

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 8/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010745.X

[43] 公开日 2008 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 101151756A

[22] 申请日 2006.3.21

[21] 申请号 200680010745.X

[30] 优先权

[32] 2005.3.29 [33] US [31] 11/092,017

[86] 国际申请 PCT/US2006/010098 2006.3.21

[87] 国际公布 WO2007/035188 英 2007.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.29

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 约瑟夫·W·弗里斯克

韦恩·M·博安德

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

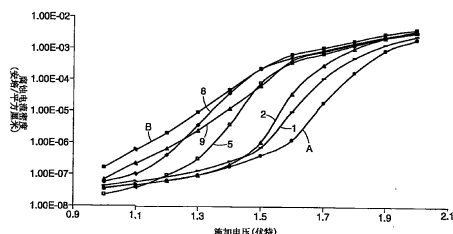
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

气体扩散层的氧化稳定微层

[57] 摘要

本发明涉及一种用于气体扩散层的导电多孔基材的微层。该微层包括碳颗粒和聚合物组合物，该聚合物组合物为不可熔融加工的第一高氟化聚合物和可熔融加工的第二高氟化聚合物的组合物。



-
1. 一种用于气体扩散层的导电多孔基材的微层，该微层包含：
碳颗粒；和
聚合物组合物，其包括：
不可熔融加工的第一高氟化聚合物；和
可熔融加工的第二高氟化聚合物。
 2. 根据权利要求1所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物具有小于约0.5克/10分钟的熔体流动指数。
 3. 根据权利要求1所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物具有至少约1克/10分钟的熔体流动指数。
 4. 根据权利要求3所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物具有约5克/10分钟～约10克/10分钟的熔体流动指数。
 5. 根据权利要求1所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物构成聚合物混合物的约25重量%～约70重量%。
 6. 根据权利要求5所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物构成聚合物混合物的约30重量%～约50重量%。
 7. 根据权利要求1所述的微层，其中所述碳颗粒构成微层的约50重量%～约90重量%。
 8. 根据权利要求1所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物选自聚四氟乙烯、四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚的共聚物、及其组合。
 9. 根据权利要求1所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物选自

氟化乙烯丙烯、全氟烷氧基烷烃、全氟烷基丙烯酸酯、六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯的三元共聚物、四氟乙烯和乙烯的共聚物、其全氟聚合物、及其组合。

10. 根据权利要求1所述的微层，其中所述碳颗粒包括石墨化碳颗粒。

11. 一种用于气体扩散层的导电多孔基材的微层，该微层包含：
碳颗粒；和
聚合物混合物，其包括：
熔体流动指数小于约0.5克/10分钟的第一高氟化聚合物；和
熔体流动指数至少约1克/10分钟的第二高氟化聚合物。

12. 根据权利要求11所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物具有约5克/10分钟～约10克/10分钟的熔体流动指数。

13. 根据权利要求11所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物构成聚合物混合物的约25重量%～约70重量%。

14. 根据权利要求13所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物构成聚合物混合物的约30重量%～约50重量%。

15. 一种制备膜电极组件的气体扩散层的方法，该方法包括：
形成悬浮体，其包含载体、表面活性剂、碳颗粒、不可熔融加工的第一高氟化聚合物、和可熔融加工的第二高氟化聚合物；
将所述悬浮体涂布在导电多孔基材上；并烧结所述第一高氟化聚合物和第二高氟化聚合物。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述第一高氟化聚合物具有小于约0.5克/10分钟的熔体流动指数。

17. 根据权利要求15所述的方法，其中所述第二高氟化聚合物具有至少约1克/10分钟的熔体流动指数。

18. 根据权利要求17所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物具有约5克/10分钟～约10克/10分钟的熔体流动指数。

19. 根据权利要求15所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物选自聚四氟乙烯、四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚的共聚物、及其组合。

20. 根据权利要求15所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物选自氟化乙烯丙烯、全氟烷氧基烷烃、全氟烷基丙烯酸酯、六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯的三元共聚物、四氟乙烯和乙烯的共聚物、其全氟聚合物、及其组合。

21. 一种电化学装置，包括：

具有表面的电解质膜；

靠近电解质膜表面布置的催化剂层；

靠近催化剂层布置的微层，其与电解质膜相对，其中所述微层包括碳颗粒和聚合物组合物，其中所述聚合物组合物包含不可熔融加工的第一高氟化聚合物和可熔融加工的第二高氟化聚合物；和

靠近微层与催化剂层相对布置的导电多孔基材。

22. 根据权利要求21所述的微层，其中所述第一高氟化聚合物具有小于约0.5克/10分钟的熔体流动指数。

23. 根据权利要求21所述的微层，其中所述第二高氟化聚合物具有至少约1克/10分钟的熔体流动指数。

24. 一种燃料电池电源装置，其包含权利要求1所述的微层。

25. 一种燃料电池电源装置，其包含权利要求21所述的微层。

26. 一种汽车，其包含权利要求1所述的电化学装置。

27. 一种汽车，其包含权利要求 21 所述的电化学装置。

气体扩散层的氧化稳定微层

技术领域

本发明涉及用于电化学电池例如燃料电池的气体扩散层。特别地，本发明涉及气体扩散层微层，其中所述微层是氧化稳定的，有助于保持电化学电池的性能。

背景技术

燃料电池是通过催化燃料如氢气与氧化剂如氧气的化合而产生可用电力的电化学电池。与传统的发电厂例如内燃发电机相比，燃料电池不利用燃烧。因而，燃料电池很少产生危险的废液。燃料电池直接将氢燃料和氧气转化为电力，与内燃发电机相比，可以更高效率运行。

燃料电池例如质子交换膜(PEM)燃料电池通常包含膜电极组件，其由布置在一对气体扩散层之间的催化剂涂布膜组成。所述催化剂涂布膜本身通常包括布置在一对催化剂层之间的电解质膜。电解质膜的各侧面称为阳极部分和阴极部分。典型的PEM燃料电池中，将氢燃料引入阳极部分，其中氢气反应并分离成质子和电子。电解质膜将质子转移至阴极部分，但是阻止电子通过。这使得电子流通过外电路流至阴极部分，以提供电力。将氧气引入阴极部分，并与质子和电子反应形成水和热。

发明概要

本发明涉及一种用于气体扩散层的导电多孔基材的微层，其中所述微层包括碳颗粒和聚合物组合物。所述聚合物组合物包括不可熔融加工的高氟化聚合物和可熔融加工的高氟化聚合物。所述微层是氧化稳定的、导电的、并在导电多孔基材和催化剂涂布膜之间提供良好的粘接性。

除非另外明确指出，此处适用下列定义：

"高氟化"是指包含约40重量%或更多的氟。

"熔体流动指数"是指按照ASTM D1238-00测量具有以克/10分钟为单位的熔体流动指数。

"石墨化碳颗粒"是指基本上表现出三维六角形晶序的碳颗粒，不考虑结构缺陷。

附图说明

图1是用于外部电路的膜电极组件的示意图。

图2-4是腐蚀电流密度对具有本发明微层的气体扩散层外加电压的图，并用于比较不包括本发明微层的气体扩散层。

虽然上述标明的附图给出了本发明的实施方式，如在讨论中提出的，还预期存在其它实施方式。在所有的情况下，本公开均以示例而非限制的方式解释本发明。应理解为本领域普通技术人员可以设计多种其它改进和实施方式，其落入本发明原理的范围和主题内。附图可以不按比例绘制。

详细说明

图1是用于外部电路12的膜电极组件10的图解，其中膜电极组件10包括本发明的微层14和16。膜电极组件10适用于电化学电池，例如PEM燃料电池，此外还包括阳极部分18、阴极部分20、催化剂涂布膜22和气体扩散层24和26。阳极部分18和阴极部分20通常是指膜电极组件10的阳极和阴极侧面。在气体扩散层24和26之间布置催化剂涂布膜22，其中气体扩散层24位于膜电极组件10的阳极部分18，气体扩散层26位于膜电极组件10的阴极部分20。

催化剂涂布膜22可以是任何合适的催化剂涂布膜，并包括布置在催化剂层30和32之间的电解质膜28。气体扩散层24包括本发明的微层

14和基材34，其中在催化剂层30和基材34之间布置微层14。类似地，气体扩散层26包括本发明微层16和基材36，其中在催化剂层32和基材36之间布置微层16。本发明可选择实施方式中，最初可以将催化剂层30和32涂布在气体扩散层24和26上，而不是在电解质膜28上。

基材34和36各自可以是任何合适的导电多孔基材，例如碳纤维结构(例如纺织和无纺碳纤维结构)。可商购的碳纤维结构实例包括得自Ballard Material Products, Lowell, MA的商品名"AvCarb P50"碳纤维纸；可以从ElectroChem, Inc., Woburn, MA得到的"Toray"碳纸；得自Spectracorp, Lawrence, MA的"SpectraCarb"碳纸；得自Hollingsworth & Vose Company, East Walpole, MA的"AFN"无纺碳布；和得自Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO的"Zoltek"碳布。还可以处理基材34和36，以增强或赋予疏水性。例如，可以用高氟化聚合物例如聚四氟乙烯(PTFE)和氟化乙烯丙烯(FEP)处理各基材34和36。

基材34和36的碳纤维结构通常具有粗糙和多孔的表面，其分别表现出对催化剂层30和32的低粘接性。这降低了催化剂层30和气体扩散层24之间，以及催化剂层32和气体扩散层26之间的导电接触。为了增强粘接性，将微层14涂布至基材34和相邻催化剂层30的表面，并将微层16涂布至邻近催化剂层32的基材36表面。这使基材34和36的粗糙和多孔表面变得平滑，这提供与催化剂层30和32的良好粘接性。

在膜电极组件10工作期间，在阳极部分18，将氢燃料(H_2)引入气体扩散层24。氢燃料通过气体扩散层24的基材34和微层14，并经过催化剂层30。在催化剂层30，氢燃料分离成氢离子(H^+)和电子(e^-)。电解质膜28仅允许氢离子通过到达催化剂层32和气体扩散层26。电子不能通过电解质膜28。因而，电子流以电流形式流过外部电路12。该电流可以驱动电负载，例如电动机，或用于贮能装置，例如可再充电电池。在阴极部分20，将氧气(O_2)引入气体扩散层26。氧气通过气体扩散层26的基材36和微层16，并经过催化剂层32。在催化剂层32处，氧气、氢

离子和电子结合产生水和热。

在该操作期间，微层14和16暴露于氧化环境。对于微层16尤其如此，其在阴极部分20直接暴露于氧中。在常规燃料电池中，相应微层具有易氧化的碳颗粒。氧化改变了碳颗粒的表面能，并导致微层内的流体冷凝(condensation)。所述冷凝通常称为"溢流"，其不希望地阻塞了微层的多孔通道，并限制氢燃料、氧气和产物流体的流动。这相应地降低了常规燃料电池的性能。

然而，本发明的微层14和16具有良好的氧化稳定性，并在催化剂涂布膜22和基材34和36之间分别提供良好的粘接性。微层14和16由碳颗粒和聚合物组合物组成。引入碳颗粒，以保持催化剂涂布膜22与基材34和36之间的导电率(即在催化剂涂布膜22与基材34之间，以及在催化剂涂布膜22与基材36之间)。合适的碳颗粒实例包括初级颗粒(平均尺寸为约1纳米~约100纳米)，初级颗粒的初级聚集体(平均尺寸为约0.01微米~约1微米)，初级聚集体的次级聚集体(平均尺寸为0.1微米~约10微米)，聚集体的附聚物(平均尺寸大于约10微米)，和其组合。特别合适的碳颗粒实例包括初级颗粒、初级聚集体及其组合。

合适的碳颗粒包括碳黑，例如油炉碳黑，其可以商品名" Vulcan XC-72 "碳黑从Cabot Corporation, Billerica, MA商购；和乙炔黑，其可以商品名" Shawinigan Black, Grade C55 "碳黑从Chevron Phillips Chemical Company, LP, Baytown, TX.商购。石墨化碳颗粒也是合乎需要的，因为它们通常表现出对氧化的良好稳定性。

微层14和16的聚合物组合物包括不可熔融加工的高氟化聚合物(NMP聚合物)和可熔融加工的高氟化聚合物(MP聚合物)的组合。如以下讨论，认为NMP聚合物在催化剂涂布膜22与基材34和36之间提供良好粘接性，同时MP聚合物为微层14和16的碳颗粒提供氧化稳定性。本发明一个实施方式中，NMP聚合物和MP聚合物分别是全氟聚合物。

合适的NMP聚合物实例包括熔体流动指数小于约0.5克/10分钟的高氟化聚合物。这类高氟化聚合物包括PTFE，例如四氟乙烯(TFE)均聚物、TFE和其它单体的共聚物，及其组合。TFE和全氟烷基乙烯基醚的共聚物通常称为"改性PTFE"或"TFM"(例如，商品名DYNEON TFM，其可从Dyneon, LLC, Oakdale, MN获得)。用于共聚物中TFE的合适单体实例包括全氟丙基乙烯基醚。

合适的MP聚合物实例包括熔体流动指数至少为约1克/10分钟的高氟化聚合物。特别合适的MP聚合物熔体流动指数的实例为约5克/10分钟～约10克/10分钟。这种高氟化聚合物包括：全氟烷氧基烷烃(PFA)(例如，TFE和全氟烷氧基乙烯基醚的共聚物)、FEP、全氟烷基丙烯酸酯、六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯的三元共聚物(THV)、TFE和乙烯的共聚物(ETFE)，其全氟聚合物，和其组合。

基于聚合物组合物的总重量，聚合物组合物中NMP聚合物的适当浓度实例为约25重量%～约70重量%，特别合适的浓度范围为约30重量%～约50重量%。MP聚合物的合适和特别合适的浓度对应于聚合物组合物与NMP聚合物之间的浓度差。

通过涂布水悬浮液至基材30和32的表面，可以将微层14和16分别施加至基材30和32。用于制备微层14和16的水悬浮液包括载体、表面活性剂、碳颗粒和聚合物组合物。用于水悬浮液的合适载体实例包括水、醇及其组合。合适的表面活性剂实例包括能够在载体中充分分散或悬浮碳颗粒和聚合物组合物的任何表面活性剂。水悬浮液还可以包括其它材料，例如增稠剂、消泡剂、乳化剂和稳定剂。

可以根据选择的成分，改变载体、表面活性剂、碳颗粒和聚合物组合物的浓度。合适的水悬浮液组成浓度实例包括约0.1重量%～约15重量%的表面活性剂，约1重量%～约50重量%的碳颗粒，和约0.1重量

%~约15重量%的聚合物组合物，基于水悬浮液总重量。载体的合适浓度相应地是水悬浮液与上述成分总和之间的浓度差。

可以使用多种方法，例如手动方法、机械方法、手刷、凹口棒涂布、绕线棒涂布、流体轴承涂布、狭缝进料刮刀涂布和三辊式涂布，而涂布水悬浮液。可以一次或多次涂布获得涂层。

在基材30和32上涂布水悬浮液后，初始可以加热基材30和32至足够温度，并持续以充分除去载体、表面活性剂和表面活性剂的分解产物。预热后，微层14和16基本上保持水悬浮液中提供的碳颗粒和聚合物组合物的相对浓度。各微层14和16中合适组分浓度实例(初始加热后)包括约50重量%~约90重量%的碳颗粒，和约10重量%~约50重量%的聚合物组合物，基于指定微层的总重量。各微层14和16中特别合适的组成浓度实例(初始加热后)包括约75重量%~约85重量%的碳颗粒，和约15重量%~约25重量%的聚合物组合物，基于指定微层的总重量。

初始加热后，第二加热步骤可以用于烧结聚合物组合物。合适烧结温度的实例和持续时间包括能够烧结NMP聚合物和MP聚合物(例如用于PTFE的约330℃)的温度和持续时间。尽管不希望受理论限定，但认为烧结使得MP聚合物易于流动，并分布在碳颗粒上。与烧结时通常保留在硬质凝胶状的NMP聚合物相比，MP聚合物能够涂布部分的碳颗粒。这降低了暴露于氧化环境下的碳颗粒的总表面积，并从而增加了微层14和16的氧化稳定性。

此外认为MP聚合物可以不必完全涂布碳颗粒，并且可以保留碳颗粒的暴露部分以有助于保持导电率。此外，碳颗粒上MP聚合物的涂层可以薄层存在，其基本上不降低碳颗粒的导电性。在两种情况下，均充分保持了微层14和16的碳颗粒导电性，尽管存在聚合物组合物。

各微层14和16的氧化稳定性通常与聚合物组合物中MP聚合物的

浓度成正比(即, 与NMP聚合物的浓度成反比)。然而, 催化剂涂布膜22与基材34和36之间的粘接性通常与聚合物组合物中MP聚合物的浓度成反比(即, 与NMP聚合物的浓度成正比)。例如, 如果NMP聚合物浓度高, 那么产生的微层提供良好的粘接性, 但是表现出降低的氧化稳定性。因为涂布碳颗粒的MP聚合物量降低, 认为会降低氧化稳定性。正如以上的讨论, NMP聚合物是不可熔融流动的, 并且不足以涂布碳颗粒。

类似地, 如果MP聚合物浓度高, 那么产生的微层表现出良好的氧化稳定性, 但是粘接性降低。因为产生的微层在烧结后呈现白垩状或粉末状结构, 认为粘接性降低。这相应地降低了指定微层的结构强度, 并从而妨碍催化剂涂布膜(例如催化剂涂布膜22)与基材(例如基材34)之间的足够粘合。

正如以上讨论的, 微层14和16的聚合物组合物中, NMP聚合物和MP聚合物的浓度范围是为微层14和16提供良好的氧化稳定性、和为催化剂涂布膜22分别与基材34和36之间提供良好粘接性的适当浓度。因而, 微层14和16能够保持燃料电池性能, 同时还提供催化剂涂布膜22分别与基材34和36之间良好的导电接触。

实施例

在下列仅用于说明目的的实施例中更具体地描述本发明, 因为本发明范围内的多种改进和改变对于本领域普通技术人员是显而易见的。除非另作说明, 下列实施例中记载的所有份数、百分比和比例均基于重量, 用于实施例的所有反应试剂均可从如下的化学品供应商得到, 或可以用传统方法合成。

下列组分缩略语用于下述实施例:

" PTFE ": 聚四氟乙烯NMP聚合物(60重量%固体), 可以商品名 " DuPont Grade 30 PTFE " 从 DuPont De Nemours & Company, Wilmington,

DE.商购得到。

" FEP ": 氟化乙烯丙烯MP聚合物(55重量%固体), 可以商品名 " Dyneon FEP X6300 "从Dyneon, LLC, Oakdale, MN.商购得到。

"VXC碳黑": Vulcan碳黑碳颗粒, 可以商品名 "Vulcan XC-72"和碳黑从Cabot Corporation, Billerica, MA商购(通常称为VXC碳黑)得到。

"C55碳黑": 乙炔黑碳颗粒, 可以商品名 " Shawinigan Black, Grade C55"碳黑从Chevron Phillips Chemical Company, LP, Baytown, TX.商购得到。

"Mazu消泡剂": 硅氧烷消泡剂, 可以商品名 " Mazu DF 210 SX "从BASF Corp.Mount Live, NJ.商购得到。

"氧化胺表面活性剂": 在水中30重量%的氧化二甲基可可烷基胺表面活性剂。

"Tomah表面活性剂": 在水中50重量%的氧化胺表面活性剂, 可以商品名 " Tomah AO 455 "从Tomah Products, Inc., Milton, WI.商购得到。

"CFP基材": 碳纤维纸张基材, 可以商品名 "AvCarb P50 Carbon Fiber Paper"从Ballard Material Products, Lowell, MA.商购得到。

"硫酸": 硫酸(H_2SO_4), 可从Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.商购得到。

"CCM ": 催化剂涂布膜, 其具有在每个侧面上涂布有0.4毫克/平方厘米铂催化剂的电解质膜。电解质膜是可以商品名 " Nafion PFSA "从DuPont Corporation, Wilmington, DE. 商购的流延膜。铂催化剂可从Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.商购。

实施例1-9和对比例A和B

按照下列方法制备实施例1-9和对比例A和B的气体扩散层。通过将13.35千克去离子水加入到22.7升混合容器内而初步形成原料混合物。然后用高速圆盘分散器刮刀以1,000转每分钟(rpm)混合去离子水。用安装有7.6厘米直径Design A Cowles Blade的Model AS5AM 0.5马力空气混合器运转高速圆盘分散器刮刀, 其可从INDCO Inc., New Albany, IN.商购得到。混合的同时, 将 9克Mazu消泡剂加入到混合容器, 并混合5

分钟。然后，将817克氧化胺表面活性剂加入混合容器，同时混合。最后，将1,845克VXC碳黑加入到混合容器，同时混合。随着原料混合物的表观粘度增加，混合速度增至1,500 rpm，使得原料混合物流入到混合容器。

一旦全部碳湿透，将第二混合器加入到以6,000 rpm运转的混合容器。第二混合器是型号L2/Air 0.25马力空气驱动转子-定子混合器，可从Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA商购，并装配有方孔筛和2.5厘米直径转子。然后用两个混合器混合原料混合物2小时。2小时混合周期后，除去混合器，在环境条件下静置原料混合物12小时。12小时周期后，大部分泡沫破裂，并且在用刮刀搅拌时残留的粗泡沫迅速破裂。得到的原料混合物组成如下：86.9重量%水、11.6重量% VXC碳黑、1.5重量%氧化胺表面活性剂和痕量Mazu消泡剂。

然后将不同量的PTFE和FEP的聚合物组合物加入到原料混合物的500克样品内，以提供实施例1-9和对比例A和B的水悬浮液。对于每个样品，手工用刮刀将聚合物组合物搅拌入原料混合物中，直至较好地混合。然后加入25克Tomah表面活性剂，并用刮刀手工混合直至较好地混合。表1提供了对于实施例1-9和对比例A和B的水悬浮液，加入至500克原料混合物样品中的PTFE和FEP的量，和聚合物组合物中PTFE和FEP的浓度。在各水悬浮液中，VXC碳黑与聚合物组合物的比例是4比1(即四份VXC碳黑比一份聚合物组合物，按重量计)。

表 1

样品	加入的 PTFE 的克数*	加入的 FEP 的克数*	PTFE 的重量 百分数**	FEP 的重量 百分数**
对比例 A	0.0	25.4	0	100
实施例 1	2.4	23.6	10	90
实施例 2	6.0	19.7	25	75
实施例 3	7.0	18.0	30	70
实施例 4	9.5	14.5	40	60
实施例 5	12.0	13.0	50	50
实施例 6	14.0	10.0	60	40
实施例 7	16.5	7.5	70	30
实施例 8	18.1	6.6	75	25
实施例 9	21.7	2.6	90	10
对比例 B	24.1	0.0	100	0

(*)加入至500克原料混合物的量。

(**)基于聚合物组合物的总重量。

然后所述水悬浮液可被涂布为CFP基材上的微层，以提供实施例1-9和对比例A和B的气体扩散层。涂布微层之前，预处理CFP基材。所述预处理包括在敞口皿中小心混合1千克去离子水和100克FEP。对于每种样品，最初将20厘米×25厘米CFP基材片浸在水/FEP混合物中30秒，以用FEP处理CFP基材。然后垂直悬挂处理过的CFP基材，并使其在25℃干燥4小时。

在干燥期之后，将给定水悬浮液微层涂布在用实验室凹口棒涂料器处理过的CFP基材上。凹口棒的总辊缝设定是300微米。以稳定的速率，手工将处理过的CFP基材拉过凹口棒。一旦涂布，垂直悬挂得到的气体扩散层，并使其在25℃另外干燥4小时。然后在380℃烘箱中放置气体扩散层15分钟，进行烧结。烘箱是Lindberg/Blue M型号BF51842系列烘箱，可从Blue M Electric, A General Signal Company, Watertown,

WI.商购得到。然后从烘箱取出气体扩散层，并使其冷却。

实施例10-14和对比例C和D

按照下列方法制备实施例10-14和对比例C和D的气体扩散层。通过将10.61千克去离子水加入到22.7升混合容器中，初步形成原料混合物。然后用高速圆盘分散器刮刀以1,000转每分钟(rpm)混合去离子水。用安装有7.6厘米直径Design A Cowles Blade的Model AS5AM 0.5马力空气混合器运转高速圆盘分散器刮刀，其可从INDCO Inc., New Albany, IN.商购得到。混合的同时，将621克氧化胺表面活性剂加入到混合容器。然后，将1,038克C55碳黑加入到混合容器，同时混合。随着原料混合物的表观粘度提高，搅拌速度增至1,500 rpm，使原料混合物流入混合容器。

一旦全部碳湿透，将第二混合器加入到以6,000 rpm运转的混合容器。第二混合器是型号L2/Air 0.25马力空气驱动转子-定子混合器，可从Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA商购，并装配有方孔筛和2.5厘米直径转子。然后用两个混合器混合原料混合物 2小时。2小时混合周期后，除去混合器，在环境条件静置原料混合物12小时。12小时周期后，大部分泡沫破裂，并且在用刮刀搅拌时残留的粗泡沫迅速破裂。产生的原料混合物组成如下：90.0重量%水、8.5重量% C55碳黑和1.5重量%氧化胺表面活性剂。

然后将不同量的PTFE和FEP聚合物组合物加入到原料混合物的200克样品中，以提供用于实施例10-14和对比例C和D的水悬浮液。手工用刮刀将聚合物组合物搅拌入原料混合物中，直至较好地混合。表2提供了对于实施例10-14和对比例C和D的水悬浮液，加入至200克原料混合物样品中的PTFE和FEP的量，和聚合物组合物中PTFE和FEP的浓度。各水悬浮液中，C55碳黑与聚合物组合物的比例是4比1(即4份C55碳黑比1份聚合物组合物，按重量计)。

表 2

样品	加入的 PTFE 的克数*	加入的 FEP 的克数*	PTFE 的重量 百分数**	FEP 的重量 百分数**
对比例 C	0.0	8.0	0	100
实施例 10	0.7	6.9	10	90
实施例 11	1.8	5.7	25	75
实施例 12	3.6	3.8	50	50
实施例 13	5.2	1.9	75	25
实施例 14	6.3	0.8	90	10
对比例 D	7.1	0.0	100	0

(*)加入至200克原料溶液的量。

(**)基于聚合物组合物的总重量。

然后所述水悬浮液可被涂布为CFP基材上的微层，以提供实施例10-14和对比例C和D的气体扩散层。涂布微层之前，预处理CFP基材。预处理包括在敞口容器中小心混合1千克去离子水和100克FEP。对于各样品，最初将20厘米×25厘米的CFP基材片浸在水/FEP混合物中30秒，以用FEP处理CFP基材。然后垂直悬挂处理过的CFP基材，并使其在25℃干燥4小时。

干燥期后，将给定的水悬浮液微层涂布在用实验室凹口棒涂料器处理过的CFP基材上。总辊缝设定是300微米。以稳定速率，手工将处理过的CFP基材拉过凹口棒。一旦涂布，垂直悬挂得到的气体扩散层，并使其在25℃干燥另外4小时。然后在380℃烘箱中放置气体扩散层15分钟，进行烧结。烘箱是Lindberg/Blue M型号BF51842系列烘箱，可从Blue M Electric, A General Signal Company, Watertown, WI.商购得到。然后从烘箱除去气体扩散层，并使其冷却。

实施例1-14和对比例A-D的氧化稳定性测试

定量测量实施例1-14和对比例A-D的气体扩散层的腐蚀电流密度，

以确定聚合物组合物的不同成分浓度如何影响微层的氧化稳定性。给定样品的腐蚀电流密度与样品中被氧化的碳颗粒量成正比。因而，较小的腐蚀电流密度对应于较高的氧化稳定性。

对于各个气体扩散层，使微层侧面与0.5摩尔硫酸溶液接触，其起电解质作用。因而，微层是工作电极。微层接触电解质的工作平面面积大约是203平方厘米。汞/硫酸汞电极作为参比电极，直径11.5厘米的铂网筛用作反电极。参比电极和反电极放置在电解质中。打开试验装备至环境压力和25℃温度。稳压器用于在设定电压下稳压扫描样品。稳压器可以商品名 " Model 1280B Potentiostat " 从 Solartron, Inc., Farnborough, UK 商购得到，并用 Scribner Associates CorrWare 软件包控制。持续过程中，每5分钟从1.0伏起始电压至2.0伏终止电压，以0.1伏特增量进行稳压扫描。相对于标准氢电极记录电压。在各5分钟扫描后，记录气体扩散层的腐蚀电流密度。

表3A和3B提供了实施例1，2，5，8和9以及对比例A和B样品的腐蚀电流密度(安培/平方厘米)对外加电压(1.0伏-2.0伏)。图2是表3 A和3B中提供的数据图表。

表 3A

样品	1.0 伏	1.1 伏	1.2 伏	1.3 伏	1.4 伏	1.5 伏
对比例 A	3.42E-08	4.79E-08	6.60E-08	9.80E-08	1.76E-07	4.10E-07
实施例 1	4.32E-08	6.11E-08	8.62E-08	1.33E-07	2.65E-07	7.39E-07
实施例 2	3.65E-08	4.69E-08	6.55E-08	9.66E-08	2.12E-07	1.09E-06
实施例 5	2.23E-08	3.99E-08	9.46E-08	3.29E-07	3.88E-06	8.28E-05
实施例 8	5.47E-08	1.05E-07	4.28E-07	3.80E-06	3.92E-05	2.32E-04
实施例 9	6.75E-08	2.24E-07	6.75E-07	2.55E-06	1.28E-05	6.90E-05
对比例 B	1.59E-07	5.96E-07	2.11E-06	9.61E-06	4.92E-05	2.32E-04

表 3B

样品	1.6 伏	1.7 伏	1.8 伏	1.9 伏	2.0 伏
对比例 A	1.27E-06	1.98E-05	1.82E-04	9.11E-04	2.06E-03
实施例 1	9.85E-06	1.16E-04	5.27E-04	1.41E-03	2.63E-03
实施例 2	3.80E-05	3.16E-04	1.06E-03	2.36E-03	4.01E-03
实施例 5	3.72E-04	7.39E-04	1.35E-03	2.33E-03	3.49E-03
实施例 8	5.32E-04	9.26E-04	1.57E-03	2.58E-03	3.81E-03
实施例 9	4.37E-04	8.62E-04	1.47E-03	2.51E-03	3.79E-03
对比例 B	6.65E-04	1.12E-03	1.85E-03	3.05E-03	4.39E-03

表4A和4B提供了实施例2-8样品的腐蚀电流密度(安培/平方厘米)对外加电压(1.0伏-2.0伏)。图3是表4 A和4B中提供的数据图表。

表 4A

样品	1.0 伏	1.1 伏	1.2 伏	1.3 伏	1.4 伏	1.5 伏
实施例 2	3.07E-08	3.96E-08	5.22E-08	1.20E-07	1.34E-07	2.75E-07
实施例 3	1.48E-08	2.49E-08	4.01E-08	6.65E-08	1.32E-07	3.09E-07
实施例 4	1.25E-08	2.18E-08	3.37E-08	5.57E-08	1.03E-07	2.45E-07
实施例 5	2.05E-08	4.21E-08	4.21E-08	5.47E-08	1.51E-07	5.17E-07
实施例 6	1.73E-08	3.62E-08	5.67E-08	9.80E-08	7.00E-07	2.19E-06
实施例 7	1.82E-08	2.72E-08	4.64E-08	1.04E-07	5.12E-07	2.82E-06
实施例 8	2.12E-08	3.35E-08	5.76E-08	1.81E-07	9.36E-07	4.67E-06

表 4B

样品	1.6 伏	1.7 伏	1.8 伏	1.9 伏	2.0 伏
实施例 2	8.28E-07	8.92E-06	6.11E-04	1.42E-03	2.38E-03
实施例 3	1.01E-06	5.37E-06	1.34E-04	8.28E-04	1.83E-03
实施例 4	8.23E-07	5.67E-06	8.42E-05	5.52E-04	1.32E-03
实施例 5	2.34E-06	7.59E-05	4.98E-04	1.29E-03	2.23E-03
实施例 6	1.21E-05	4.20E-04	1.19E-03	2.17E-03	3.35E-03
实施例 7	2.11E-05	4.32E-04	1.05E-03	1.77E-03	2.63E-03
实施例 8	1.74E-04	6.60E-04	1.17E-03	1.90E-03	2.79E-03

在图2和3以及表3A, 3B, 4A和4B中提供的结果说明, 给定样品的聚合物组合物中的FEP浓度通常与样品表现出的腐蚀电流密度成反比。因而, 聚合物组合物中FEP的浓度通常与微层的氧化稳定性成正比。相应地, 样品聚合物组合物中PTFE的浓度通常与样品表现出的腐蚀电流密度成正比, 并且通常与微层的氧化稳定性成反比。

正如以上的讨论, 认为MP聚合物(即FEP)易于流动, 并且分布在VXC碳黑颗粒上。这降低了暴露于氧化环境下的VXC碳黑颗粒的总表面积。相比, NMP聚合物(即PTFE)通常不流动或分布在VXC碳黑颗粒上。因而, 与聚合物组合物具有低浓度FEP的样品(例如对比例B)相比, 聚合物组合物中具有高浓度FEP的样品(例如实施例1-5和对比例A)表现出更高的氧化稳定性。

表5A和5B提供了实施例10-14和对比例C和D样品的腐蚀电流密度(安培/平方厘米)对外加电压(1.0伏-2.0伏)。图4是表5A和5B中提供数据的图表。

表 5A

样品	1.0 伏	1.1 伏	1.2 伏	1.3 伏	1.4 伏	1.5 伏
对比例 C	9.33E-09	1.46E-08	2.24E-08	3.35E-08	5.07E-08	7.86E-08
实施例 10	4.21E-09	1.17E-08	1.82E-08	2.82E-08	4.83E-08	9.36E-08
实施例 11	8.03E-09	1.46E-08	2.57E-08	4.66E-08	7.73E-08	1.37E-07
实施例 12	7.00E-09	1.43E-08	2.41E-08	4.59E-08	7.93E-08	1.52E-07
实施例 13	8.23E-09	1.77E-08	2.77E-08	4.37E-08	7.59E-08	1.43E-07
实施例 14	9.95E-09	1.72E-08	2.95E-08	5.12E-08	9.61E-08	1.94E-07
对比例 D	6.75E-09	1.08E-08	1.56E-08	2.13E-08	2.93E-08	4.18E-08

表 5B

样品	1.6 伏	1.7 伏	1.8 伏	1.9 伏	2.0 伏
对比例 C	1.25E-07	1.97E-07	3.35E-07	1.24E-06	4.36E-05
实施例 10	1.82E-07	3.57E-07	9.70E-07	4.40E-06	2.68E-05
实施例 11	2.50E-07	7.64E-07	4.98E-06	4.03E-05	2.57E-04
实施例 12	3.05E-07	1.36E-06	1.55E-05	1.21E-04	5.91E-04
实施例 13	4.11E-07	6.60E-06	1.14E-04	5.37E-04	1.50E-03
实施例 14	6.11E-07	2.82E-05	2.67E-04	8.33E-04	2.07E-03
对比例 D	6.90E-08	1.09E-07	2.25E-07	3.26E-06	1.13E-04

结果列于图4中，正如以上实施例1-9和对比例A和B的讨论，表5A和5B表示聚合物组合物浓度和氧化稳定性之间相同的相互关系。例外是对比例D的气体扩散层，其表现出最小的腐蚀电流密度，尽管在其聚合物组合物中具有100% 的PTFE。对比例D的结果被认为是由于实验误差导致与上述结果不一致的。

与实施例1-9和对比例A和B的腐蚀电流密度相比，实施例10-14和对比例C和D中列出的腐蚀电流密度表现出较小的分离。特别是，在约1.0伏~约1.6伏的外加电压之间，样品表现出类似的腐蚀电流密度，尽管具有不同的聚合物组成。这被认为是由于使用C55碳黑颗粒而非VXC

碳黑颗粒的原因。C55碳黑是乙炔碳黑，与VXC碳黑相比，其表现出更高的氧化稳定性。因而，C55碳黑的良好氧化稳定性被认为屏蔽了否则将存在的氧化稳定性差异。尽管如此，图2和图3以及表3A、3B、4A和4B中的结果表明在微层中使用MP聚合物改善氧化稳定性的优点。

实施例1、2、5、8和9-14，和对比例A-D的微层强度测试

定性测量实施例1，2，5，8和9-14，和对比例A-D的气体扩散层的微层强度，以确定聚合物组合物的成分浓度如何影响微层的粘接性。正如以上的讨论，认为烧结后呈现白垩或粉末状结构的微层为将基材固定至催化剂涂布膜上提供低的粘接性。低粘接性会导致基材和催化剂涂布膜之间的导电性降低，甚至会导致基材从催化剂涂布膜上完全脱离。

微层强度测试适于快速和容易地识别(screen)样品气体扩散层的粘接性，并按照下列步骤对各气体扩散层进行测试。将给定气体扩散层放置在光滑表面上，并用一张标准纸覆盖。然后将230克的罐放置在样品上方的纸上。纸张足够宽，以防止罐和气体扩散层之间的任何接触。然后水平滑动纸张，同时罐和气体扩散层保持固定。然后除去罐，目测转移到纸上的碳颗粒量，并按1-5等级分级。转移的碳颗粒量与给定微层烧结后为何种白垩或粉末状有关。等级1表示碳颗粒大量转移(不是希望的)，等级5表示碳颗粒的最小转移(需要的)。

表6提供了实施例1、2、5、8和9以及包括VXC碳黑的对比例A和B样品的碳颗粒转移量分级。

表 6

样品	PTFE 的重量百分数*	FEP 的重量百分数*	碳颗粒转移等级
对比例 A	0	100	(1) 大量转移
实施例 1	10	90	(1) 大量转移
实施例 2	25	75	(2) 中度转移
实施例 5	50	50	(2) 中度转移
实施例 8	75	25	(2) 一些转移
实施例 9	90	10	(2) 中度转移
对比例 B	100	0	(1) 大量转移

(*)基于聚合物组合物的总重量。

表7提供了实施例10-14以及包括C55碳黑的对比例C和D样品的碳颗粒转移量分级。

表 7

样品	PTFE 的重量百分数*	FEP 的重量百分数*	碳颗粒转移等级
对比例 C	0	100	(2) 中度转移
实施例 10	10	90	(1) 大量转移
实施例 11	25	75	(2) 中度转移
实施例 12	50	50	(3.5) 一些/轻微转移
实施例 13	75	25	(4) 轻微转移
实施例 14	90	10	(4) 轻微转移
对比例 D	100	0	(5) 最小转移

(*)基于聚合物组合物的总重量。

表6和7中提供的结果表明，碳颗粒转移量通常与聚合物组合物中FEP的浓度成正比，通常与聚合物组合物中PTFE的浓度成反比。因而，这表明聚合物组合物中具有高浓度FEP的微层通常表现出基材与催化剂涂布膜之间较低的粘接性。类似地，聚合物组合物中具有高浓度PTFE的微层通常表现出基材与催化剂涂布膜之间较高的粘接性。与微层的

氧化稳定性相比，这是相反的相互关系。

比较表6中提供的结果与表7中提供的结果表明，与具有VXC碳黑的样品相比，具有C55碳黑的样品表现出更少的碳颗粒转移。

另外，实施例9和对比例B表现出较高的碳颗粒转移量，尽管聚合物组合物中具有高浓度的PTFE。这可能是由于使用VXC碳黑颗粒的原因，其与C55碳黑相比表现出不同的表面积。尽管如此，表7中实施例14和对比例D的结果表明高水平的PTFE提供了良好的粘接性水平。

实施例1、2、5、8和9以及对比例A和B的粘接性测试

定性测量实施例1、2、5、8和9以及对比例A和B的样品粘合强度，以确定聚合物组合物的成分浓度如何影响微层赋予的粘接性。正如以上的讨论，低粘接性会导致导电性降低，甚至会导致基材与催化剂涂布膜完全脱离。

按照下列步骤测试各个气体扩散层的粘接性。气体扩散层被结合至CCM的各个侧面以形成膜电极组件。以1.36公吨/50平方厘米(1.5吨/50平方厘米)的压力，并在132℃的温度下用静压机进行粘合10分钟。静压机可以商品名" Carver Model # 2518 Static Press"从Fred S. Carver, Inc., Wabash, IN.商购。然后悬浮各样品，并目测微层的粘接性，按照1-5等级分级。1级表示两样品气体扩散层均从CCM脱离(不希望)，5级表示两样品气体扩散层完全保持粘附着至CCM(需要的)。表8提供了实施例1、2、5、8和9以及对比例A和B样品的粘接性分级。

表 8

样品	PTFE 的重量百分数*	FEP 的重量百分数*	粘接性等级
对比例 A	0	100	(1)两面均脱离
实施例 1	10	90	(1)两面均脱离
实施例 2	25	75	(2)单面脱离
实施例 5	50	50	(3)两面松散地粘附
实施例 8	75	25	(5)双面完全粘附
实施例 9	90	10	(4)双面边缘粘合
对比例 B	100	0	(4)双面边缘粘合

(*)基于聚合物组合物的总重量。

表8中提供的结果表明，粘接性通常与聚合物组合物中FEP浓度成反比，并且通常与聚合物组合物中PTFE浓度成正比。实施例9和对比例B样品的较低粘接性仍认为是由于使用VXC碳黑的原因。

如上述结果所示，相对于聚合物组合物中NMP聚合物(例如PTFE)和MP聚合物(例如FEP)的浓度，氧化稳定性和粘接性表现出相反的趋势。聚合物组合物中NMP聚合物浓度增加通常增加粘接性，但是通常降低氧化稳定性。相比，聚合物组合物中MP聚合物的浓度增加通常增加氧化稳定性，但是通常降低粘接性。正如以上的讨论，聚合物组合物的合适和特别合适的浓度范围为本发明微层提供了良好氧化稳定性和良好粘接性。

尽管已经参考优选实施方式描述了本发明，本领域普通技术人员将可以认识到，在不脱离本发明精神和范围的情况下，可以作出形式和细节的改变。

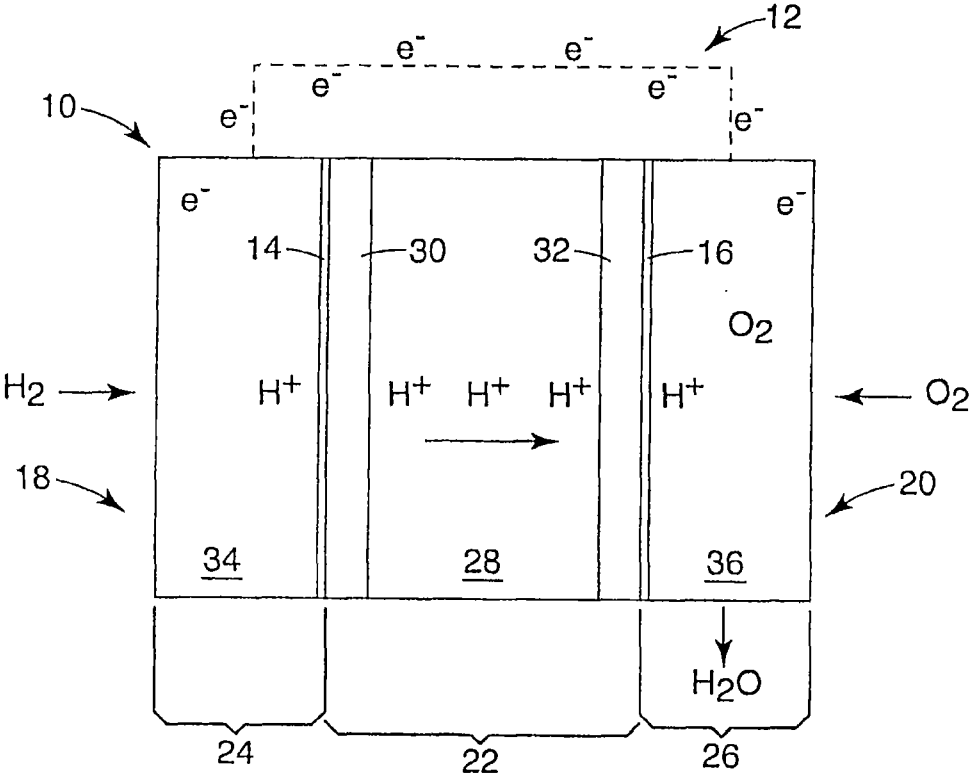


图1

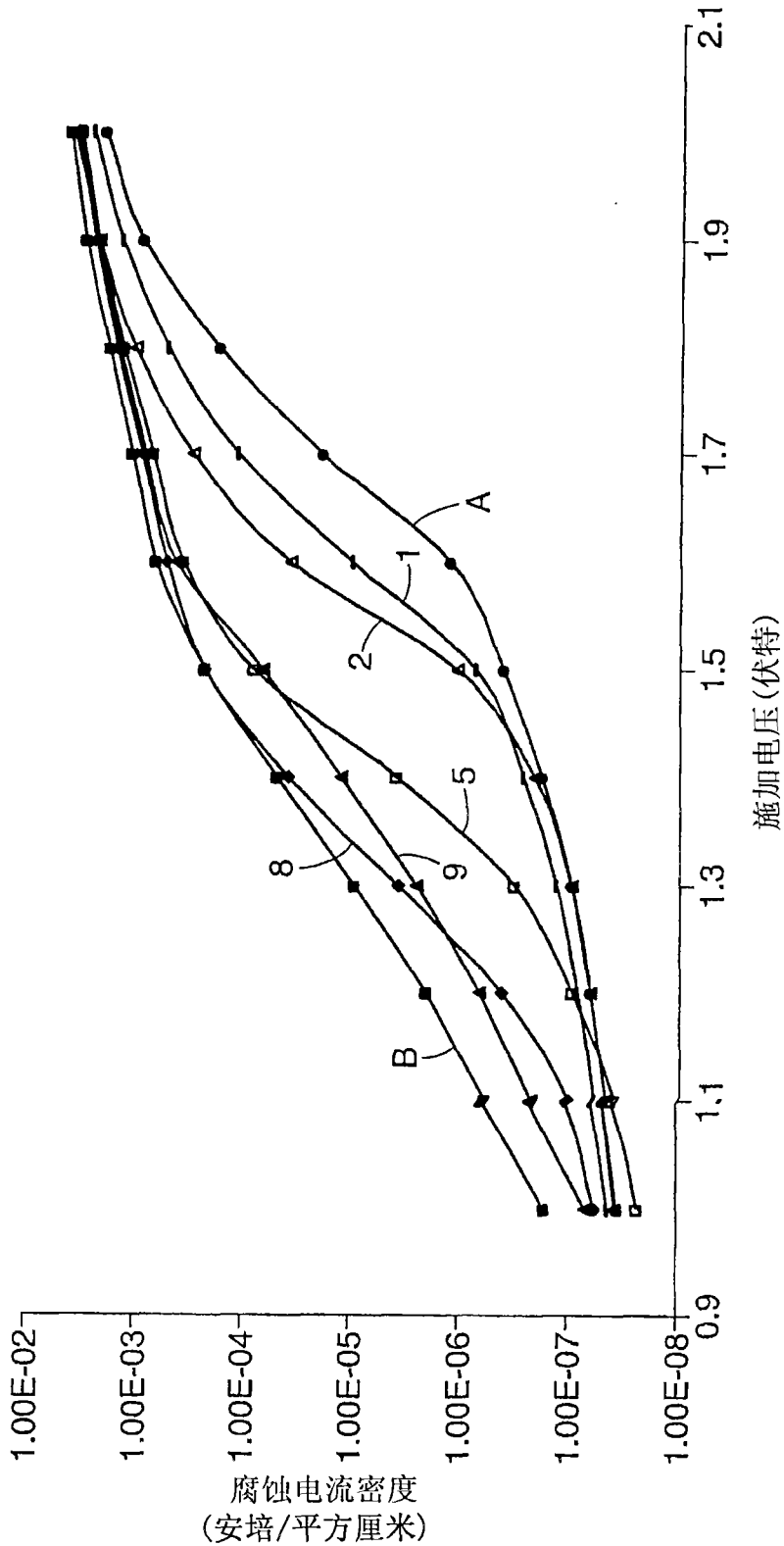


图2

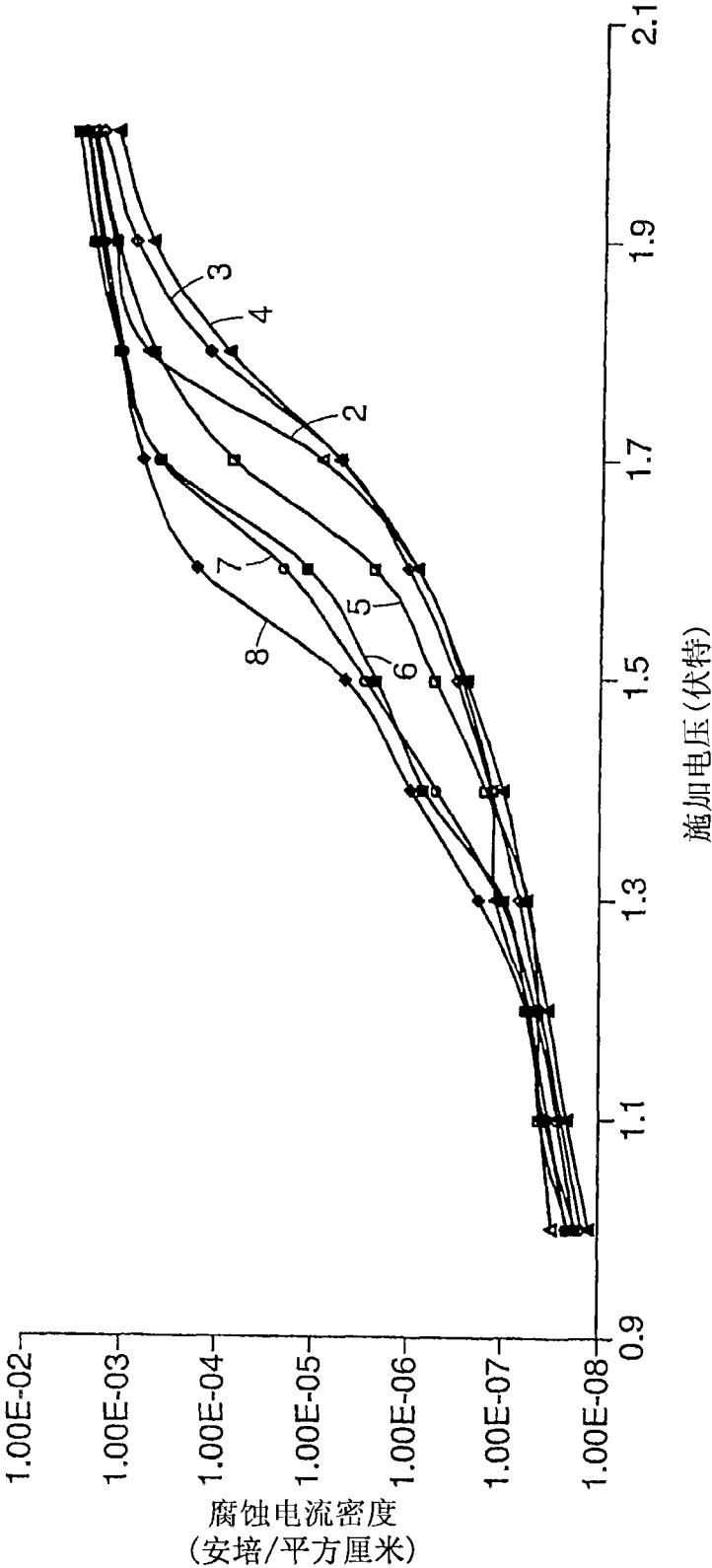


图3

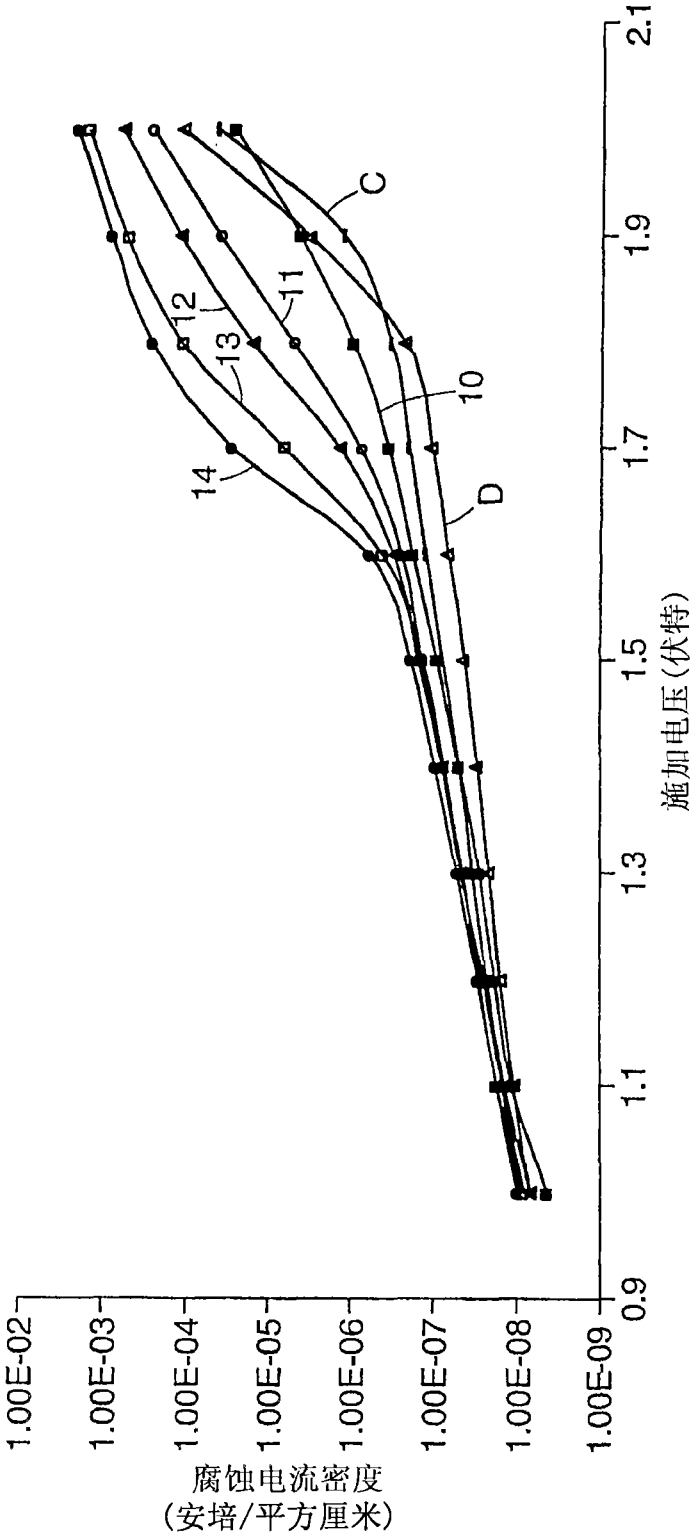


图4