(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2021 年 6 月 3 日 (03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/102739 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/88 (2006.01) ***H01M 4/90*** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/121277

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 27 日 (27.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州擎动动力科技有限公司(**SUZHOU HYDROGINE POWER TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。

(72) 发明人: **张晓华(ZHANG, Xiaohua)**; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。 **吴丹(WU, Dan)**; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。 **范书琼(FAN, Shuqiong)**; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。 **米诗阳(MI, Shiyang)**; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。 **朱威(ZHU, Wei)**; 中国江苏省苏州市相城区太阳路2266号2号厂房三楼西区, Jiangsu 215100 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) (**CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY**); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** MEMBRANE ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND FUEL CELL

(54) **发明名称**: 膜电极及其制备方法、燃料电池

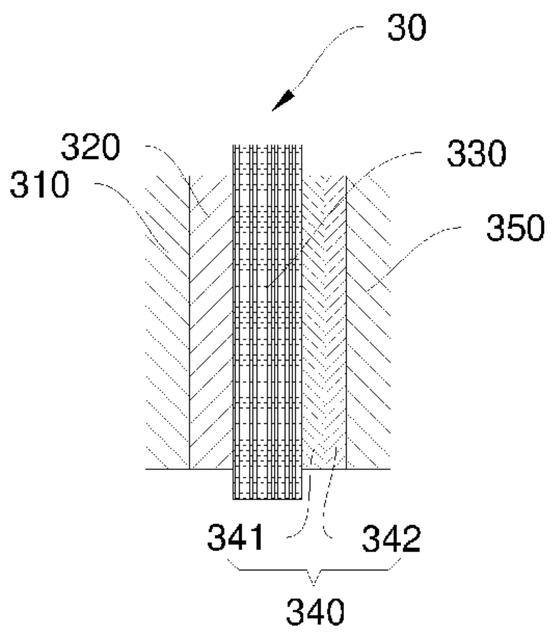


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of fuel cells. Provided are a membrane electrode and a manufacturing method thereof, and a fuel cell. The membrane electrode comprises a proton exchange membrane, an anode catalyst and an anode diffusion layer. The anode catalyst comprises a first catalyst layer and a second catalyst layer. The proton exchange membrane, the first catalyst layer, the second catalyst layer and the node diffusion layer are sequentially arranged. The first catalyst layer comprises a hydrogen oxidation catalyst. The second catalyst layer comprises a mixture of a hydrogen oxidation catalyst and a water electrolysis catalyst. Distribution of the hydrogen oxidation catalyst in layers in the anode catalyst extends a duration in which the membrane electrode can tolerate cell reversal and reduces performance loss caused by cell reversal.

(57) **摘要**: 本申请提供一种膜电极及其制备方法、燃料电池，属于燃料电池技术领域。膜电极包括质子交换膜、阳极催化剂和阳极扩散层。阳极催化剂包括第一催化剂层和第二催化剂层。质子交换膜、第一催化剂层、第二催化剂层和阳极扩散层依次排布。其中，第一催化剂层包括氢氧化催化剂，第二催化剂层包括混合的氢氧化催化剂和水电解催化剂。由于阳极催化剂中的氢氧化催化剂分层分布，可以延长膜电极的反极耐受时间和减小反极后的性能损失。

[见续页]

WO 2021/102739 A1

本国际公布:

一　包括国际检索报告(条约第21条(3))。

膜电极及其制备方法、燃料电池

技术领域

本申请涉及燃料电池技术领域，具体而言，涉及一种膜电极及其制备方法、燃料电池。

背景技术

质子交换膜燃料电池（PEMFC，Proton Exchange Membrane Fuel Cell）是一种将氢能转化为电能的装置，其最终排放物仅有水，是清洁绿色无污染的发电装置，在汽车、船舶、轨道交通、固定基站、无人机等领域有广泛的应用前景。质子交换膜燃料电池内部的核心组件称为膜电极（MEA，Membrane Electrode Assemblies），是其发电的最小组成单元。然而在一些恶劣工况下，膜电极会发生破坏，最终导致燃料电池的失效。燃料电池步入商业化，应该保证其寿命，降低及避免膜电极在恶劣工况下的性能损失。

反极（Cell reversal）是膜电极运行过程中所遭遇的其中一种恶劣工况。具体指：电堆运行过程中单片或者多片膜电极由于阳极堵水或者凝结有冰块时，阳极的氢气传输受阻，无法到达催化剂 Pt 表面产生质子。为了维持反极前的电流（质子流），阳极的电位由反极前的 0V（相对于标准氢电极，SHE）短时间内攀升至高于 1.5V，此时膜电极的电压通常低于-1V；在阳极高电位下，碳组分与水反应，碳发生腐蚀产生质子维持电流。碳不断腐蚀，最终导致膜电极的失效。

在系统层面，预防燃料电池的反极主要通过电压巡检传感器来实施。但是这并不能从本质上减少反极引起的性能损失。电压巡检的原理是检测膜电极的电位，如果膜电极电压由正变负，意味着发生反极，及时切断电路。但是当检测到电压变负的情况时，反极已经发生一段时间，性能损失仍不能避免。

反极时，碳发生腐蚀是为了维持质子流（$C+2H_2O=4H^++CO_2+4e^-$），只要有其他途径可以替代性维持质子流，碳腐蚀就会被抑制。水电解（OER，$2H_2O=4H^++O_2+4e^-$）这一途径恰好可以提供质子流，但是水电解通常要求的电压高于 2V，高于碳腐蚀的电位；为了降低水电解的电位，有必要引入水电解催化剂以实现在相对较低电位下由水电解途径维持质子流，从而减少甚至避免碳腐蚀，这便是抗反极的原理。

现有的膜电极不能够很好地降低反极后的性能损失，膜电极的抗反极能力不强。

发明内容

本申请的目的在于提供一种膜电极及其制备方法、燃料电池，能够有效降低反极后的性能损失，延长反极耐受时间，增强膜电极的抗反极能力。

本申请实施例提供一种膜电极，包括质子交换膜、阳极催化剂和阳极扩散层。阳极催化剂包括第一催化剂层和第二催化剂层。质子交换膜、第一催化剂层、第二催化剂层和阳极扩散层依次排布。其中，第一催化剂层包括氢氧化催化剂，第二催化剂层包括混合的氢氧化催化剂和水电解催化剂。

在阳极催化剂层的靠近阳极扩散层的一侧具有水电解催化剂，发生反极时，可以减少水电解催化剂处发生碳腐蚀，且水电解催化剂使靠近阳极扩散层的一侧的水发生电解，能够为质子交换膜提供质子流，则可以减少氢氧化催化剂处的碳腐蚀，可以延长反极耐受时间。在阳极催化剂层的靠近质子交换膜的一侧和靠近阳极扩散层的一侧均具有氢氧化催化剂，在具有足够的氢氧化催化剂提供质子流的情况下，由于部分氢氧化催化剂形成在阳极催化剂层的靠近阳极扩散层的一侧，可以进一步减少氢氧化催化剂的碳腐蚀，减小反极后的性能损失，延长反极耐受时间。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本申请实施例提供的膜电极的剖面图；

图 2 为 Pt（Ir）质量分数对反极后性能损失的影响；

图 3 为膜电极过夜恢复对反极后性能损失的影响；

图 4 为碳载体石墨化对反极耐受时间的影响；

图 5 为 HOR 催化剂的分布对模拟反极性能损失的影响；

图 6 为 HOR 催化剂的分布对反极后性能损失的影响（实施例 1 与比较例 5）；

图 7 为 HOR 催化剂的分布对反极后性能损失的影响（实施例 2 与比较例 10）。

图标：30-膜电极；310-阴极扩散层；320-阴极催化剂层；330-质子交换膜；340-阳极催化剂层；350-阳极扩散层；341-第一催化剂层；342-第二催化剂层。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

衡量膜电极抗反极能力主要有两个参数，一个是通常的反极耐受时间（cell reversal tolerance），另一个则是反极后的性能损失（performance loss during cell

reversal）。

为了延长膜电极的反极耐受时间，并减小膜电极反极后的性能损失。本申请中，氢氧化催化剂可以分侧分布。图 1 为本申请实施例提供的膜电极 30 的剖面图。请参阅图 1，膜电极 30 包括依次排布的阴极扩散层 310、阴极催化剂层 320、质子交换膜 330、阳极催化剂层 340 和阳极扩散层 350。阳极催化剂层 340 包括第一催化剂层 341 和第二催化剂层 342，阴极扩散层 310、阴极催化剂层 320、质子交换膜 330、第一催化剂层 341、第二催化剂层 342 和阳极扩散层 350 依次排布。其中，第一催化剂层 341 包括氢氧化催化剂，第二催化剂层 342 包括混合的氢氧化催化剂和水电解催化剂。

若在阳极催化剂层 340 的靠近质子交换膜 330 的一侧和靠近阳极扩散层 350 的一侧均形成氢氧化催化剂，则在具有足够的氢氧化催化剂提供质子流的情况下，由于部分氢氧化催化剂形成在阳极催化剂层 340 的靠近阳极扩散层 350 的一侧，可以使部分氢氧化催化剂附近的水含量较少，可以减少氢氧化催化剂的碳腐蚀，减小反极后的性能损失。在阳极催化剂层 340 的靠近阳极扩散层 350 的一侧具有水电解催化剂，发生反极时，可以减少水电解催化剂处发生碳腐蚀，且水电解催化剂使靠近阳极扩散层 350 的一侧的水发生电解，能够为质子交换膜提供质子流，则可以减少氢氧化催化剂处的碳腐蚀，可以延长反极耐受时间。

其中，水电解催化剂包括第一载体和负载于第一载体上的水电解催化剂活性成分。氢氧化催化剂包括第二载体和负载于第二载体上的氢氧化催化剂活性成分。

为了增加阳极载体的耐腐蚀性。保证水电解催化剂的活性成分和氢氧化催化剂的活性成分不脱落，一直发挥水电解催化剂和氢氧化催化剂的作用。所以，

活性成分可以负载在耐腐蚀载体上，阳极载体耐腐蚀性越强，碳腐蚀越慢；碳载体越少，反极后的性能损失越低。

为了增加阳极催化剂的阳极载体的耐腐蚀性能，阳极载体（也就是第一载体和第二载体）可以为导电金属氧化物或石墨碳。石墨碳和导电金属氧化物均为抗高电位（1.5V 以上）腐蚀的载体，使用导电金属氧化物或石墨碳作为活性物质的阳极载体，可以延长反极耐受时间。

其中，导电金属氧化物中不含有碳，可以避免碳腐蚀。可选地，导电金属氧化物选自 Ti_4O_7、Nb-TiO_2 和 ITO 中的一种。石墨碳可以是石墨化的碳材料，碳经过了石墨化以后，可以减少碳腐蚀。

进一步地，水电解催化剂活性成分可以是 RuO_2，IrO_2，$Ru_xIr_{1-x}O_2$ 中的一种或多种。例如：水电解催化剂活性成分可以是 RuO_2；水电解催化剂活性成分可以是 IrO_2；水电解催化剂活性成分可以是 $Ru_xIr_{1-x}O_2$；水电解催化剂活性成分可以是 RuO_2 和 IrO_2 的混合物；水电解催化剂活性成分可以是 RuO_2 和 $Ru_xIr_{1-x}O_2$ 的混合物；水电解催化剂活性成分可以是 IrO_2 和 $Ru_xIr_{1-x}O_2$ 的混合物；水电解催化剂活性成分可以是 RuO_2、IrO_2 和 $Ru_xIr_{1-x}O_2$ 的混合物。当然，本申请中，水电解催化剂的活性成分不做限定，只要能够作为水电解催化剂的活性成分均在本申请的保护范围之内。

水电解催化剂可以通过水电解提供质子流，且可以降低水电解的电位，使阳极电位相对较低，减少碳腐蚀，能够在保证反极耐受时间的情况下，减小反极后的性能损失。

水电解催化剂中水电解催化剂活性成分的质量百分数为 10%-80%。可选地，水电解催化剂中活性组分的质量百分数为 40%-80%。

其中，氢氧化催化剂的活性成分为金属催化剂，包括 Pt、Ir、PtIr 合金和

Pd 中的一种或多种。例如：氢氧化催化剂的活性成分可以为 Pt；氢氧化催化剂的活性成分可以为 Ir；氢氧化催化剂的活性成分可以为 PtIr 合金；氢氧化催化剂的活性成分可以为 Pd。当然，本申请中，氢氧化催化剂的活性成分不做限定，只要能够作为氢氧化催化剂的活性成分均在本申请的保护范围之内。

氢氧化催化剂中氢氧化催化剂活性成分的质量百分数为 10%-80%。可选地，氢氧化催化剂中的 Pt 的质量百分数为 40%-80%。

可选地，第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂与第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的种类可以相同，也可以不同。例如：第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂的活性成分是 Pt，第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的活性成分也是 Pt；或第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂的活性成分是 Pt，第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的活性成分是 Ir；或第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂的活性成分是 Ir，第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的活性成分是 Pt。

可选地，第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂和第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的质量比可以是 1:10-1:0.1。进一步地，第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂和第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的质量比可以是 1:5-1:0.5。进一步地，第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂和第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的质量比可以是 1:2-1:0.8。进一步地，第一催化剂层 341 中的氢氧化催化剂和第二催化剂层 342 中的氢氧化催化剂的质量比可以是 1:1。

氢氧化催化剂分侧分布时，所得膜电极 30 的制备方法可以是：将氢氧化催化剂形成于质子交换膜 330 的阳极侧得到第一催化剂层 341，将混合的氢氧化催化剂和水电解催化剂形成于阳极扩散层 350 得到第二催化剂层 342，将第一催化剂层 341 和第二催化剂层 342 贴合。或将氢氧化催化剂形成于质子交换膜 330 的阳极侧得到第一催化剂层 341，将混合的氢氧化催化剂和水电解催化

剂形成于第一催化剂层 341 的背离质子交换膜 330 的一侧得到第二催化剂层 342，将阳极扩散层 350 形成于第二催化剂层 342 的背离第一催化剂层 341 的一侧。可以得到上述膜电极 30。

例如：将氢氧化催化剂浆料喷涂于质子交换膜 330 的阳极侧得到第一催化剂层 341，将混合的水电解催化剂和氢氧化催化剂浆料喷涂于阳极扩散层 350 得到第二催化剂层 342，将第一催化剂层 341 与第二催化剂层 342 贴合。

通过上述方法得到的膜电极 30，既可以延长膜电极的反极耐受时间，又可以减小膜电极反极后的性能损失。使用上述膜电极用来制备燃料电池，燃料电池的性能更佳。

实施例 1

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C（科琴黑），阳极 HOR 催化剂（氢氧化催化剂）为 40% Pt/GrC（石墨化科琴黑），阳极 OER 催化剂（水电解催化剂）为 40% IrO_2/GrC（石墨化科琴黑，同上，之后不再赘述）。

阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 40% Pt/GrC，分层结构设计，阳极 OER 催化剂为 40% IrO_2/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM（质子交换膜）阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量共为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.05 mg_{Ir}/cm^2。其中阳极 HOR 催化剂中的一半（0.05 mg_{Pt}/cm^2）喷涂于 CCM 阳极侧，阳极 HOR 催化剂中的另一半（0.05 mg_{Pt}/cm^2）与阳极 OER 催化剂（0.05 mg_{Ir}/cm^2）混合后喷涂于阳极 GDL。

抗反极测试同比较例 1。反极结束后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），测试反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

实施例 2

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 70% IrO_2/GrC。

阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，分层结构设计，

阳极 OER 催化剂为 70% IrO_2/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量共为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.05 mg_{Ir}/cm^2。其中阳极 HOR 催化剂中的一半（0.05 mg_{Pt}/cm^2）喷涂于 CCM 阳极侧，阳极 HOR 催化剂中的另一半（0.05 mg_{Pt}/cm^2）与阳极 OER 催化剂（0.05 mg_{Ir}/cm^2）混合后喷涂于阳极 GDL。

抗反极测试同比较例 1，反极结束后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），测试反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

比较例 1

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 40% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 40% IrO_2/GrC。

阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 40% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 40% IrO_2/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阳极侧，OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.1 mg_{Ir}/cm^2，喷涂于阳极扩散层（GDL）。

抗反极测试的条件是：

阳极流量：1 slpm，阴极流量：1 slpm，测试温度：75 ℃，相对湿度：阳极 100% RH，阴极 100% RH，测试压力：常压；

V-I 曲线测试结束后，外接 0.2 A/cm^2 或 1 A/cm^2 的电流密度的恒流源，保持 H_2/Air 状态至电压稳定。然后将阳极 H_2 切换成 N_2，模拟阳极 H_2 不足导致反极的工况。由于 N_2 吹扫管路内的 H_2 需要一些时间，因此实际反极开始时从电压骤降的时刻计算。同时将-1.5 V 设为保护电压，当电池电压低于-1.5 V 时，恒流源停止工作，该时刻可以认为反极理论结束时间（自动停止）；若反极耐受时间较长，在某个设定的时间同样可以人为停止恒流源，这是手动停止。无论自动还是手动停止，从反极开始至反极结束的时间为反极耐受时间，在该时间内，是模拟 H_2 不足的 N_2/Air 状态。测试反极后的 V-I 曲线对比性能的损失。

比较例 2

阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 70% IrO_2/GrC。

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 70% IrO_2/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量共为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阳极侧，OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.1 mg_{Ir}/cm^2，喷涂于阳极 GDL。

抗反极测试同比较例 1。反极结束后，测试反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

比较例 3

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC。

阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，分层结构设计。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量共为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，其中 0.05 mg_{Pt}/cm^2 喷涂于 CCM 阳极侧，0.05 mg_{Pt}/cm^2 喷涂于阳极 GDL。

模拟反极测试（阳极老化）的程序如下：

模拟反极测试：阳极流量：0.5 slpm，阴极流量：0.5 slpm，测试温度：80 ℃，相对湿度：阳极 45% RH，阴极 45% RH，测试压力：0.5 bar，0.5 bar。

V-I 曲线测试结束后，将 H_2/N_2 气氛切换为 N_2/H_2，外接 Arbin，将电压设定为 1.6 V，时间设定为 2 小时。模拟阳极反极的工况。模拟反极结束后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），测试模拟反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

比较例 4

HOR 催化剂的制备同比较例 3。

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧，阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量共为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阳极侧。

模拟反极测试同比较例 3，模拟反极结束后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），测试模拟反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

比较例 5

HOR 催化剂、OER 催化剂及膜电极的制备同比较例 1，抗反极测试同样与比较例 1 相同，反极测试后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），然后比较反极前后的性能损失。

比较例 6

HOR 催化剂、OER 催化剂及膜电极的制备同比较例 2，抗反极测试同样与比较例 1 相同，反极测试后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），然后比较反极前后的性能损失。

比较例 7

HOR 催化剂，OER 催化剂及膜电极的制备同比较例 1，抗反极测试同样与比较例 1 相同，但反极耐受时间为 60min。反极测试后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），然后比较反极前后的性能损失。

比较例 8

HOR 催化剂，OER 催化剂及膜电极的制备同比较例 2，抗反极测试同样与比较例 2 相同，但反极耐受时间为 60min。反极测试后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），然后比较反极前后的性能损失。

比较例 9

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 60% Pt/C，阳极 OER 催化剂为 40% IrO_2/C。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧，阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阳极侧，阳极 OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.1 mg_{Ir}/cm^2，喷涂于阳极 GDL。

抗反极测试同实施例 1。反极结束后，测试反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

比较例 10

HOR 和 OER 催化剂的制备同比较例 2。

膜电极的制备：阴极催化剂为 60% Pt/C，阳极 HOR 催化剂为 70% Pt/GrC，阳极 OER 催化剂为 70% IrO_2/GrC。阴极催化剂中 Pt 的载量为 0.4 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阴极侧。阳极 HOR 催化剂中 Pt 的载量为 0.1 mg_{Pt}/cm^2，喷涂于 CCM 阳极侧。阳极 OER 催化剂中 IrO_2 的载量为 0.05 mg_{Ir}/cm^2，喷涂于阳极 GDL。

反极测试同比较例 1，反极结束后，将膜电极放置 10h 并进行过夜恢复（overnight recovery），测试反极后的 V-I 曲线并对比性能的损失。

实验例 1

对于反极前后的性能损失，这里选取小电流区域（LCD，0.2 A/cm^2）的电压损失及大电流区域（HCD，1 A/cm^2）的电压损失来综合反映反极前后的性能损失，其中，实施例 1-实施例 2 以及比较例 1-比较例 10 的膜电极组分及测试条件如表 1：

表 1 .不同的膜电极组分及测试条件

	CCM 阳极侧				阳极 GDL				阳极测试（时间）		过夜
	Pt/mg_{Pt}/cm^2	Pt/%	Ir/mg_{Pt}/cm^2	Ir/%	Pt/mg_{Pt}/cm^2	Pt/%	Ir/mg_{Pt}/cm^2	Ir/%	方案	时间	
实施例 1	0.05	40	—	—	0.05	40	0.05	40	反极	40 min	是
实施例 2	0.05	70	—	—	0.05	70	0.05	70	反极	90 min	是
比较例 1	0.1	40	—	—	—	—	0.1	40	反极	40 min	否
比较例 2	0.1	70	—	—	—	—	0.1	70	反极	40 min	否
比较例 3	0.05	70	—	—	0.05	70	—	—	模拟	1.6 V，2 h	是
比较例 4	0.1	70	—	—	—	—	—	—	模拟	1.6 V，2 h	是
比较例 5	0.1	40	—	—	—	—	0.1	40	反极	40 min	是
比较例 6	0.1	70	—	—	—	—	0.1	70	反极	40 min	是
比较例 7	0.1	40	—	—	—	—	0.1	40	反极	60 min	是
比较例 8	0.1	70	—	—	—	—	0.1	70	反极	60 min	是
比较例 9	0.1	40	—	—	—	—	0.1	40	反极	26 min	否
比较例 10	0.1	70	—	—	—	—	0.05	70	反极	90 min	是

使用表 1 记载的膜电极及其测试条件进行膜电极的初始性能以反极后的

性能比较得到表 2。

表 2 .不同的膜电极的初始性能及反极后性能损失

	0.2（前）	0.2（后）	ΔV_1	1（前）	1（后）	ΔV_2	反极耐受时间
实施例 1	0.844 V	0.839 V	0.005 V	0.691 V	0.678 V	0.013 V	40 min
实施例 2	0.823 V	0.803 V	0.020 V	0.692 V	0.667 V	0.025 V	90 min
比较例 1	0.804 V	0.784 V	0.02 V	0.688 V	0.570 V	0.118 V	40 min
比较例 2	0.827 V	0.811 V	0.016 V	0.692 V	0.666 V	0.026 V	40 min
比较例 3	0.820 V	0.828 V	-0.008 V	0.696 V	0.697 V	-0.001 V	1.6 V，2 h
比较例 4	0.821 V	0.815 V	0.006 V	0.704 V	0.662 V	0.042 V	1.6 V，2 h
比较例 5	0.804 V	0.800 V	0.004 V	0.688 V	0.670 V	0.018 V	40 min
比较例 6	0.825 V	0.826 V	-0.001 V	0.695 V	0.670 V	0.025 V	40 min
比较例 7	0.807 V	0.807 V	0 V	0.686 V	0.609 V	0.077 V	60 min
比较例 8	0.829 V	0.800 V	0.029 V	0.696 V	0.647 V	0.049 V	60 min
比较例 9	0.766 V	0.743 V	0.023 V	0.650 V	0.511 V	0.139 V	26 min
比较例 10	0.823 V	0.816 V	0.007 V	0.697 V	0.643 V	0.054 V	90 min
备注：ΔV 在±0.01 的范围内可以忽略不计。							

从表 2 可以看出：

（1）、比较例 1 与比较例 2 对比，以及比较例 7 和比较例 8 对比，比较例 1 与比较例 2 的反极耐受时间均为 40min，比较例 7 和比较例 8 的反极耐受时间均为 60min，在膜电极的阳极催化剂的 HOR 催化剂和 OER 催化剂的活性成分的含量都更高，以及反极耐受时间相同的情况下，反极后的性能损失减小。在膜电极的阳极催化剂的 HOR 催化剂和 OER 催化剂的活性成分的含量相同的情况下，反极耐受时间越长，反极后的性能损失越多。进一步地，从图 2（Pt（Ir）质量分数对反极后性能损失的影响）可以看出，高 Pt（Ir）质量分数降低了碳载体的用量，使得更少的碳发生腐蚀，从而降低了反极后的性能损失。

进一步地，从实施例 1 和实施例 2 对比可以看出，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域和靠近阳极扩散层的区域时，高 Pt（Ir）质量分数降低了碳载体的用量，使得更少的碳发生腐蚀，从而明显延长了反极耐受时间。

（2）、比较例 1 与比较例 5 对比、比较例 2 与比较例 6 对比可以看出，膜电极过夜放置以后 ΔV 的值减小。进一步地，从图 3（膜电极过夜恢复对反极后性能损失的影响）中也可以看出，过夜恢复以后，反极后的性能损失会减小，说明过夜恢复以后，可以使膜电极的可逆损失部分得以恢复，膜电极的性能损失降低。其原因是：过夜恢复使得膜电极内部温度降低，湿度增加，构筑的三相界面增加，损失的性能得以部分恢复。所以，可以在过夜恢复后对反极后性能损失进行测试，避免将可逆损失计算在反极后的性能损失中，使反极后的性能损失的研究更加精确。

（3）、比较例 1 与比较例 9 可以看出，比较例 1 提供的 OER 催化剂和 HOR 催化剂的载体为石墨化的科琴黑 GrC，比较例 9 提供的 OER 催化剂和 HOR 催化剂的载体为科琴黑 C。比较例 1 提供的膜电极的反极耐受时间更长，反极后的性能损失更小，说明石墨化的科琴黑的耐腐蚀性能比科琴黑的耐腐蚀性能好。进一步地，从图 4（碳载体石墨化对反极耐受时间的影响）可以看出，当碳载体为普通未经石墨化处理的科琴黑时，碳载体腐蚀速率快，较短时间内其承载的 Ir 组分发生脱落，反极耐受时间难以维持；随着 Ir 组分的脱落，阳极电位不可避免地升高，更加剧了阳极侧碳载体的腐蚀以及 Pt 组分的脱落，反极后性能损失较大。当碳载体为石墨化处理的科琴黑时时，其本身腐蚀速率较慢，抑制了 Ir 组分的脱落，从而避免阳极电位的急剧升高，减缓了阳极侧碳载体的腐蚀及 Pt 的脱落，最终降低了反极后的性能损失。

（4）、通过模拟阳极老化的测试程序来验证 HOR 催化剂双层分布对碳腐蚀的影响。从图 5（HOR 催化剂的分布对模拟反极性能损失的影响）可以看出，当阳极电位设定为 1.6 V，2 h 模拟反极时，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域和靠近气体扩散层的区域时的性能损失明显低于 HOR 催化剂全部分布在靠近膜的区域，这为降低反极后的性能损失提供了思路。

进一步地，实施例 1 与比较例 5 对比，在反极耐受时间相同的情况下，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域和靠近阳极扩散层的区域时的性能损失

低于 HOR 催化剂全部分布在靠近膜的区域，证明 HOR 催化剂双层设计有利于降低反极后的性能损失。从图 6（HOR 催化剂的分布对反极后性能损失的影响）可以看出，当反极 40min 后，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域和靠近阳极扩散层的区域时的性能损失低于 HOR 催化剂全部分布在靠近膜的区域，证明 HOR 催化剂双层设计有利于降低反极后的性能损失。

实施例 2 与比较例 10 对比，实施例 2 中的 HOR 催化剂一部分形成于阳极的靠近膜层的一侧，一部分形成于阳极的靠近阳极扩散层的一侧；比较例 10 提供的 HOR 催化剂全部形成在阳极的靠近膜层的一侧。通过表中数据可以看出，在反极时间相同均为 90min 的情况下，实施例 2 提供的膜电极的反极后的性能损失更小。说明 HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域与靠近阳极扩散层的区域，在保证初始性能的同时明显降低碳腐蚀以及反极后的性能损失。

进一步地，从图 7（HOR 催化剂的分布对反极后性能损失的影响）可以看出，当反极 90min 后，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域和靠近阳极扩散层的区域时的性能损失明显低于 HOR 催化剂全部分布在靠近膜的区域，再次证明 HOR 催化剂双层设计有利于降低反极后的性能损失。

其原因在于：膜电极内由于阴极水比阳极多，阴极的水会反扩散至阳极，因此阳极靠近膜的区域水含量较靠近气体扩散层的区域水含量高。反极主要发生在膜电极的阳极侧，碳腐蚀由阳极电位，碳载体耐腐蚀性，碳载体附近的水含量所共同决定。阳极电位越高，碳腐蚀越严重，OER 催化剂的引入可以降低阳极电位；碳载体耐腐蚀性越高，碳腐蚀越慢。碳载体越靠近膜，其与水发生腐蚀的情况越严重，同时产生的质子传输至阴极的距离越短，碳更容易腐蚀。因此碳载体越靠近膜，腐蚀越严重；如果碳载体全部分布在靠近阳极扩散层的区域，由于质子的传质距离显著增加，初始性能降低。为了兼顾初始性能与降低碳腐蚀，HOR 催化剂分别分布在靠近膜的区域与靠近阳极扩散层的区域，在保证初始性能的同时明显降低反极后的性能损失，延长反极耐受时间。

以上所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。本申

请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围，而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

工业实用性

本公开实施例提供的膜电极及其制备方法，既能够减小反极后的性能损失，又能够延长反极耐受时间，使燃料电池的性能更佳，利于延长燃料电池的使用寿命。

权利要求书

1.一种膜电极，包括：

质子交换膜，

阳极催化剂层，和

阳极扩散层，

所述阳极催化剂层包括第一催化剂层和第二催化剂层，所述质子交换膜、所述第一催化剂层、所述第二催化剂层和所述阳极扩散层依次排布；

其中，所述第一催化剂层包括氢氧化催化剂，所述第二催化剂层包括混合的氢氧化催化剂和水电解催化剂。

2.根据权利要求 1 所述的膜电极，其中，所述第一催化剂层中的氢氧化催化剂和所述第二催化剂层中的氢氧化催化剂的质量比 1:10-1:0.1。

3.根据权利要求 2 所述的膜电极，其中，所述第一催化剂层中的氢氧化催化剂和所述第二催化剂层中的氢氧化催化剂的质量比 1:5-1:0.5。

4.根据权利要求 1 所述的膜电极，其中，所述水电解催化剂包括第一载体和负载于所述第一载体上的水电解催化剂活性成分。

5.根据权利要求 4 所述的膜电极，其中，所述水电解催化剂活性成分包括 RuO_2、IrO_2 和 $Ru_xIr_{1-x}O_2$ 中的一种或多种。

6.根据权利要求 4 所述的膜电极，其中，所述第一载体选自石墨碳，Ti_4O_7，Nb-TiO_2，ITO 中的一种。

7.根据权利要求 4 所述的膜电极，其中，所述水电解催化剂中所述水电解催化剂活性成分的质量百分数为 10%-80%。

8.根据权利要求 7 所述的膜电极，其中，所述水电解催化剂中所述水电解催化剂活性成分的质量百分数为 40%-80%。

9.根据权利要求 1 所述的膜电极，其中，所述氢氧化催化剂包括第二载体及负载在所述第二载体上的氢氧化催化剂活性成分。

10.根据权利要求 9 所述的膜电极，其中，所述氢氧化催化剂活性成分包

括 Pt、Ir、PtIr 合金和 Pd 中的一种或多种。

11.根据权利要求 9 所述的膜电极，其中，所述第二载体选自石墨碳，Ti_4O_7，Nb-TiO_2，ITO 中的一种。

12.根据权利要求 9 所述的膜电极，其中，所述氢氧化催化剂中氢氧化催化剂活性成分的质量百分数为 10%-80%。

13.根据权利要求 12 所述的膜电极，其中，所述氢氧化催化剂中氢氧化催化剂活性成分的质量百分数为 40%-80%。

14.一种燃料电池，包括权利要求 1-13 任一项所述的膜电极。

15.一种权利要求 1-13 任一项所述的膜电极的制备方法，其中，将所述氢氧化催化剂形成于所述质子交换膜的阳极侧得到所述第一催化剂层，将混合的所述氢氧化催化剂和所述水电解催化剂形成于所述阳极扩散层得到所述第二催化剂层，将所述第一催化剂层和所述第二催化剂层贴合；

或将所述氢氧化催化剂形成于所述质子交换膜的阳极侧得到第一催化剂层，将混合的所述氢氧化催化剂和所述水电解催化剂形成于所述第一催化剂层的背离所述质子交换膜的一侧得到第二催化剂层，将所述阳极扩散层形成于所述第二催化剂层的背离所述第一催化剂层的一侧。

16.根据权利要求 15 所述的膜电极的制备方法，其中，调配所述第一催化剂层中的氢氧化催化剂和所述第二催化剂层中的氢氧化催化剂的质量比 1:10-1:0.1。

17.根据权利要求 16 所述的膜电极的制备方法，其中，调配所述第一催化剂层中的氢氧化催化剂和所述第二催化剂层中的氢氧化催化剂的质量比 1:5-1:0.5。

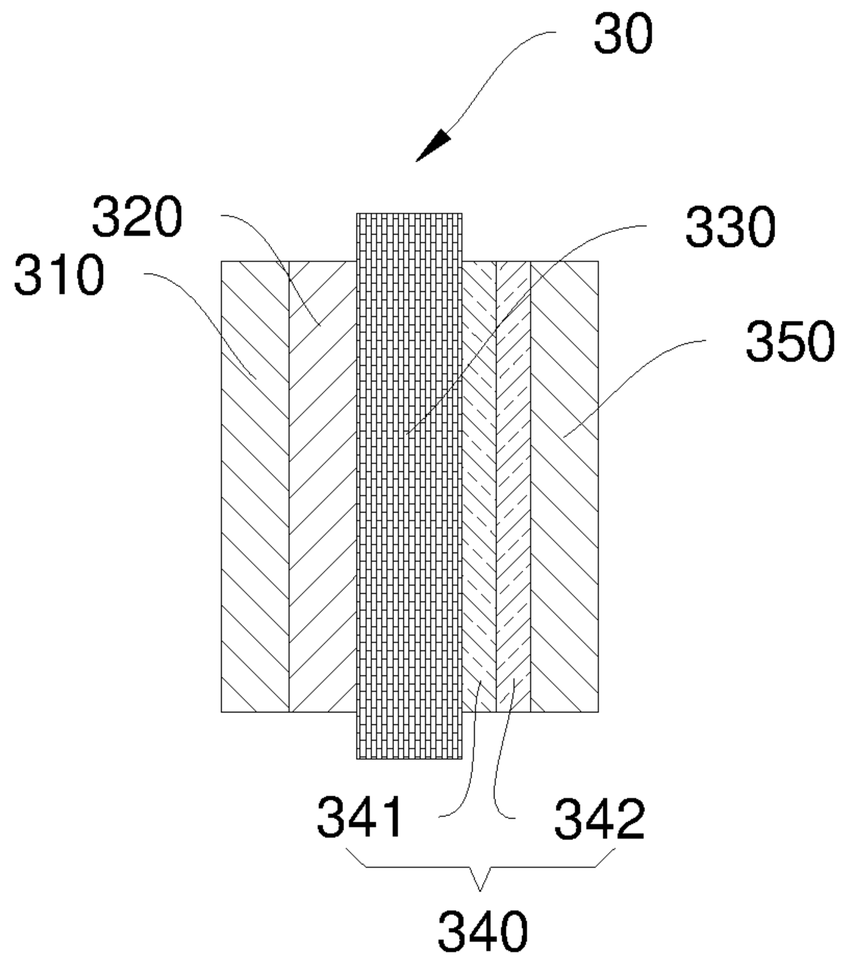

30
320
310
330
350
341
342
340

图 1

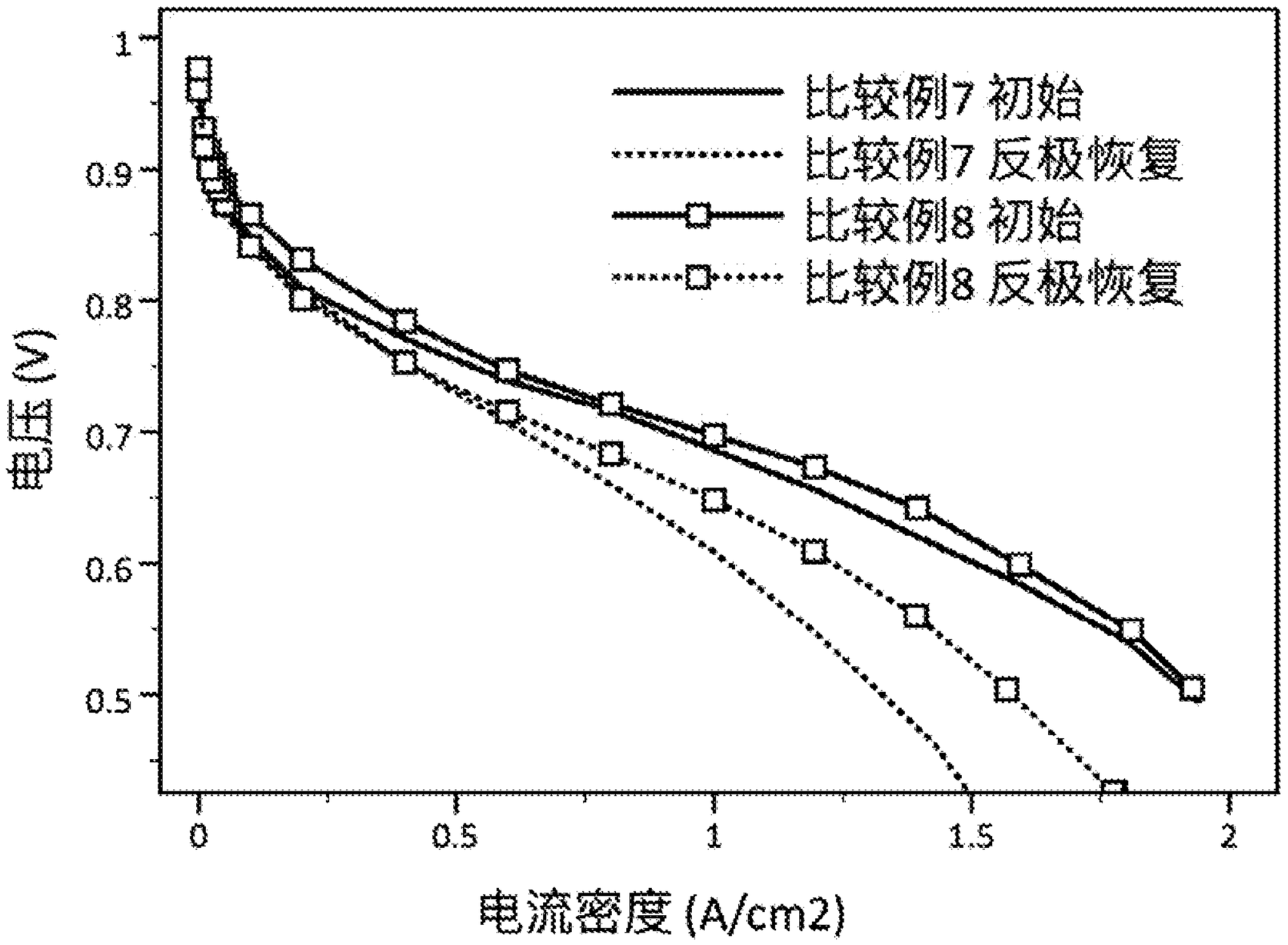

比较例7 初始
比较例7 反极恢复
比较例8 初始
比较例8 反极恢复
电压 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1
1.5
2
电流密度 (A/cm2)

图 2

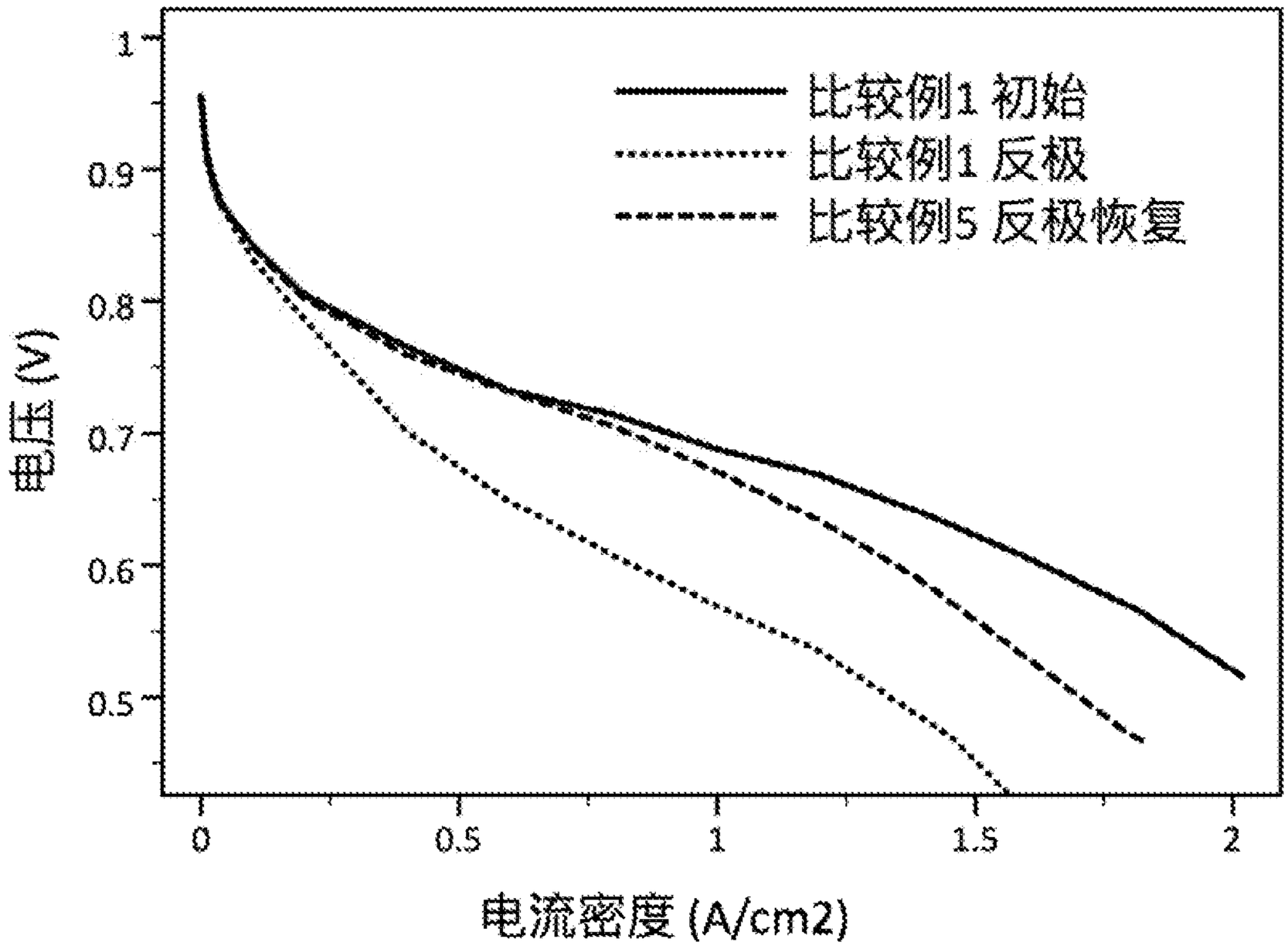

比较例1 初始
比较例1 反极
比较例5 反极恢复
电压 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1
1.5
2
电流密度 (A/cm2)

图 3

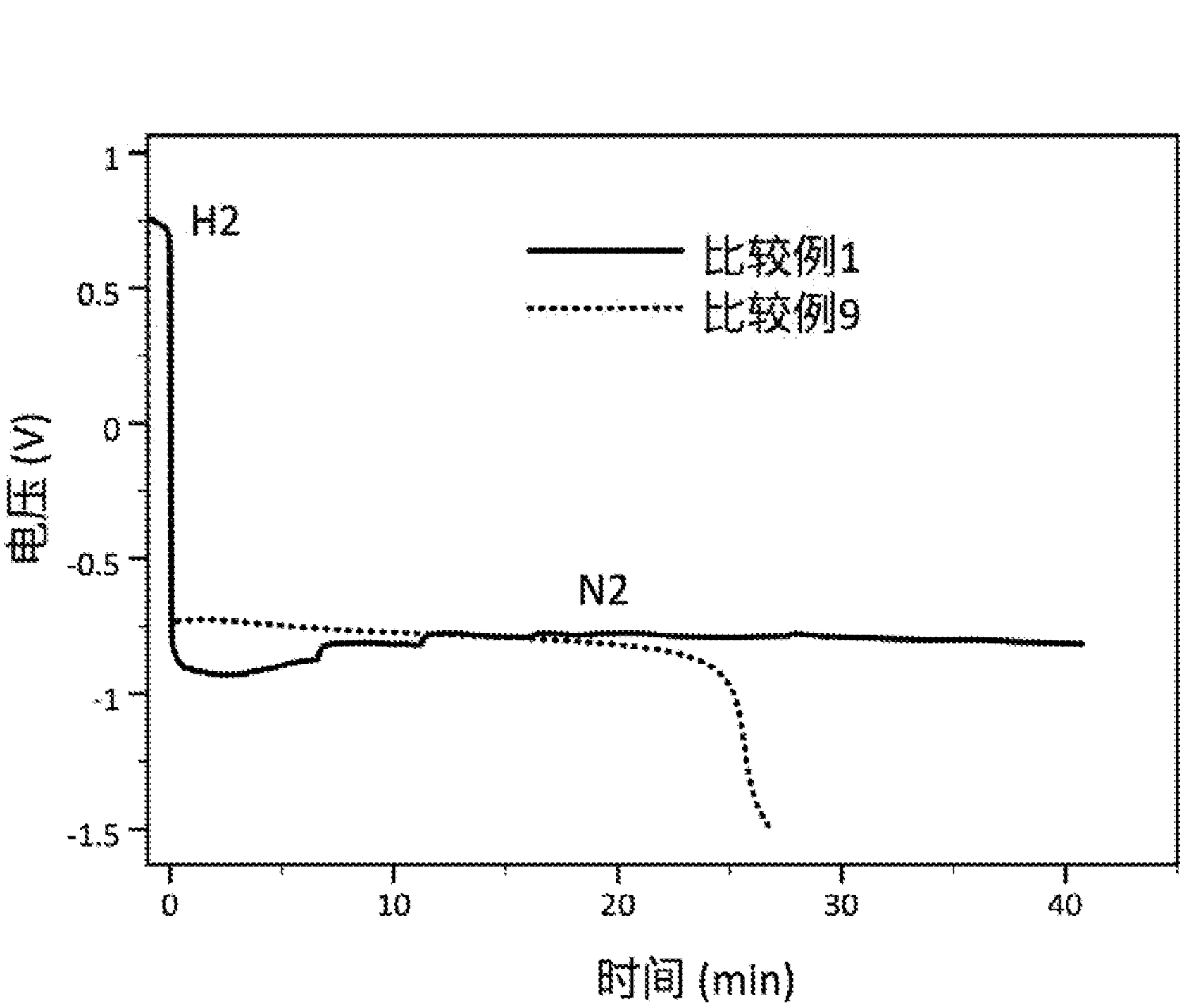

H2
N2
比较例1
比较例9
电压 (V)
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
0
10
20
30
40
时间 (min)

图 4

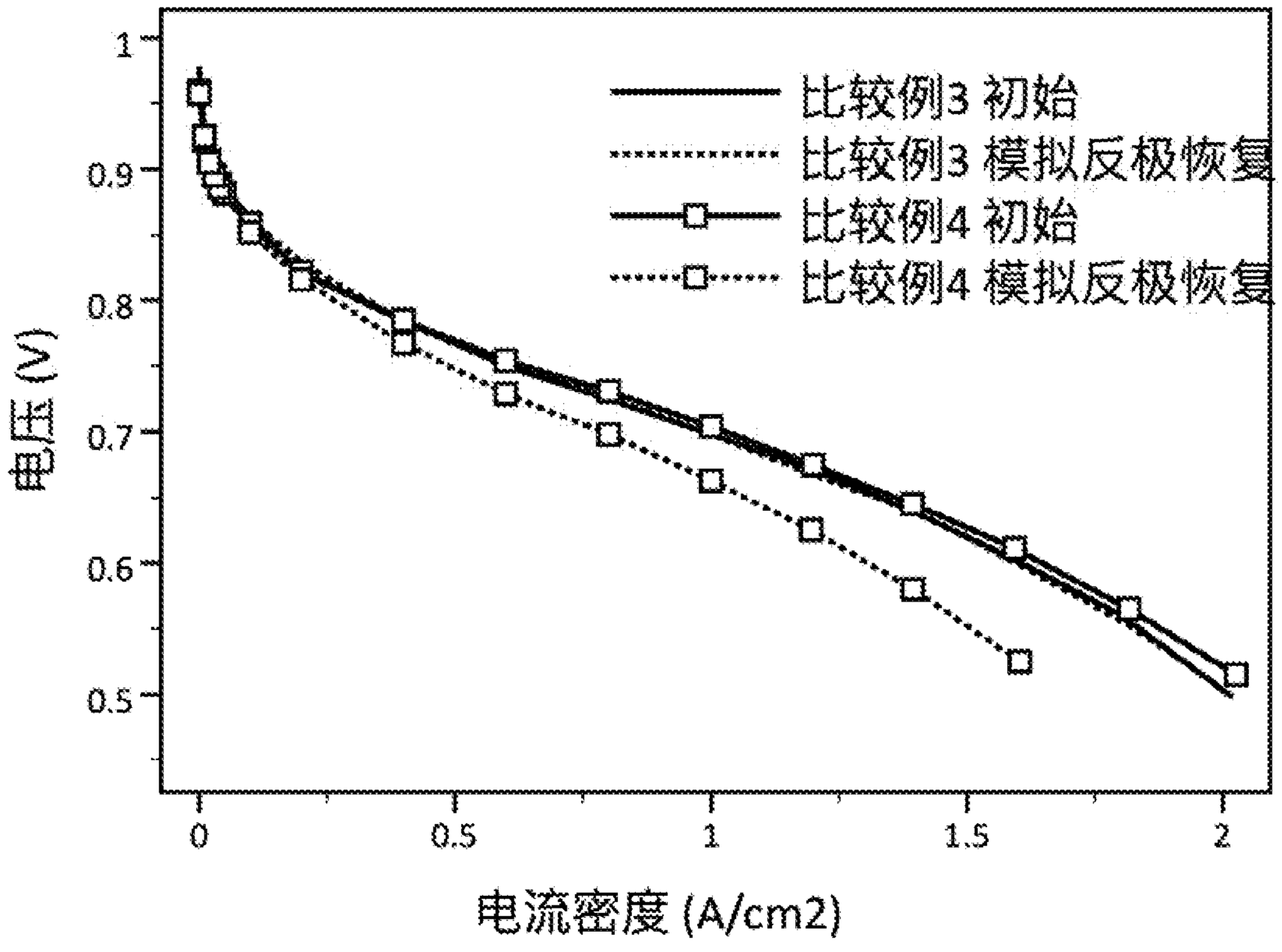

比较例3 初始
比较例3 模拟反极恢复
比较例4 初始
比较例4 模拟反极恢复
电压 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1
1.5
2
电流密度 (A/cm2)

图 5

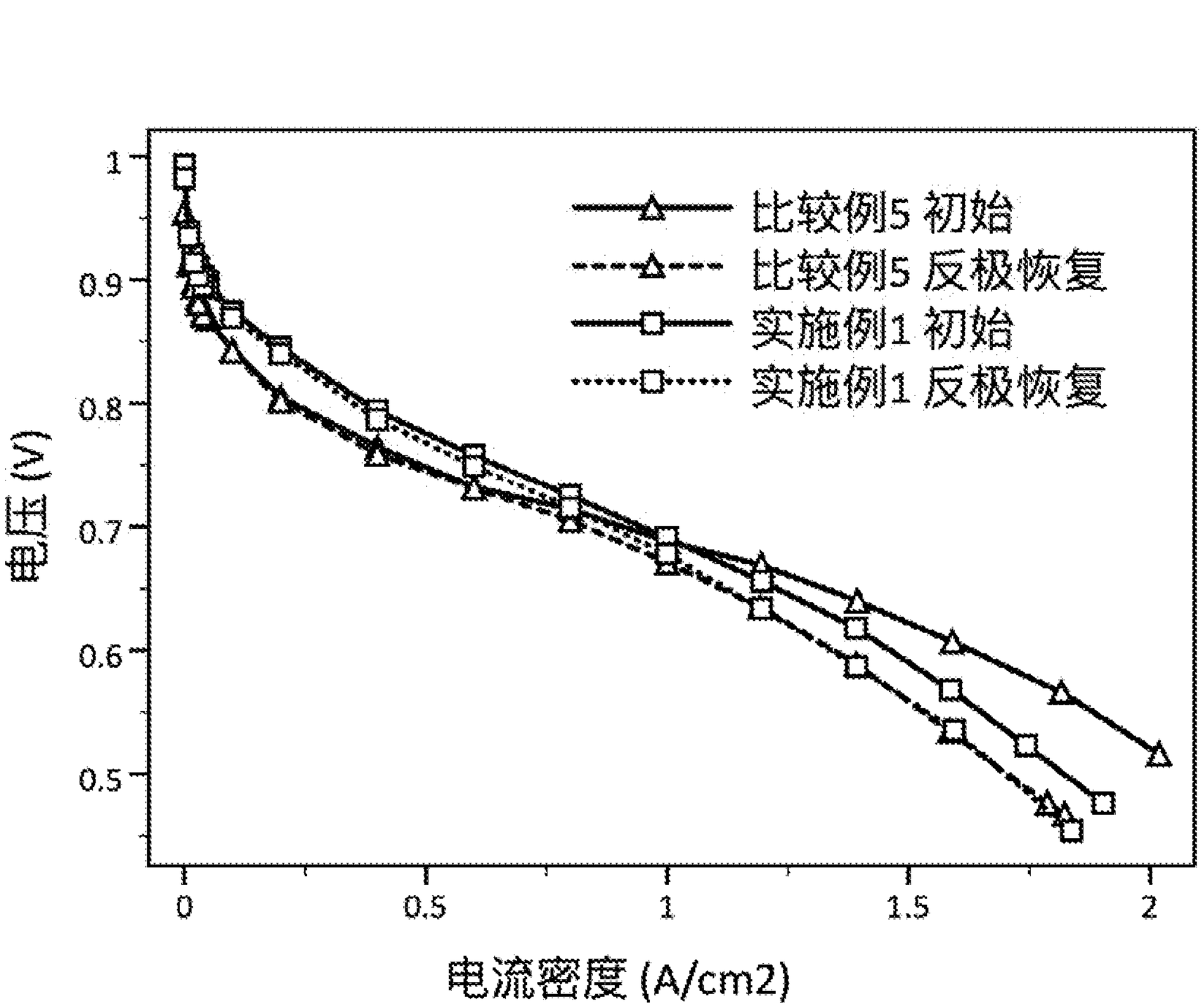

比较例5 初始
比较例5 反极恢复
实施例1 初始
实施例1 反极恢复
电压 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1
1.5
2
电流密度 (A/cm2)

图 6

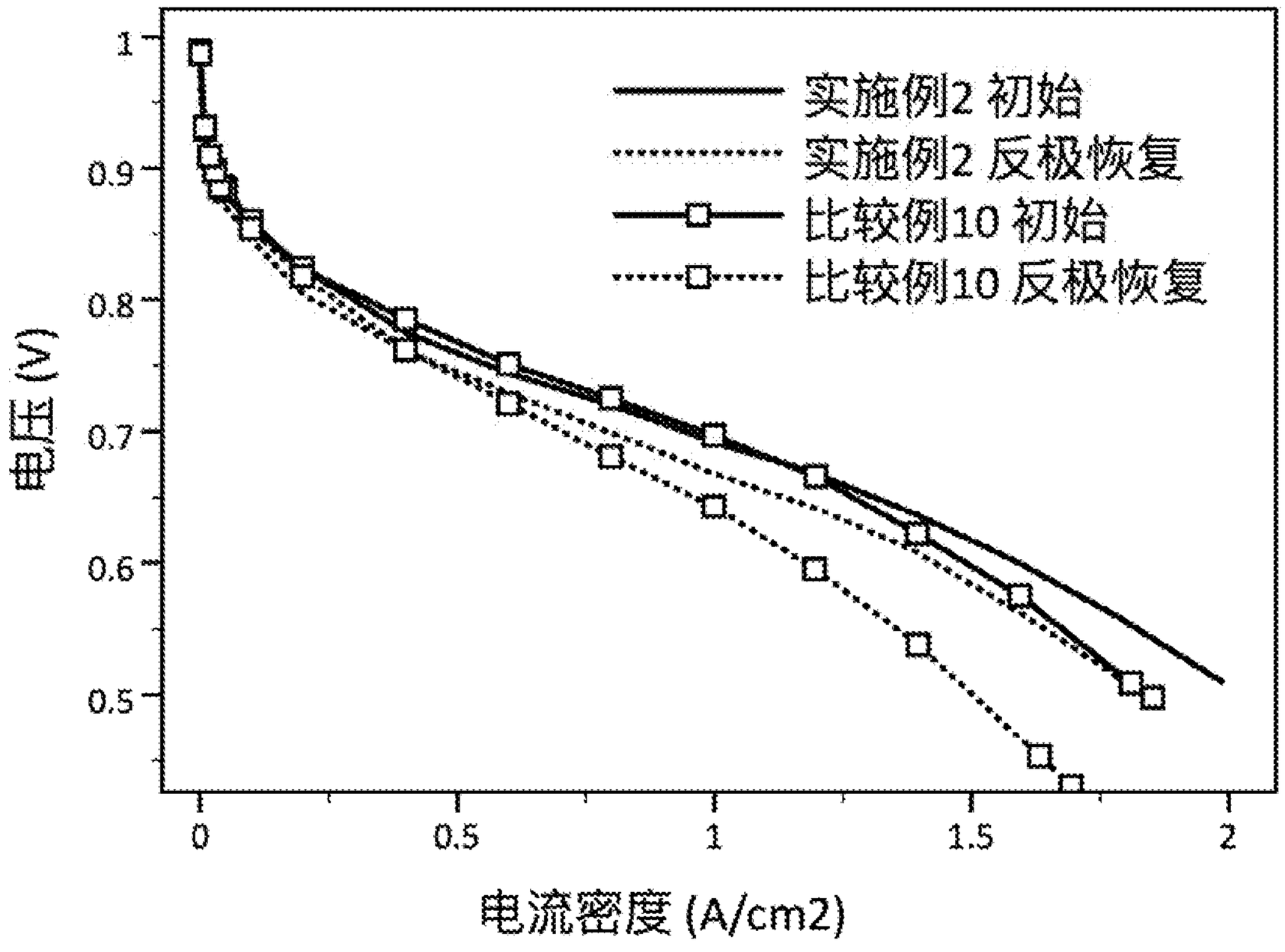

实施例2 初始
实施例2 反极恢复
比较例10 初始
比较例10 反极恢复
电压 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1
1.5
2
电流密度 (A/cm2)

图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/121277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 燃料电池, 膜电极, 阳极, 催化剂, 氢氧化, 水电解, 析氧, 反极, 腐蚀, fuel cell, MEA, membrane electrode assembly, anode, catalyst, hydrogen oxidation, water electrolysis, oxygen evolution, cell reversal, corrosion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101421869 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 29 April 2009 (2009-04-29) description page 8 paragraph 4 to page 9 paragraph 2, page 12 paragraphs 2-4, figure 1	1-17
Y	CA 2934237 A1 (DAIMLER AG et al.) 31 August 2016 (2016-08-31) description page 4 line 14 to page 7 line 31	1-17
Y	CN 109792066 A (DAIMLER AG et al.) 21 May 2019 (2019-05-21) description, paragraphs 33-50	1-17
Y	CN 107004862 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 01 August 2017 (2017-08-01) description paragraphs 42-84, figure 1	1-17
Y	US 2017309924 A1 (DAIMLER AG et al.) 26 October 2017 (2017-10-26) description paragraphs 19-34, figure 1	1-17
A	JP 2008027647 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 07 February 2008 (2008-02-07) entire document	1-17
A	CN 109417180 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 01 March 2019 (2019-03-01) entire document	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 August 2020	**27 August 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	Authorized officer
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/121277

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108063267 A (SUNRISE POWER CO., LTD.) 22 May 2018 (2018-05-22) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/121277

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 101421869 A	29 April 2009	EP 2008326 B1	12 December 2012
		JP 2007287415 A	01 November 2007
		US 2009246587 A1	01 October 2009
		CA 2646422 C	29 May 2012
		CA 2646422 A1	25 October 2007
		US 7790125 B2	07 September 2010
		EP 2008326 A1	31 December 2008
		JP 5151061 B2	27 February 2013
		CN 101421869 B	26 January 2011
		WO 2007119134 A1	25 October 2007
CA 2934237 A1	31 August 2016	None	
CN 109792066 A	21 May 2019	JP 2019532460 A	07 November 2019
		US 2019207233 A1	04 July 2019
		WO 2018046993 A1	15 March 2018
		EP 3510662 A1	17 July 2019
		US 10714771 B2	14 July 2020
CN 107004862 A	01 August 2017	JP 2018503942 A	08 February 2018
		EP 3235039 A1	25 October 2017
		CA 2971171 A1	23 June 2016
		WO 2016100034 A1	23 June 2016
		KR 20170095296 A	22 August 2017
		US 2017294669 A1	12 October 2017
		EP 3235039 B1	17 April 2019
		US 10700372 B2	30 June 2020
US 2017309924 A1	26 October 2017	US 2013022890 A1	24 January 2013
		DE 102012014166 A1	24 January 2013
JP 2008027647 A	07 February 2008	None	
CN 109417180 A	01 March 2019	JP 2019526918 A	19 September 2019
		EP 3493311 A1	05 June 2019
		US 2020044271 A1	06 February 2020
		KR 20180078162 A	09 July 2018
		WO 2018124764 A1	05 July 2018
CN 108063267 A	22 May 2018	CN 108063267 B	05 June 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/121277

A. 主题的分类

H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI:燃料电池，膜电极，阳极，催化剂，氢氧化，水电解，析氧，反极，腐蚀，fuel cell, MEA, membrane electrode assembly, anode, catalyst, hydrogen oxidation, water electrolysis, oxygen evolution, cell reversal, corrosion

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101421869 A (丰田自动车株式会社) 2009年 4月 29日 (2009-04-29) 说明书第8页第4段至第9页第2段、第12页第2-4段，图1	1-17
Y	CA 2934237 A1 (DAIMLER AG 等) 2016年 8月 31日 (2016-08-31) 说明书第4页第14行至第7页第31行	1-17
Y	CN 109792066 A (戴姆勒股份公司 等) 2019年 5月 21日 (2019-05-21) 说明书第33-50段	1-17
Y	CN 107004862 A (3M创新有限公司) 2017年 8月 1日 (2017-08-01) 说明书第42-84段，图1	1-17
Y	US 2017309924 A1 (DAIMLER AG 等) 2017年 10月 26日 (2017-10-26) 说明书第19-34段，图1	1-17
A	JP 2008027647 A (TOYOTA MOTOR CORP) 2008年 2月 7日 (2008-02-07) 全文	1-17
A	CN 109417180 A (可隆工业株式会社) 2019年 3月 1日 (2019-03-01) 全文	1-17

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 8月 1日	2020年 8月 27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张闵 电话号码 86-(20)-28950420

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/121277

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 108063267 A（新源动力股份有限公司）2018年 5月 22日 (2018 - 05 - 22) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/121277

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101421869	A	2009年 4月 29日	EP	2008326	B1	2012年 12月 12日
				JP	2007287415	A	2007年 11月 1日
				US	2009246587	A1	2009年 10月 1日
				CA	2646422	C	2012年 5月 29日
				CA	2646422	A1	2007年 10月 25日
				US	7790125	B2	2010年 9月 7日
				EP	2008326	A1	2008年 12月 31日
				JP	5151061	B2	2013年 2月 27日
				CN	101421869	B	2011年 1月 26日
				WO	2007119134	A1	2007年 10月 25日
CA	2934237	A1	2016年 8月 31日		无		
CN	109792066	A	2019年 5月 21日	JP	2019532460	A	2019年 11月 7日
				US	2019207233	A1	2019年 7月 4日
				WO	2018046993	A1	2018年 3月 15日
				EP	3510662	A1	2019年 7月 17日
				US	10714771	B2	2020年 7月 14日
CN	107004862	A	2017年 8月 1日	JP	2018503942	A	2018年 2月 8日
				EP	3235039	A1	2017年 10月 25日
				CA	2971171	A1	2016年 6月 23日
				WO	2016100034	A1	2016年 6月 23日
				KR	20170095296	A	2017年 8月 22日
				US	2017294669	A1	2017年 10月 12日
				EP	3235039	B1	2019年 4月 17日
				US	10700372	B2	2020年 6月 30日
US	2017309924	A1	2017年 10月 26日	US	2013022890	A1	2013年 1月 24日
				DE	102012014166	A1	2013年 1月 24日
JP	2008027647	A	2008年 2月 7日		无		
CN	109417180	A	2019年 3月 1日	JP	2019526918	A	2019年 9月 19日
				EP	3493311	A1	2019年 6月 5日
				US	2020044271	A1	2020年 2月 6日
				KR	20180078162	A	2018年 7月 9日
				WO	2018124764	A1	2018年 7月 5日
CN	108063267	A	2018年 5月 22日	CN	108063267	B	2020年 6月 5日