



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102623717 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210093021. 3

(22) 申请日 2012. 03. 31

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 邢巍 张晶 冯立纲 严亮
刘长鹏 梁亮

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
H01M 4/88 (2006. 01)
H01M 4/86 (2006. 01)

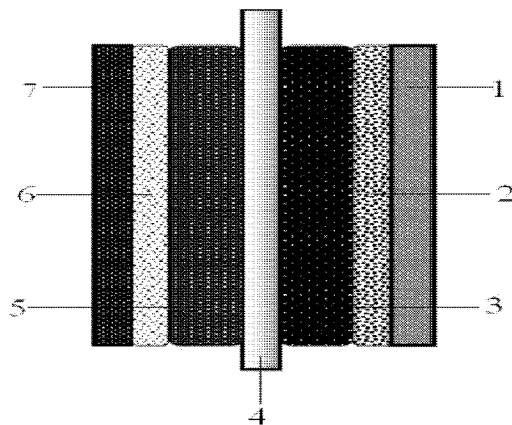
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称

膜电极的制备方法和膜电极

(57) 摘要

本发明提供了一种膜电极的制备方法,采用聚四氟乙烯浸渍的方法,制备了含聚四氟乙烯 40wt%~60wt% 的阴极支撑层,在阴极支撑层表面涂敷含聚四氟乙烯乳液的浆液并热处理,制备了含聚四氟乙烯 30wt%~50wt% 的阴极微孔层,并调节亲水性材料全氟磺酸聚合物在阴阳两极催化层中的含量,制得强亲水性的阳极催化层和弱亲水的阴极催化层,再将电极各层与质子交换膜热压得到膜电极。这种具有亲疏水性质的膜电极内部各层中液态水的传输阻力不同,能够在电池运行过程中促使阴极生成的水向阳极返流,可以缓解阳极反应水分缺乏的问题,对于纯甲醇和高浓度甲醇供料的被动式直接甲醇燃料电池具有重要作用。



1. 一种膜电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第一热处理,得到阴极支撑层,所述阴极支撑层中聚四氟乙烯含量为 40wt%~60wt%;

在所述阴极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和有机溶剂组成的浆液后第二热处理,得到阴极微孔层,所述阴极微孔层中聚四氟乙烯含量为 30wt%~50wt%;

在所述阴极微孔层表面涂覆由阴极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和有机溶剂组成的浆料后干燥,得到阴极催化层,所述阴极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 5wt%~20wt%,得到阴极;

b) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第三热处理,得到阳极支撑层,所述阳极支撑层中聚四氟乙烯含量为 10wt%~20wt%;

在所述阳极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和有机溶剂组成的浆液后第四热处理,得到阳极微孔层,所述阳极微孔层中聚四氟乙烯含量为 10wt%~30wt%;

在所述阳极微孔层表面涂覆由阳极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和有机溶剂组成的浆料后干燥,得到阳极催化层,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 10wt%~30wt%,得到阳极,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量;

c) 将质子交换膜置于所述阴极和所述阳极之间热压,得到膜电极;

所述步骤 a) 和步骤 b) 顺序没有先后限制。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述聚四氟乙烯乳液中聚四氟乙烯的含量为 40wt%~60wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碳粉为导电炭黑或碳纳米管。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述造孔剂为碳酸氢铵、氯化铵和草酸铵。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、异丙醇或丙三醇。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述全氟磺酸聚合物溶液中全氟磺酸聚合物的含量为 3wt%~10wt%。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述第一热处理的温度为 330℃~350℃,时间为 30min~60min;所述第二热处理的温度为 330℃~350℃,时间为 30min~60min;所述第三热处理的温度为 330℃~350℃,时间为 30min~60min;所述第四热处理的温度为 330℃~350℃,时间为 30min~60min。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述阴极催化剂为 Pt/C 或 Pt 黑,所述阳极催化剂为 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru 黑。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 c) 中所述热压的压力为 3MPa~6MPa,温度为 130℃~150℃,时间为 5min~8min。

10. 一种膜电极,包括依次设置的:阳极支撑层、阳极微孔层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极支撑层和阴极微孔层,其特征在于,所述阴极支撑层的聚四氟乙烯含量为 40wt%~60wt%,所述阴极微孔层的聚四氟乙烯含量为 30wt%~50wt%,所述阴极催化层的全氟磺酸聚合物含量为 5wt%~20wt%,所述阳极支撑层的聚四氟乙烯含量为

10wt%~20wt%，所述阳极微孔层的聚四氟乙烯含量为10wt%~30wt%，所述阳极催化层的全氟磺酸聚合物含量为10wt%~30wt%，所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量。

膜电极的制备方法和膜电极

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池领域,尤其涉及一种膜电极的制备方法和一种膜电极。

背景技术

[0002] 直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种将存储在甲醇和空气或氧气中的化学能直接转化为电能的发电装置,其显著的优点是:燃料来源丰富,成本低廉和易携带存储,理论能量密度高,电池工作时燃料直接进料,无需重整处理,结构简单易于操作。

[0003] 被动式直接甲醇燃料电池是把液体甲醇直接加入到电池的燃料仓,甲醇依靠多孔电极材料的毛细作用扩散到阳极上发生氧化还原反应,电池阴极直接暴露在自然空气中,空气中的氧气直接通过浓差扩散和空气对流等扩散传递方式到达阴极催化层进行电化学反应。最近兴起的被动式直接甲醇燃料电池省去了电池系统内部燃料和氧化剂的输送以及控温装置。由于简化了直接甲醇燃料电池结构系统,减少了附加设备的能量损失,能够实现微型化和更高的比能量,因此被动式直接甲醇燃料电池将在众多燃料电池中率先实现产业化和实用化。

[0004] 膜电极集合体(MEA)是被动式直接甲醇燃料电池的核心部件,是由阳极支撑层、阳极微孔层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极微孔层、阴极支撑层依次紧密结合构成的层状叠合体。膜电极既是反应物传输的介质又是电极反应进行的场所,其结构和特性直接影响到被动式直接甲醇燃料电池的性能。

[0005] 目前质子交换膜的甲醇透过问题是限制被动式直接甲醇燃料电池发展的主要因素。甲醇透过会在阴极产生混合电位,不仅严重降低了阴极催化剂活性,而且造成了燃料的浪费。虽然甲醇燃料电池的理论能量密度比锂离子高,可由于甲醇透过的存在,极大的限制了被动式直接甲醇燃料电池的能量密度。研究者对高浓度甲醇进料方式的燃料电池进行了诸多研究,主要目的是将高浓度甲醇进行稀释以减弱甲醇透过的负面影响。例如在阳极应用多孔碳板、水凝胶涂层、渗透汽化膜或者补水仓等材料或装置以减缓高浓度甲醇或纯甲醇的扩散速度,将阳极催化层的甲醇浓度控制在适宜电池运行的浓度范围内。尽管这些方式在一定程度上可以实现高浓度进料,但是其结构比较复杂,增加了电池组装的难度和成本,尤其没有有效的解决高浓度甲醇条件下阳极反应水分缺乏的问题。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种甲醇燃料电池的膜电极,通过本发明提供的膜电极,能够有效的解决高纯度甲醇条件下阳极反应缺水的问题。

[0007] 本发明提供了一种膜电极的制备方法,包括以下步骤:

[0008] a) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第一热处理,得到阴极支撑层,所述阴极支撑层中聚四氟乙烯含量为 40wt%~60wt%;

[0009] 在所述阴极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和有机溶剂组成的浆液后第二热处理,得到阴极微孔层,所述阴极微孔层中聚四氟乙烯含量为 30wt%~

50wt%；

[0010] 在所述阴极微孔层表面涂覆由阴极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和有机溶剂组成的浆料后干燥，得到阴极催化层，所述阴极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 5wt%～20wt%，得到阴极；

[0011] b) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第三热处理，得到阳极支撑层，所述阳极支撑层中聚四氟乙烯含量为 10wt%～20wt%；

[0012] 在所述阳极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和有机溶剂组成的浆液后第四热处理，得到阳极微孔层，所述阳极微孔层中聚四氟乙烯含量为 10wt%～30wt%；

[0013] 在所述阳极微孔层表面涂覆由阳极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和有机溶剂组成的浆料后干燥，得到阳极催化层，所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 10wt%～30wt%，得到阳极，所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量；

[0014] c) 将质子交换膜置于所述阴极和所述阳极之间热压，得到膜电极；

[0015] 所述步骤 a) 和步骤 b) 顺序没有先后限制。

[0016] 优选的，所述聚四氟乙烯乳液中聚四氟乙烯的含量为 40wt%～60wt%。

[0017] 优选的，所述碳粉为导电炭黑或碳纳米管。

[0018] 优选的，所述造孔剂为碳酸氢铵、氯化铵和草酸铵。

[0019] 优选的，所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、异丙醇或丙三醇。

[0020] 优选的，所述全氟磺酸聚合物溶液中全氟磺酸聚合物的含量为 3wt%～10wt%。

[0021] 优选的，所述第一热处理的温度为 330℃～350℃，时间为 30min～60min；所述第二热处理的温度为 330℃～350℃，时间为 30min～60min；所述第三热处理的温度为 330℃～350℃，时间为 30min～60min；所述第四热处理的温度为 330℃～350℃，时间为 30min～60min。

[0022] 优选的，所述阴极催化剂为 Pt/C 或 Pt 黑，所述阳极催化剂为 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru 黑。

[0023] 优选的，步骤 c) 中所述热压的压力为 3MPa～6MPa，温度为 130℃～150℃，时间为 5min～8min。

[0024] 本发明还提供了一种膜电极，包括依次设置的：阳极支撑层、阳极微孔层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极支撑层和阴极微孔层，所述阴极支撑层的聚四氟乙烯含量为 40wt%～60wt%，所述阴极微孔层的聚四氟乙烯含量为 30wt%～50wt%，所述阴极催化层的全氟磺酸聚合物含量为 5wt%～20wt%，所述阳极支撑层的聚四氟乙烯含量为 10wt%～20wt%，所述阳极微孔层的聚四氟乙烯含量为 10wt%～30wt%，所述阳极催化层的全氟磺酸聚合物含量为 10wt%～30wt%，所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量。

[0025] 与现有技术相比，膜电极中阴极支撑层疏水性材料含量最高，从阴极支撑层至阳极催化层，疏水性逐渐下降，亲水性逐渐增强。本发明通过调控膜电极内部各层亲疏水材料的含量，使从阴极到阳极水传输阻力的梯度下降，使阴极生成的水不易扩散到外部环境，而是向阳极的自发返回，能够有效地解决高浓度纯甲醇进料的被动式 DMFC 运行过程中阳极缺水的问题，极大的提高了燃料电池的工作时间，从而能够提供更高的能量。由于甲醇以溶

液形态在阴阳两极间流动,在返水时可以同时返回一定量的甲醇,使得甲醇的净透过量降低,对电池性能十分有利。本发明提出的膜电极集合体的制备工艺简单易行,成本低廉,结构和性能稳定,能够有效地解决高浓度甲醇条件下阳极缺水的问题。

附图说明

[0026] 图 1 是用于被动式直接甲醇燃料电池的自返水膜电极结构示意图;

[0027] 图 2 是被动式纯甲醇 DMFC 结构示意图;

[0028] 图 3 是采用实施例 4 制备的膜电极的纯甲醇 DMFC 的放电曲线;

[0029] 图 4 是采用实施例 1 制备的膜电极的纯甲醇 DMFC 的放电曲线;

[0030] 图 5 是采用实施例 2 制备的膜电极的纯甲醇 DMFC 的放电曲线;

[0031] 图 6 是采用实施例 3 制备的膜电极的纯甲醇 DMFC 的放电曲线。

具体实施方式

[0032] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0033] 本发明实施例公开了一种膜电极的制备方法,包括以下步骤:

[0034] a) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第一热处理,得到阴极支撑层,所述阴极支撑层中聚四氟乙烯含量为 40wt%~60wt%;

[0035] 在所述阴极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和溶剂组成的浆液后第二热处理,得到阴极微孔层,所述阴极微孔层中聚四氟乙烯含量为 30wt%~50wt%;

[0036] 在所述阴极微孔层表面涂覆由阴极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和溶剂组成的浆料后干燥,得到阴极催化层,所述阴极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 5wt%~20wt%,得到阴极;

[0037] b) 将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第三热处理,得到阳极支撑层,所述阳极支撑层中聚四氟乙烯含量为 10wt%~20wt%;

[0038] 在所述阳极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和溶剂组成的浆液后第四热处理,得到阳极微孔层,所述阳极微孔层中聚四氟乙烯含量为 10wt%~30wt%;

[0039] 在所述阳极微孔层表面涂覆由阳极催化剂、全氟磺酸聚合物溶液和溶剂组成的浆料后干燥,得到阳极催化层,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物含量为 10wt%~30wt%,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于所述阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量,得到阳极,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量;

[0040] c) 将质子交换膜置于所述阴极和所述阳极之间热压,得到膜电极;所述步骤 a) 和步骤 b) 顺序没有先后限制。

[0041] 步骤 a) 为阴极的制备过程,首先制备阴极支撑层,具体为:将支撑体在聚四氟乙烯乳液中浸渍后第一热处理,得到阴极支撑层,所述阴极支撑层中聚四氟乙烯含量为 40wt%~60wt%。在阴极支撑层制备结束后,阴极支撑层疏水材料聚四氟乙烯含量最高,给阴极催化层生成的水向阴极支撑层扩散时增加阻力,从而使水难以向外部环境扩散。

[0042] 所述支撑体优选为多孔碳纸和碳布。本发明中聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 是粘结剂同时又是疏水剂, 优选采用含聚四氟乙烯 40wt%~60wt% 的聚四氟乙烯乳液浸渍支撑体。PTFE 是绝缘材料, 若 PTFE 含量过高会增加膜电极内阻, 显著提高在电阻上的能量损失, 降低电池的性能; 若 PTFE 含量过低, 则阴极疏水能力下降, 难以起到良好的阻水效果。

[0043] 为了控制阴极支撑层中 PTFE 的含量, 本发明制备阴极支撑层时优选采用称量-浸渍-热处理-称量的方法, 即在添加 PTFE 前称量支撑体, 在浸渍和热处理后再称量一次支撑层, 由前后的质量差确定实际 PTFE 的担载量, 按照目标载量重复进行浸渍烧结的操作, 同时通过浸渍时间控制最终阴极支撑层的 PTFE 含量。上述第一热处理的温度优选为 330℃~350℃, 时间优选为 30min~60min。

[0044] 随后为阴极微孔层的制备过程, 具体为: 在所述阴极支撑层表面涂敷由碳粉、聚四氟乙烯乳液、造孔剂和有机溶剂组成的浆液后第二热处理, 得到阴极微孔层, 所述阴极微孔层的 PTFE 含量为 30wt%~50wt%。支撑层和微孔层共同构成电极的扩散层。在制备结束后, 阴极微孔层中也含有疏水材料聚四氟乙烯, 这样使阴极催化层生成的水向阴极支撑层扩散时遇到阻力, 从而使阴极催化层生成的水难以向阴极扩散层方向移动。

[0045] 所述碳粉优选为导电炭黑或碳纳米管, 所述造孔剂优选为碳酸氢铵、氯化铵或草酸铵, 所述有机溶剂优选为乙醇、乙二醇、异丙醇或丙三醇。为了将混合浆液均匀涂敷在支撑层上, 优选采用丝网印刷或平板刮涂的方法涂覆。为了使扩散层的 PTFE 能够起到很好的粘结作用, 所述第二热处理的温度优选为 330℃~350℃, 时间优选为 30min~60min。在阴极微孔层的制备过程中, 造孔剂发生反应生成气体挥发, 溶剂在热处理过程中挥发, 两者质量可忽略, 因此为了得到 PTFE 含量为 30wt%~50wt% 的阴极微孔层, 只需控制碳粉和聚四氟乙烯乳液中聚四氟乙烯的含量。

[0046] 最后为阴极催化层的制备过程, 具体为: 在所述阴极微孔层表面涂覆由阴极催化剂、全氟磺酸聚合物 (Nafion) 溶液和有机溶剂组成的浆料后干燥, 得到阴极催化层, 所述阴极催化层中 Nafion 含量为 5wt%~20wt%。本发明中 Nafion 作为粘结剂同时又作为亲水性材料, 阴极催化层中含有 Nafion 使阴极生成的水集中在阴极催化层而不向阴极扩散层扩散。

[0047] 所述阴极催化剂优选为 Pt/C 或 Pt 黑, 所述有机溶剂优选为乙醇、乙二醇、异丙醇或丙三醇。所述 Nafion 溶液优选为 3wt%~10wt%, Nafion 是离子型亲水聚合物, 同时起到粘结剂的作用。Nafion 聚合物骨架为聚四氟乙烯, 亲水性端基为磺酸根, 在催化层中起到离子导体的作用, 可以增加催化剂与质子交换膜的接触面积, 提高催化剂利用率。若 Nafion 含量过低, 不能实现催化剂与膜的充分接触, 并且催化剂也容易脱落; 若含量过高反而会将会将催化剂离子紧密包裹, 降低催化剂活性面积。

[0048] 在阴极催化层中添加 Nafion 的作用在于提高催化层的亲水性, 使在阴极催化层中生成的水不易扩散入阴极扩散层中。但是, 阴极催化层中 Nafion 的含量过高则会造成在阴极生成的水发生粘结而不易排出, 为水向阳极催化层的扩散造成阻碍。因此本发明控制阴极催化剂中 Nafion 含量为 5wt%~20wt%。

[0049] 步骤 b) 为阳极的制备过程, 阳极支撑层、阳极微孔层和阳极催化层的制备方法与阴极各层是相同的, 只是阳极催化层中 Nafion 的含量为 10wt%~30wt%, 阳极催化层中 Nafion 的含量高于阴极催化层中 Nafion 的含量。在阳极催化层中亲水性材料 Nafion 的含

量高于阴极,阳极催化层表现出较高的亲水性,这样使阴极生成的水更倾向于向阳极催化层扩散,不会滞留在阴极催化层,从而补充阳极催化层反应所需要的水。

[0050] 阳极支撑层可按照阴极支撑层的方法制备,制备结束后,阳极支撑层中 PTFE 的含量为 10wt%~20wt%;同样,阳极微孔层可按照阴极微孔层的制备方法制备,制备结束后,阳极微孔层中 PTFE 含量为 10wt%~30wt%,阳极扩散层中含有疏水性材料,给阳极催化层中的水向阳极扩散层移动时造成阻力,从而使从阴极催化层返流的水集中在阳极催化层,供阳极催化层反应,而不向阳极扩散层方向移动。

[0051] 在阴极和阳极各层制备结束后,为了除去质子交换膜表面的杂质,同时通过水分的浸润提前打开质子交换膜内部的质子传输通道,提高质子电导率,本发明优选对质子交换膜进行预处理,将质子交换膜依次在过氧化氢、稀硫酸和去离子水中加热。质子交换膜是直接甲醇燃料电池的核心组件,它不仅作为电解质氢离子的通道,又作为隔膜隔离两极反应气体。本发明中质子交换膜优选为全氟磺酸膜。

[0052] 最后步骤 c) 为将阴极、阳极与质子交换膜热压成膜电极集合体。热压的目的是将质子交换膜玻璃化,使催化层与质子交换膜的结合更加紧密牢固。热压温度优选为 130℃~150℃,若温度过高,玻璃化程度过大,最终膜电极过于柔软,在压力作用下变形明显,中部和边缘厚度相差很大,使得膜电极整体性能不均;若温度过低,没有达到玻璃化转变温度,膜的表面比较坚韧,热压也很难将催化层与质子交换膜压紧,影响最终膜电极性能。

[0053] 所述热压过程中的压力优选为 3MPa~6MPa,若压力过低,催化层与膜的结合程度达不到要求,在电池组装及放电过程中会发生剥离现象,增大内阻并降低稳定性;若压力过高,膜会严重变形,而且由于催化层表面并不光滑还会把碳纸压碎或膜被压穿。

[0054] 所述热压过程中的热压时间优选为 5min~8min,若时间过短,催化层与质子交换膜的结合不牢固,在电池组装和放电过程中会发生剥离现象,增大电池内阻并降低稳定性,若时间过长,玻璃化程度过大,膜在热压过程中会发生明显的变形,从而造成催化层与膜接触不良,膜的厚度也会降低,增大甲醇的透过,并且还还为电池的组装带来不便。因此必须严格控制热压的时间、温度和压力。

[0055] 本发明还提供了一种膜电极,包括依次设置的:阳极支撑层、阳极微孔层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极支撑层和阴极微孔层,所述阴极支撑层的 PTFE 含量为 40wt%~60wt%,所述阴极微孔层的 PTFE 含量为 30wt%~50wt%,所述阴极催化层的 Nafion 含量为 5wt%~20wt%,所述阳极支撑层的 PTFE 含量为 10wt%~20wt%,所述阳极微孔层的 PTFE 含量为 10wt%~30wt%,所述阳极催化层的 Nafion 含量为 10wt%~30wt%,所述阳极催化层中全氟磺酸聚合物的含量高于阴极催化层中全氟磺酸聚合物的含量。所述质子交换膜优选为全氟磺酸膜。

[0056] 本发明中阴极支撑层中疏水材料 PTFE 的含量最高,因此生成的水很难从阴极支撑层释放到外部环境,这为返水提供了前提。从阴极支撑层到阳极催化层疏水性逐渐降低,亲水性逐渐增强,因此水更容易向阳极方向扩散而不是向外部环境扩散。而对于质子交换膜两侧的催化层,由于阳极的 Nafion 含量高于阴极,阳极亲水性更强,阴极催化层中的水更倾向于向阳极催化层扩散。综上所述,利用膜电极内部各层亲疏水性的差异,构建了从阴极扩散层、阴极催化层到阳极催化层的自发返水通道,这种返水过程不需要外加的动力,也不需要增加膜电极的体积,完全依靠膜电极自身的特性实现。这种自返水过程可以有效的

补充阳极所缺乏的水分,对于高浓度和纯甲醇供料的被动式直接甲醇燃料电池具有重要作用。

[0057] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的膜电极集合体进行详细介绍,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0058] 实施例 1

[0059] a) 质子交换膜预处理:将 DuPont 公司提供的 Nafion117 膜依次在 3vol% 过氧化氢溶液、去离子水、1mol/L 稀硫酸和去离子水中加热处理质子交换膜,溶液和水的温度为 80℃,膜的面积为 5cm×5cm;

[0060] b) 阴极的制备:阴极的扩散层支撑体为日本 TORAY 公司提供的 TGP-H-030 碳纸,面积为 3cm×3cm,采用 50wt% PTFE 乳液浸渍烧结的方法调控碳纸中 PTFE 的含量,得到阴极支撑层;再将 Vulcan XC-72 炭黑、10wt% PTFE 乳液、碳酸氢铵粉末和异丙醇混合,经过超声搅拌制成均匀浆液,并用丝网印刷法涂覆在支撑层上,在 340℃ 下热处理 30min,得到阴极微孔层,其中阴极的碳载量均为 2.0mg/cm²;将阴极催化剂、5wt% Nafion 溶液、碳酸氢铵和异丙醇超声搅拌分散,调制均匀的墨水状混合物,均匀喷涂到阴极微孔层表面上,在烘箱中 60℃ 下干燥得到阴极催化层。电催化剂为 Johnson Matthey 公司生产,阴极催化层采用 Pt 黑,载量为 8.0mg/cm²;

[0061] c) 阳极的制备:阳极的扩散层支撑体为日本 TORAY 公司提供的 TGP-H-030 碳纸,面积为 3cm×3cm,采用 50wt% PTFE 乳液浸渍烧结的方法调控碳纸中 PTFE 的含量,得到阳极支撑层;再将 Vulcan XC-72 炭黑、10wt% PTFE 乳液、碳酸氢铵粉末和异丙醇混合,经过超声搅拌制成均匀浆液,并用丝网印刷法涂覆在支撑层上,在 340℃ 下热处理 30min,得到阳极微孔层,其中阳极的碳载量均为 2.0mg/cm²;将阳极催化剂、5wt% Nafion 溶液、碳酸氢铵和异丙醇超声搅拌分散,调制均匀的墨水状混合物,均匀喷涂到阳极微孔层表面上,在烘箱中 60℃ 下干燥,得到阳极催化层。电催化剂为 Johnson Matthey 公司生产,阳极催化层采用 Pt-Ru 黑,载量为 8.0mg/cm²;

[0062] d) 将阴极、阳极与 Nafion 膜在 3MPa 和 140℃ 下热压 3min 得到自返水膜电极集合体,冷却后置于去离子水中密闭保存。

[0063] 将上述膜电极集合体编号为 MEA-1,MEA-1 的阴极支撑层的 PTFE 含量、阴极微孔层的 PTFE 含量、阴极催化层的 Nafion 含量、阳极支撑层的 PTFE 含量、阳极微孔层的 PTFE 含量以及阴极催化层的 Nafion 含量列于表 1。

[0064] 制备的膜电极集合体结构如图 1 所示,图 1 为被动式直接甲醇燃料电池的膜电极结构示意图。图 1 中从右向左依次为:阴极支撑层 1,阴极微孔层 2,阴极催化层 3,质子交换膜 4,阳极催化层 5,阳极微孔层 6,阳极支撑层 7。

[0065] 实施例 2

[0066] 制备过程与实施例 1 基本相同,区别在于:膜电极的阴极支撑层的 PTFE 含量、阴极微孔层的 PTFE 含量、阴极催化层的 Nafion 含量、阳极支撑层的 PTFE 含量、阳极微孔层的 PTFE 含量以及阴极催化层的 Nafion 含量不同,具体含量列于表 1,膜电极有效尺寸为 3cm×3cm,阳极支撑层和阴极支撑层都采用 TGP-H-030 碳纸,得到膜电极,编号为:MEA-2。

[0067] 实施例 3

[0068] 制备过程与实施例 1 基本相同,区别在于:膜电极的阴极支撑层的 PTFE 含量、阴

极微孔层的 PTFE 含量、阴极催化层的 Nafion 含量、阳极支撑层的 PTFE 含量、阳极微孔层的 PTFE 含量以及阴极催化层的 Nafion 含量不同,具体含量列于表 1,膜电极有效尺寸为 3cm×3cm,阳极支撑层采用 TGP-H-060 碳纸,阴极支撑层采用 TGP-H-030 碳纸,得到膜电极,编号为:MEA-3。

[0069] 实施例 4

[0070] 制备过程与实施例 1 基本相同,区别在于:膜电极的阴极支撑层的 PTFE 含量、阴极微孔层的 PTFE 含量、阴极催化层的 Nafion 含量、阳极支撑层的 PTFE 含量、阳极微孔层的 PTFE 含量以及阴极催化层的 Nafion 含量不同,具体含量列于表 1,膜电极有效尺寸为 3cm×3cm,阳极支撑层和阴极支撑层都采用 TGP-H-030 碳纸,得到传统膜电极,编号为:MEA-C。

[0071] 实施例 5

[0072] 将膜电极嵌在两片集流网之间,集流体为镀金不锈钢网,面积为 3cm×3cm。外侧用双极板夹紧,阳极、阴极极板都为镀金不锈钢片。被动式 DMFC 依靠功能化材料渗透汽化膜实现纯甲醇的供料,它能够让纯甲醇以气体的形式缓慢的释放到阳极扩散层并最终扩散阳极催化层参加反应。用螺钉和螺母通过各组元四个角上的孔拧紧固定组成电池;纯甲醇仓和甲醇缓冲仓作为电池壳体,采用的材料为透明聚酯。在纯甲醇仓上部有进料口,用以注入燃料。在甲醇缓冲仓上有个微小的孔状气体出口,用以排出电池工作时产生的 CO₂ 气体。膜电极有效尺寸为 3cm×3cm。所述的纯甲醇仓的有效体积为 12mL,甲醇缓冲仓的有效尺寸为 3cm×3cm×0.5cm,渗透汽化膜的有效尺寸为 3cm×3cm。

[0073] 相应的单电池结构如图 2 所示,包括纯甲醇贮存仓 8、甲醇缓冲仓 9、渗透膜 10、阳极排气孔 11、阳极催化层 12、质子交换膜 13、阴极催化层 14、阴极扩散层 15 和阳极扩散层 16。

[0074] 将 MEA-1 作为纯甲醇 DMFC 的膜电极,此纯甲醇 DMFC 编号为:纯甲醇 DMFC-1;将 MEA-2 作为纯甲醇 DMFC 的膜电极,此纯甲醇 DMFC 编号为:纯甲醇 DMFC-2;将 MEA-3 作为纯甲醇 DMFC 的膜电极,此纯甲醇 DMFC 编号为:纯甲醇 DMFC-3;将 MEA-C 作为纯甲醇 DMFC 的膜电极,此纯甲醇 DMFC 编号为:纯甲醇 DMFC-C。

[0075] 分别将纯甲醇 DMFC-1、纯甲醇 DMFC-2、纯甲醇 DMFC-3 和纯甲醇 DMFC-C 在常温常压的室内环境中进行放电测试。甲醇仓中注满纯甲醇后需将进料口密封以防止纯甲醇损失。再向缓冲仓内注满水润湿膜电极以保证 DMFC 的启动。然后在恒定电流 100mA 下持续放电并记录电池电压变化,直至电压降至 0.05V 以下停止,这期间不进行水分和甲醇的补充。

[0076] 图 3 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-C 的放电曲线,图 4 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-1 的放电曲线,图 5 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-2 的放电曲线,图 6 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-3 的放电曲线。

[0077] 从图 3 可以看出,电流为 0 时,开路电压 (OCV) 在 0.7V 以上,放电之后电压降至 0.4V 左右。从 10h 至 100h,电池电压为 0.32V ~ 0.36V,相对比较稳定,呈缓慢下降趋势。这期间甲醇的扩散速度大于甲醇的消耗速度,燃料供应充足。100h 后电压开始显著下降,通过观测纯甲醇仓中甲醇含量发现,甲醇浓度足够维持 100mA 下电池的稳定运行。在其他参数不变的前提下,这是由于阳极水分的缺乏。此时缓冲仓的水分早已完全挥发,没有水分补充,扩散到阳极的甲醇就无法进行电氧化反应,电池因此无法正常运行。在 140h 时电压降

至 0V, 此时纯甲醇仓仍剩余较多未反应的甲醇。

[0078] 图 4 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-1 的放电曲线, 对比图 3 可以看出, 在 100h 之后, 电池电压依然保持一个平缓下降趋势, 150h 以后才显著降低, 持续放电时间在 200h 以上。在相同的电池装置和放电条件下, MEA-1 通过添加剂含量的调控形成从阴极支撑层到阳极催化层水传输阻力的梯度差异, 在其内部成功实现了阴极水分向阳极的返流, 更多的甲醇与返回的水流在阳极催化层发生电氧化反应, 因此延长了电池的放电时间。

[0079] 图 5 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-2 的放电曲线, 从图 5 可以看出, MEA-2 稳定放电时间在 130h 以上, 不过比 MEA-1 短。依据表 1 数据可以看出: 与 MEA-1 相比, MEA-2 阴极各层的水传输阻力差别较小, 水向阳极返流的趋势不明显, 因此放电时间较短。

[0080] 图 6 是恒定 100mA 下纯甲醇 DMFC-3 的放电曲线, 从图 6 可以看出, MEA-3 的表现比 MEA-1 好, 稳定放电时间达到 160h。从表 1 的数据可以看出, 与 MEA-1 相比, MEA-3 阴极各层间的水传输阻力差别更大, 整体电阻更小, 并且阳极采用较厚的 TGP-H-060 碳纸可以有效控制甲醇的扩散速度, 因此达到了更长的放电时间。

[0081] 表 1 实施例制备的膜电极的各层组分含量

[0082]

组别	阴极支撑层 (PTFE%)	阴极微孔层 (PTFE%)	阴极催化层 (Nafion%)	阳极催化层 (Nafion%)	阳极微孔层 (PTFE%)	阳极支撑层 (PTFE%)
MEA-1	50%	30%	10%	20%	20%	10%
MEA-2	40%	35%	10%	15%	20%	20%
MEA-3	60%	30%	15%	20%	10%	30%
MEA-C	20%	20%	15%	15%	20%	20%

[0083] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0084] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

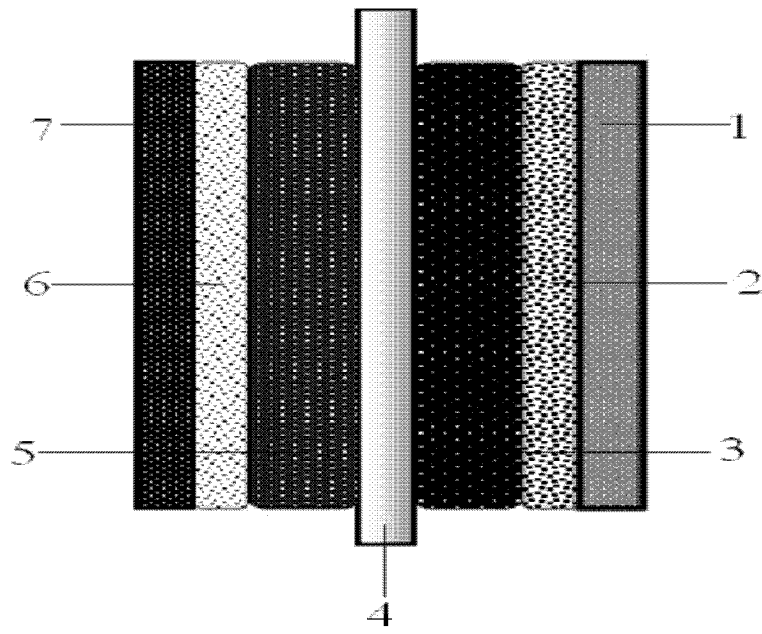


图 1

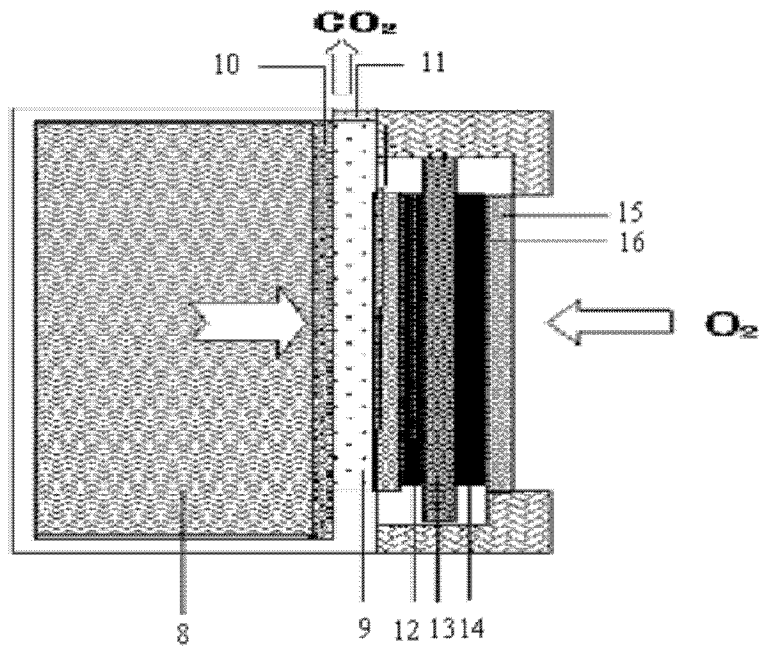


图 2

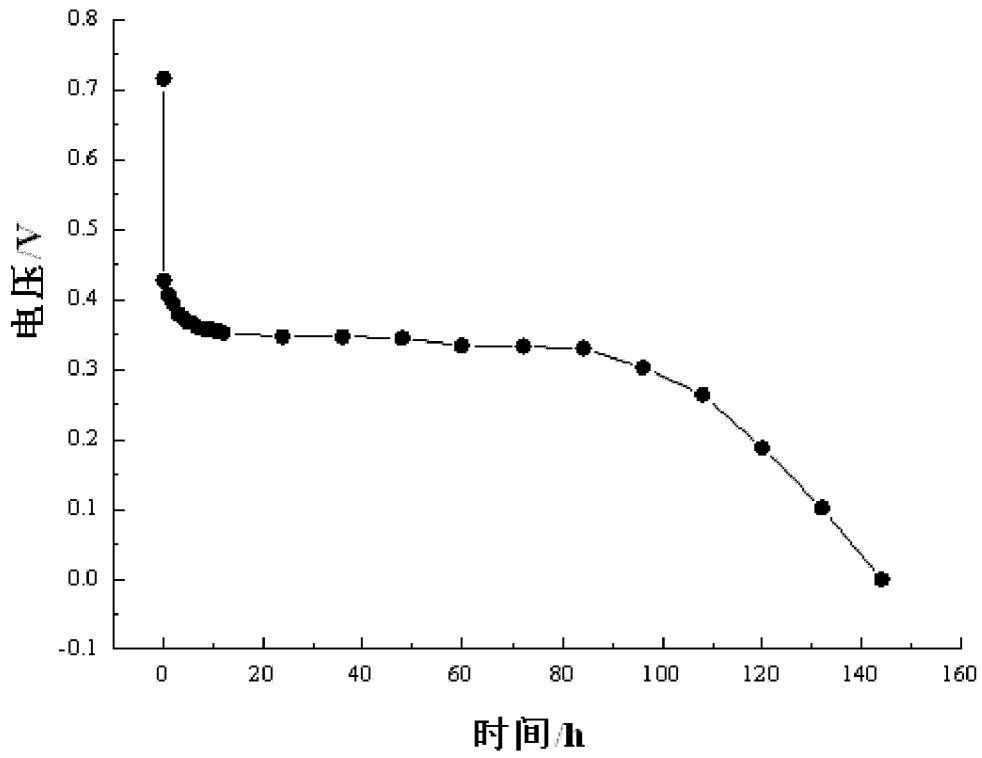


图 3

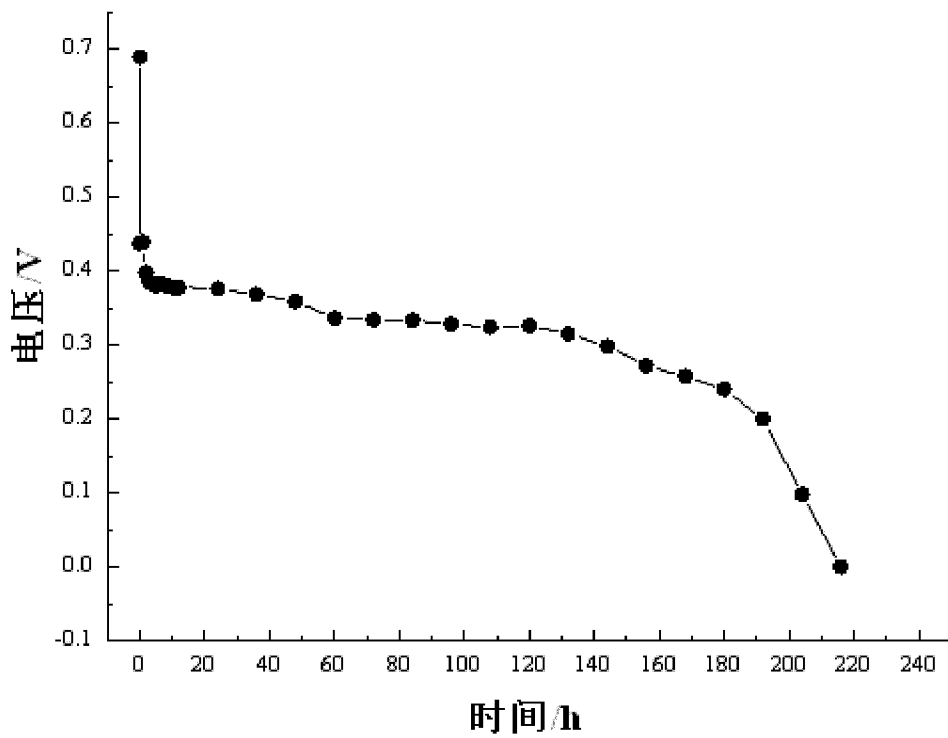


图 4

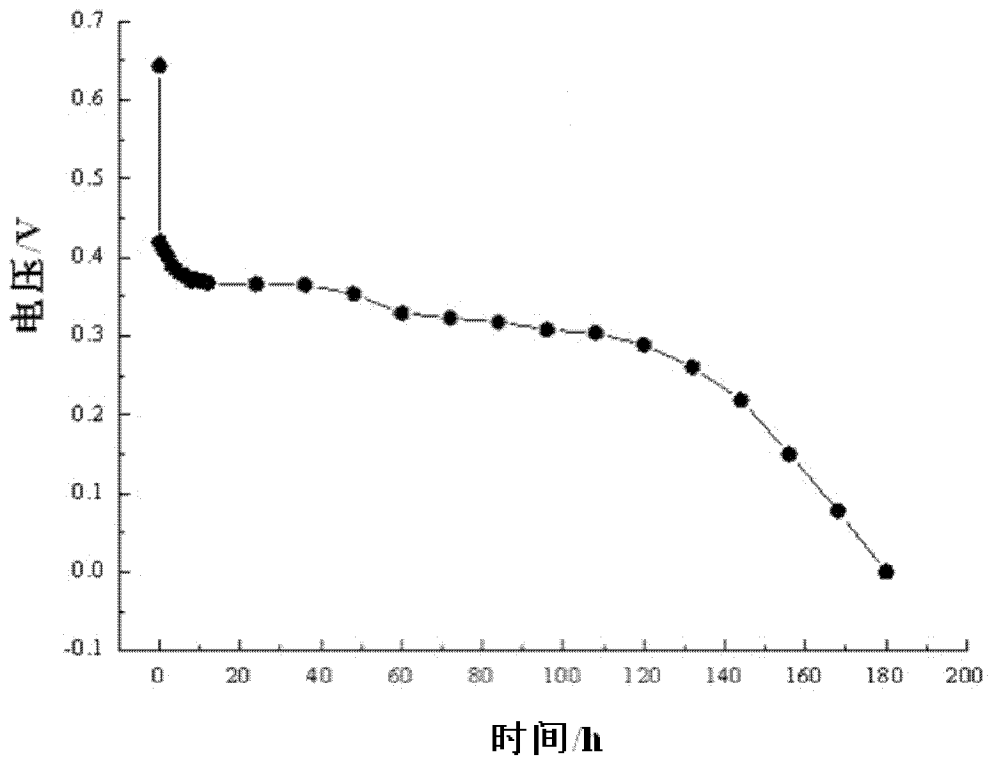


图 5

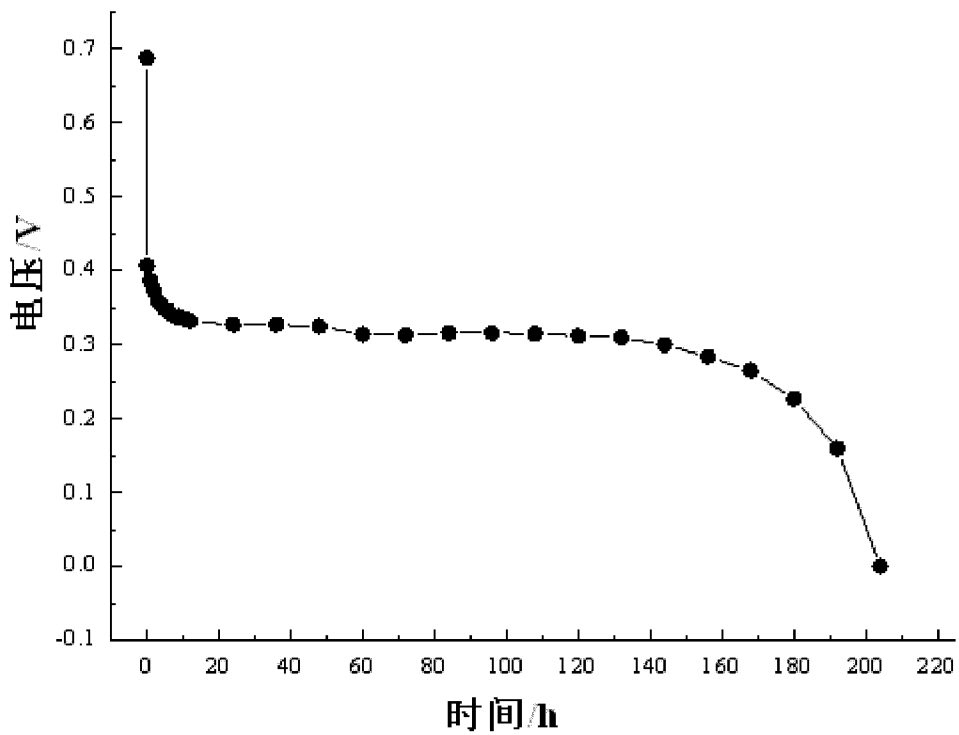


图 6