



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03821814.3

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1689187A

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03821814.3

[30] 优先权

[32] 2002.9.13 [33] US [31] 60/410,766

[86] 国际申请 PCT/US2003/029160 2003.9.12

[87] 国际公布 WO2004/025800 英 2004.3.25

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.14

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·G·拉金德兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

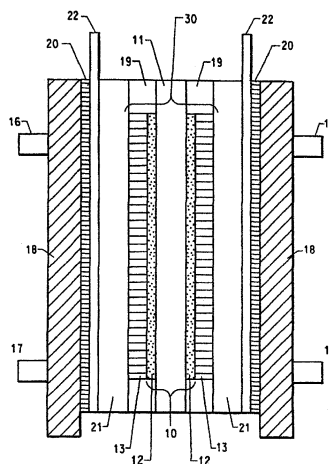
代理人 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于燃料电池的膜

[57] 摘要

本发明提供一种直接甲醇燃料电池, 所述燃料电池包含: (a) 离子交换率 (IXR) 至少为约 17 的固体氟化聚合物电解质膜, 其中所述固体聚合物电解质膜具有第一表面和第二表面; 和 (b) 所述固体聚合物电解质膜的第一和第二表面的每一个之上存在至少一个催化剂层; 其中所述燃料电池在低于 60°C 的温度下运行; 甲醇的穿越率减少至少约 20%; 与包含相同厚度并且离子交换率 (IXR) 为约 15 的固体氟化聚合物电解质膜的燃料电池相比, 其功率输出相同或增加最高可达约 15%。



1. 一种直接甲醇燃料电池, 所述燃料电池包含:

5 (a)离子交换率(IXR)至少为约 17 的固体氟化聚合物电解质膜, 其中所述固体聚合物电解质膜具有第一表面和第二表面; 和

(b)所述固体聚合物电解质膜的第一和第二表面的每一个之上存在至少一个催化剂层;

10 其中所述燃料电池在低于 60℃ 的温度下运行; 甲醇的穿越率减少至少约 20%; 与包含相同厚度并且离子交换率(IXR)为约 15 的固体氟化聚合物电解质膜的燃料电池相比, 其功率输出相同或增加最高可达约 15%。

2. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中 IXR 为 17-29。

3. 权利要求 2 的直接甲醇燃料电池, 其中 IXR 为 19-23。

4. 权利要求 3 的直接甲醇燃料电池, 其中 IXR 为 23。

15 5. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述温度为约 50℃ 至约 55℃。

6. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述温度为约 40℃ 至约 50℃。

20 7. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述温度为约 20℃ 至约 40℃。

8. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述功率输出增加约 5% 至约 15%。

9. 权利要求 8 的直接甲醇燃料电池, 其中所述功率输出增加约 10%至约 15%。

25 10. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述膜的厚度为 175 μ , IXR 为 23, 甲醇穿越率降低 60%。

11. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池, 其中所述膜的厚度为 250 μ , IXR 为 23, 甲醇穿越率降低 75%。

12. 权利要求 1 的直接甲醇燃料电池，其中所述固体氟化聚合物电解质膜为全氟化聚合物。

13. 权利要求 12 的直接甲醇燃料电池，其中所述全氟化聚合物包含碳主链和至少一个由式 $-(OCF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3Y$ 所示的侧链，其中 R_f 和 R'_f 各自独立选自 F、Cl 或具有 1-10 个碳原子的全氟化烷基， $a=0$ 、1 或 2，和 Y 为 H、碱金属或 NH_4 。

14. 权利要求 12 的直接甲醇燃料电池，其中所述全氟化聚合物包含碳主链和至少一个由式 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 或其盐所示的侧链。

15. 权利要求 13 的直接甲醇燃料电池，其中所述聚合物的 IXR 为约 17 至约 29。

16. 权利要求 14 的直接甲醇燃料电池，其中所述聚合物的 IXR 为约 17 至约 29。

17. 权利要求 15 的直接甲醇燃料电池，其中所述聚合物的 IXR 为约 23。

15

用于燃料电池的膜

5 发明领域

本发明涉及膜及其在用于燃料电池的电极组合件(MEA)中的用途。

发明背景

10 燃料电池是将燃料及氧化剂转化为电能的装置。电化学电池通常包括被电解质所分开的阳极电极和阴极电极。电化学电池一种众所周知的用途是用于使用质子交换膜(此后称之为“PEM”)作为电解质的燃料电池的组件(stack)中。在这种电池中,将反应剂或还原性燃料(例如氢)提供给阳极电极,而将氧化剂(例如氧或空气)提供给阴极电极。所述氢在阳极电极表面处起电化学反应,产生氢离子和电子。

15 电子被导向外置的电路然后返回至阴极电极,而氢离子则经电解质迁移至阴极电极,并在此处与氧化剂复合,产生水并释放热能。

大多数效率高的燃料电池使用纯氢作为燃料,氧作为氧化剂。但遗憾的是纯氢的使用具有众多已知的缺点,其中至少是成本较高,以及储存方面的考虑。因此人们已尝试各种使用除了纯氢以外的燃料来驱动燃料电池的方法。

20

例如,人们尝试采用从蒸汽转化甲醇中获得的富氢气体混合物作为燃料电池进料。甲醇燃料电池对于交通工具和其它低等至中等动力应用方面(如不间断动力供应和割草机以及军事和商业领域)而言是一种具有吸引力的潜在电源。源自使用甲醇燃料电池作为电源的各种好处包括:显著降低了空气污染物的排放;由于甲醇可从当地各种燃料(如煤和天然气)和可再生资源(如木材和生物质)中得到,因而减少了国家对进口石油的依赖;以及整体提高交通工具的能量效率。

25

目前开发中的甲醇燃料电池系统使用低温蒸汽转化装置与燃料电池组件结合，在间接系统中从甲醇产生动力。“间接”指的是甲醇燃料在导入到燃料电池组件之前先进行处理(通过转化装置)。但如果甲醇能够在低极化下直接得到阳极氧化，则该系统可得到大为简化，并且整体系统的热效率将得以改进。对于交通方面的各种应用而言也优选直接的甲醇燃料电池，其原因是与更复杂的间接系统相比，其重量、体积、起动和载重后各项特性应更具诱惑力。

直接甲醇 PEMFC(DMPEMFC)的一个缺陷是目前可得 PEM 电解质并未完全排除甲醇。取而代之的是甲醇从 PEMFC 的阳极室穿过膜进入到阴极催化剂内，并与反应剂即空气(O_2)进行反应，造成甲醇燃料的附加损失及燃料电池电压的降低。在采用直接甲醇进料的 PEMFC 的阴极处可观察到，在给定电流密度下其性能损失 40-70 mV(Potje-Kamloth 等，摘要 105 号，Extended Abstracts，卷 92-2，电化学协会秋季会议，1992)。最近，Küver 等在 J. Power Sources 52, 77(1994)观察到，当以气体进料的 DMPEMFC 的形式运行时，空气(O_2)的电极损失至少 100 mV。与不采用直接甲醇进料运行的电池相比，该损失折算成空气(O_2)阴极性能输出的减少约为 10%。为了弥补由于甲醇穿越(crossover)而造成的低效率，必须加大 DMPEMFC 的尺寸，其结果使燃料电池更庞大、更重和更昂贵。为了提高竞争力，这些参数均须最小化。

本发明概要

本发明提供了一种直接甲醇燃料电池，所述燃料电池包含：

- (a)离子交换率(IXR)至少为约 17 的固体氟化聚合物电解质膜，其中所述固体聚合物电解质膜具有第一表面和第二表面；和
- (b)所述固体聚合物电解质膜的第一和第二表面的每一个之上存在至少一个催化剂层；

其中所述燃料电池在低于 60℃ 的温度下运行；甲醇穿越率减少

至少约 20%；与包含相同厚度并且离子交换率(IXR)为约 15 的固体氟化聚合物电解质膜的燃料电池相比，其功率输出相同或增加最高可达约 15%。通常所述氟化聚合物为由 E. I. DuPont de Nemours and Company 以 Nafion®的商品名销售的全氟磺酸聚合物。

- 5 在该实施方案中，本发明还提供一种直接甲醇燃料电池，其中其 IXR 优选为约 17 至约 29，更优选为 19 至约 23。

附图简述

图 1 为单电池组件的图解示意图。

- 10 图 2 为标准 DMFC 实验站的图解示意图。

图 3 为采用离子交换率为 23 和 15 的膜并在 28℃的温度下运行的 DMFC 的性能曲线图。

图 4 为采用离子交换率为 23 和 15 的膜并在 60℃的温度下运行的 DMFC 的性能曲线图。

15

发明详述

- 我们发现，与具有相同厚度的膜并包含至少约 15 的离子交换率(IXR)的全氟聚合物的燃料电池相比，在低于 60℃、优选低于 55℃、更优选低于 50℃、仍更优选低于 40℃、最优选在 20-40℃的运行温度下，通过采用包含离子交换率(IXR)至少为约 17、更优选为约 17 至约 29 的全氟聚合物的离子交换膜能够显著改进直接甲醇燃料电池的效率。甲醇的穿越得以减少而功率输出并未降低。我们发现，在低于 60℃的温度下，功率输出相同或增加至最高可达 15%、优选增加至少约 5%、更优选增加约 10%至 15%。甲醇穿越率降低至少约 20%、优选降低至少约 40%、更优选降低 50%至约 75%。甲醇的穿越取决于厚度。膜的厚度优选为约 75 μ 至约 250 μ 、更优选为约 125 μ 至约 250 μ 。对厚度约为 250 μ 和 IXR 为 23(即当量(EW)为 1500)的膜而言，甲醇穿越可降低约 75%。对厚度约为 177.8 μ 的类似膜而言，甲醇穿越可降低约 60%。
- 20
- 25

膜

IXR 为约 17 至约 29 的固体氟化聚合物电解质膜包含一种优选为高度氟化的离子交换聚合物的离子交换聚合物。“高度氟化”指的是聚合物中至少 90% 的所有一价原子均为氟原子。最优选聚合物被全氟化。还优选用于燃料电池中的聚合物具有磺酸根离子交换基团。术语“磺酸根离子交换基团”是指磺酸基团或磺酸基团的盐，优选为碱金属盐或铵盐。当聚合物在燃料电池中用于质子交换时，优选磺酸形式的聚合物。使用时，如果电催化剂涂料组合物中的聚合物不是磺酸的形式，则在使用前需要进行后处理酸交换步骤以便将聚合物转化为酸的形式。

通常所用的离子交换聚合物包含聚合物主链以及连接于主链上的重复侧链，所述侧链携带有离子交换基团。各种可能的聚合物包括均聚物或两种或多种单体的共聚物。通常由一种为非官能的单体并且为聚合物主链提供碳原子的单体形成共聚物。第二种单体为聚合物主链提供碳原子并且也为侧链提供阳离子交换基团或其前体，例如随后可水解为磺酸根离子交换基团的磺酰基团(如磺酰基， $-\text{SO}_2\text{F}$)。例如可以使用第一种氟化乙烯基单体与具有磺酰基团($-\text{SO}_2\text{F}$)的第二种氟化乙烯基单体的共聚物。各种可能的第一种单体包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、1,2-偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯代三氟乙烯、全氟(烷基乙烯醚)，及其各种混合物。各种可能的第二种单体包括具有可提供聚合物中所需侧链的磺酸根离子交换基团或前体基团的各种氟化乙烯基醚。第一种单体还可以具有不影响磺酸根离子交换基团的离子交换功能的侧链。根据需要也可将其它单体结合到这些聚合物当中。

优选的聚合物包括高度氟化的、最优选全氟化的具有式 $-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}'_f\text{SO}_3\text{Y}$ 所示侧链的碳主链，其中 R_f 和 R'_f 各自独立选自 F、Cl 或具有 1-10 个碳原子的全氟化烷基； $a=0, 1$ 或 2；Y 为 H、碱金属或 NH_4 。优选的聚合物包括例如在美国专利 3,282,875

和美国专利 4,358,545 及 4,940,525 中公开的那些聚合物。一种优选的聚合物包含全氟化碳主链和由式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$ 所示的侧链。这种类型的聚合物公开于美国专利 3,282,875 中，可如下制备：使四氟乙烯(TFE)与全氟化的乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)(PDMOF)进行共聚合，然后通过磺酰氟基团的水解转化为磺酸根基团并离子交换成酸，也即为公知的质子形式。一种公开于美国专利 4,358,545 和 4,940,525 中的优选聚合物具有 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 的侧链。通过使四氟乙烯(TFE)与全氟化的乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、全氟(3-氧杂-4-戊烯磺酰氟)(POPF)进行共聚合，然后通过水解与酸交换可制备这种聚合物。

对上述全氟化类型的聚合物而言，聚合物的离子交换容量可以术语“离子交换率(IXR)”进行表述。离子交换率的定义为聚合物主链中相对于离子交换基团的碳原子数。聚合物的 IXR 值范围可以很宽。在低于约 33 的范围内，IXR 可按照实际应用的需要进行变化。聚合物离子交换容量通常表述为术语“当量(EW)”。就本应用而言，当量(EW)定义为中和一当量氢氧化钠所需的酸性形式聚合物的重量。在磺酸盐聚合物的情况中，当聚合物具有全氟化碳主链和 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-SO_3H$ (或其盐)的侧链时，对应于约 17 至约 29 的 IXR 的当量范围为约 1200 EW 至约 1800 EW。相应于 23 的 IXR，优选聚合物的 EW 为 1500。该聚合物的 IXR 与当量可用等式 50 $IXR+344=EW$ 进行关联。虽然美国专利号 4,358,545 和 4,940,525 中所公开的磺酸盐聚合物(例如具有 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (或其盐)侧链的聚合物)使用相同的 IXR 范围，但由于含有阳离子交换基团的单体单元分子量较低，因此所述当量稍低。对优选的约 17 至约 29 的 IXR 范围而言，对应的当量范围为约 1028 EW 至约 1628 EW。该聚合物的 IXR 与当量可用等式 50 $IXR+178=EW$ 进行关联。

此外，所述膜还可由两种或多种聚合物的掺合物，例如由两种

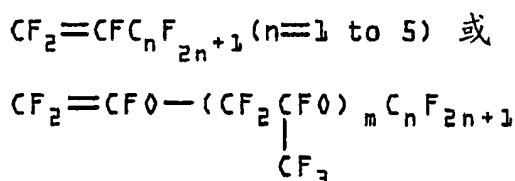
或多种具有不同离子交换基团和/或不同离子交换容量的高度氟化聚合物所制备。

所述膜的厚度可根据电化学电池应用的具体需要而变化。膜的厚度通常低于约 150 μm ，优选在约 25 μm 至约 150 μm 的范围内。

5 当所述膜为整体高 IXR 膜时，优选厚度不超过约 100 μm 。

为了改进机械性能、降低成本和/或其它原因，所述膜任选包括多孔载体。膜的多孔载体可由各种组分所制备。本发明的多孔载体可由烃，例如聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)、这些材料的共聚物等所制得。也可采用各种全卤代的聚合物(例如聚氯三氟乙烯)制
10 备。为防止出现热降解和化学降解，优选载体由高度氟化的聚合物、最优选由全氟化的聚合物所制得。

例如，用于多孔载体的聚合物可以是聚四氟乙烯(PTFE)的微孔膜或四氟乙烯与下式：



15 的共聚物，其中 $m=0-15$ ， $n=1-15$ 。

微孔 PTFE 膜和薄片是公知适合用作载体层的材料。例如，美国专利 3,664,915 公开了空隙至少为 40% 的单轴拉伸膜。美国专利 3,953,566、3,962,153 和 4,187,390 公开了空隙至少为 70% 的多孔 PTFE 膜。

20 或者所述多孔载体也可以是由上述聚合物的纤维，采用各种组织如平纹组织、方平组织、纱罗组织或其它组织织造而成的织物。

通过将离子交换聚合物(优选阳离子交换聚合物)涂布在多孔载体上，使涂层位于载体外表面上以及经载体的内孔进行分布可制成膜。将多孔载体浸渍于具有阳离子交换聚合物或阳离子交换聚合物前体的
25 溶液/分散体中可完成上述的涂布，其中溶液/分散体所用的溶剂在

浸渍条件下对载体的聚合物无害，并且能够在载体上形成薄且均匀的阳离子交换聚合物的涂层。例如，为将全氟化的磺酸聚合物涂层施用于微孔 PTFE 载体上，可使用 1-10%重量的聚合物水溶液/分散体与足够量的极性有机溶剂的混合物。将带有所述溶液/分散体的载体干燥后便形成所述膜。

其它增强形式的膜包括 pTFE-纱嵌入型和 pTFE-原纤分散型，如在 2000 年燃料电池讨论会(2000 年 10 月 30 日-11 月 2 日，波特兰，俄勒冈州，美国)摘要 p-23 中所公开的那样均匀分散于离子交换树脂中的类型。

虽然以上通式代表不同的聚合物，但不意味着它们限制本发明的范畴。

燃料电池

如图 1 所示，燃料电池包含与气体扩散衬里(GDB)(13)结合形成松散的膜电极组件(MEA)的催化剂涂敷膜(CCM)(10)。所述催化剂涂敷膜(10)包含上述离子交换聚合物膜(11)和由电催化剂涂料组合物形成的催化剂层或电极(12)。

催化剂涂敷膜(CCM)

已知有各种技术用于将与上述类似的电催化剂涂料组分施用于固体氟化聚合物电解质膜之上制造 CCM。一些已知的方法包括喷涂、涂漆、贴涂(patch coating)和丝印、贴花印刷(decals printing)、轧印(pad printing)或胶印。

在本发明的一个实施方案中，在低于 200℃、优选 140-160℃的温度下通过使气体扩散衬里(GDB)与 CCM 进行热固结可制备 MEA(30)。可将 CCM 做成本领域任何已知的形式。在本实施方案中，MEA 包含固体聚合物电解质(SPE)膜和沉积于其上的薄催化剂粘合剂层。催化剂可在载体上(通常在碳上)，也可以不在载体上。在一种制

备方法中, 通过将催化剂油墨涂敷于平的剥离底物上做成如同贴花纸(decals)的催化剂薄膜, 例如 Kapton®聚酰亚胺薄膜(可购自 DuPont Company)。油墨干后, 通过施压和加热将贴花纸转移至 SPE 膜的表面, 接着除去剥离底物, 得到催化剂涂敷膜(CCM), 催化剂层具有可
5 控的厚度及催化剂分布。或者将催化剂层通过例如印刷直接施用于膜上, 然后在不超过 200℃的温度下干燥催化剂薄膜。

然后将如此形成的 CCM 与 GDB 结合便得到本发明的 MEA。通过敷设 CCM 和 GDB, 接着通过加热至不超过 200℃的温度(优选为 140-160℃)并施压在单一步骤中固结整体结构形成 MEA。可以相同
10 的方式并且同时形成 MEA 的两面。在膜的相反面上催化剂层和 GDB 的组成可以不同。

实施例

CCM 制备方法

15 在含有 80 毫升 1.0-1.25 微米氧化锆研磨介质的 Eiger®砂磨机 (Eiger Machinery Inc. 制造, Grayslake, IL 60030) 中制备阴极催化剂分散体。使 105 克铂黑催化剂粉(得自 Colonial Metals, Elkton, MD)与 336 克 3.5%重量的 Nafion®溶液(用于这种溶液的聚合物树脂通常为 930EW 聚合物, 并且为磺酰氟的形式)混合并送入砂磨机中分散 2 小
20 时。从砂磨机中卸出原料并测量粒度。试验油墨以确保粒度为 1-2 微米以下并且百分固含量范围为 26%。在一块 10 厘米 × 10 厘米的 3 密耳厚 Kapton®聚酰亚胺薄膜(由 E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE 制造)上将催化剂油墨拉成 5 厘米 × 5 厘米大小(总面积为 25 厘米²)得到催化剂贴花纸。5 密耳(125 微米)厚的湿涂层通常
25 在最终的 CCM 中得到 4-5 毫克 Pt/cm²的催化剂填充量。采用类似上述的方法, 不同之处在于催化剂分散体, 用原子比为 1:1 的铂黑/钌黑催化剂粉(得自 Johnson Matthey NJ)代替铂黑催化剂制备阳极贴花纸。通过贴花纸转移法制备 CCM。采用一块 H⁺形式的湿 Nafion® N117

膜(4'' × 4'')制备 CCM。所述膜夹在两块阳极和阴极催化剂涂敷贴花纸之间。小心确保两块贴花纸的涂层彼此间对齐并放置在面向膜的位置。将整体组件置于液压机的两块 8'' × 8'' 的预热(至 145℃)板之间, 然后马上将液压机的两块板合拢直至压力达到 5000 磅为止。压力下使层状结构组件保持大约 2 分钟, 然后在相同压力下使液压机冷却大约 2 分钟(也即直至达到低于 60℃ 的温度为止)。然后从液压机中取出组件, 将 Nafion® 薄膜缓慢地从膜的顶部剥除, 结果显示催化剂涂层已转移至膜上。将 CCM 浸渍于一盆水中(以确保所述膜完全湿透)并小心转移至密封袋内用于储存及将来使用。

10

各种 CCM 的化学处理

为了将催化剂层中的离子交联聚合物从-SO₂F 的形式转化为质子-SO₃H 的形式, 需要对 CCM 进行化学处理。这需要进行水解处理, 接着进行酸交换步骤。CCM 的水解在 80℃ 的 20%重量氢氧化钠溶液中进行 30 分钟。将 CCM 置于 DuPont 制造的 Teflon® 筛网之间并置于溶液中。搅拌溶液确保水解均匀。在水浴中 30 分钟后, 取出 CCM 并用新鲜的去离子水彻底漂洗以去除所有的氢氧化钠。

15

已在前述步骤中水解过的 CCM 在浴温为 65℃ 的 15%重量硝酸溶液中进行 45 分钟的酸交换。搅拌溶液确保均匀酸交换。在含有 15%重量硝酸溶液的第二个水浴中在 65℃ 下再重复该步骤 45 分钟。

20

然后在室温下, 在流动的去离子水中漂洗 CCM 15 分钟确保去除所有的残余酸, 最后在 65℃ 的水浴中漂洗 30 分钟。将其湿包装并加贴标签。CCM(10)包含 Nafion® 全氟化离子交换膜(11); 由铂黑/钌黑催化剂所制备的电极(12), 在阳极侧面上有 Nafion® 粘合剂, 在阴极侧面上有铂黑催化剂和 Nafion® 粘合剂。

25

实施例 1

在采用图 1 所示类型的膜电极组件(MEA)的电池中评价 7 密耳

Nafion®膜(IXR 为 23, 1500 EW)的燃料电池性能和甲醇穿越情况。将上述制备的催化剂涂敷膜(CCM)松散地附着于单电池金属构件(购自 Fuel Cell Technologies, Los Alamos, NM)中, ELAT™碳布(购自 E-Tek, Natick, MA)在铂黑-钉黑电极侧面(微孔层涂敷于单侧面并且面向催化剂层)和铂黑电极侧面(微孔层涂敷于双侧面并且厚层面向催化剂层)上。单电池金属构件的有效面积为 25 厘米²。将电池组件附着于燃料电池测试装置上。

采用以下步骤评价燃料电池的性能: 图 1 图示单电池组件。采用从 Fuel Cell Technologies Inc, New Mexico 获得的单电池测试组件进行燃料电池的实验测量。如图 1 所示, MEA(30)包括夹在两块 GDB(13)板之间的 CCM(10)(注意确保 GDB 覆盖 CCM 上的催化剂涂敷面)。阳极和阴极气体扩散衬里(13)为 ELAT 气体扩散衬里(购自 E-Tek Inc., Natick, MA), 在阳极 GDB 的情况中为微孔层涂敷的单侧面, 对阴极侧面则为双侧面微孔层涂敷。微孔层朝向催化剂侧面安置。在 CCM/GDB 组件的两侧面上放置切割成覆盖 CCM 膜裸露面的玻璃纤维增强的硅胶垫圈(19)(Furan 1007 型, 得自 Stockwell Rubber Company), 注意避免与 GDB 和垫圈材料重叠。将整体层状结构组件装配在 25 厘米²标准单电池组件(得自 Fuel Cell Technologies Inc., Los Alamos, NM)的阳极和阴极流场石墨板(21)之间。图 1 中所示的测试组件还装有阳极入口(14)、阳极出口(15)、阴极气体入口(16)、阴极气体出口(17)、铝引线端子(18), 与拉杆(图中未标出)、电绝缘层(20)和镀金集流体(22)连接在一起。单电池组件外板(图中未标出)上的螺栓用转矩扳手拧紧至 1.5 英尺磅。

然后将单电池组件连接至燃料电池实验站, 如图 2 的简图所示意。实验站的各组成部分包括: 用作阴极气体的空气进料(41); 调节燃料电池功率输出的载荷箱(42); 盛装进料阳极电解溶液的 MeOH 溶液罐(43); 在 MeOH 溶液进入燃料电池之前将其预热的加热器(44); 将进料阳极电解溶液以所需的流速送至燃料电池的液体泵(45); 将电

池流出的阳极电解液从电池温度冷却至室温的冷凝器(46)和收集废弃的阳极电解液的收集瓶(47)。阴极出口气体通常经气体分析仪(48)(VIA 510 型, Horiba Instruments Inc., USA Horiba)以定量测定阴极处透过膜的甲醇氧化后所形成的 CO_2 的量。

- 5 对室温下的电池而言, 将 1M 的 MeOH 溶液和空气分别以 5 cc/分和 500 cc/分的速率经电池的入口(14)和(16)引入至阳极区和阴极区。使单电池的温度缓慢升高达到 28°C 为止。通常记录电流-电压极化曲线。这包括记录当电压从开路电压(OCV)开始, 以 50 mV 逐步下降至 0.15 V 然后又上升至 OCV 时电池的电流输出。在每一步中使
10 电压保持恒定 20 秒以便使电池的电流输出得以稳定。

- 使 1M 的甲醇水溶液通过阳极侧面, 室温下的环境压力空气通过阴极侧面。将电池加热至 28°C 。通过从 0 伏至 0.8 V 扫描电位, 测量并记录度量燃料电池性能的流过电池的电流。电池的功率密度 (W/cm^2) 是另一个性能度量, 可由等式: 功率密度=(电池电流密度 $\times$
15 电池电压)计算得到。

 采用由 DuPont 生产的 Nafion[®] N117 膜进行类似的测量作为参照物。相关数据示于图 3 中。

甲醇穿越测定

- 20 借助于红外(IR)气体分析仪, 通过测量离开阴极排气口的 CO_2 测定甲醇的穿越或甲醇通过膜的渗透性。在阴极处的 O_2 的存在下, 转移通过膜的甲醇已全部氧化为 CO_2 。采用非色散红外分析仪(VIA 510 型, Horiba Instruments Inc., USA)定量测量阴极出口气流中的 CO_2 。使用上述相同的装置及实验条件测定甲醇的穿越。将如上测量的 CO_2
25 体积百分数转化为等量穿越电流密度。本研究选择表 1 所示的 7 密耳和 10 密耳厚的膜。同时测量标准 Nafion[®]膜(N117)的 CO_2 含量作为参照物。在表 1 中报道了本发明的膜相对于 Nafion[®] N117 的甲醇穿越数据。

表 1: 甲醇穿越电流密度		
膜	相对甲醇穿越率(%)	甲醇穿越减少(%)
N117(7 密耳, IXR=15)	100	-
7 密耳, IXR=23	40	60%
10 密耳, IXR=23	25	75%

实施例 2

重复实施例 1，不同之处在于：电池温度上升至 38℃。数据示于表 2 中。

表 2

膜的类型	电池电阻(Ωcm^2)	38℃数据, 10cm ² 石墨电池金属构件			
		相对甲醇穿越率(%)		功率密度(mW/cm ²)	
		1M 摩尔	2M 摩尔	1M MeOH	2M MeOH
N117(7 密耳, IXR=15)	0.22	100	100	30	35
5 密耳, IXR=23	0.37-0.46	50	48	35	31

实施例 3

在采用图 1 所示类型的膜电极组件(MEA)的电池中评价 6.0 密耳 Nafion®膜(IXR 为 23, 1500 EW)的燃料电池性能和甲醇穿越情况。将上述制备的催化剂涂敷膜(CCM)松散地附着于单电池金属构件(购自 Fuel Cell Technologies, Los Alamos, NM)中，光滑的 Zoltek 碳布(购自 Zoltek Corporation, St Louis, MO)面向铂黑-钌黑电极侧面，而 ELAT™碳布(购自 E-Tek, Natick, MA)(微孔层涂敷于单侧面并且面向催化剂层)在铂黑电极侧面上。将 1M 的 MeOH(25 cc/分)进料至阳极侧面，将 3000 cc/分的空气进料至阴极室内，电池在上述实验装置中加热至 60℃。如实施例 1 中的详述记录性能，其结果示于图 4 中。

与 Nafion[®] N117 膜相比, 虽然所述膜(6 密耳, IXR=23, 1500EW)减少了甲醇的穿越, 但由于在 60℃ 下膜电阻较高, 因此其功率密度较差。

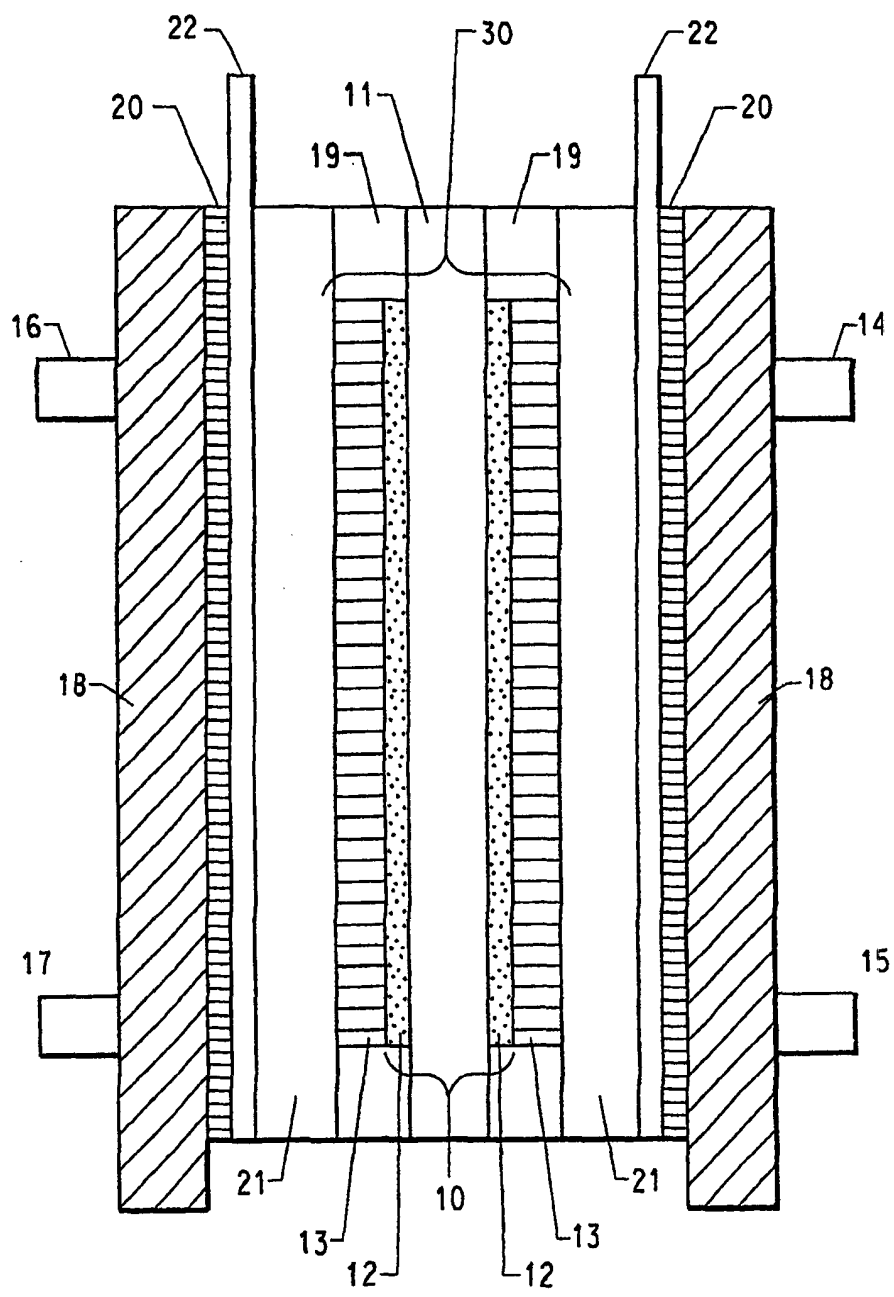


图 1

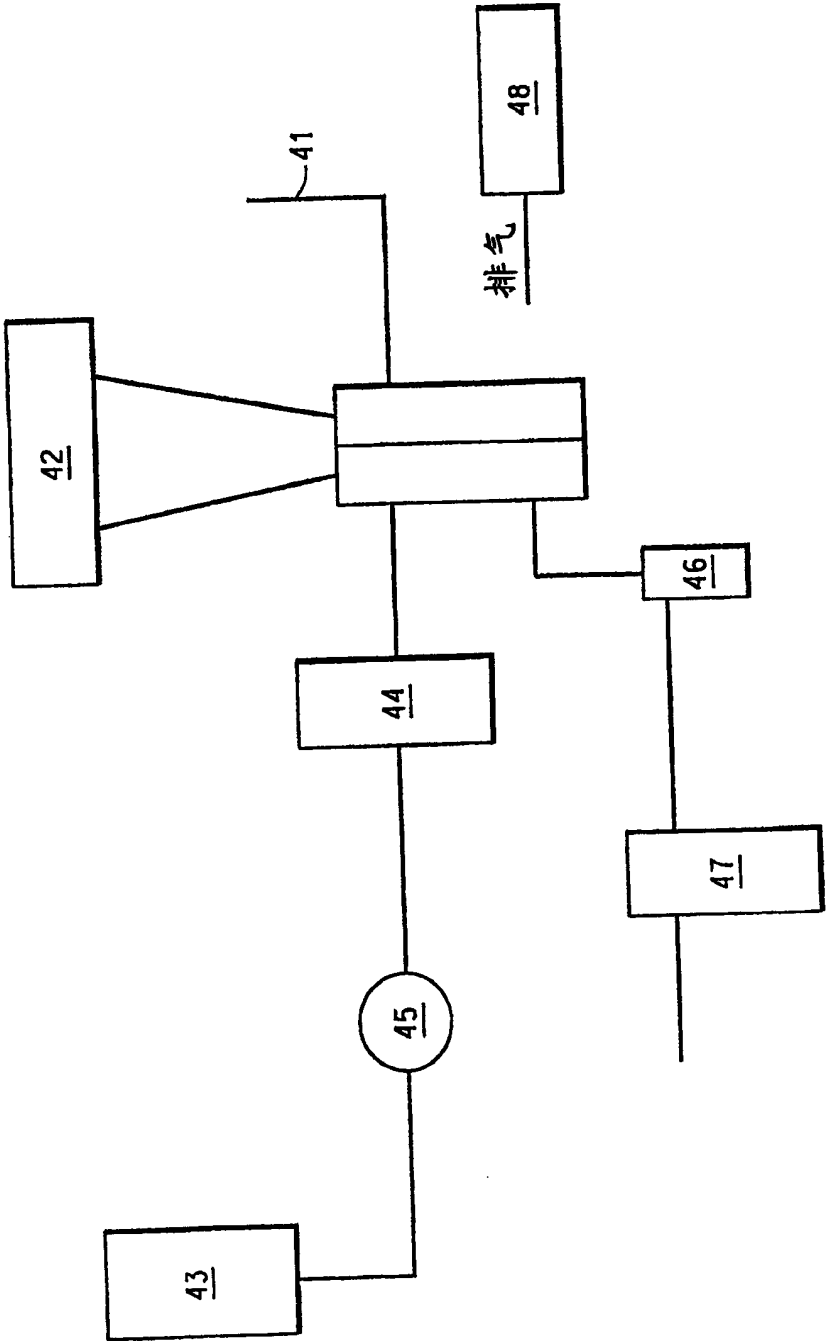


图 2

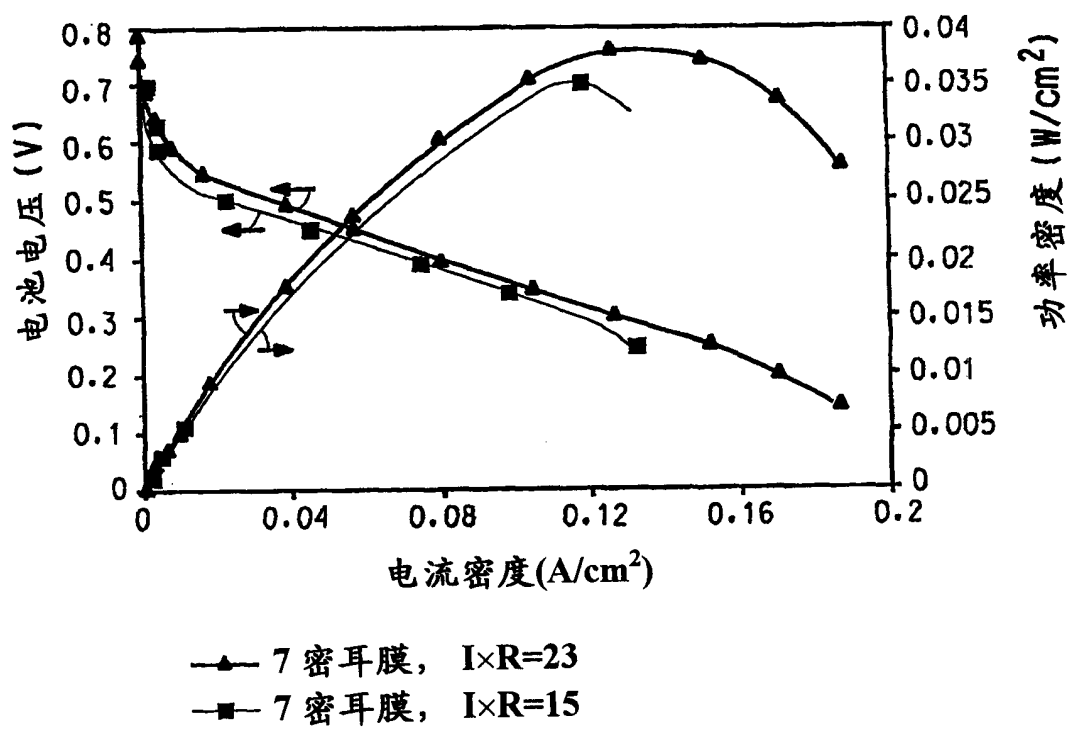


图 3

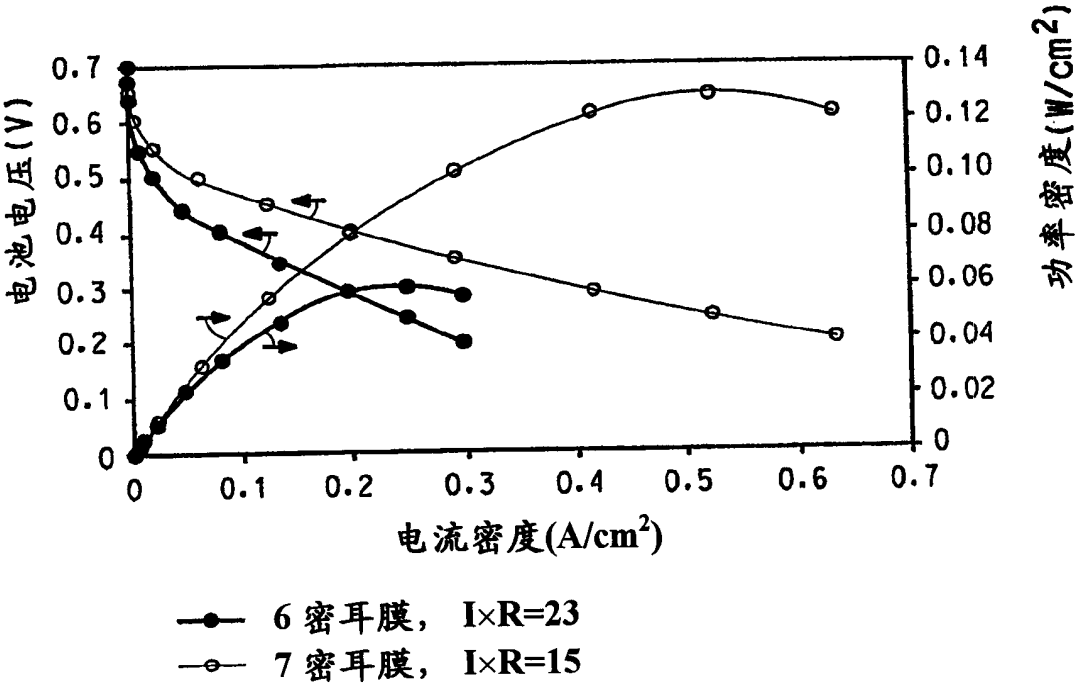


图 4