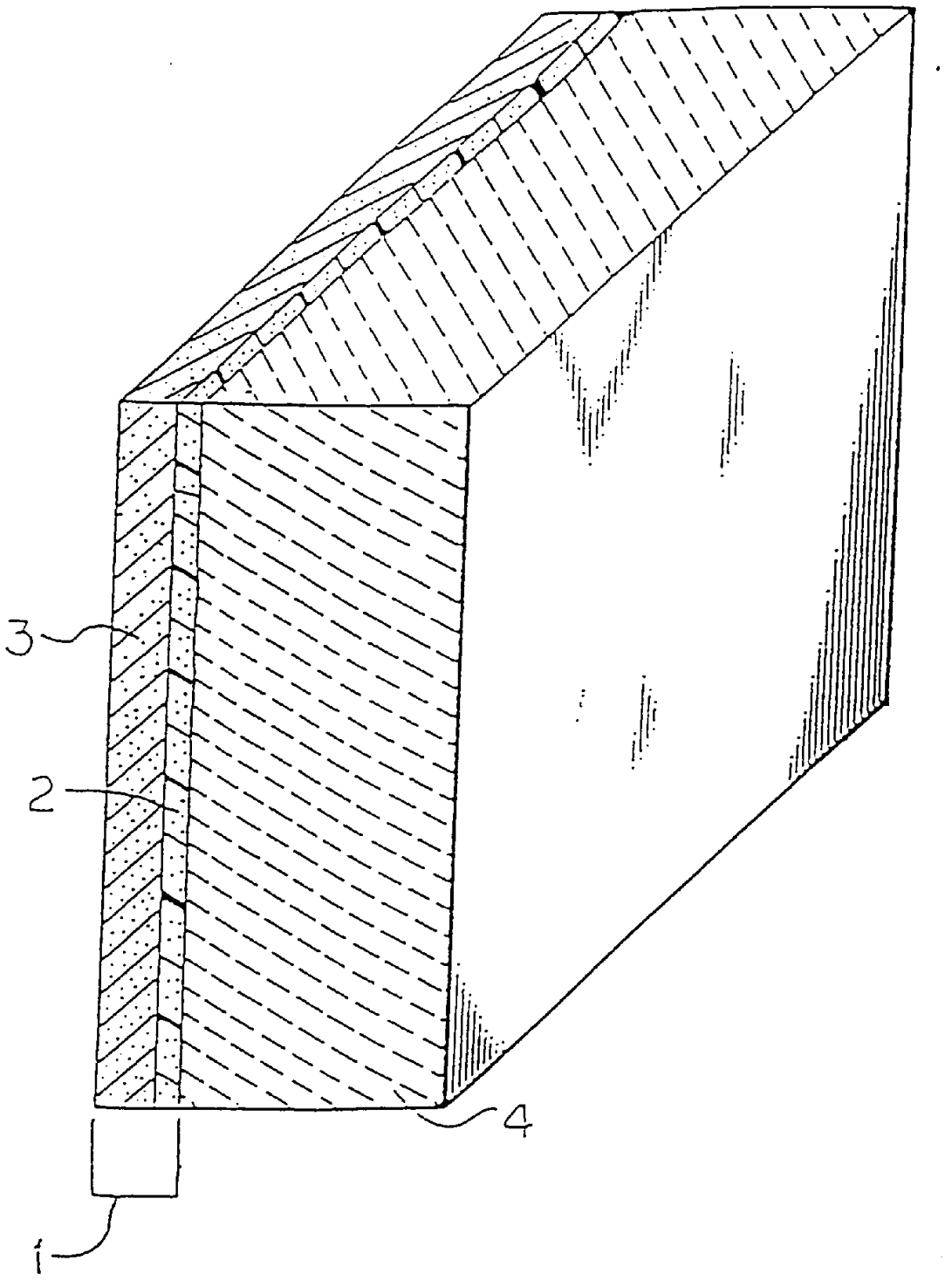
实例 9

如实例 8 中所述制备一薄膜/电极组件，但是不向其催化剂油墨添加 TBAOH 。铂填充量和催化剂层厚度在薄膜阳极端分别为 0.15mg/cm^2 和 10μm，在薄膜阴极端分别为 0.25mg/cm^2 和 16μm 。

其中间层制备如下：由 3g 的 Vulcan™XC-72 碳， 2g 的 50 重量百分比的全氟代环丁烷聚合物[聚(1,1,2-三(4-三氟代乙烯基氧基苯基)乙烷，如美国专利 US 5,037,917 所述制备并且半溶（ B-staged ）于 1,3,5-三甲基苯以制得一平均分子量在 4,000 至 8,000 范围的聚合物），以及 31g 的 1,3,5-三甲基苯制得油墨。将该油墨分两次施加于 0.25g/cm^3， 8 密耳厚的具有 87%孔隙率和 50μm 平均孔径的未处理过的石墨纸（ Spectracorp,Lawrence, MA ）上，以获得 2mg/cm^2 填充量的聚合物和碳。此油墨在每次施加之间无需完全干燥。使此溶剂蒸发，并使其聚合物在 200°C 真空条件下充分固化 1 小时。此 C/聚合物层紧邻电池组件中的活性层设置，并由镀有聚四氟乙烯的垫片和电池压力保持定位。

将此 MEA 和中间层组装在一起，并在实例 8 中所述的燃料电池中加以测试。虽然对此电池进行了 12 小时的预处理，但其峰值性能仅 1 小时即可达到。图 14 中表示出其性能曲线。其流速与实例 8 中相同。

图 1



基于多孔流场的（电池）堆结构

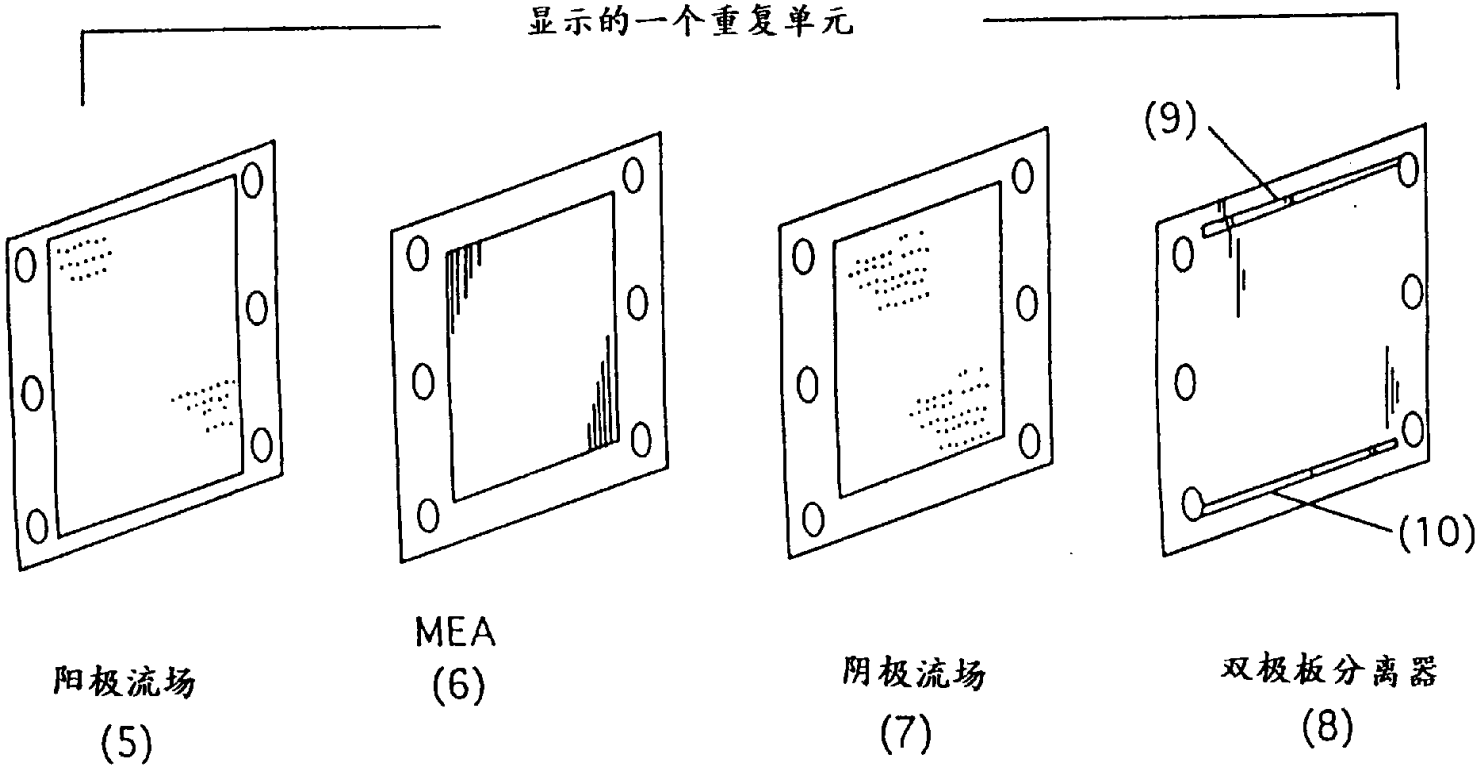


图 2

图 3

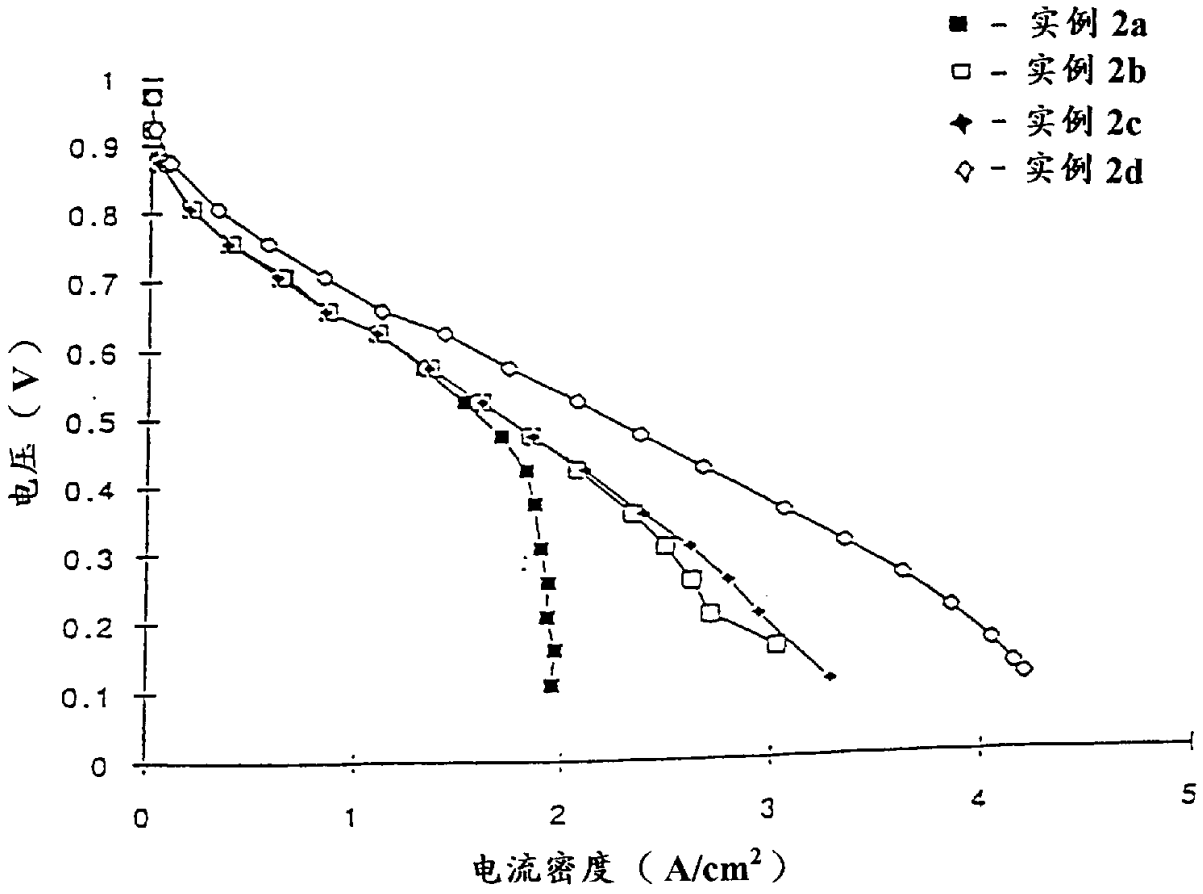

■ - 实例 2a
□ - 实例 2b
✦ - 实例 2d
◇ - 实例 2d
电压（V）
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
1
2
3
4
5
电流密度（A/cm²）

图 4

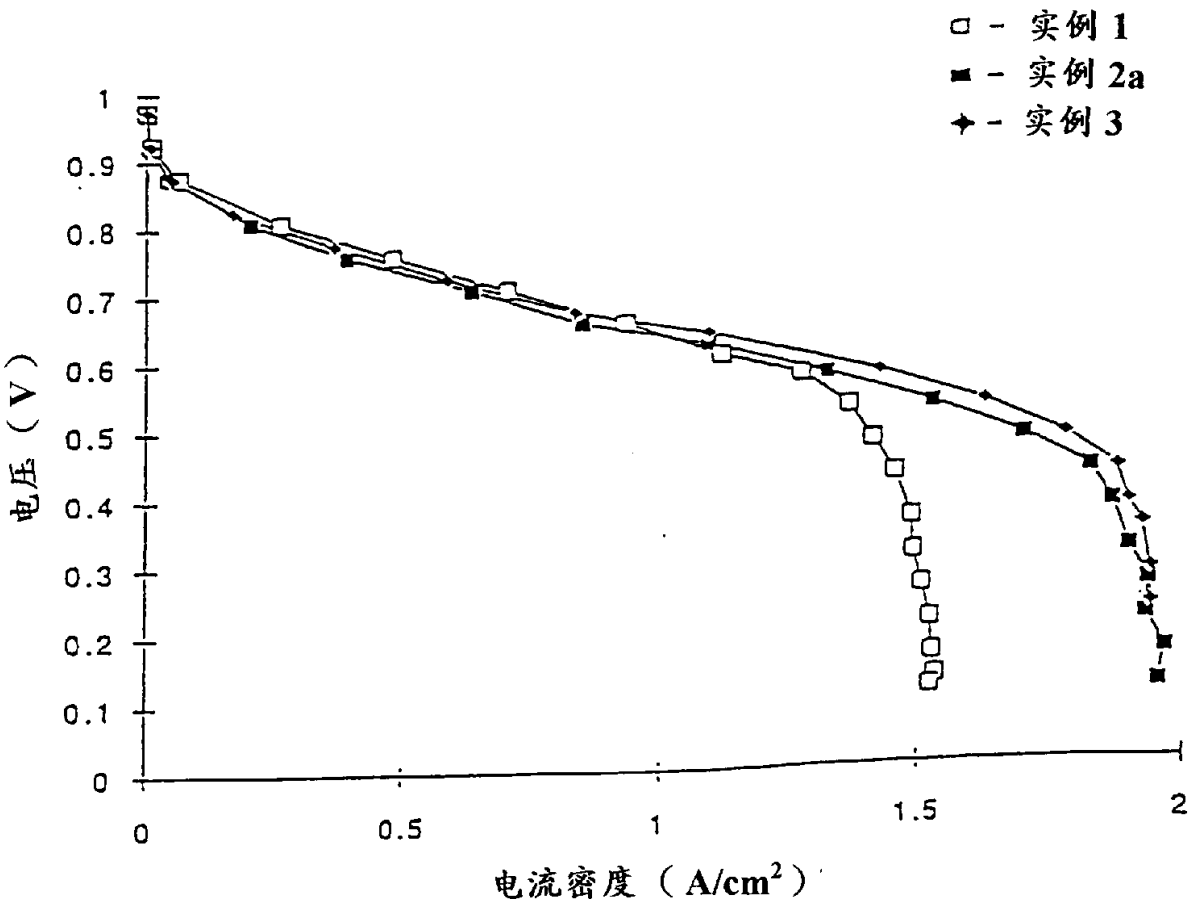


图 5

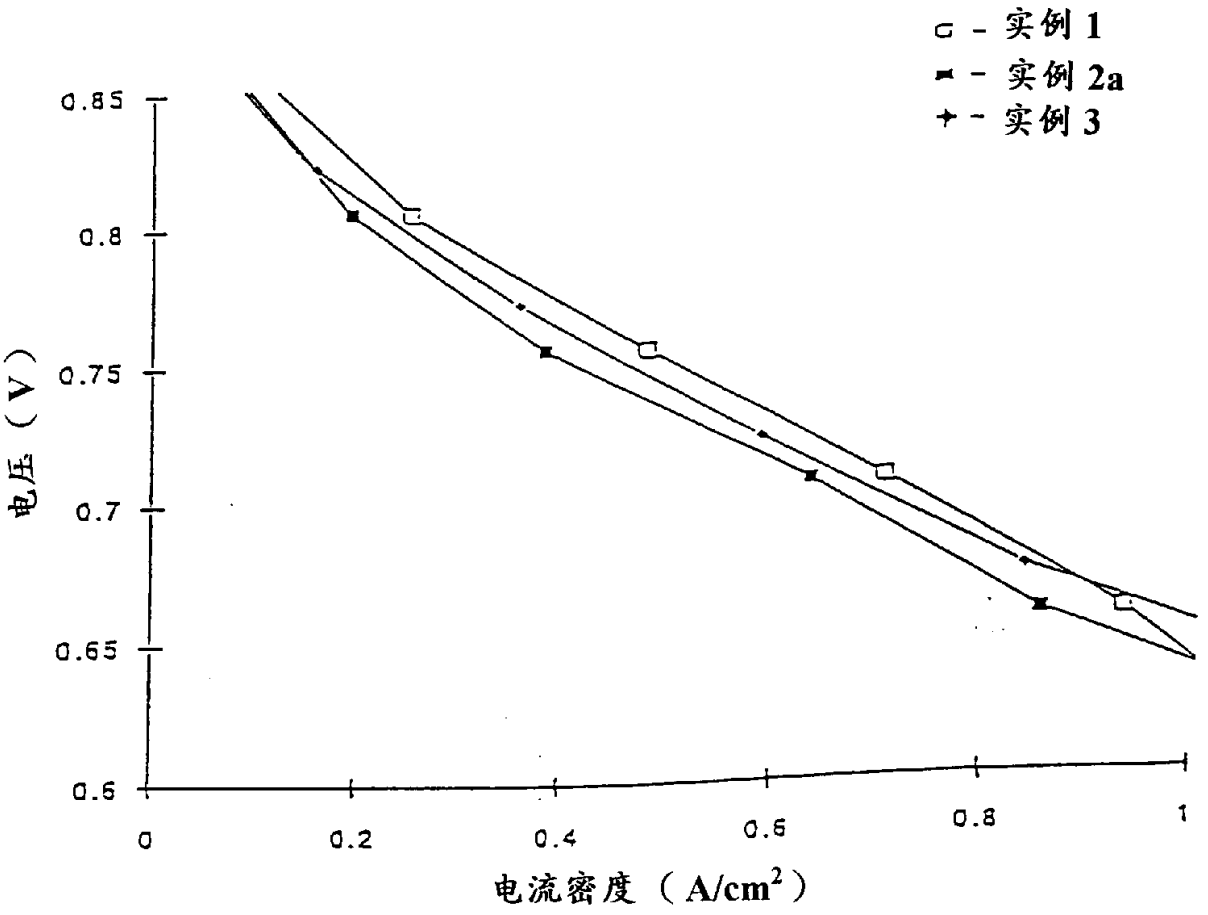


图 6

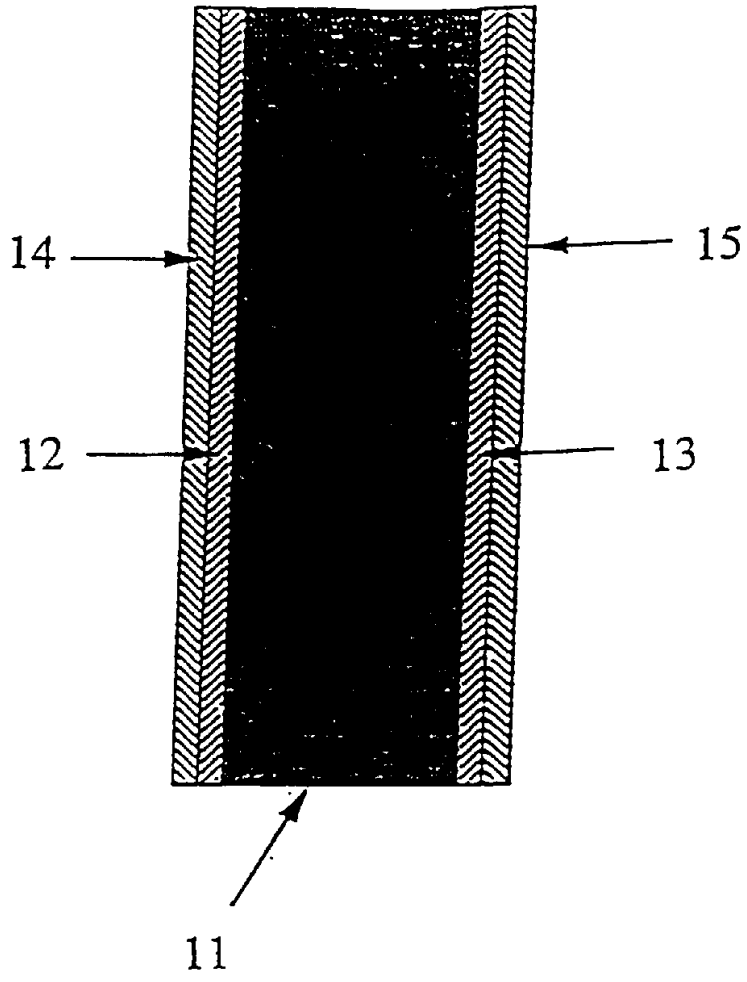


图 7

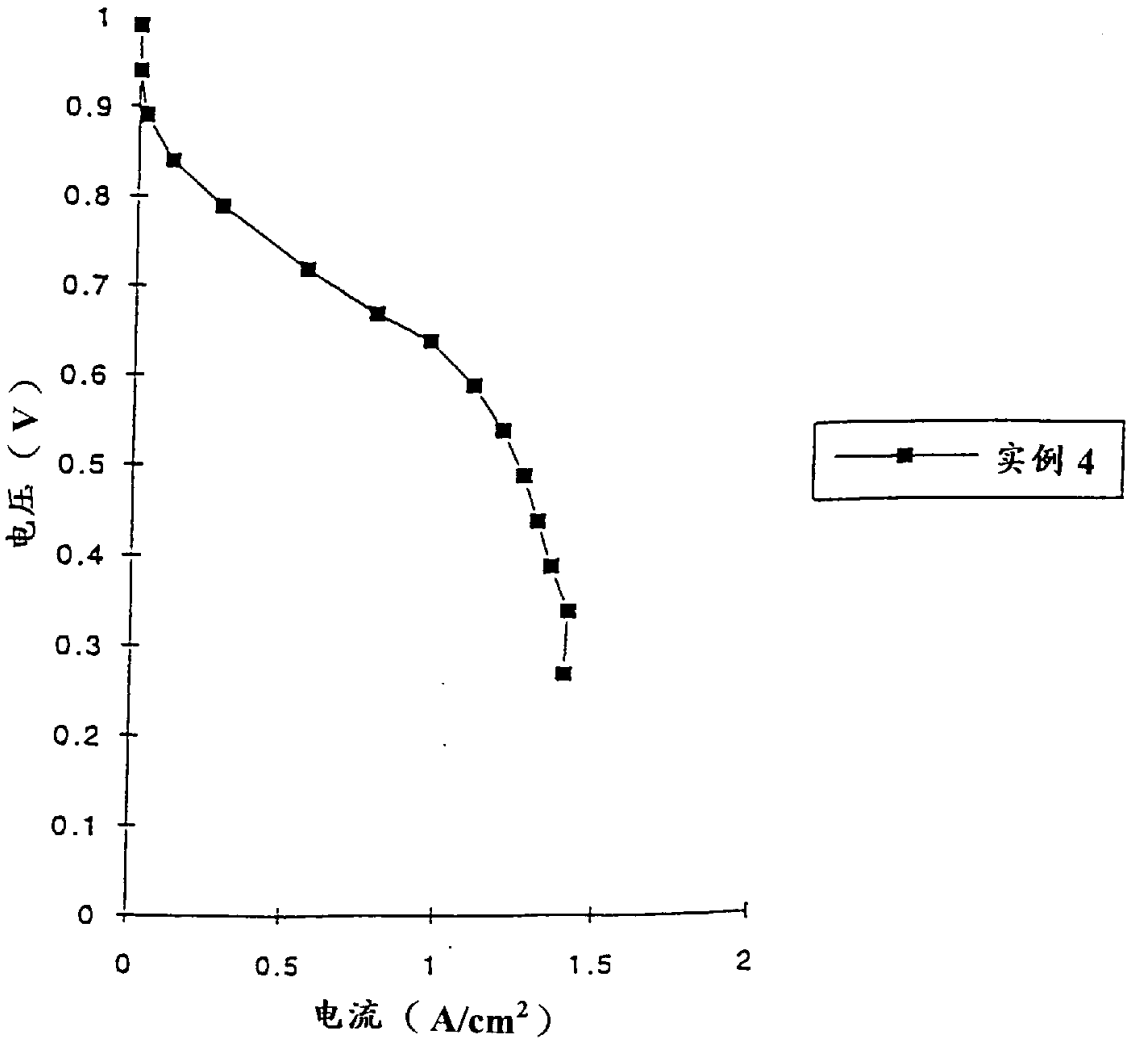


图 8

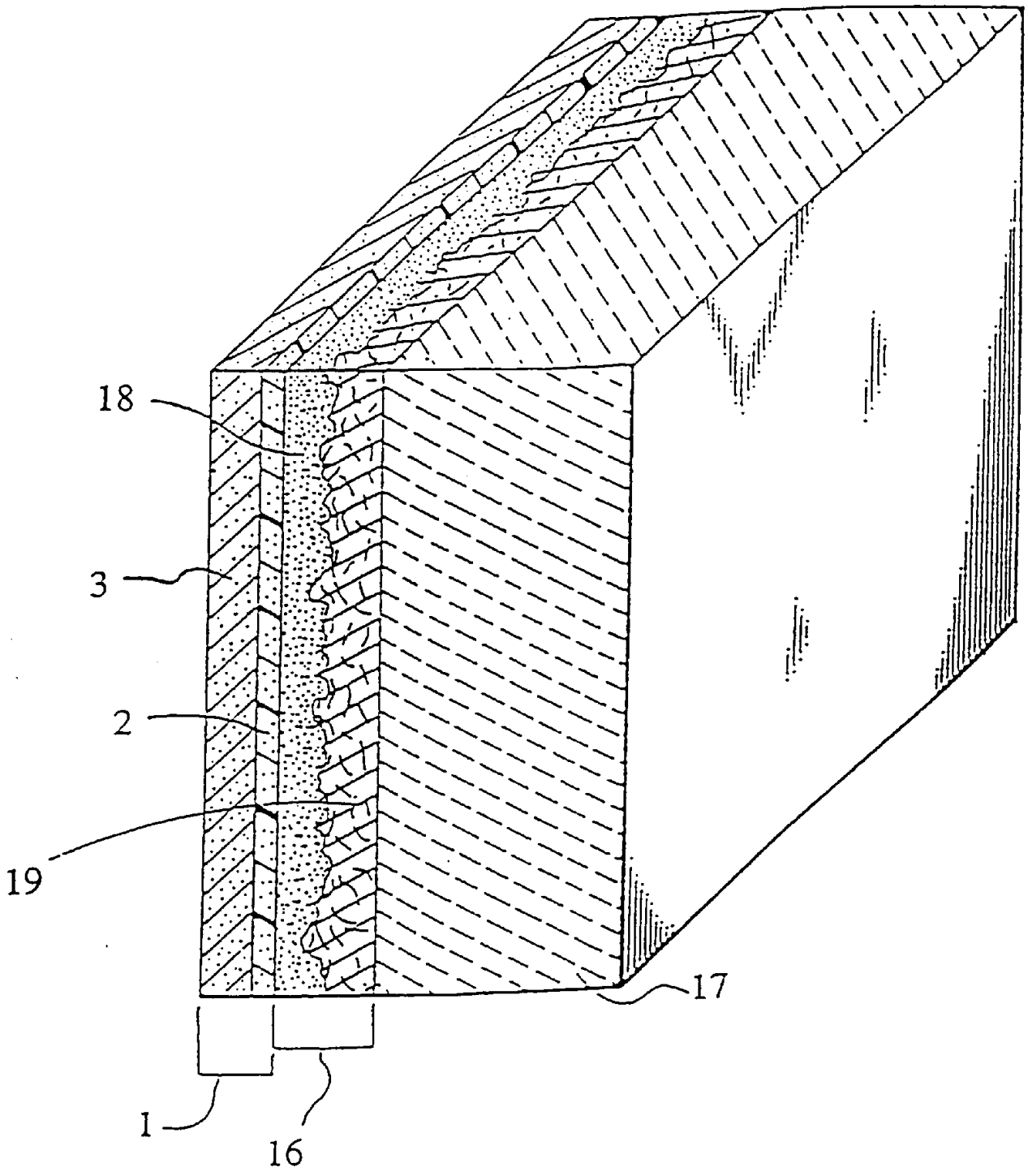


图 9

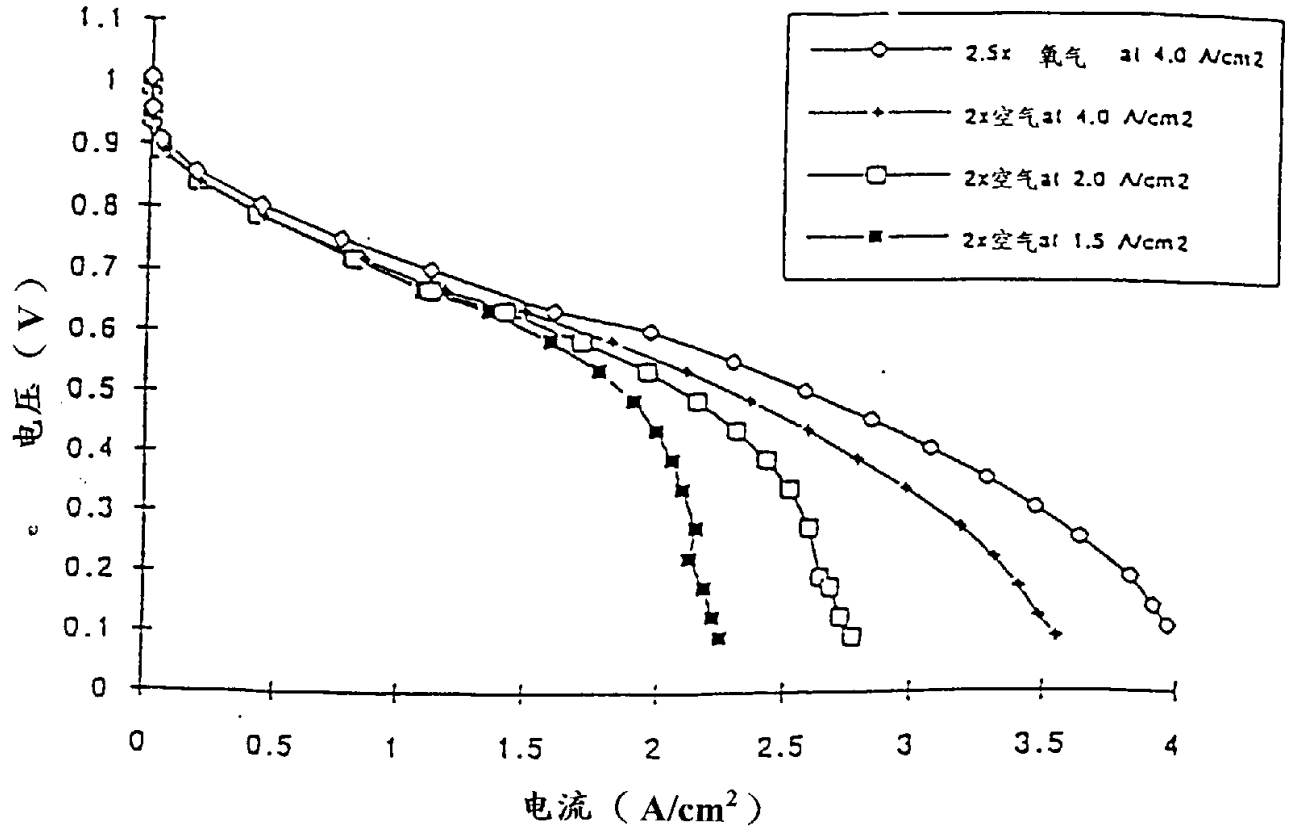

2.5x 氧气 at 4.0 A/cm2
2x空气at 4.0 A/cm2
2x空气at 2.0 A/cm2
2x空气at 1.5 A/cm2
电压（V）
电流（A/cm²）
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

图 10

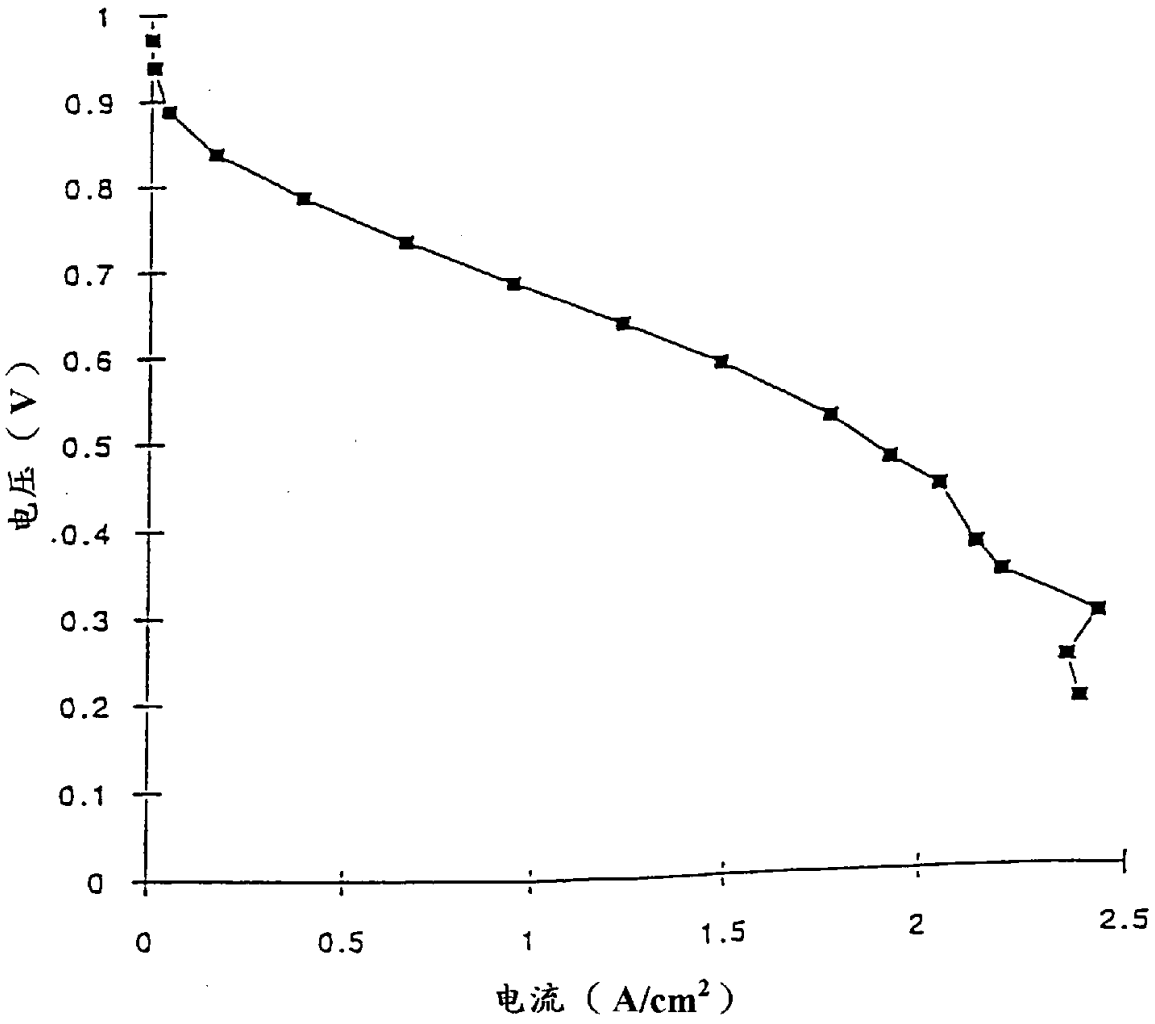


图 11

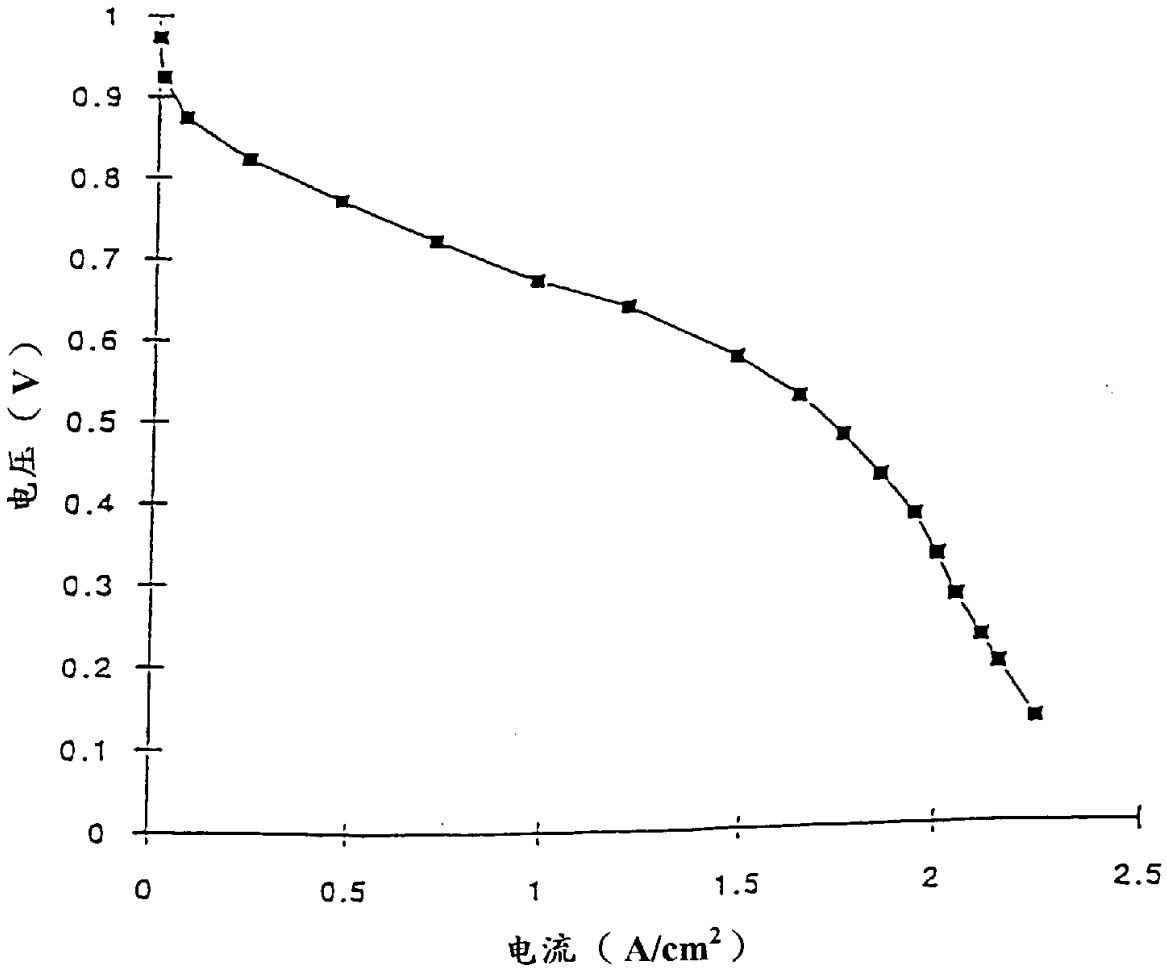


图 12

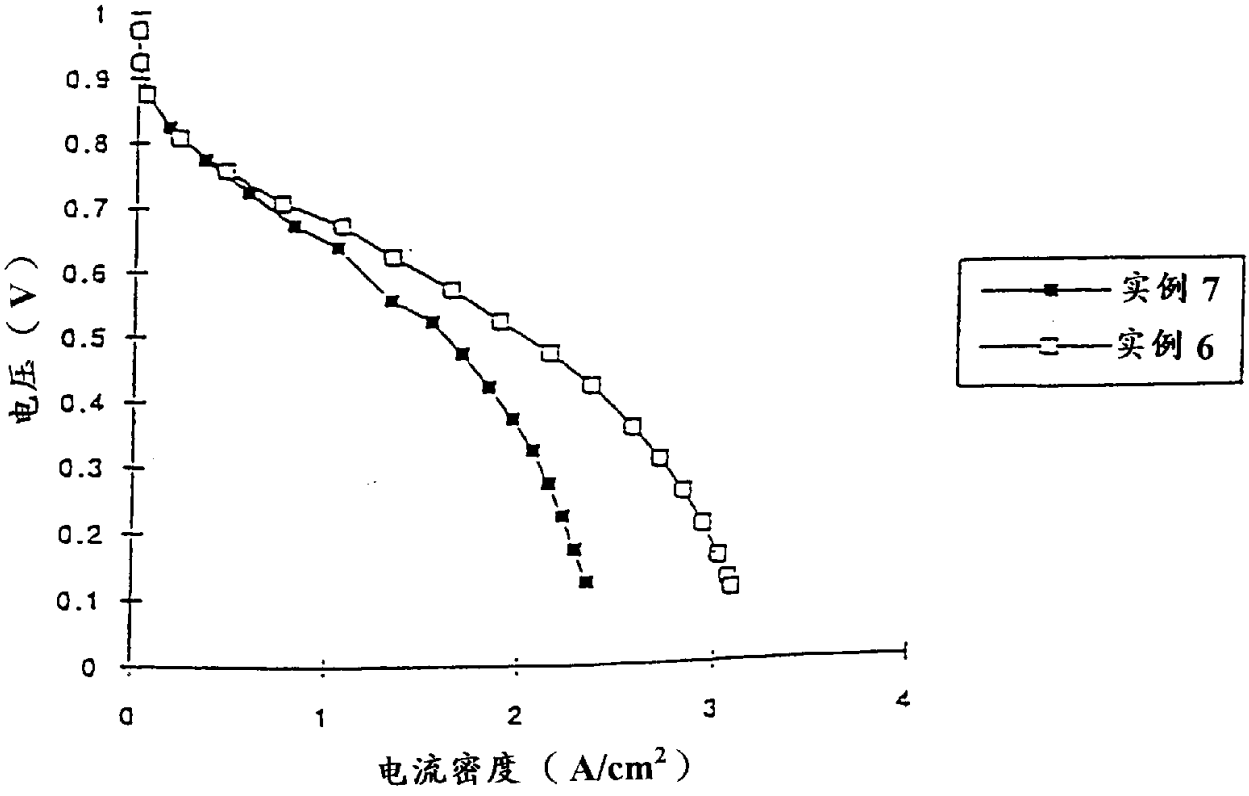


图 13

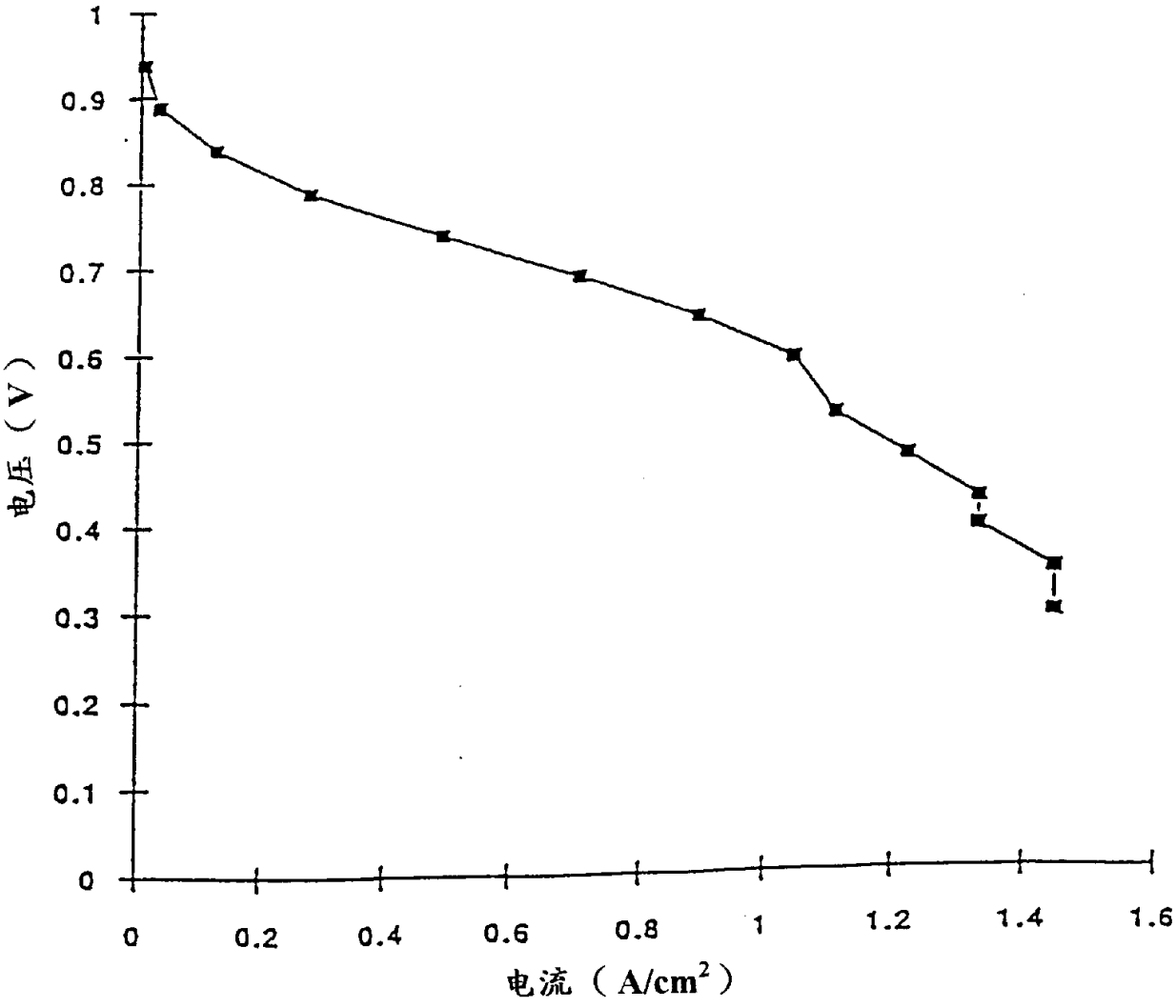


图 14

