



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102687318 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080059081. 2

(22) 申请日 2010. 12. 22

(30) 优先权数据

61/288, 950 2009. 12. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061812 2010. 12. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/087846 EN 2011. 07. 21

(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 梁晓广 关兆辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/66(2006. 01)

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 8/02(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1939960 A1 , 2008. 07. 02, 说明书第
[0038] 段.

JP P2007-335163 A , 2006. 06. 13, 全文.

US 2002/0192530 A1 , 2002. 12. 19, 说明书
第 [0114]-[0131]、图 5、表 2.

US 2003/0008195 A1 , 2003. 06. 09, 说明书
第 [0003]、[0017]-[0021]、[0051]-[0056].

W0 2004/102722 A2 , 2004. 11. 25, 全文.

审查员 崔海洋

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

包含混合碳粒的膜电极组件

(57) 摘要

本发明提供了燃料电池膜电极组件中的透气层,所述透气层包含可提供相对亲水和相对疏水路径的第一和第二种类型的碳粒的混合物。在一些实施例中,所述第一种类型的碳粒以低于所述第二种类型的碳粒的速率氧化。在一些实施例中,所述第一种类型的碳粒为石墨化碳粒,并且所述第二种类型的碳粒不为石墨化碳粒。

1. 一种燃料电池膜电极组件,其包含至少一个透气层,所述透气层包含重量比介于 99:1 和 5:95 之间的第一和第二种类型的碳粒的混合物,在被结合到所述膜电极组件中之前,所述混合物被混合,使得所述第一和第二种类型的碳粒成为在至少一个透气层上分配的精细共混物,其中所述第一种类型的碳粒以低于所述第二种类型的碳粒的速率氧化,其中所述第一种类型的碳粒为石墨化碳粒,其中所述第二种类型的碳粒不为石墨化碳粒,其中所述第二种类型的碳粒的表面积介于 200 和 1000m²/g 之间,并且其中所述至少一个透气层为包含催化剂的阴极层或包含催化剂的阳极层中的至少一个。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件,其包含重量比不超过 95:5 的所述第一和第二种类型的碳粒。

3. 根据权利要求 1 所述的燃料电池膜电极组件,其包含重量比为至少 50:50 的所述第一和第二种类型的碳粒。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的燃料电池膜电极组件,其中所述至少一个透气层为气体扩散层 (GDL)。

5. 一种燃料电池膜电极组件,其包含至少一个透气层,所述透气层包含重量比介于 99:1 和 5:95 之间的第一和第二种类型的碳粒的混合物,其中所述第一种类型的碳粒以低于所述第二种类型的碳粒的速率氧化,并且其中所述至少一个透气层为以下层中的至少一个:包含催化剂的阴极层与聚合物电解质膜之间的子层;以及包含催化剂的阳极层与聚合物电解质膜之间的子层。

包含混合碳粒的膜电极组件

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池膜电极组件中的透气层,该透气层包含可提供相对亲水和相对疏水路径的第一和第二种类型的碳粒的混合物。

发明内容

[0002] 简而言之,本发明提供了一种包含至少一个透气层的燃料电池膜电极组件 (MEA),所述透气层包含重量比介于 99:1 和 5:95 之间的第一和第二种类型的碳粒的混合物,其中所述第一种类型的碳粒以低于所述第二种类型的碳粒的速率氧化。在一些实施例中,所述第一种类型的碳粒为石墨化碳粒。在一些实施例中,所述第二种类型的碳粒不为石墨化碳粒。在一些实施例中,所述 MEA 包含重量比不超过 95:5 的第一和第二种类型的碳粒。在一些实施例中,所述 MEA 包含重量比为至少 50:50 的第一和第二种类型的碳粒。在一些实施例中,所述第一种类型的碳粒的表面积介于 10 和 200m²/g 之间。在一些实施例中,所述第二种类型的碳粒的表面积介于 200 和 1000m²/g 之间。在一些实施例中,所述透气层为包含催化剂的阴极层、包含催化剂的阳极层、气体扩散层 (GDL) 或气体流场板。

具体实施方式

[0003] 本发明提供了一种包含至少一个透气层的燃料电池膜电极组件,所述透气层包含两种不同类型的碳粒的混合物。

[0004] 膜电极组件

[0005] 根据本发明的膜电极组件 (MEA) 或聚合物电解质膜 (PEM) 可适用于诸如燃料电池的电化学电池。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,通常包括铂金属。所述 PEM 在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 MEA 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。在其他实施例中,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。用在本文中的术语“电极层”和“催化层”可互换使用。

[0006] 根据本发明的所述 PEM 可以包括任何合适的聚合物电解质。适用于本发明的聚合物电解质通常带有结合到常见主链上的阴离子官能团,通常为磺酸根基团 (当被质

子中和时形成磺酸基),但也可以包含羧酸根基团(当被质子中和时形成羧酸基)、去质子化的酰亚胺基团、去质子化的磺酰胺基团和去质子化的酰胺基团或质子化时形成酸的其他官能团。适用于本发明的聚合物电解质通常是高度氟化的,最通常是全氟化的。适用于本发明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))。聚合物电解质可以为四氟乙烯 (TFE) 和 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 的共聚物,如美国专利申请 10/322,254、10/322,226 和 10/325,278 中所述。所述聚合物通常具有 1200 或更小的当量重量 (EW) 并更通常为 1100 或更小。在一些实施例中,可以使用不常用的低 EW 聚合物,通常为 1000 或更小,更通常为 900 或更小,并且更通常为 800 或更小,与使用更高 EW 的聚合物相比通常具有改善的性能。

[0007] 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,包括棒涂、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,通常在 120℃ 或更高,更通常在 130℃ 或更高,最通常在 150℃ 或更高的温度下退火。在根据本发明方法的一些实施例中,只在退火之后而不是在退火之前向膜中加入添加剂,因此它们的存在不影响退火状态,例如可以提高膜的 Tg,因此要求更高的退火温度。PEM 通常具有小于 50 微米,更通常小于 40 微米,更通常小于 30 微米,并且最通常约 25 微米的厚度。

[0008] 根据本发明的 PEM 可以另外包括多孔支撑体,例如一层膨胀的 PTFE 等,其中所述多孔支撑体的孔中容纳所述聚合物电解质。根据本发明的 PEM 可以不包括多孔支撑体。根据本发明的 PEM 可以包括交联聚合物。

[0009] 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、液压轴承模涂、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。

[0010] 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。典型的碳载催化剂粒子为 50-90 重量 % 的碳与 10-70 重量 % 的催化剂金属,催化剂金属通常包括用于阴极和阳极的 Pt。在一些实施例中,催化剂金属包括用于阳极的重量比介于 1:2 和 4:1 之间的 Pt 和 Ru。通常,所述催化剂以催化剂油墨的形式施加到所述 PEM 或所述 FTL 上。作为另外一种选择,可以将催化剂油墨施加到转移基底上,加以干燥,随后作为贴花施加到所述 PEM 或所述 FTL 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。所述油墨通常包含 3-40% 的固体(即聚合物和催化剂),并且更通常包含 10-25% 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。所述油墨通常包含 0-75% 的一元醇和 0-20% 的多元醇。此外,油墨可包含 0-2% 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。

[0011] 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。

[0012] 在使用时,通常把根据本发明的 MEA 置于两块刚性板(称为分配板,也称为双极板(BPP)或单极板)之间。类似于所述 GDL,所述分配板必须导电。所述分配板通常由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制成。所述分配板通常通过一个或多个雕刻、磨铣、模制或模压在面向所述 MEA 的表面的导流通道来向和自 MEA 电极表面分配反应物或产物流体。这些通道有时被标志为流场。分配板可以向和自层叠件中的两个连续的 MEA 分配流体,其中一个面将燃料引向第一个 MEA 的阳极,而另一面将氧化剂引向下一个 MEA 的阴极(并且除去产物水),从而称为术语“双极板”。作为另外一种选择,分配板可以只在一侧上具有通道,以只在该侧上向或自 MEA 分配流体,这可以称为“单极板”。如本领域所用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。

[0013] 混合碳粒

[0014] 本发明提供了一种包含至少一个透气层的燃料电池膜电极组件,所述透气层包含两种不同类型的碳粒的混合物。在一些实施例中,所述两种类型的碳粒以不同的速率氧化,从而形成混合了离散的亲水区和疏水区的结构。据信,此结构可以提供良好且可调节的输水能力的有益效果,同时保持良好的气体传送和电气能力。在一些实施例中,第一种类型的碳粒为石墨化碳粒,并且第二种类型的碳不为石墨化碳。在燃料电池的操作期间,可施加高电势(相比氢参比,通常高于 1.2V),这足以氧化非石墨化碳,使其具有亲水性。石墨化碳的氧化速率远低于非石墨化碳,因此预计其能保持疏水性。

[0015] 在一些实施例中,所述第一种类型的碳粒的表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$,通常介于 10 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更通常介于 30 和 $150\text{m}^2/\text{g}$ 之间,并且更通常介于 50 和 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间。在一些实施例中,所述第二种类型的碳粒的表面积大于 $200\text{m}^2/\text{g}$,通常介于 200 和 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更通常介于 300 和 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间,并且更通常介于 400 和 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间。通常通过 BET 法(Brunauer、Emmett、Teller 法)来测量表面积。在各个实施例中,所述第一种类型的碳粒可表面石墨化、充分石墨化或石墨化至中等程度。

[0016] 根据本发明的定制的双碳材料可以同时实现良好的输水特性和气体传送特性。在氧化之后,所述双碳材料形成了离散的液态水传送区和气体传送区,从而实现了良好的气体和液态水传送。氧化时,双层碳材料可达到非石墨化材料被氧化的状态,从而形成使得易于输水的亲水区。然而,气体仍然可以易于通过该材料的其他区域传送。

[0017] 在一些实施例中,将所述第一和第二种类型的碳粒混合,以在添加至 MEA 层之前形成精细共混物。在一些实施例中,例如通过浇铸和干燥将每种类型单独成形为一个整体,然后研磨成所需尺寸的粒子,此后将这些粒子混合,以在添加至 MEA 层之前形成共混物。

[0018] 在一些实施例中,所述第一和第二种类型的碳粒的重量比不超过 99:1,在一些实施例中不超过 95:5,并且在一些实施例中不超过 90:10。在一些实施例中,所述第一和第二种类型的碳粒的重量比为至少 5:95,在一些实施例中为至少 25:75,在一些实施例中为至少 50:50,并且在一些实施例中为至少 75:25。

[0019] 在一些实施例中,将所述第二种类型的碳在用于燃料电池期间氧化。在一些实施例中,例如通过从外部电源向燃料电池施加电势,将所述第二种类型的碳在结合到燃料电池组中之后的特殊步骤中氧化。在一些实施例中,例如通过以下方法中的一种或多种:酸

洗、施加高电势或表面改性,将所述第二种类型的碳在结合到 MEA 中之后但在结合到燃料电池组中之前氧化。在一些实施例中,例如通过以下方法中的一种或多种:酸洗、施加高电势或表面改性,将所述第二种类型的碳在结合到 MEA 中之前氧化。

[0020] 包含混合碳粒的 MEA 层

[0021] 本发明提供了一种包含至少一个透气层的燃料电池膜电极组件,所述透气层包含两种不同类型的碳粒的混合物。所述透气层可为以下中的一者或多者:包含催化剂的阴极层、包含催化剂的阳极层、阴极侧 GDL、阳极侧 GDL、阴极侧气体流场板、阳极侧气体流场板、或添加层诸如包含催化剂的阴极层与 PEM 之间的子层、包含催化剂的阳极层与 PEM 之间的子层、包含催化剂的阴极层与 GDL 之间的夹层、包含催化剂的阳极层与 GDL 之间的夹层、阴极侧 GDL 上的微孔层或其他表面层、阳极侧 GDL 上的微孔层或其他表面层。

[0022] 包含两种不同类型的碳粒的混合物的透气层可视情况另外包含催化剂材料诸如含铂催化剂。包含两种不同类型的碳粒的混合物的透气层可视情况另外包含附加疏水材料,诸如含氟聚合物(如 PTFE、FEP 或 Teflon[®] AF)。

[0023] 在不脱离本发明范围和原理的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的,并且应当理解,本发明并不受以上说明的示例性实施例的不当限制。