



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118281237 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 02

(21) 申请号 202211740603.6

D06M 101/40 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.30

(71) 申请人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡育才道11号

(72) 发明人 潘哲飞 安亮 刘云 石星逸

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414

专利代理师 曹柳

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

D06M 10/02 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/0234 (2016.01)

H01M 8/1018 (2016.01)

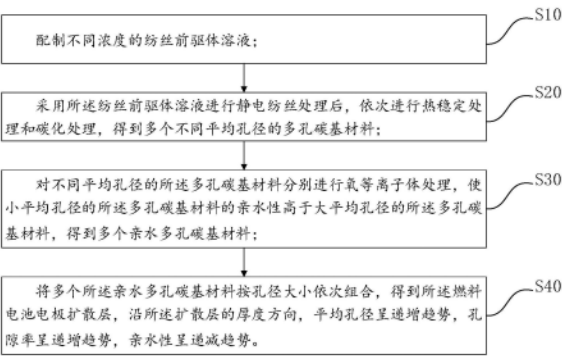
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

燃料电池电极扩散层及其制备方法、燃料电池电极、燃料电池

(57) 摘要

本申请属于电池技术领域,尤其涉及一种燃料电池电极扩散层及其制备方法、燃料电池电极、燃料电池。包括步骤:配制不同浓度的纺丝前驱体溶液;进行静电纺丝处理后,依次进行热稳定处理和碳化处理,得到多个不同平均孔径的多孔碳基材料;分别进行氧等离子体处理,使小平均孔径的多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的多孔碳基材料,得到多个亲水多孔碳基材料;按孔径大小依次组合,得到的扩散层沿厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。具有浸润性和孔径双梯度结构,对气态实现定向传输,改善燃料电池扩散层气堵问题,提高反应物和电子的输运,增加电催化活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度和运行稳定性。



1. 一种燃料电池电极扩散层的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

配制不同浓度的纺丝前驱体溶液;

采用所述纺丝前驱体溶液进行静电纺丝处理后, 依次进行热稳定处理和碳化处理, 得到多个不同平均孔径的多孔碳基材料;

对不同平均孔径的所述多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理, 使小平均孔径的所述多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的所述多孔碳基材料, 得到多个亲水多孔碳基材料;

将多个所述亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合, 得到所述燃料电池电极扩散层, 沿所述扩散层的厚度方向, 平均孔径呈递增趋势, 孔隙率呈递增趋势, 亲水性呈递减趋势。

2. 如权利要求1所述的燃料电池电极扩散层的制备方法, 其特征在于, 所述纺丝前驱体溶液中, 前驱体包括聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚酰胺、聚丙烯酸、聚氨酯、聚环氧乙烷、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)中的至少一种;

和/或, 所述纺丝前驱体溶液的质量百分浓度为5~17%;

和/或, 所述纺丝前驱体溶液的溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、六氟异丙醇、三氟乙醇、二氯甲烷、氯仿中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的燃料电池电极扩散层的制备方法, 其特征在于, 所述静电纺丝处理的条件包括: 在电压为10~20kV, 针到集电极的距离为10~15cm, 流速为1~32mL/h, 针鼓转速为600~100rpm的条件下, 使所述纺丝前驱体溶液稳定纺丝;

和/或, 所述热稳定处理的条件包括: 以1~5℃/min的速率升温至240~280℃后, 保温1~3小时;

和/或, 所述碳化处理的条件包括: 在惰性气氛中, 以1~10℃/min的速率升温至800~1000℃后, 保温1~3小时。

4. 如权利要求3所述的燃料电池电极扩散层的制备方法, 其特征在于, 所述氧等离子体处理的条件包括: 在功率为30~80W, 氧离子流速为60~100sccm, 操作压力为5~15Pa, 电压偏值为150~250V的条件下, 处理10~60s;

所述亲水多孔碳基材料的亲水性与所述氧等离子体处理的功率、处理时长成正比相关。

5. 如权利要求1、2或4任一项所述的燃料电池电极扩散层的制备方法, 其特征在于, 所述燃料电池电极扩散层包括三个子扩散层, 其制备包括以下步骤:

配制三个浓度梯度的所述纺丝前驱体溶液;

采用所述纺丝前驱体溶液分别进行静电纺丝处理后, 依次进行热稳定处理和碳化处理, 得到第一多孔碳基材料、第二多孔碳基材料和第三多孔碳基材料; 所述第一多孔碳基材料的孔径和孔隙率低于所述第二多孔碳基材料, 所述第二多孔碳基材料的孔径和孔隙率低于所述第三多孔碳基材料;

分别对所述第一多孔碳基材料、所述第二多孔碳基材料和所述第三多孔碳基材料进行氧等离子体处理, 使所述第一多孔碳基材料的亲水性高于所述第二多孔碳基材料, 所述第二多孔碳基材料的亲水性高于所述第三多孔碳基材料, 分别得到第一亲水多孔碳基材料, 第二亲水多孔碳基材料和第三亲水多孔碳基材料;

将所述第一亲水多孔碳基材料、所述第二亲水多孔碳基材料和所述第三亲水多孔碳基

材料依次组合,得到所述燃料电池电极扩散层。

6.一种燃料电池电极扩散层,其特征在于,所述扩散层为多孔碳基材料,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,同时亲水性呈递减趋势。

7.如权利要求6所述的燃料电池电极扩散层,其特征在于,所述扩散层的厚度为80~120 μm ;

和/或,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径在1~8 μm 的范围内呈递增趋势,孔隙率在80~95%的范围内呈递增趋势;

和/或,所述扩散层包括依次叠层设置的第一子扩散层、第二子扩散层和第三子扩散层。

8.如权利要求7所述的燃料电池电极扩散层,其特征在于,所述第一子扩散层的亲水性高于所述第二子扩散层,所述第二子扩散层的亲水性高于所述第三子扩散层;

和/或,所述第一子扩散层的平均孔径为1~3 μm ,孔隙率为80~86%,所述第二子扩散层的平均孔径为3~6 μm ,孔隙率为86~90%,所述第三子扩散层的平均孔径为6~8 μm ,孔隙率为90~95%;

和/或,所述第一子扩散层的厚度为10~40 μm ,所述第二子扩散层的厚度为10~40 μm ,所述第三子扩散层的厚度为10~40 μm 。

9.一种燃料电池电极,其特征在于,所述燃料电池电极中包含有如权利要求1~5任一项所述方法制备的扩散层,或者如权利要求6~8任一项所述的扩散层,所述扩散层中小平均孔径、高亲水性的一侧朝向电极中催化剂层设置。

10.一种燃料电池,其特征在于,所述燃料电池中包括有如权利要求9所述的燃料电池电极。

燃料电池电极扩散层及其制备方法、燃料电池电极、燃料电池

技术领域

[0001] 本申请属于电池技术领域,尤其涉及一种燃料电池电极扩散层及其制备方法、燃料电池电极、燃料电池。

背景技术

[0002] 燃料电池,是一种清洁能源转换装置,具有能量转换效率高,功率密度大,清洁环保等优点,被认为是一种理想的能源转换装置,在碳中和趋势下具备广阔的应用前景。燃料电池可以等温地将储存燃料中的化学能转换成电能,从而突破传统热循环的限制,因而能量转换效率理论上可以到达100%。燃料电池采用高比能的小分子的能源物质,如氢气、甲醇、氨气等,具有较高的能量密度。同时,燃料电池结构紧凑,具有较高的功率密度;运行过程中,燃料电池几乎没有噪声,排放少。燃料电池的核心部件包括催化剂、电解质膜、扩散层和双极板。其中,催化剂、电解质膜和扩散层组装成五合一或七合一的膜电极。而扩散层又是燃料电池中最重要的部件之一,有着运输反应物至催化层、传导电子等功能,对电池性能起着关键作用。

[0003] 传统的商用扩散层制造过程相对复杂,其主要结构参数难以进行较大程度的修改,限制了对结构效应的全面认识和设计优化的空间。限制了现有燃料电池的峰值功率密度、运行稳定性等电化学性能的提升。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种燃料电池电极扩散层及其制备方法,以及一种燃料电池电极,一种燃料电池,旨在一定程度上解决现有燃料电池电极扩散层限制了电池的峰值功率密度、运行稳定性等电化学性能的技术问题。

[0005] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0006] 第一方面,本申请提供一种燃料电池电极扩散层的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 配制不同浓度的纺丝前驱体溶液;

[0008] 采用所述纺丝前驱体溶液进行静电纺丝处理后,依次进行热稳定处理和碳化处理,得到不同平均孔径的多孔碳基材料;

[0009] 对不同平均孔径的所述多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理,使小平均孔径的所述多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的所述多孔碳基材料,得到多个亲水多孔碳基材料;

[0010] 将多个所述亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合,得到所述燃料电池电极扩散层,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。

[0011] 第二方面,本申请提供一种燃料电池电极扩散层,所述扩散层为多孔碳基材料,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,同时亲水性呈递减趋势。

[0012] 第三方面,本申请提供一种燃料电池电极,所述燃料电池电极中包含有上述方法制备的扩散层,或者上述的扩散层,所述扩散层中小平均孔径、高亲水性的一侧朝向电极中催化剂层设置。

[0013] 第四方面,本申请提供一种燃料电池,所述燃料电池中包括有上述的燃料电池电极。

[0014] 本申请第一方面提供的燃料电池电极扩散层的制备方法,采用不同浓度的纺丝前驱体溶液进行静电纺丝,前驱体溶液的浓度越高,纺丝形成的纳米纤维直径越粗,搭建的多孔结构的孔径越大,因而能够得到不同孔径和孔隙率大小的纺丝层。然后,通过热稳定处理,挥发去除纺丝层中溶剂成分,使纺丝干燥,固化定型,以便后续碳化过程中能维持纺丝层的多孔结构。进一步地,通过碳化处理,去除不同气体形式的非碳元素,使前驱体转化成碳基材料,对应得到多个不同平均孔径的多孔碳基材料。对不同平均孔径的所述多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理,改变多孔碳基材料表面的活性,使其表面接枝一些含氧活性基团,多孔碳基材料的提高亲水性。并且,通过对不同多孔碳基材料的氧等离子体处理程度的调控,可使多孔碳基材料表面呈现不同的亲水性能。使小平均孔径的所述多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的所述多孔碳基材料。再将多个所述亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合,得到所述燃料电池电极扩散层,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。因而,制得的燃料电池电极扩散层具有浸润性和孔径双梯度结构,能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。从而增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。同时,具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,进一步提高燃料电池电化学性能。

[0015] 本申请第二方面提供的燃料电池电极扩散层,为多孔碳基材料,沿所述扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,同时亲水性呈递减趋势。具有浸润性和孔径双梯度结构,能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。同时,有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,提高燃料电池的运行稳定性。

[0016] 本申请第三方面提供的燃料电池电极,其中包含有上述燃料电池电极扩散层,所述扩散层中小平均孔径、高亲水性的一侧朝向电极中催化剂层设置。扩散层中小孔径、高亲水性的一侧接近催化层可以保证从催化层脱附的气泡更快脱离,并且以小气泡的形式离开电极。能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。从而增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。对应的扩散层中大孔径、低亲水性的一侧靠近流场,可以保证电解液从流场向电极的扩散效果,有利于电解液扩散浸润到电极中,提高电极中氧化/还原效率。提高反应物和电子的输运,进一步提高燃料电池电化学性能。

[0017] 本申请四方面提供的燃料电池,其中包括有上述的燃料电池电极,该电极中采用了上述具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层,不但有利于改善燃料电池扩散层气堵问

题,而且有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,增加燃料电池中电极电化活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,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的附图。

[0019] 图1是本申请实施例提供的燃料电池电极扩散层的制备方法的流程示意图;

[0020] 图2是本申请实施例提供的燃料电池电极扩散层的结构示意图;

[0021] 图3是本申请实施例提供的燃料电池电极的结构示意图;

[0022] 图4是本申请实施例提供的燃料电池的结构示意图;

[0023] 图5是本申请实施例1和对比例1提供的燃料电池峰值功率密度的测试图;

[0024] 图6是本申请实施例1和对比例1提供的燃料电池的运行稳定性测试图。

具体实施方式

[0025] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0026] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0027] 本申请中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b或c中的至少一项(个)”,或,“a,b和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a,b,c,a-b(即a和b),a-c,b-c,或a-b-c,其中a,b,c分别可以是单个,也可以是多个。

[0028] 应理解,在本申请的各种实施例中,上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,部分或全部步骤可以并行执行或先后执行,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0029] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0030] 本申请说明书实施例中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本申请说明书实施例相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请说明书实施例公开的范围之内。具体地,本申请说明书实施例中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0031] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。

由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0032] 如附图1所示,本申请实施例第一方面提供一种燃料电池电极扩散层的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S10. 配制不同浓度的纺丝前驱体溶液;

[0034] S20. 采用纺丝前驱体溶液进行静电纺丝处理后,依次进行热稳定处理和碳化处理,得到不同平均孔径的多孔碳基材料;

[0035] S30. 对不同平均孔径的多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理,使小平均孔径的多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的多孔碳基材料,得到多个亲水多孔碳基材料;

[0036] S40. 将多个亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合,得到燃料电池电极扩散层,沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。

[0037] 本申请实施例第一方面提供的燃料电池电极扩散层的制备方法,采用不同浓度的纺丝前驱体溶液进行静电纺丝,前驱体溶液的浓度越高,纺丝形成的纳米纤维直径越粗,搭建的多孔结构的孔径越大,因而能够得到不同孔径和孔隙率大小的纺丝层。然后,通过热稳定处理,挥发去除纺丝层中溶剂成分,使纺丝干燥,固化定型,以便后续碳化过程中能维持纺丝层的多孔结构。进一步地,通过碳化处理,去除不同气体形式的非碳元素,使前驱体转化成碳基材料,对应得到多个不同平均孔径的多孔碳基材料。对不同平均孔径的多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理,改变多孔碳基材料表面的活性,使其表面接枝一些含氧活性基团,多孔碳基材料的提高亲水性。并且,通过对不同多孔碳基材料的氧等离子体处理程度的调控,可使多孔碳基材料表面呈现不同的亲水性能。使小平均孔径的多孔碳基材料的亲水性高于大平均孔径的多孔碳基材料。再将多个亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合,得到燃料电池电极扩散层,沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。因而,制得的燃料电池电极扩散层具有浸润性和孔径双梯度结构,能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。从而增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。同时,具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,进一步提高燃料电池电化学性能。

[0038] 在一些可能的实现方式中,上述步骤S10中,纺丝前驱体溶液中,前驱体包括聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚酰胺、聚丙烯酸、聚氨酯、聚环氧乙烷、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)中的至少一种。本申请实施例采用的这些作为前驱体的聚合物均具有高熔点和高碳产率。并且,这些聚合物在加热时不会熔化,而是被氧化成热稳定的共轭梯形结构,同时保持其原始形状,从而有利于纺丝层碳化后仍保持多孔结构,获得多孔碳基材料。在一些优选实施例中,前驱体采用聚丙烯腈。

[0039] 在一些可能的实现方式中,纺丝前驱体溶液的质量百分浓度为5~17%。由于纺丝前驱体溶液的浓度高低会影响出丝的稳定性、纺丝层的孔径、孔隙率等效果。前驱体溶液浓度越高纳米纤维的直径约粗,所搭建的多孔结构的孔径越大。本申请实施例质量百分浓度为5~17%的纺丝前驱体溶液,同时确保了出丝质量、纺丝层孔径和孔隙率的范畴。若纺丝前驱体溶液的浓度过低,则不易稳定出丝;若纺丝前驱体溶液的浓度过高,则不易雾化且溶剂不易挥发,纺丝纳米纤维的直径过大,形成的纺丝层孔径和孔隙率过大。在一些具体实施

例中, 纺丝前驱体溶液的质量百分浓度可以是5~8%、8~10%、10~13%、13~15%、15~17%等。

[0040] 在一些可能的实现方式中, 纺丝前驱体溶液的溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、六氟异丙醇、三氟乙醇、二氯甲烷、氯仿中的至少一种。本申请实施例采用的这些溶剂对纺丝前驱体均具有较好的溶解分散效果, 使纺丝前驱体溶液形成稳定溶液, 有利于后续稳定纺丝。

[0041] 在一些可能的实现方式中, 上述步骤S20中, 静电纺丝处理的条件包括: 在电压为10~20kV, 针到集电极的距离为10~15cm, 流速为1~32mL/h, 转鼓转速为600~100rpm的条件下, 使纺丝前驱体溶液稳定纺丝。本申请实施例静电纺丝处理在该工作条件下能够有效确保稳定出丝, 使纺丝前驱体溶液被完全雾化且被接收器完全接收, 得到孔隙均匀的纺丝层。

[0042] 在一些可能的实现方式中, 纺丝层的厚度可以根据实际应用需求确定, 通过静电纺丝的时间合理调控, 纺丝时间越长厚度越高。纺丝厚度太低的话, 最终能得到的多孔碳基材料层的机械强度较差, 纺丝厚度越高对性能影响有限, 但是会增加时间和能耗成本。在一些实施例中, 静电纺丝厚度使碳化得到的单个多孔碳基材料层的厚度为10~40 μm 。进一步地, 在一些实施例中, 静电纺丝厚度使最终得到的扩散层的厚度为80~120 μm , 确保扩散层的机械性能, 及气体扩散性能。

[0043] 在一些可能的实现方式中, 热稳定处理的条件包括: 以1~5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至240~280 $^{\circ}\text{C}$ 后, 保温1~3小时。本申请实施例通过对静电纺丝层进行热稳定处理, 挥发去除纺丝中溶剂成分, 使纺丝干燥, 并固化定型, 以便后续碳化过程中能保持多孔结构, 有利于生产性能更高的纳米纤维。其中, 升温过快会导致传热不均, 纺丝纤维差异大; 升温过慢会增加时间成本。如果保温的温度太高, 纺丝纤维会过热并熔化甚至燃烧; 如果保温的温度太低, 反应缓慢, 稳定不完全, 纺丝纤维性能较差。保温时间过长, 会使纺丝纤维过热熔化; 保温时间过短, 会导致稳定不完全, 纤维性能较差。

[0044] 在一些可能的实现方式中, 碳化处理的条件包括: 在惰性气氛中, 以1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至800~1000 $^{\circ}\text{C}$ 后, 保温1~3小时。本申请实施例对热稳定处理后的纺丝层在惰性气氛中进行碳化处理, 去除不同气体形式的非碳元素, 并且高温使纺丝纤维的化学和结构发生变化, 纺丝纤维的尺寸和表面形态也会发生变化, 转化成碳纤维材料, 从而得到多孔碳基材料。若保温温度过高, 则会导致纺丝纤维会过热并熔化甚至燃烧; 若保温温度过低, 则会导致碳纤维的一些空间特性, 如强度、模量、导电性和导热性过低。若保温时间过长, 则会导致结构坍塌, 机械强度差; 若保温时间过短, 则会导致强度、模量、导电性和导热性过低。

[0045] 在一些可能的实现方式中, 制得的多孔碳基材料的平均孔径为1~8 μm , 孔隙率为80~95%; 该平均孔径和孔隙大小有利于扩散层对燃料电池中气体产物的排除。

[0046] 在一些可能的实现方式中, 上述步骤S30中, 氧等离子体处理的条件包括: 在功率为30~80W, 氧离子流速为60~100sccm, 操作压力为5~15Pa, 电压偏值为150~250V的条件下, 处理10~60s。本申请实施例通过对多孔碳基材料分别进行氧等离子体处理, 改变多孔碳基材料表面的活性, 使其表面接枝一些含氧活性基团, 多孔碳基材料的提高亲水性。并通过对不同多孔碳基材料的氧等离子体处理程度的调控, 可使多孔碳基材料表面呈现不同的

亲水性能。

[0047] 在一些实施例中,亲水多孔碳基材料的亲水性与氧等离子处理的功率、处理时长成正比相关。氧等离子处理的功率越高,处理时间越长,则多孔碳基材料的亲水性越好。

[0048] 在一些可能的实现方式中,上述步骤S40中,将多个亲水多孔碳基材料按孔径大小依次组合,进行叠层复合处理,由于不同亲水多孔碳基材料的孔径与亲水性呈反相关,因而得到的燃料电池电极扩散层,沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。扩散层具有浸润性和孔径双梯度结构,该可实现气态产物的定向传输,有效改善燃料电池的气堵问题,有利于气体产物从多孔结构快速排除,从而增加电化学反应活性位点,并实现燃料电池的稳定运行。

[0049] 在一些可能的实现方式中,燃料电池电极扩散层包括三个子扩散层,其制备包括以下步骤:

[0050] S11.配制三个浓度梯度的纺丝前驱体溶液。

[0051] 在一些实施例中,称取不同重量的聚丙烯腈分别溶于N,N-二甲基甲酰胺等溶剂中,分别得到质量百分浓度为5~12%的第一前驱体溶液、质量百分浓度为12~14%的第二前驱体溶液和质量百分浓度为14~17%的第三前驱体溶液。

[0052] S21.采用纺丝前驱体溶液分别进行静电纺丝处理后,依次进行热稳定处理和碳化处理,得到第一多孔碳基材料、第二多孔碳基材料和第三多孔碳基材料;第一多孔碳基材料的孔径和孔隙率低于第二多孔碳基材料,第二多孔碳基材料的孔径和孔隙率低于第三多孔碳基材料。聚丙烯腈前驱体溶液的浓度越高,纺丝得到的聚丙烯腈毡的孔径越大,孔隙率越高。

[0053] S31.分别对第一多孔碳基材料、第二多孔碳基材料和第三多孔碳基材料进行氧等离子体处理,使第一多孔碳基材料的亲水性高于第二多孔碳基材料,第二多孔碳基材料的亲水性高于第三多孔碳基材料,分别得到第一亲水多孔碳基材料,第二亲水多孔碳基材料和第三亲水多孔碳基材料。

[0054] 在一些实施例中,在氧流量为60~100sccm,操作压力为5~15Pa,电压偏置为150~250V的条件下,采用70~80W的功率对第一多孔碳基材料进行氧等离子体处理50~60s,得到第一亲水多孔碳基材料;采用50~70W的功率对第二多孔碳基材料进行氧等离子体处理30~50s,得到第二亲水多孔碳基材料;采用35~50W的功率对第三多孔碳基材料进行氧等离子体处理10~30s,得到第三亲水多孔碳基材料。

[0055] S41.将第一亲水多孔碳基材料、第二亲水多孔碳基材料和第三亲水多孔碳基材料依次组合,得到燃料电池电极扩散层。沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,亲水性呈递减趋势。

[0056] 在一些实施例中,第一亲水多孔碳基材料的平均孔径为1~3 μm ,孔隙率为80~86%,第二亲水多孔碳基材料的平均孔径为3~6 μm ,孔隙率为86~90%,第三亲水多孔碳基材料的平均孔径为6~8 μm ,孔隙率为90~95%;第一亲水多孔碳基材料的亲水性高于第二亲水多孔碳基材料,第二亲水多孔碳基材料的亲水性高于第三亲水多孔碳基材料。在这种情况下,有效确保了扩散层对气体产物的扩散排出效果。

[0057] 在一些实施例中,第一亲水多孔碳基材料的厚度为10~40 μm ,第二亲水多孔碳基材料的厚度为10~40 μm ,第三亲水多孔碳基材料的厚度为10~40 μm 。在这种情况下,有效确

保证了扩散层的机械性能和气体排出效果。

[0058] 本申请实施例第二方面提供一种燃料电池电极扩散层,扩散层为多孔碳基材料,沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,同时亲水性呈递减趋势。

[0059] 本申请实施例第二方面提供的燃料电池电极扩散层,为多孔碳基材料,沿扩散层的厚度方向,平均孔径呈递增趋势,孔隙率呈递增趋势,同时亲水性呈递减趋势。具有浸润性和孔径双梯度结构,能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。同时,有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,提高燃料电池的运行稳定性。

[0060] 本申请实施例提供一种燃料电池电极扩散层可通过上述实施例方法制得。

[0061] 在一些可能的实现方式中,扩散层的厚度为80~120 μm ;确保扩散层的机械性能,及气体扩散性能。

[0062] 在一些可能的实现方式中,沿扩散层的厚度方向,平均孔径在1~8 μm 的范围内呈递增趋势,孔隙率在80~95%的范围内呈递增趋势。该平均孔径和孔隙大小有利于扩散层对燃料电池中气体产物的排除。

[0063] 如附图2所示,在一些可能的实现方式中,扩散层包括依次叠层设置的第一子扩散层、第二子扩散层和第三子扩散层。在这种情况下,三子扩散层堆叠成具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层,不但确保了扩散层对气体的排除效果,对燃料电池性能的提升效果,而且容易调控,应用更方便灵活。

[0064] 在一些可能的实现方式中,第一子扩散层的亲水性高于第二子扩散层,第二子扩散层的亲水性高于第三子扩散层。第一子扩散层的平均孔径为1~3 μm ,孔隙率为80~86%,第二子扩散层的平均孔径为3~6 μm ,孔隙率为86~90%,第三子扩散层的平均孔径为6~8 μm ,孔隙率为90~95%。在这种情况下,有效确保了扩散层对气体产物的扩散排出效果。

[0065] 在一些可能的实现方式中,第一子扩散层的厚度为10~40 μm ,第二子扩散层的厚度为10~40 μm ,第三子扩散层的厚度为10~40 μm 。在这种情况下,有效确保了扩散层的机械性能和气体排出效果。

[0066] 本申请实施例第三方面提供一种燃料电池电极,燃料电池电极中包含有上述方法制备的扩散层,或者上述的扩散层,扩散层中小平均孔径、高亲水性的一侧朝向电极中催化剂层设置。

[0067] 本申请实施例第三方面提供的燃料电池电极,其中包含有上述燃料电池电极扩散层,扩散层中小平均孔径、高亲水性的一侧朝向电极中催化剂层设置。扩散层中小孔径、高亲水性的一侧接近催化层可以保证从催化层脱附的气泡更快脱离,并且以小气泡的形式离开电极。能够实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。从而增加燃料电池中电极电化学活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。对应的扩散层中大孔径、低亲水性的一侧靠近流场,可以保证电解液从流场向电极的扩散效果,有利于电解液扩散浸润到电极中,提高电极中氧化/还原效率。提高反应物和电子的输运,进一步提高燃料电池电化学性能。

[0068] 在一些可能的实现方式中,燃料电池电极既可以是阳极,也可以是阴极,上述实施

例中扩散层既可以应用到阳极扩散层中,又可以应用到阴极扩散层中,均能够较好的实现对燃料电池电极中气态产物的定向传输,有利于气体产物从电极多孔结构中快速排出,有效改善燃料电池扩散层气堵问题。

[0069] 在一些具体实施例中,由于燃料电池阴极使用气态氧气或者空气作为氧化剂,往往不存在气堵问题。而阳极氧化反应容易产生气态产物,阳极中更容易产生气堵问题,因而将上述实施例扩散层应用到阳极中对燃料电池的性能有更明显的改善效果。

[0070] 在一些可能的实现方式中,燃料电池电极的结构示意图如附图3所示,包括依次叠层设置的离子交换膜、催化层和燃料电池扩散层,该扩散层中具有小孔径和高亲水性的第一子扩散层一侧贴合设置在催化层的表面,而具有大孔径和低亲水性的第三子扩散层一侧朝向电池流场设置。

[0071] 本申请实施例第四方面提供一种燃料电池,燃料电池中包括有上述的燃料电池电极。

[0072] 本申请实施例第四方面提供的燃料电池,其中包括有上述的燃料电池电极,该电极中采用了上述具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层,不但有利于改善燃料电池扩散层气堵问题,而且有利于降低面电阻,提高反应物和电子的输运,增加燃料电池中电极电化学反应活性位点,提高燃料电池的峰值功率密度,并使燃料电池稳定运行,提高燃料电池的运行稳定性。

[0073] 在一些可能的实现方式中,燃料电池的结构示意图如附图4所示,包括依次叠层设置的燃料电池阳极扩散层、阳极催化层、离子交换膜、阴极催化层和阴极扩散层。燃料从阳极流场进入阳极发生氧化反应,产生的电荷载体通过离子交换膜进入阴极发生还原反应,反应过程中释放出电子,通过负载被引出到阴极,产生了电能。燃料电池运行过程中电极产生的气态产物被及时排出到电极,显著提高燃料电池运行稳定性。

[0074] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本申请实施例燃料电池电极扩散层及其制备方法、燃料电池电极、燃料电池的进步性能显著的体现,以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0075] 实施例1

[0076] 一种燃料电池电极扩散层,其结构示意图如附图2所示,包括三个依次叠层设置的第一子扩散层、第二子扩散层和第三子扩散层,其中,第一子扩散层的平均孔径为 $1.4\mu\text{m}$,厚度为 $30\mu\text{m}$,孔隙率为85.4%;第二子扩散层的平均孔径为 $3.2\mu\text{m}$,厚度为 $30\mu\text{m}$,孔隙率为87.6%;第三子扩散层的平均孔径为 $7.1\mu\text{m}$,厚度为 $30\mu\text{m}$,孔隙率为90.2%;且,第一子扩散层的亲水性高于第二子扩散层,第二子扩散层的亲水性高于第三子扩散层。

[0077] 其制备包括步骤:

[0078] 1、称取不同重量的聚丙烯腈分别溶于N,N-二甲基甲酰胺中,分别得到质量百分浓度为11%的第一前驱体溶液、质量百分浓度为14%的第二前驱体溶液和质量百分浓度为17%的第三前驱体溶液。

[0079] 2、在电压为15kV、针到集电极的距离为12cm、流速为2mL/h和转鼓转速为800rpm的条件下,分别对第一前驱体溶液、第二前驱体溶液和第三前驱体溶液进行静电纺丝处理后,分别得到第一聚丙烯腈毡、第二聚丙烯腈毡和第三聚丙烯腈毡。聚丙烯腈前驱体溶液的浓度越高,纺丝得到的聚丙烯腈毡的孔径越大,孔隙率越高。

[0080] 3、分别对第一聚丙烯腈毡、第二聚丙烯腈毡和第三聚丙烯腈毡以1℃/min的升温速率升温至260℃后,保温2小时;然后,在氩气气氛中,以5℃/min的升温速率升温至900℃后,保温2小时;得到第一多孔碳基材料、第二多孔碳基材料和第三多孔碳基材料。

[0081] 4、在氧流量为80SCCM,操作压力为10Pa,电压偏置为200V的条件下,采用70W的功率对第一多孔碳基材料进行氧等离子体处理60s,得到第一子扩散层;采用50W的功率对第二多孔碳基材料进行氧等离子体处理30s,得到第二子扩散层;采用35W的功率对第三多孔碳基材料进行氧等离子体处理10s,得到第三子扩散层。

[0082] 5、将第一子扩散层、第二子扩散层和第三子扩散层按顺序依次叠层复合,得到燃料电池电极扩散层。

[0083] 一种燃料电池阳极,其结构示意图如附图3所示,包括依次叠层设置的Fumasep FAS-30离子交换膜、PtIr/C催化层和实施例1制备的燃料电池扩散层,该扩散层中具有小孔径和高亲水性的第一子扩散层一侧贴合设置在催化层的表面,而具有大孔径和低亲水性的第三子扩散层一侧朝向电池流场设置。

[0084] 一种氨燃料电池,其结构示意图如附图4所示,包括依次叠层设置的实施例1制备的燃料电池阳极扩散层、PtIr/C阳极催化层(2.0mg/cm²,Pt:Ir=1:1)、Fumasep FAS-30离子交换膜、Pd/C阴极催化层(1.0mg/cm²)和阴极碳纸扩散层;燃料从阳极流场进入阳极发生氧化反应,产生的电荷载体通过离子交换膜进入阴极发生还原反应。氨燃料从阳极流场进入阳极,在阳极被催化氧化分解成为质子和氧化产物氮气,其中,氮气被阳极具有浸润性和孔径双梯度结构的扩散层及时排出至流场,在电解液的推动下及时排出电池体系。其中,在氨燃料的分解过程中产生的质子通过离子交换膜到达阴极,与从阴极流场中进入的还原剂发生还原反应。在氨燃料的分解过程中释放出电子,通过负载被引出到阴极,产生了电能。

[0085] 对比例1

[0086] 一种氨燃料电池,其与实施例1的区别在于:阳极扩散层采用东丽公司的商业亲水碳布,型号为TGP-H-090。

[0087] 进一步的,为了验证本申请实施例的进步性,通过对实施例和对比例制备的燃料电池分别进行了如下性能测试:

[0088] 1、对实施例1和对比例1制备的氨燃料电池的峰值功率密度分别进行了测试,测试结果如附图5所示,对比例1采用东丽公司的商业亲水碳布作为阳极扩散层的氨燃料电池的峰值功率密度只有18mW cm⁻²,而本申请实施例1采用制备的具有浸润性和孔径双梯度结构扩散层作为阳极扩散层,氨燃料电池的峰值功率密度提升到62mW cm⁻²,显著高于对比例1。

[0089] 2、对实施例1和对比例1制备的氨燃料电池的运行时间分别进行了测试,测试结果如附图6所示,本申请实施例1采用制备的具有浸润性和孔径双梯度结构扩散层作为阳极扩散层,氨燃料电池可实现运行18小时,显著高于对比例1采用东丽公司的商业亲水碳布作为阳极扩散层的氨燃料电池的运行时间。说明本申请实施例氨燃料电池具有更好的运行稳定性。

[0090] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

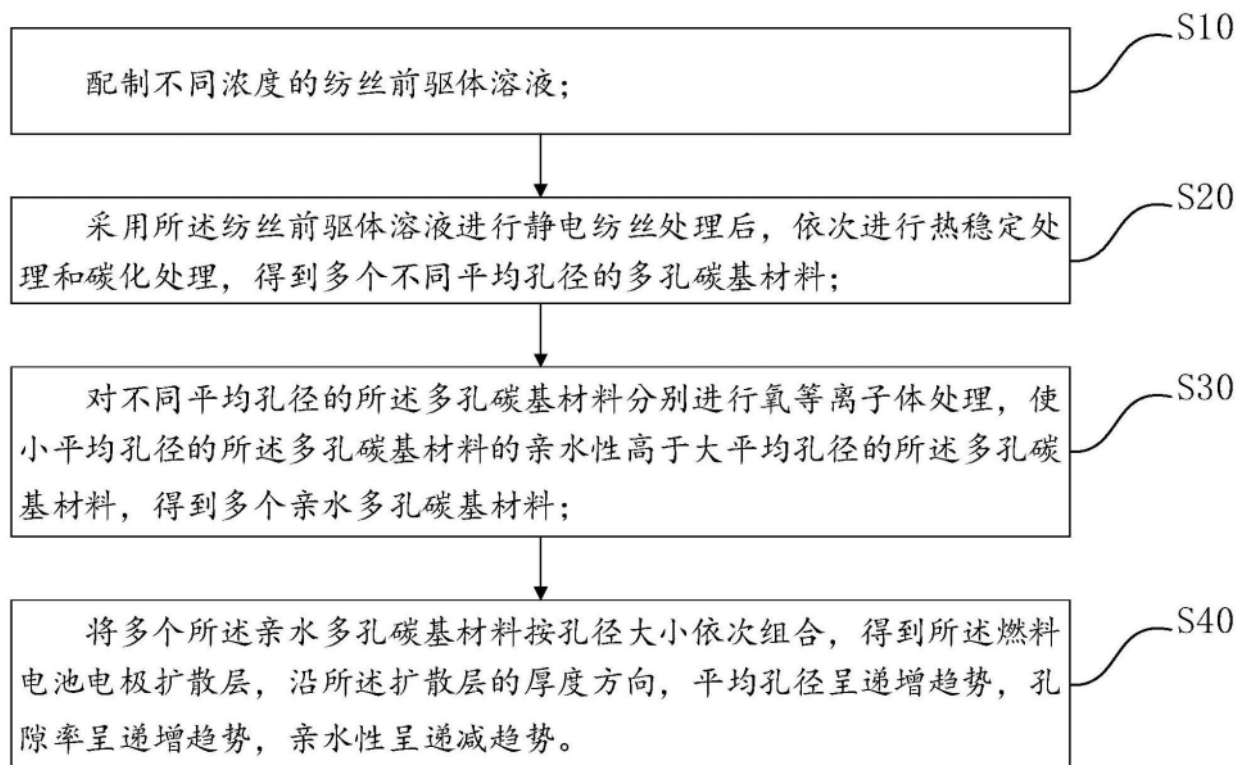


图1

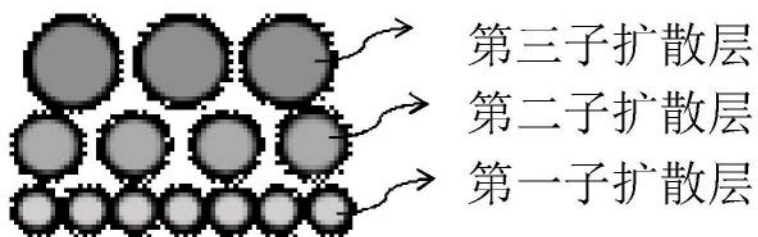


图2

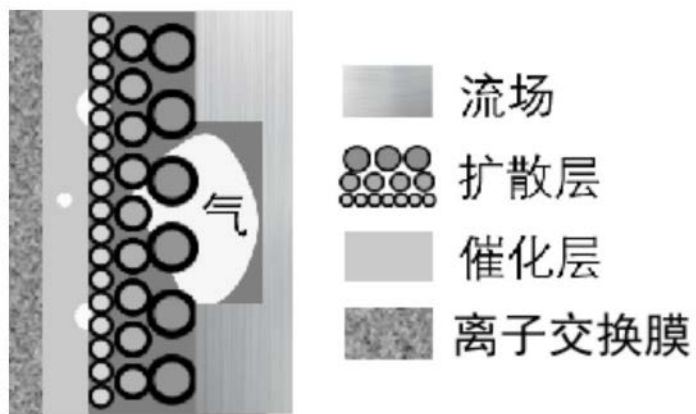


图3

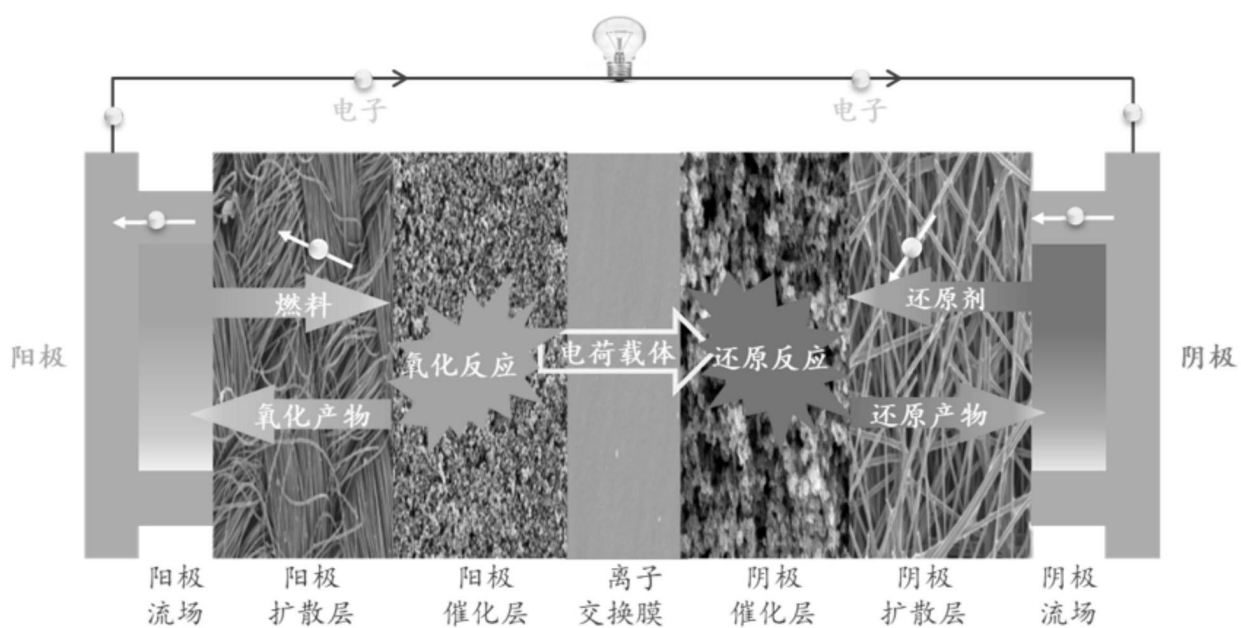


图4

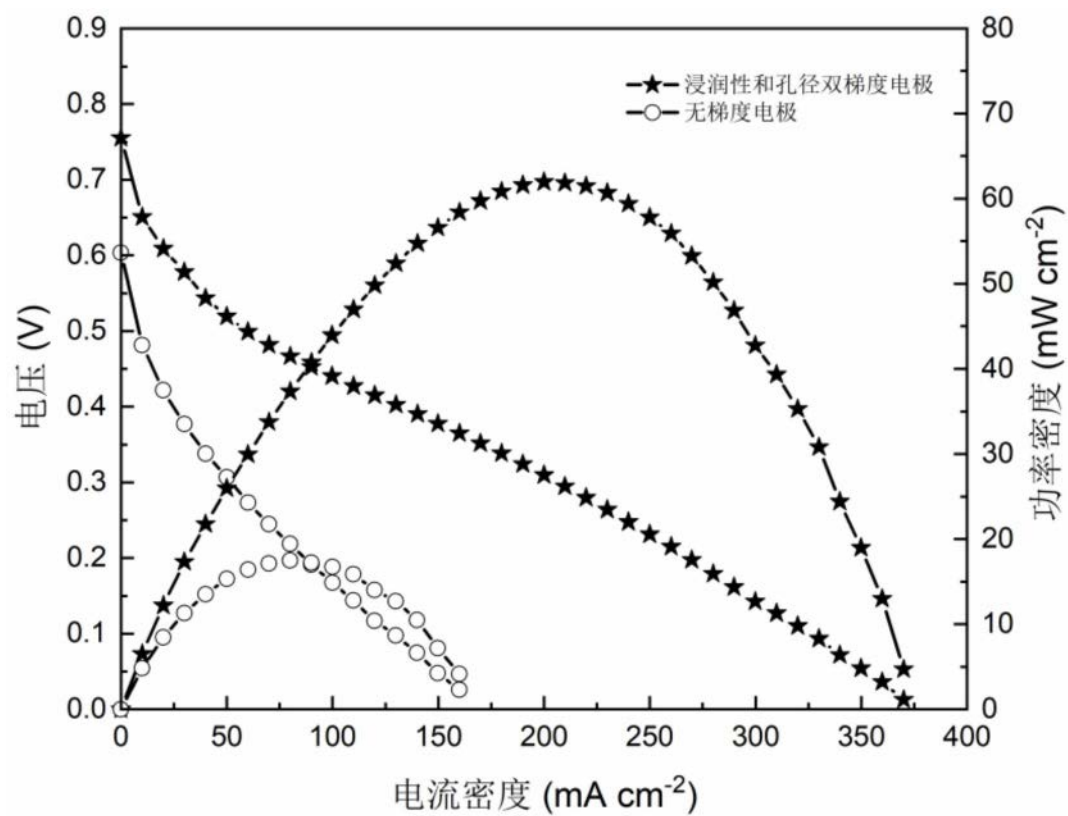


图5

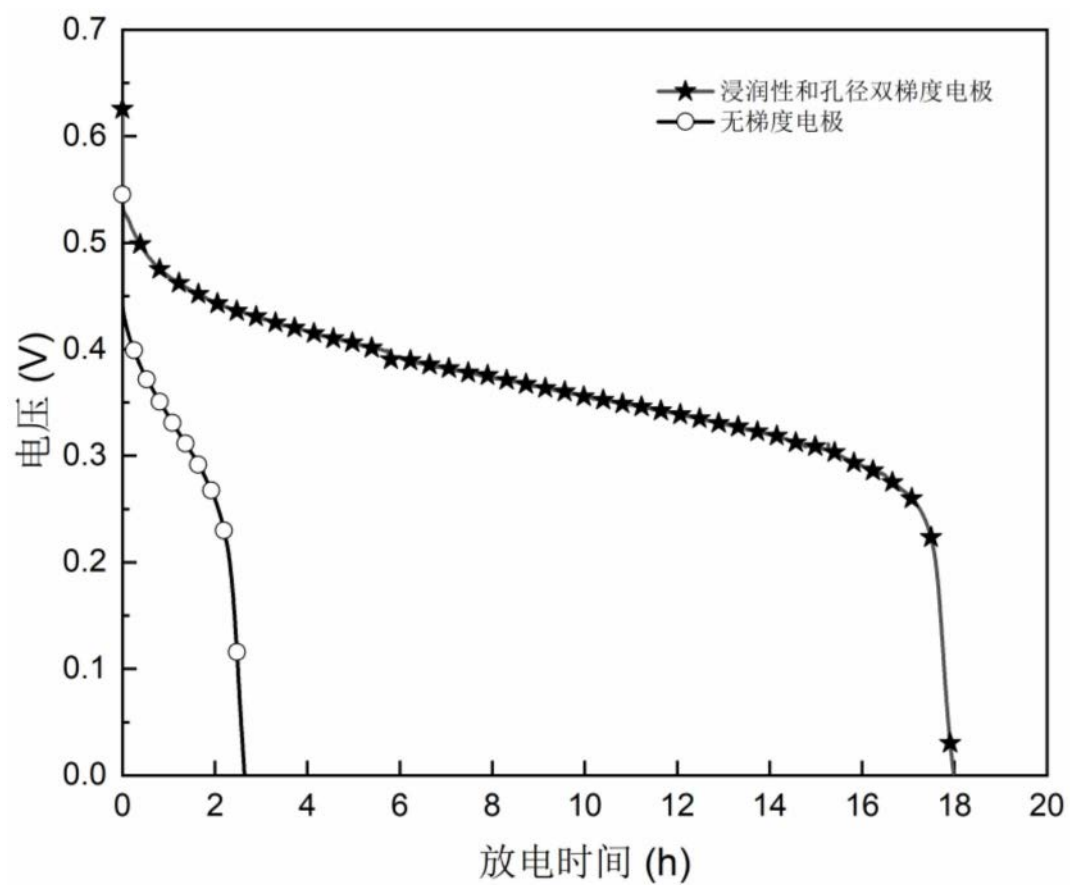


图6