



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102318121 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 200980156878. 1

(22) 申请日 2009. 12. 22

(30) 优先权数据

61/139, 925 2008. 12. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/069087 2009. 12. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/075321 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 安德鲁·T·豪格

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01M 8/10(2006. 01)

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1201554 A, 1998. 12. 09, 权利要求 14, 说明书第 3 页第 3 段, 第 17 页第 2 段至第 19 页第 3 段, 第 16 页第 2 段.

审查员 赵中琴

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

具有多层阴极的燃料电池膜电极组件

(57) 摘要

本发明提供了具有多层阴极的聚合物电解质膜燃料电池膜电极组件, 其中更靠近所述聚合物电解质膜的所述电极第一层比所述电极的更远的第二层更亲水。在一些实施例中, 所述第一层包含的聚合物电解质的当量重量的比例所述第二层中所含的聚合物电解质的当量重量低。

1. 一种燃料电池膜电极组件,其包括:

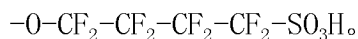
i) 具有第一和第二面的聚合物电解质膜;

ii) 支撑在所述聚合物电解质膜的第一面上的阳极催化剂层;

iii) 支撑在所述聚合物电解质膜的第二面上的第一阴极催化剂层,所述第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和第一聚合物电解质,所述第一聚合物电解质具有第一当量重量;和

iv) 支撑在所述第一阴极催化剂层上的第二阴极催化剂层,所述第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和第二聚合物电解质,所述第二聚合物电解质具有第二当量重量;

其中所述第一阴极催化剂层紧邻所述聚合物电解质膜的第二面,其中所述第一阴极催化剂层比所述第二阴极催化剂层更亲水,其中在所述第一阴极催化剂层和所述第二阴极催化剂层之间存在界面,和其中所述第一和第二催化剂层的每一个的聚合物电解质除了所述第一聚合物电解质的当量重量比所述第二聚合物电解质的当量重量小之外是相同的,和其中所述第一和第二聚合物电解质包含根据下式的侧基:



2. 根据权利要求1所述的燃料电池膜电极组件,其中所述第一阴极催化剂材料的重量与所述第二阴极催化剂材料的重量的比例为1:4至4:1。

3. 一种制备根据权利要求1或2所述的燃料电池膜电极组件的方法,该方法包括下列步骤:

i) 提供具有第一和第二面的聚合物电解质膜;

ii) 将第一阴极催化剂层施加到所述聚合物电解质膜的第二面上,所述第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和具有第一当量重量的第一聚合物电解质;以及

iii) 将第二阴极催化剂层施加到所述第一阴极催化剂层上,所述第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和具有第二当量重量的第二聚合物电解质。

具有多层阴极的燃料电池膜电极组件

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2008 年 12 月 22 日提交的美国临时专利申请 No. 61/139925 的优先权,其公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有多层阴极的聚合物电解质膜燃料电池膜电极组件,其中更靠近聚合物电解质膜的阴极第一层比阴极第二层更亲水,第二层距离聚合物电解质膜更远。

发明内容

[0004] 简而言之,本发明提供了一种燃料电池膜电极组件,其包括:i) 具有第一和第二面的聚合物电解质膜;ii) 支撑在聚合物电解质膜第一面上的阳极催化剂层;iii) 支撑在聚合物电解质膜第二面上的第一阴极催化剂层,该第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和第一聚合物电解质;以及 iv) 支撑在第一阴极催化剂层上的第二阴极催化剂层,该第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和第二聚合物电解质;其中第一阴极催化剂层比第二阴极催化剂层更亲水。在一些实施例中,第一聚合物电解质具有第一当量重量,第二聚合物电解质具有第二当量重量,并且第一当量重量小于第二当量重量,典型地小于第二当量重量的 85%,在一些实施例中小于第二当量重量的 70%。在一些实施例中,第一当量重量为 1050 或更小,更典型地为 1000 或更小,更典型地为 950 或更小,更典型地为 900 或更小,更典型地为 850 或更小,并且最典型地为 800 或更小。典型地,第一阴极催化剂层紧邻聚合物电解质膜的第二面。典型地,第二阴极催化剂层紧邻第一阴极催化剂层。典型地,第一阴极催化剂材料的重量与第二阴极催化剂材料的重量的比例为 1:4 到 4:1,更典型地为 1:2 到 2:1。典型地,第一和第二聚合物电解质为高度氟化的,更典型地为全氟化的。第一和第二聚合物电解质可包含根据下式的侧基: $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$ 。

[0005] 在另一方面,本发明提供了一种制备燃料电池膜电极组件的方法,其包括以下步骤:i) 提供具有第一和第二面的聚合物电解质膜;ii) 将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的第二面上,该第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和具有第一当量重量的第一聚合物电解质;以及 iii) 将第二阴极催化剂层施加到第一阴极催化剂层上,该第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和具有第二当量重量的第二聚合物电解质;其中第一阴极催化剂层比第二阴极催化剂层更亲水。在一些实施例中,该方法还可以包括以下步骤:iv) 在步骤 iii) 前将第二阴极催化剂层施加到气体扩散层上,以制备催化剂涂覆的背衬;并且其中步骤 iii) 包括将催化剂涂覆的背衬施加到第一阴极催化剂层上。在一些实施例中,该方法还可以包括以下步骤:v) 将阳极催化剂层施加到聚合物电解质膜的第一面上。在该方法的一些实施例中,第一当量重量小于第二当量重量,典型地小于第二当量重量的 85%,在一些实施例中,小于第二当量重量的 70%。在一些实施例中,第一当量重量为 1050 或更小,更典型地为 1000 或更小,更典型地为 950 或更小,更典型地为 900 或更小,更典型地为 850 或更小,并且最典型地为 800 或更小。典型地,第一阴极催化剂层紧邻聚合物

电解质膜的第二面。典型地,第二阴极催化剂层紧邻第一阴极催化剂层。典型地,第一阴极催化剂材料的重量与第二阴极催化剂材料的重量的比例为 1 : 4 到 4 : 1,更典型地为 1 : 2 到 2 : 1。典型地,第一和第二聚合物电解质为高度氟化的,更典型地为全氟化的。第一和第二聚合物电解质可包含根据下式的侧基: $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$ 。

[0006] 在另一方面,本发明提供了一种制备燃料电池膜电机组件的方法,其包括以下步骤: i) 提供具有第一和第二面的聚合物电解质膜; ii) 提供具有表面的气体扩散层; iii) 将第二阴极催化剂层施加到气体扩散层的表面上,该第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和具有第二当量重量的第二聚合物电解质; iv) 将第一阴极催化剂层施加到第二阴极催化剂层上,该第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和具有第一当量重量的第一聚合物电解质; 其中第一阴极催化剂层比第二阴极催化剂层更亲水。在一些实施例中,该方法还可以包括以下步骤: v) 将阳极催化剂层施加到聚合物电解质膜的第一面上。在该方法的一些实施例中,第一当量重量小于第二当量重量,典型地小于第二当量重量的 85%,并且在一些实施例中小于第二当量重量的 70%。在一些实施例中,第一当量重量为 1050 或更小,更典型地为 1000 或更小,更典型地为 950 或更小,更典型地为 900 或更小,更典型地为 850 或更小,并且最典型地为 800 或更小。典型地,第一阴极催化剂层紧邻聚合物电解质膜的第二面。典型地,第二阴极催化剂层紧邻第一阴极催化剂层。典型地,第一阴极催化剂材料的重量与第二阴极催化剂材料的重量的比例为 1 : 4 到 4 : 1,更典型地为 1 : 2 到 2 : 1。典型地,第一和第二聚合物电解质为高度氟化的,更典型地为全氟化的。第一和第二聚合物电解质可包含根据下式的侧基: $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$ 。

[0007] 在本专利申请中:

[0008] 聚合物的“当量重量”(EW) 是指会中和一个当量碱的聚合物重量;

[0009] “高度氟化的”是指包含 40 重量%或更多的氟,典型地包含 50 重量%或更多的氟,更典型包含 60 重量%或更多的氟。

附图说明

[0010] 图 1 为如实例所述在经过反复的开启 / 关闭循环后根据本发明的 MEA 的极化曲线图。每条曲线都标记有在测量曲线前所经历的开启 / 关闭循环数。

[0011] 图 2 为如实例所述在经过反复的开启 / 关闭循环后对比性 MEA 的极化曲线图。每条曲线都标记有在测量曲线前所经历的开启 / 关闭循环数。

具体实施方式

[0012] 本发明提供了具有多层阴极的燃料电池膜电机组件,其可在宽泛的操作条件下表现出良好的性能。

[0013] 根据本发明的膜电机组件 (MEA) 可用于燃料电池。MEA 为质子交换膜燃料电池 (诸如氢燃料电池) 的中心元件。燃料电池为电化学电池,其通过燃料 (诸如氢) 和氧化剂 (诸如氧) 的催化组合来产生可用的电力。典型的 MEA 包含聚合物电解质膜 (PEM) (也称为离子导电膜 (ICM)), 其用作固体电解质。所述 PEM 的一个面接触阳极电极层,并且相对的面接触阴极电极层。在典型性应用中,质子通过氢氧化而在阳极处形成,并且被跨过所述 PEM 传送至所述阴极,以便与氧反应,从而导致电流在连接所述电极的外电路中流动。每个

电极层均包含电化学催化剂,典型地包括铂金属。所述 PEM 在所述反应气体之间形成一种耐用的、无孔的、不导电的机械屏障,然而它也容易传递 H^+ 离子。气体扩散层 (GDL) 有利于气体在阳极和阴极电极材料之间来回传送,并且传导电流。所述 GDL 为多孔且导电的,并且通常由碳纤维组成。所述 GDL 也可称为流体传送层 (FTL) 或扩散片 / 集电器 (DCC)。在一些实施例中,将所述阳极和阴极电极层涂覆到 GDL 上,并且所得的催化剂涂覆的 GDL 夹置有 PEM,以形成五层的 MEA。五层的 MEA 中的五个层依次为:阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层和阴极 GDL。在其它实施例中,将所述阳极和阴极电极层涂覆到所述 PEM 的任一侧上,并且所得的催化剂涂覆的膜 (CCM) 夹置于两个 GDL 之间,以形成五层的 MEA。

[0014] 可用于根据本发明的 MEA 的 PEM 可包含任何合适的聚合物电解质。在本发明中可用的聚合物电解质通常具有连接到共主链 (common backbone) 的阴离子官能团,其通常是磺酸基,但也可以包括羧基、酰亚胺基、酰胺基或其它酸性官能团。可用于本发明的聚合物电解质典型地为高度氟化的,最典型地为全氟化的,但也可以为部分氟化的或非氟化的。在本发明中可用的聚合物电解质通常是四氟乙烯和一种或多种氟化的酸官能共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括 Nafion® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 和 Flemion™ (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)。所述聚合物电解质可以是美国专利申请 10/322, 254、10/322, 226 和 10/325, 278 中描述的四氟乙烯 (TFE) 和 $FSO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 的共聚物,其以引用方式并入本文。聚合物的当量重量 (EW) 典型地为 1200 或更小,更典型地为 1100 或更小,更典型地为 1050 或更小,更典型地为 1000 或更小,在一些实施例中为 950 或更小、900 或更小、850 或更小或者 800 或更小。除了氟化膜外,可用于本发明的膜可包含烃类聚合物,包括芳香烃聚合物。可用的烃类聚合物的例子可包括磺化聚醚醚酮、磺化聚砜和磺化聚苯乙烯。

[0015] 所述聚合物可由任何合适的方法成形为膜。所述聚合物通常由悬浮液浇铸而成。可以用任何合适的浇铸方法,包括条涂、喷涂、缝涂、刷涂等。作为另外一种选择,所述膜可由纯聚合物通过熔融工艺 (诸如挤出) 而形成。在形成之后,可将所述膜退火,典型地在 120°C 或更高,更典型地在 130°C 或更高,最典型地在 150°C 或更高的温度下退火。PEM 通常具有小于 50 微米,更典型地小于 40 微米,更典型地小于 30 微米,并且最典型的约 25 微米的厚度。

[0016] 在本发明的一个实施例中,在形成膜前,将锰或铈 (更典型地为锰) 的盐或氧化物 (更典型地为盐) 加入酸式聚合物电解质中。该盐通常与所述聚合物电解质充分混合或溶解在其中,以达到基本均匀的分配。该盐可包含任何合适的阴离子,包括氯化物、溴化物、硝酸盐、碳酸盐等。当阳离子交换在过渡金属盐和酸式聚合物之间进行时,理想的是,移除由释放的质子和原始的盐阴离子的组合而形成的酸。因此,优选的是,使用可产生挥发性或可溶酸 (例如氯化物或硝酸盐) 的阴离子。锰阳离子可处于任何合适的氧化态,包括 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,但最典型地为 Mn^{2+} 。基于所述聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量,所添加的盐的量通常为介于 0.001 和 0.5 之间,更典型地介于 0.005 和 0.2 之间,更典型地介于 0.01 和 0.1 之间,并且更典型地介于 0.02 和 0.05 之间的电荷当量。

[0017] 任何合适的催化剂可以用于实施本发明。通常使用碳载催化剂粒子。代表性碳载催化剂粒子为按重量计 50% 至 90% 的碳和 10% 至 50% 的催化剂金属,催化剂金属通常为阴极包含 Pt 并且阳极包含重量的比例率为 2 : 1 的 Pt 和 Ru。典型地,将催化剂以催化剂

油墨的形式施加到 PEM 或 GDL 上。或者,可将催化剂油墨施加到转移基底上,之后作为贴花施加到 PEM 或 GDL 上。催化剂油墨通常包含聚合物电解质材料,其可以与包含 PEM 的聚合物电解质材料相同或不同。催化剂油墨通常包含聚合物电解质分散体中的催化剂粒子分散体。在本发明的一些实施例中,在形成膜前,将锰或铈(更典型地为铈)的盐或氧化物(更典型地为氧化物)加入聚合物电解质中。所述油墨典型地包含 5-30% 的固体(即,聚合物和催化剂),更典型地包含 10-20% 的固体。电解质分散体通常为水分散体,其可另外含有一元醇以及诸如甘油和乙二醇的多元醇。可以调整水、一元醇和多元醇的含量以改变油墨的流变性。油墨通常包含 0 至 50% 的一元醇和 0 至 20% 的多元醇。此外,油墨可包含 0 至 2% 的合适分散剂。通常,通过在加热的同时搅拌随后稀释到可施涂的稠度来制成油墨。

[0018] 为了制备 MEA 或 CCM,可通过任何合适方式将催化剂施加到 PEM 上,包括手工方法和机械方法,如手工刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。涂覆可一次完成或多次完成。

[0019] 为了制备 MEA,可通过任何合适方式将 GDL 施加到 CCM 的任一侧上。任何合适的 GDL 可以用于实施本发明。通常,所述 GDL 由包含碳纤维的薄片材料构成。通常,所述 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于实施本发明的碳纤维构造可包括: Toray™ 碳纸、SpectraCarb™ 碳纸、AFN™ 非织造碳布、Zoltek™ 碳布等。所述 GDL 可用各种材料涂覆或绝缘浸渍,包括碳粒涂层、亲水处理和疏水处理,诸如用聚四氟乙烯 (PTFE) 涂布。

[0020] 在一些实施例中,可将催化剂施加到 GDL 上,以制备催化剂涂覆的背衬 (CCB),然后可将 CCB 与 PEM 结合,以制备 MEA。在此类实施例中,可通过任何合适的方法将催化剂施加到 GDL 上,包括手工方法和机械方法,如手工刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。涂覆可一次完成或多次完成。

[0021] 根据本发明的 MEA 的阴极催化剂包括两层或更多层,其中更靠近聚合物电解质膜的阴极第一层比阴极第二层更亲水,第二层离聚合物电解质膜更远。在一些实施例中,第一阴极催化剂层被支撑在聚合物电解质膜的一个面上,第二阴极催化剂层被支撑在第一阴极催化剂层上。典型地,第一阴极催化剂层紧邻聚合物电解质膜。典型地,第二阴极催化剂层紧邻第一阴极催化剂层。在一些实施例中,本发明的阴极催化剂可包括插入 PEM、第一阴极催化剂层和 / 或第二阴极催化剂层之间的附加层。在一些实施例中,本发明的阴极催化剂可包括插入第一阴极催化剂层和第二阴极催化剂层之间的具有中等亲水性的一层或多层。在一些实施例中,本发明的阴极催化剂可包括插入第一阴极催化剂层和第二阴极催化剂层之间的具有中等亲水性的单层。在一些实施例中,本发明的阴极催化剂仅包括两层:即第一阴极催化剂层和第二阴极催化剂层。

[0022] 在一些实施例中,第一阴极催化剂层包含第一阴极催化剂材料和第一聚合物电解质;而第二阴极催化剂层包含第二阴极催化剂材料和第二聚合物电解质。任何合适的催化剂材料和聚合物电解质均可用于这两层,它们可以相同或不同,不同的是第一阴极催化剂层比第二阴极催化剂层更亲水。典型地,第一阴极催化剂材料的重量与第二阴极催化剂材料的重量的比例为 1 : 4 至 4 : 1,更典型地为 1 : 2 至 2 : 1。在一些实施例中,第一聚合物电解质具有第一当量重量,第二聚合物电解质具有第二当量重量,第一当量重量的比例第二当量重量小,典型地小于第二当量重量的 95%,更典型地小于第二当量重量的 90%,

更典型地小于第二当量重量的 85%，更典型地小于第二当量重量的 80%，更典型地小于第二当量重量的 75%，在一些实施例中小于第二当量重量的 70%。在一些实施例中，第一当量重量为 1050 或更小，更典型地为 1000 或更小，更典型地为 950 或更小，更典型地为 900 或更小，更典型地为 850 或更小，并且最典型地为 800 或更小。典型地，第一和第二聚合物电解质为高度氟化的，更典型地为全氟化的。第一和第二聚合物电解质可包含根据下式的侧基： $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$ 。

[0023] 在一些实施例中，第一和第二催化剂层包含不同量的亲水化添加剂。在一些实施例中，第一和第二催化剂层包含不同量的疏水化添加剂。在一些实施例中，第一催化剂层包含亲水化添加剂，第二催化剂层包含疏水化添加剂。

[0024] 根据本发明的 MEA 可通过任何合适的方法来制备。在此类方法的一些实施例中，将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的一个面上，然后将第二阴极催化剂层施加到第一阴极催化剂层上。然后可将气体扩散层施加到催化剂上。在此类方法的一些实施例中，将第二阴极催化剂层施加到第一阴极催化剂层上，然后将两层阴极施加到聚合物电解质膜的一个面上，以便将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的所述面上。然后可将气体扩散层施加到催化剂上。在此类方法的一些实施例中，将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的一个面上以制备催化剂涂覆的膜 (CCM)，将第二阴极催化剂层施加到气体扩散层上以制备催化剂涂覆的背衬 (CCB)，之后将 CCB 施加到 CCM 上，以便将第二阴极催化剂层施加到第一阴极催化剂层上。在此类方法的一些实施例中，将第二阴极催化剂层施加到气体扩散层上，将第一阴极催化剂层施加到第二阴极催化剂层上，从而制备催化剂涂覆的背衬 (CCB)，之后将 CCB 施加到聚合物电解质膜的一个面上，以便将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的所述面上。在此类方法的一些实施例中，将第二阴极催化剂层施加到第一阴极催化剂层上，然后将这两层阴极施加到气体扩散层 (GDL) 的一个面上，以便将第二阴极催化剂层施加到 GDL 上，从而制备催化剂涂覆的背衬 (CCB)，之后将 CCB 施加到聚合物电解质膜的一个面上，以便将第一阴极催化剂层施加到聚合物电解质膜的所述面上。

[0025] 在上述实施例的任何一个中，所述方法还可以包括将阳极催化剂层和阳极侧 GDL 施加到聚合物电解质膜的相对面上的步骤，从而完成五层的 MEA。

[0026] 在使用时，根据本发明的 MEA 通常夹在两个刚性板（称为分配板，也称为双极板 (BPP) 或单极板）之间。类似于所述 GDL，所述分配板必须是导电的。分配板通常由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制成。分配板一般通过雕刻、磨铣、模制或模压在面对 MEA 的表面的一个或多个流体传导通道分配反应物或产物流体出入 MEA 电极表面。这些通道有时被标志为流场。分配板可以分配流体出入层叠件中的两个连续的 MEA，一个面把燃料导向第一个 MEA 的阳极，而另一面把氧化剂导向下一个 MEA 的阴极（并除去产物水），因此术语称“双极板”。或者，分配板可以只在一侧具有通道，只在该侧上分配流体出入 MEA，这可以称作“单极板”。用在本领域中的术语双极板通常也包括单极板。典型的燃料电池组包含若干与双极板交替叠堆的 MEA。

[0027] 下面的实例进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0028] 实例

[0029] 除非另外说明，否则所有的试剂均得自或可得自 Aldrich Chemical

Co. (Milwaukee, WI), 或者可通过已知的方法合成。

[0030] 离聚物制备

[0031] 在以下各实例和比较例的催化剂油墨和膜中使用的离聚物为四氟乙烯 (TFE) 与 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ (共聚单体 A) 的共聚物。共聚单体 A 根据美国专利申请 10/322, 254 和 10/322, 226 中公开的步骤制备, 这些专利以引用方式并入本文。通过美国专利申请 10/325, 278 中所述的水性乳液聚合法进行聚合反应。离聚物的当量重量 (EW) 为 800、1000 或 1200 (如文)。

[0032] 膜制备

[0033] 由 800EW 的离聚物制备聚合物电解质膜 (PEM)。以在 70 : 30 正丙醇 / 水中含有 22.3% 固体的浇铸溶液的形式提供在膜制备中所用的离聚物。根据美国专利申请 10/945, 178 中所公开的步骤, 将硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 加入浇铸溶液中, 添加的量基于聚合物电解质中存在的阴离子官能团的摩尔量计等于 0.035 电荷当量, 所述专利以引用方式并入本文。

[0034] 以约 400 至 500 微米的湿厚度把膜浇铸到 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 或 Kapton (聚酰亚胺) 的基底上。在 80–100°C 下干燥这些浇铸件, 然后在 160–200°C 下退火约 3 至 5 分钟。冷却后将膜从衬片上剥离, 使用时不用进一步纯化。最终的膜厚度为 0.8 密耳 (20 微米)。

[0035] MEA 制备

[0036] 如下文所详述, 向 PEM 的两相对面添加催化剂涂覆的背衬 (CCB) (为涂覆有催化剂油墨的气体扩散层 (GDL)), 然后向每一面添加垫片, 由此制备具有 50cm² 有效面积的膜电极组件 (MEA)。

[0037] 按照 0.8% 的离聚物 / 催化剂重量的比例率和 20 重量% 的固体含量, 对碳载铂催化剂 (30 重量% 的 Pt 负载在 Vulcan®XC72 上, 名称为 10V30E, 由 Tanaka Kikinokoku, Tokyo, Japan 制造) 与离聚物和水进行球磨, 从而制备催化剂油墨。将 1000EW 的离聚物用于所有阳极催化剂油墨。

[0038] 将微孔 PTFE 悬浮液施加到非织造碳纤维纸上, 然后施加碳粒-聚四氟乙烯微孔层 (MPL), 由此制备 GDL, 如美国专利申请 No. 11/092017 中所公开, 其公开内容以引用方式并入本文。

[0039] 以 0.1mg Pt/cm² 的量将阳极催化剂油墨手工涂在 GDL 的一个面上, 以制备阳极 CCB。将阴极催化剂油墨手工涂在 GDL 的一个面上, 以制备阴极 CCB。对于比较例 1, 按 0.3mg Pt/cm² 的量, 以由 800EW 离聚物制成的单一油墨的单层施加阴极催化剂油墨。对于比较例 2, 按 0.3mg Pt/cm² 的量, 以由 1200EW 离聚物制成的单一油墨的单层施加阴极催化剂油墨。对于比较例 3, 按 0.3mg Pt/cm² 的量, 以由 1000EW 离聚物制成的单一油墨的单层施加阴极催化剂油墨。对于本发明的实例 1, 以两层施加阴极催化剂油墨, 第一层为由 1200EW 离聚物制成的油墨, 施加量为 0.15mg Pt/cm², 第二层 (紧邻 MEA 中的 PEM) 为由 800EW 离聚物制成的油墨, 施加量为 0.15mg Pt/cm², 总施加量为 0.3mg Pt/cm²。施加催化剂油墨后, 将所得的 CCB 在真空烘箱中于 150°C 的温度和 7 磅 / 平方英寸的绝对压力下退火 30 分钟。

[0040] 通过在 Carver Press (Fred Carver Co., Wabash, IN) 中用 13.4kN 的力于 132°C 的温度下进行压制 10 分钟来将 CCB 和聚四氟乙烯 / 玻璃复合物垫圈施加到 PEM 上。

[0041] 性能评价

[0042] 将实例 1 以及比较例 1 和 2 的 MEA 安装在电池测试台 (Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM) 上。测试台包括可变的电子负载以及单独的阳极和阴极气体处理系统,以控制气流、压力和湿度。电子负载和气流通过计算机控制。燃料电池极性曲线根据下述测试参数得到:电极面积 50cm^2 ;阳极气压 0 磅/平方英寸;阳极化学计量流速 1.7 (即,为产生所需电流所需的气体摩尔数的 1.7 倍);阴极气压 0 磅/平方英寸;阴极化学计量流速 2.5。通过蒸汽注入 (注射器温度为 120°C) 为阴极和阳极加湿。如下所示控制操作温度和相对湿度 (RH)。

[0043] 在三组不同的进气操作温度和相对湿度 (RH) 条件下,对比较例 1 和 2 以及实例 1 的 MEA 性能进行评价:

[0044] 1. 30°C 、100% RH、 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ - 冷、湿条件,其中存在大量的液态水,可发生阴极水淹。

[0045] 2. 55°C 、100% RH、 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ - 最佳操作条件。

[0046] 3. 80°C 、0% RH、 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ - 热、干条件,其中阴极必须持水,以良好运行。

[0047] 在所示电流 ($0.6\text{A}/\text{cm}^2$ 或 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$) 下测量电池电压,在三组条件的每一组下对三种类型的 MEA 的每一种进行测试,每个测试重复三次。表 I 记录了对每个测试重复三次后获得的平均值。

[0048] 表 I

[0049]

	条件 1 (冷、湿)	条件 2 (最佳)	条件 3 (热、干)
比较例 1 (800EW)	0.0V	0.57V	0.60V
比较例 2 (1200EW)	0.59V	0.61V	0.29V
实例 1 (分层阴极)	0.55V	0.60V	0.59V

[0050] 可容易地看出,比较例 1 的 MEA 在冷、湿条件下运行欠佳,比较例 2 的 MEA 在热、干条件下运行欠佳。相比之下,根据本发明的 MEA 在所有三组条件下均运行良好。

[0051] 耐久性评价

[0052] 在反复的启-停循环条件下测试实例 1 和比较例 3 的 MEA 的耐久性以评价其耐久性。

[0053] 启-停循环是一种发生在燃料电池中的现象,通常在开启和关闭过程中出现,它会导致阴极催化剂出现明显的碳蚀,继而可导致燃料电池的性能明显下降。典型的循环以燃料 (通常为氢) 连续流向燃料电池阳极,空气连续流向阴极开始。循环的关闭部分在阳极侧上燃料流被空气流取代时发生。在气体的此过渡阶段,当空气将剩余燃料推出时,燃料和空气均可存在于阳极中。在此过渡阶段,阴极电势可升至 1.4V 以上,在此电压下可发生明显的碳氧化。最后,空气同时存在于燃料电池的燃料侧和空气侧,从而使电池电压降至零,而电极电势仍维持在 1 至 1.2V。

[0054] 电池的开启以相似的方式发生。空气同时存在于膜的阳极和阴极侧。然后,将燃

料引入阳极流路,从而产生过渡期,在该过渡期中燃料和空气存在于阳极侧。在此开启过渡阶段,阴极电势可升至 1.4V 以上,从而产生可发生明显碳氧化的条件。最后,所有的空气都从阳极侧移除,电池电压回到 0.9 至 1.0V 的正常开路值,而阳极电势回到 0V,阴极电势回到 0.9 至 1.0V。

[0055] 将实例 1 和比较例 3 的 MEA 安装在电池测试台 (Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM) 上。测试台包括可变的电子负载以及单独的阳极和阴极气体处理系统,以控制气流、压力和湿度。电子负载和气流通过计算机控制。燃料电池极性曲线根据下述测试参数得到:电极面积 50cm^2 ;阳极气压 0 磅/平方英寸;阳极化学计量流速 1.7 (即,为产生所需电流所需的气体摩尔数的 1.7 倍);阴极气压 0 磅/平方英寸;阴极化学计量流速 2.5。进气的操作温度和相对湿度 (RH) 为 40°C 和 100% RH。通过蒸汽注入 (注射器温度为 120°C) 为阴极和阳极加湿。使 MEA 经历反复的开启/关闭循环,每 5 个循环测量一次极化曲线。

[0056] 图 1 和图 2 分别为实例 1 和比较例 3 的 MEA 所采集的极化曲线图。以 60 秒为间隔测得极化曲线上的点。每条曲线都标记有在测量曲线前所经历的开启/关闭循环数。可以容易地看出,实例 1 的 MEA 表现出对启-停衰减明显更佳的耐久性。对于 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ 的施加电流,比较例 3 的 MEA 在 50 次循环后损耗了 350mV,相比之下,实例 1 的 MEA 的损耗则低于 20mV。

[0057] 在不背离本发明的范围和原理的条件下,本发明的各种修改和更改对本领域技术人员来说将是显而易见的,并且应当理解,本发明不应不当地受限于上文示出的示例性实施例。

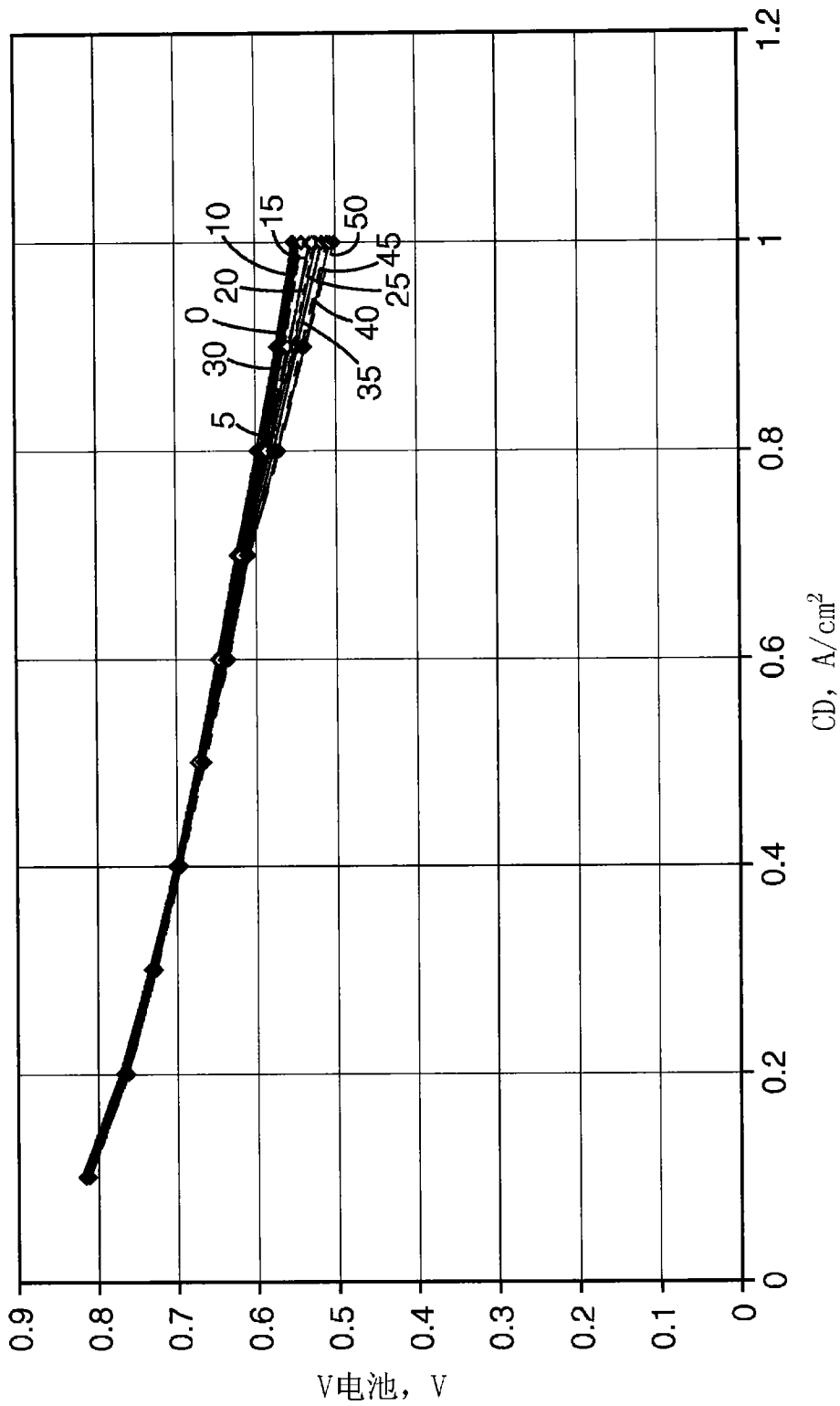


图 1

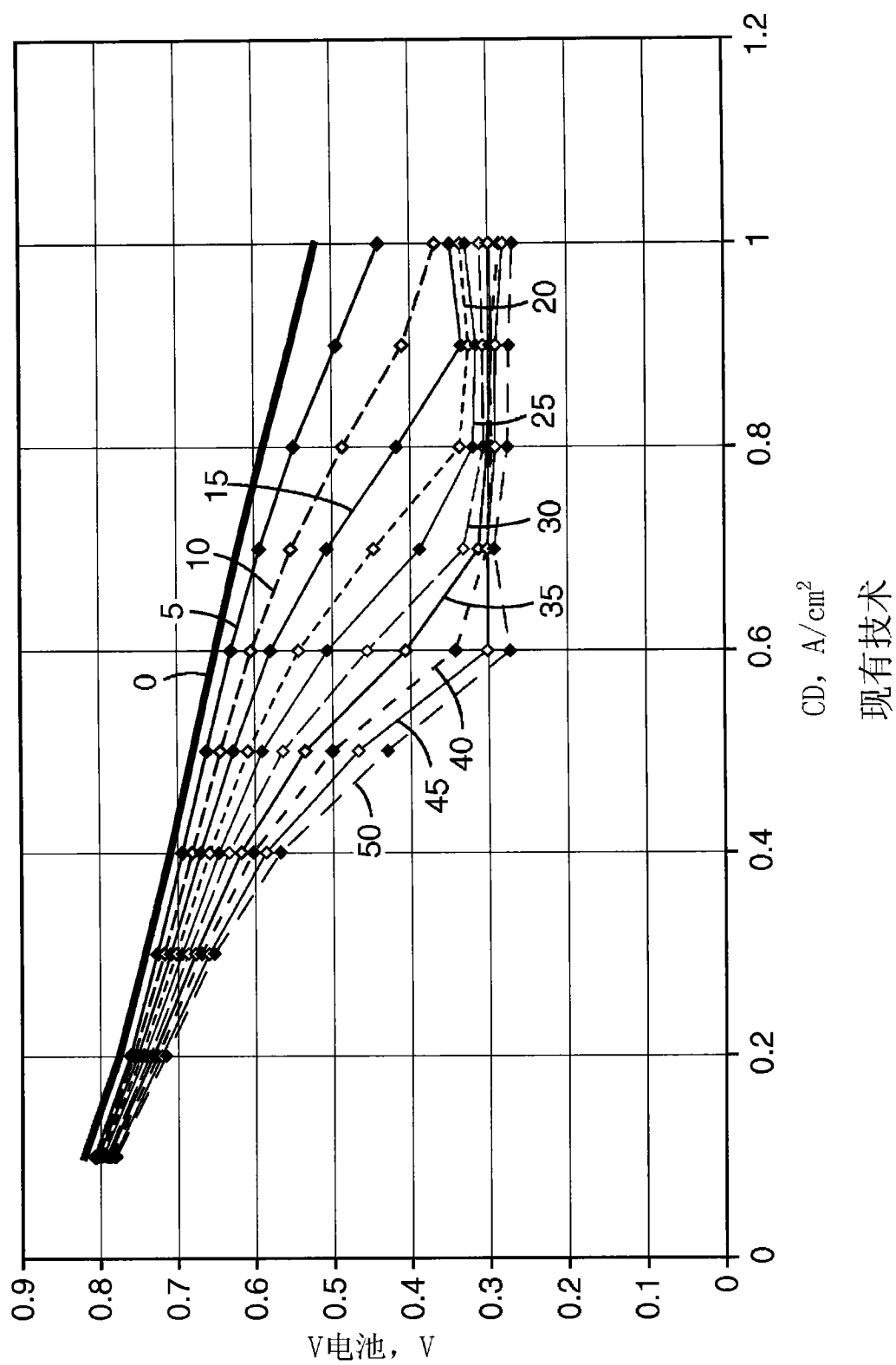


图 2