



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027918.X

[45] 授权公告日 2010年2月24日

[11] 授权公告号 CN 100592563C

[22] 申请日 2004.9.14

[21] 申请号 200480027918.X

[30] 优先权

[32] 2003.9.26 [33] EP [31] 03021845.7

[32] 2003.12.16 [33] EP [31] 03028850.0

[86] 国际申请 PCT/EP2004/010252 2004.9.14

[87] 国际公布 WO2005/031906 英 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.27

[73] 专利权人 保罗·谢勒学院

地址 瑞士菲利根

[72] 发明人 H·-P·布拉克 G·G·谢勒尔
L·古布勒

[56] 参考文献

US2003113604A1 2003.6.19

US6444343B1 2002.9.3

US5656386A 1997.8.12

US4605685A 1986.8.12

CN1341283A 2002.3.20

审查员 崔琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 邹雪梅

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

[54] 发明名称

膜电机组件(MEA)、其制备方法以及待组装到MEA中的膜的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了制备待组装到膜电机组件中的膜的方法,包括在含有至少一种溶剂的液体中或者含有至少一种溶剂的所述蒸汽相的气氛中,通过控制所述溶剂在导离子膜中的含量使所述导离子膜溶胀的步骤。而且,公开了采用导离子膜制备膜电机组件的方法,包括以下步骤:提供处于预溶胀状态的导离子膜;在所述导离子膜的两侧涂覆电极层,以形成夹层;和热压所述夹层以形成所述夹层的前述层的导离子性结合。另外,公开了包括热压夹层的膜电机组件,所述夹层包括电极层、导离子膜和另一电极层,从而在所述热压之前采用处于预溶胀状态的所述导离子膜。

1. 一种制备待组装到膜电极组件中的膜的方法,包括在含有至少一种溶剂的液体中或者含有至少一种溶剂的蒸汽相的气氛中,通过控制所述溶剂在导离子膜中的含量使所述导离子膜溶胀的步骤,并且所述导离子膜被导离子性聚合相涂覆,以及将膜上的离聚物转变成不溶固体的形式,并在热压之前对其进行重新溶胀。
2. 权利要求 1 的方法,特征在于所述导离子膜是辐射接枝膜。
3. 权利要求 2 的方法,特征在于所述辐射接枝膜的接枝度是 5-50 摩尔%。
4. 权利要求 3 的方法,特征在于所述辐射接枝膜的接枝度是 10-40 摩尔%。
5. 权利要求 2、3 或 4 的方法,特征在于所述导离子膜是通过使用接枝溶液来辐射接枝的,所述接枝溶液包括交联单体,所述交联单体的含量是 5-25%。
6. 权利要求 5 的方法,特征在于所述交联单体的含量小于 20%。
7. 权利要求 1 或 2 的方法,特征在于在所述溶胀步骤之前,
 - a) 所述导离子膜在强酸溶液中处理 10-120 分钟的时间;和
 - b) 使用冲洗水冲洗所述如此处理的导离子膜。
8. 权利要求 7 的方法,特征在于在所述溶胀步骤之前,
 - a) 所述导离子膜在强酸溶液中处理 10-120 分钟的时间;和
 - b) 使用冲洗水冲洗所述如此处理的导离子膜直到所述冲洗水为中性为止。
9. 权利要求 1-4 任一项的方法,特征在于所述导离子膜被导离子性聚合相浸渍。
10. 一种采用根据前述任一权利要求制备的导离子膜制备膜电极组件的方法,包括下列步骤:
 - a) 提供处于预溶胀状态的导离子膜;
 - b) 在所述导离子膜的两侧涂覆电极层,以形成夹层;和
 - c) 热压所述夹层以形成所述夹层的上述各层的导离子性结合。
11. 权利要求 10 的方法,特征在于在所述导离子膜的两侧,在所述电极层和所述导离子膜之间设置了催化活性层。

12. 权利要求 10 的方法, 特征在于采用选自碳布、碳纸和碳毡之一作为电极层。

13. 权利要求 12 的方法, 特征在于以亲水液体形式施加选自碳布、碳纸和碳毡之一作为电极层。

14. 权利要求 13 的方法, 特征在于以极性和氢键合溶剂形式施加选自碳布、碳纸和碳毡之一作为电极层。

15. 权利要求 10 的方法, 特征在于所述热压条件选自下列条件的至少之一:

a) 温度范围为 70-150℃;

b) 压力范围为 2-30MPa; 和

c) 热压处理的持续时间范围为 15-400 秒。

16. 权利要求 15 的方法, 特征在于所述温度范围为 90-120℃。

17. 权利要求 15 的方法, 特征在于所述压力范围为 5-18MPa。

18. 权利要求 15 的方法, 特征在于所述热压处理的持续时间范围为 60-240 秒。

19. 权利要求 10 的方法, 特征在于所述催化活性层包括选自铂、钌、铑、铱、镍、稀土和过渡金属和其混合物的至少之一。

20. 一种根据前述权利要求 10-19 任一制备的膜电极组件, 其包括热压夹层, 所述夹层包括电极层、导离子膜和另一电极层, 从而在所述热压之前采用处于预溶胀状态的所述导离子膜。

21. 权利要求 20 的膜电极组件, 特征在于所述导离子膜的深度范围是 5-250 μm 。

22. 权利要求 21 的膜电极组件, 特征在于所述导离子膜的深度范围是 20-200 μm 。

膜电机组件 (MEA)、其制备方法以及 待组装到 MEA 中的膜的制备方法

技术领域

本发明涉及制备膜电机组件的方法以及制备待组装到膜电机组件中的膜的方法。而且，本发明涉及膜电机组件。

背景技术

人们需要制备具有最优化界面的膜电机组件 (MEA) 的快速简单方法。如同 Huslage 等 [J.Huslage, T.Rager, B.Schnyder and A.Tsukada, "Radiation-grafted membrane/electrode assemblies with improved interface", *Electrochim.Acta* 48 (2002) 247-254] 讨论的那样, 制备这种与辐射接枝交联膜的最优化界面是本领域一直没有解决的问题。具体而言, 他们注意到电化学界面形成欠佳的特征在于燃料电池性能不稳定、运行长时间才能获得稳态性能、以及甚至在延长的燃料电池测试后膜和电极之间的粘合性差。所以, 显然, MEA 的电化学界面最优化对于在燃料电池应用中获得高性能相当重要。例如, 这种界面的最优化使得采用相同燃料电池部件, 例如, 膜和电极等, 可以实现更好的电池极化性能以及更高的功率密度。

如同 Huslage 等所述, 在含有低接枝度的辐射接枝交联膜的 MEA 中, 尤其难以获得最优的电化学界面。解决这种界面问题相当重要, 因为 Huslage 等和随后的 Kuhn 等人 (H.Kuhn, L.Gubler, T.J.Schmidt, G.G.Schmidt, H.-P.Brack, K.Simbek, T.Rager and F.Geiger, "MEA Based on Radiation-Grafted PSI-Membrane : Durability and Degradation Mechanisms", *Proceedings of the 2nd European PEFC Forum*, 2003 年 7 月 2-6 日, ISBN 3-905592-13-4, 第 69-77 页) 都验证了这种膜可以在燃料电池中在稳态条件下运行数千小时, 而不会观察到燃料电池输出的损失或者膜或电池性质或性能的下降。

在上述 Huslage 等的文献或者在例如欧洲专利 EP0667983B1 中, 描述了这种辐射接枝膜的常规制备方法。通常, 它们用 25 μ m 厚的 FEP 基聚合物制备, 并采用了含有约 10 体积%交联剂, DVB, 的单体溶液。

这些膜通常具有约 18-20 质量%的接枝度, Brack 等人 (H.-P.Brack, D.Fischer, M.Slaski, G.Peter and Günther G.Scherer, “Crosslinked Radiation-Grafted Membranes, Proceedings of the 2nd European PEFC Forum, 2003 年 7 月 2-6 日, ISBN 3-905592-13-4, 第 127-136 页”) 报导了它们的光谱性能以及接枝组分的异构体比。

Huslage 等报导了通过限制接枝度到相当低的值改善了膜的机械性能, 而且在低接枝度下的相应电导率损失可以通过改进膜/电极界面而得到补偿。

根据 Huslage 等的文献, “通过 Nafion[®] 涂覆膜和热压技术获得了在膜和商业可得气体扩散电极之间具有改进界面的 MEA”。

不幸的是, 这些进步并不能成功复制。在根据 Huslage 等的教导通过 Nafion[®] 涂覆膜和热压技术由辐射接枝膜制备最优化的 MEA 方面的工作, 得到了相当令人惊奇的结果: 单独 (1) Nafion-涂覆和 (2) 热压这两个步骤, 不能得到在燃料电池中具有有利电化学性质, 比如低欧姆电阻或者低电荷输送电阻, 或者具有有利性能性质的 MEA。

在现有技术研究中, 发现 Supramaniam Srinivasan 公开的文章强调的主要突破是使铂加载量减少 10 倍, 从约 4mg cm^{-2} 到 0.4mg cm^{-2} 或以下。例如, S.Srinivasan 和 P.Costamanga 在 “Quantum jumps in the PEMFC science and Technology from the 1960s to the yeas 2000 Part I.Fundamental scientific aspects”, J.Power Sources, 102(2001)242-252 中对这个突破进行了评论。他认为这个突破是源于(i)电催化剂的 BET 表面能的增加, 和 (ii) 通过用质子导电 Nafion[®] 膜浸渍在电极中扩展了 3 维电化学活性区。在同一文献中, S.Srinivasan 等声称“在所需温度 (130-140℃)、压力 (2000psi) 和时间 (大约 1 分钟) 的条件下”, 将电极热压成膜。但是, 不幸的是, S.Srinivasan 等完全没有提到有关在热压之前对膜的预处理或预调整。

另外, 他们教导的热压应该在接近玻璃转变温度进行也不明确。不清楚他们是指热压过程中膜形式的玻璃转变温度, 还是其它类型预处理膜的玻璃转变温度。另外, 术语“接近”没有具体化, 可以是指一摄氏度或数摄氏度。也没有说明在低于、等于或高于玻璃转变温度的热压之间是否有差异或优选。

所以, 本发明的目标是提供制备膜电极组件的方法, 以及制备其

中所用的膜的方法，以及提供结合、寿命和性能性质得到改善的膜电极组件。

发明内容

一般而言，本发明概念包括在热压过程中控制膜的水含量，因为已经证明该参数对于获得最优化的 MEA 界面和有利的电化学性质和燃料电池性能而言很重要。下面将对本发明和各种实施方案以及付诸实施进行描述，并可以从所附权利要求中对其进行研究。

所以，在高压和/或高温条件下将处于溶胀状态的导离子膜和两个电极结合在一起，其中所述溶胀状态的特征在于该材料具有相对高的表面能或者和水具有低的接触角。通过将所述导离子膜暴露到一种或多种液体溶剂或者含有一种或多种溶剂的蒸汽相的气氛中，很容易改变所述导离子膜的溶胀状态。膜溶胀的方法并没有具体限制。这种溶剂的非限制性实例包括水、乙二醇、丙胺、丙醇、丙酸、和丙醛、乙酮、乙腈、N-乙醇酸丁酯、N,N'-二-正丁基乙酰胺、二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、1,3-二氧戊环、二甲基乙酰胺、N,N'-二甲基丁酰胺、碳酸二甲酯、N,N'-二甲基癸酰胺、二甲氧基乙烷、二甲基乙烷磺酰胺、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基亚丙基脲、二甲基亚砷、亚硫酸二甲基酯、2,5-二甲氧基四氢咪喃、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊-2-酮)、乙醇酸乙酯、 $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCHF}(\text{CF}_3)$ 、 γ -丁内酯、丙烯酸甲酯、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二氧戊环、甲醇、甲酸甲酯、乙醇酸甲酯、甲基叔丁基醚、N-丁基胺、N-甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸异丙烯酯、聚(乙二醇)、4-(1-丙烯氧基甲基)-1,3-二氧戊-2-酮、环丁砷、四丁基铵、磷酸三乙酯、四氢咪喃和 3-甲基悉尼酮。在一个实施方案中，离子交换膜在去离子水中于约 80℃ 的温度处理约 4 或 5 小时。

在本发明中所用的膜类型没有具体限制。任何能够在目标操作温度传输质子的有机或无机或有机/无机或者复合膜都是合适的。所述有机组分可以本质上是聚合的。膜的组成和化学结构也没有限制。膜通常根据所需膜性质，比如，导电率、尺寸稳定性、气体分离、甲醇不可渗透性或机械性质，进行选择。离聚物膜的一些非限制性例子包括氟化单体，比如四氟乙烯和导离子型或酸性共聚单体或其前体的共聚

物。这种聚合物的非限制性例子是 DuPont 的全氟磺酸 (PFSA) 聚合物 Nafion[®]膜, 或者来自 Asahi Glass (Flemion membrane), Asahi Chemical 或者 Dow 的相关材料。这些离聚物膜材料也可以以复合物形式使用, 比如来自 Gore 的 PRIMEA[®] MEA 中的复合微强化膜的情况。膜的组成、形状和形式并没有具体限制。这些全氟化膜在进行 MEA 组装之前通常通过用强酸溶液短时间处理进行清洁并完全变成酸形式。在一个实施方案中, 它们在溶胀前用约 35 重量%的硝酸溶液处理 1 小时。在酸处理后, 通常通过用水冲洗该膜直到冲洗水变成中性而从该膜上去除酸。

在有些情况下, 可以通过在 MEA 制备中用另一种导离子聚合物相浸渍该膜以扩充三维电化学活性区的体积或者改善膜的表面或结合性质, 来提高 MEA 和燃料电池的电化学性能。所述浸渍可以通过本领域公知的方法, 比如用导离子聚合物比如 Nafion[®]聚合物或者其它全氟化的、部分氟化的或者未氟化的离聚物喷涂或者浸渍该膜来实施。在完成了所述浸渍工艺后, 膜可以在高温干燥, 对于 Nafion[®]聚合物而言通常是 100-140°C, 以便去除残余溶剂并将所述离聚物转变成不溶固体的形式。

在一个实施方案中, 膜是辐射接枝膜。辐射接枝膜的组成和结构没有具体限制。通常, 和膜材料的初始量相比, 接枝度为 10-40 摩尔%。例如, 所述辐射接枝膜可以由多种基础聚合物膜制备, 所述基础聚合物膜包括氟聚合物, 比如 PTFE 和其共聚物包括 FEP、ETFE 或 PVDF, 或者聚烯烃, 比如聚乙烯、聚丙烯和其共聚物。用于制备膜的辐射类型没有具体限制, 包括电磁辐射比如 UV 或 X 射线或者粒子辐射比如电子束。在有些情况下, 为了最小化基础聚合物的降解, 选择真空或惰性辐射气氛。薄膜接枝可以和辐射工艺同时, 或者接枝可以在辐射后步骤中进行。

如果在后续步骤中进行接枝, 辐射过的衬底可以储存在低温下和/或者如果反应位点不稳定则可以在惰性气氛下。用于接枝的单体的物理形式可以是气体或液体, 而且单体可以或者是纯的, 或者是用溶剂或惰性物质稀释的, 和/或是和一种或多种另外单体的混合物。可以采用任何自由基活性单体, 包括乙烯基、苯乙烯类或丙烯酸类单体。单体可以根据膜所需的性质进行选择。例如, 如果需要膜能导离子, 则

可以选择具有酸性、碱性、盐或两性官能度的单体或其前体。具有酸性、碱性、盐或两性官能度的单体的非限制性例子包括乙烯基膦酸、乙烯基磺酸、3-[(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基)二甲基胺基]丙烷磺酸酯、苯乙烯磺酸钠、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、4-乙烯基吡啶。还可以采用可用作前体来引入酸性、碱性和两性基团的单体。非限制性例子包括苯乙烯类单体，比如苯乙烯、 α,α,β -三氟苯乙烯、 α -氟苯乙烯和乙烯基苄基氯、和其衍生物。本领域公知的交联单体，比如二乙烯基苯或者二(乙烯基苯基)乙烷，可用来改变这些膜的溶胀、气体或液体交叉性质、或者稳定性和持久性。这种交联单体在接枝溶液中的含量应在一定百分比的范围内，不超过25%，优选不超过20%。该溶液可以被加入苯乙烯到100%。所述接枝的聚苯乙烯链可以随后采用本领域公知方法进行衍生以在该膜中产生酸性、碱性或两性官能度。例如，可以通过后续氨基化再和含水氢氧化物发生离子交换来引入阴离子交换基团，可以通过用强酸，比如溶解在卤化溶剂中的氯磺酸或者硫酸或者三氧化硫处理来引入阳离子交换基团。这些膜的全酸形式通常通过首先用碱性溶液处理，然后在酸中再生，最后用水冲洗来获得。在一个实施方案中，新鲜的磺化膜首先用0.1M的NaOH处理至少约12小时，然后在2M H₂SO₄中处理约5小时。

电极形状、形式、结构和组成没有具体限制。通常，它们是导电性的，而且另外在其上或内部可以具有催化剂。通常，它们具有使得气态或液体试剂传输或扩散通过其结构的至少某些区域的能力。电极材料的非限制性例子包括碳布、碳纸或者碳毡。例如，在燃料电池电极的情况下，为了催化电化学氧化或还原反应，可以采用另外的催化剂。催化剂的非限制性例子包括铂碳、铂黑或者与其它金属比如钌或者金属氧化物的铂合金、和Raney镍以及炭黑。一些这些合金可以用来有助于使电极表面被CO和其它物质的中毒最小化，以及有助于对甲醇、其它醇物质或者甚至烃的氧化进行催化。通过用导离子聚合相浸渍以在电极中扩充3维电化学活性区的体积，可以显著改善电极、MEA和燃料电池的电化学性能。所述浸渍可以通过本领域公知的方法，比如用导离子聚合物比如Nafion[®]聚合物或者其它全氟化的、部分氟化的或者未氟化的离聚物喷涂、浸渍或者润湿所述电极的表面来实施。在完成了所述浸渍工艺后，该电极可以在高温干燥，对于Nafion[®]

聚合物而言通常是 100-140℃，以便去除残余溶剂并将所述离聚物转变成不溶固体的形式。

根据本发明制备膜电极组件可以描述如下：导离子膜在溶剂比如水中预溶胀。请注意在 MEA 组装工艺中使该膜保持在溶胀的、增塑状态，特征在于表面能增加而且表面更有亲水性。通过选择溶剂，可以很容易改变溶胀对膜的机械性能和表面性质的影响。

例如，极性和氢键合溶剂溶胀得更好，因此更显著地影响含有极性和氢键合官能团比如酸性、碱性或两性官能团的膜的机械性质和表面性质。通过本领域公知的方法，包括所选溶剂的挥发性、暴露到溶剂中的时间以及其浓度、溶剂暴露的方法、膜在溶胀后暴露的气氛、以及在 MEA 热压之前的所述暴露时间，可以很容易控制膜的溶胀程度。在一个实施方案中，在 MEA 组装之前，可以通过喷涂、浸渍、溅射或者本领域公知的其它方法在膜上施加催化剂涂层。

通常，随后将溶胀形式的膜和两个电极紧密接触放置，每侧一个电极。该 MEA 夹层随后在高压和高温下热压一段时间。精确的热压条件并没有具体限制，最优条件在某种程度上取决于膜和电极性质，比如硬度、表面能、和机械与化学稳定性。可以对温度、压力和时间条件进行各种组合。例如，采用较高温度通常使得能够采用短些的热压时间或者较低的压力。在另一种情况下，采用较高的压力使得能够采用低一些的温度和较短的热压时间。在又一种情况下，采用较长的压制时间使得能够采用较低的温度和压力。通常，可以采用约 60-约 150℃ 的热压温度。在一个实施方案中，温度为约 110℃。一般而言，不希望采用太高的温度，因为这可能导致膜干燥或甚至分解，尤其在有氧的情况下。温度太低可能导致 MEA 结合差。通常，可以施加约 2-约 30Mpa 的热压压力。在一个实施方案中，所加压力为约 5-约 18MPa。另外，太高的压力可能导致降解，太低的压力可能导致结合差。热压处理的时间可以在约 15 秒-约 10 分钟之间变化。在一个实施方案中，时间为约 3 分钟。

这些 MEA 的应用并没有具体限制。这些 MEA 可以应用到各种电化学工艺、电池和器件，例如，在燃料电池、电解电池和电池组中。这些电化学电池可以单独使用，或者以多个电池串联或并联连接的组件形式使用。燃料电池可以采用气态或液态形式的多种燃料提供能

量, 所述燃料比如氢、甲醇或者重整产品, 或者以纯形式或者以和其它组分的混合物形式。燃料电池可以采用各种或者气态或者液体形式的氧化剂, 比如氧或空气, 或者以纯形式或者以和其它组分的混合物形式, 来操作。

附图说明

图 1 含有工作实施例和对比实施例中所述各种 MEA 的燃料电池的典型电池极化曲线。

图 2 含有在工作实施例和对比实施例中所述的各种 MEA 的燃料电池的电化学阻抗光谱学测量的典型结果。

具体实施方式

本发明首先通过和电化学实验室的燃料电池课题组以及材料 II 课题组 (都属于 Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland) 的合作而付诸实施。制备了辐射接枝膜。它们由购自 DuPont, Circleville, OH, USA 的 25 μm 厚的 FEP 薄膜 (FEP 100A) 制备。应该指出的是, 膜的深度应该为 5-250 μm , 优选为 20-200 μm 。膜根据 Huslage 等描述的方法制备, 在本文中称作 FEP-25 膜。采用 3kGY 的辐射剂量以及在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时反应时间为 3.5h。接枝溶液含有相对于苯乙烯的 10 体积%的交联剂, DVB。酸性形式的膜在去离子水浴中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 溶胀约 5 小时。所得膜的接枝度是 18-20 质量%, 而且离子交换能力为 1.25-1.35mEq/g。

为了比较, 从 DuPont 公司购买了 Nafion[®] N-112 膜。这种膜材料首先在浓硝酸 (65%) 在去离子水中的 1:1 (体积:体积) 溶液中, 于 90 $^{\circ}\text{C}$ 处理 1 小时。随后, Nafion[®] 膜通过在多个去离子水浴中于约 95 $^{\circ}\text{C}$ 溶胀数小时进行重复处理直到所述浴中的水保持中性为止。所述膜具有约 0.9mEq/g 的离子交换容量以及约 20 质量%的水溶胀。

所有溶胀的膜材料储存在去离子水中, 直到其在通过热压制备 MEA 的过程中进行处理为止。

这些工作实施例中的电极是来自 E-TEK 的 ELAT 型碳布基电极, Pt 加载量为 0.6mg cm^{-2} 。所述电极通过用 0.5 质量%的 Nafion 溶液喷涂然后在真空下于 130 $^{\circ}\text{C}$ 干燥约 2 小时, 进行 Nafion 涂覆。施加的 Nafion 的量为约 0.6-0.7mg cm^{-2} 。

浸渍 Nafion 的膜在真空烘箱中于 120℃干燥 1 小时。然后，将膜浸在 0.5 重量%的 Nafion[®]离聚物溶液中。1 小时后，取出膜，轻轻甩掉表面上的溶液，将试样放置在通风橱中于室温干燥约 1 小时。随后，通过将膜在真空烘箱中于 120℃固化 2 小时，使 Nafion[®]离聚物涂层变得不溶解。通过将试样浸入室温的水中而使随后将以湿态结合到电极上的膜重新溶胀。

用可溶性 Nafion[®]离聚物浸渍辐射接枝膜的另一工艺使膜在处理后的脆性较小。在这种更温和的工艺中，膜在真空烘箱中于 60℃干燥至少 1 小时，优选数小时。然后，将膜浸入到 0.5 重量%的 Nafion[®]离聚物溶液中过夜。取出膜，轻轻甩掉过量的溶液。使试样在通风橱中室温干燥约 2 小时。随后，将膜在真空烘箱中于 60℃干燥 2 小时。

评价了四种基于 FEP25 辐射接枝膜的 MEA 的性能，并将其和含有 Nafion[®]112 的标准 MEA 进行比较。两个试样以制备状态使用（没有用 Nafion[®]离聚物浸渍）。在膜制备后将其在水中保存。

工作实施例 1：在实验 V150 中，采用了接枝度为 19.1%的 FEP-25 膜。该膜在热压前没有用 Nafion[®]离聚物浸渍。采用常规热压条件（120℃/18MPa/3 分钟）热压溶胀状态（FEP-hp（湿））的膜。检查 MEA 的泄漏情况，然后在下述的氢/氧燃料电池测试台中测试。

对比实施例 1：在试验 V203 中，由接枝度为 19.5%的 FEP-25 膜制备 MEA。该膜在热压之前也没有用 Nafion[®]离聚物浸渍。这种膜在热压（FEP-hp）之前在烘箱中于 60℃干燥 1 小时（没有真空）。所有其它 MEA 制备条件和上述相同。

工作实施例 2：在试验 V213 中，采用了接枝度为 19.1%的 FEP-25 膜。该膜用 Nafion[®]离聚物浸渍，如前节所述。该试样在已经在室温下于水中进行了重溶胀过夜的条件下于湿态（FEP-ni-hp（湿））热压。直接从水中取出膜，用织物吸干表面上的水。然后，将膜和两个电极接触放置。然后，将 MEA 夹层快速放置在热压模具中，在较柔和条件下（110℃/5MPa/3 分钟）层压，因为发现当采用标准热压条件时浸渍的膜容易开裂。较柔和的结合条件不会导致层压质量出现可观察到的劣化。

对比实施例 2：在实验 V211 中，由接枝度为 17.9%的 FEP-25 膜制备 MEA。用 Nafion[®]离聚物浸渍膜，根据工作实施例 2（V213）的

方法制备 MEA，除了在该对比实施例中在 Nafion 涂层于 120℃ 固化后，(FEP-ni-hp)，在试样从固化的烘箱中取出后，所述膜以干态结合，如上所述。

对比实施例 3: 在试验 V208 中，从湿态的 Nafion® 112 膜(N112-hp (湿)) 制备 MEA。

表 1 对制备的 MEA 进行了总结。

表 1、采用具有 $0.6\text{mg}_{\text{pt}}\text{cm}^{-2}$ 的 ETEK 电极,制备 MEA 的膜。

MEA	接枝度	IEC	膜状态	Nafion® 浸渍	热压条件
	[%]	[mmol g ⁻¹]			
COMP EX 3	-	0.95	湿	-	120°C / 18 MPa / 3 分
N112- hp(湿)					
COMP EX 1	19.5	1.44	干	不	120°C / 18 MPa / 3 分
FEP-hp WE 1					
FEP- hp(湿)	19.9		湿	不	120°C / 18 MPa / 3 分
COMP EX 2	17.9	1.35	干	是	110°C / 5 MPa / 3 分
FEP-ni- hp WE 2					
FEP-ni- hp(湿)	19.0	1.33	湿	是	110°C / 5 MPa / 3 分

这些 MEA 在 PSI 的燃料电池组的测试台中进行测试。燃料电池测试在具有 30cm^2 活性面积的单电池中进行。电池在纯 H_2 和 O_2 下操作，采用的气体流速为电池电流所需量的 1.5 倍。电池温度为 80℃，在出口处的反应气体压力为 1 巴。氢气通过鼓泡穿过温度为 80℃ 的水而变湿润，氧气在供给电池时无需变湿润。在启动期间，电池在 0.05Ω 的

恒定内阻下操作，直到达到约 5W 的性能。然后，将操作模式转为 14.6A 的恒定电流 (500mA cm^{-2})。

MEA 的原位表征：一旦 MEA 在启动后进行了调整而且达到了稳定性能，则通过极化试验和电化学阻抗光谱学对 MEA 进行原位表征。图 1 给出了各种 MEA 的典型电池极化曲线。对于极化试验而言，电池电流密度逐步从开环电压变到最大电流密度。每一点的平衡时间是 20 秒。电化学阻抗光谱学在 500mA cm^{-2} 的恒定电池电流密度下，采用得自 Zahner Elektrik (Kronach, Germany) 的阻抗全套工具进行。扰动频率通常在 100mHz-25kHz 之间变化。图 2 给出了对在工作实施例和对比实施例中描述的 MEA 进行表征的结果。通过这种电化学阻抗光谱学方法原位测得的欧姆电阻和电荷输送电阻总结在表 2 中。

结果总结：图 1 给出了含有工作实施例和对比实施例的 MEA 的燃料电池的典型电池极化曲线。如果 MEA 采用热压同时膜处于溶胀状态，则含有基于辐射接枝膜的 MEA 的电池的极化性质得到了显著改善。无论膜在热压之前是否用 Nafion[®] 离聚物浸渍（分别比较工作实施例 2 和对比实施例 2，以及比较工作实施例 1 和对比实施例 1），这种改善都很显著。

实施例	实验号	R_{ohm} mOhm cm^{-2}	R_{ct} mOhm cm^{-2}
工作实施例1	V150	132	222
对比实施例1	V203	132	358
工作实施例2	V213	124	229
对比实施例2	V211	129	297
对比实施例3	V208	101	195

表 2 通过电化学阻抗光谱学原位测定的工作实施例和对比实施例的 MEA 阻抗的总结

图 1 含有工作实施例和对比实施例中所述各种 MEA 的燃料电池的典型电池极化曲线。在 MEA 已经在启动后进行了调整而且达到稳定性能后，通常约 100-150 小时，进行测量。V150 (FEP25-hp (湿))

实际上在约 2350 小时后测量，但是和该 MEA 的较早测量相比，性能上没有下降。

图 2 含有在工作实施例和对比实施例中所述的各种 MEA 的燃料电池的电化学阻抗光谱学测量的典型结果。在 MEA 已经在启动后进行了调整而且达到稳定性能后，通常约 100-150 小时，进行测量。V150 (FEP25-hp (湿)) 实际上在约 2350 小时后测量，但是和该 MEA 的较早测量相比，性能上没有下降。

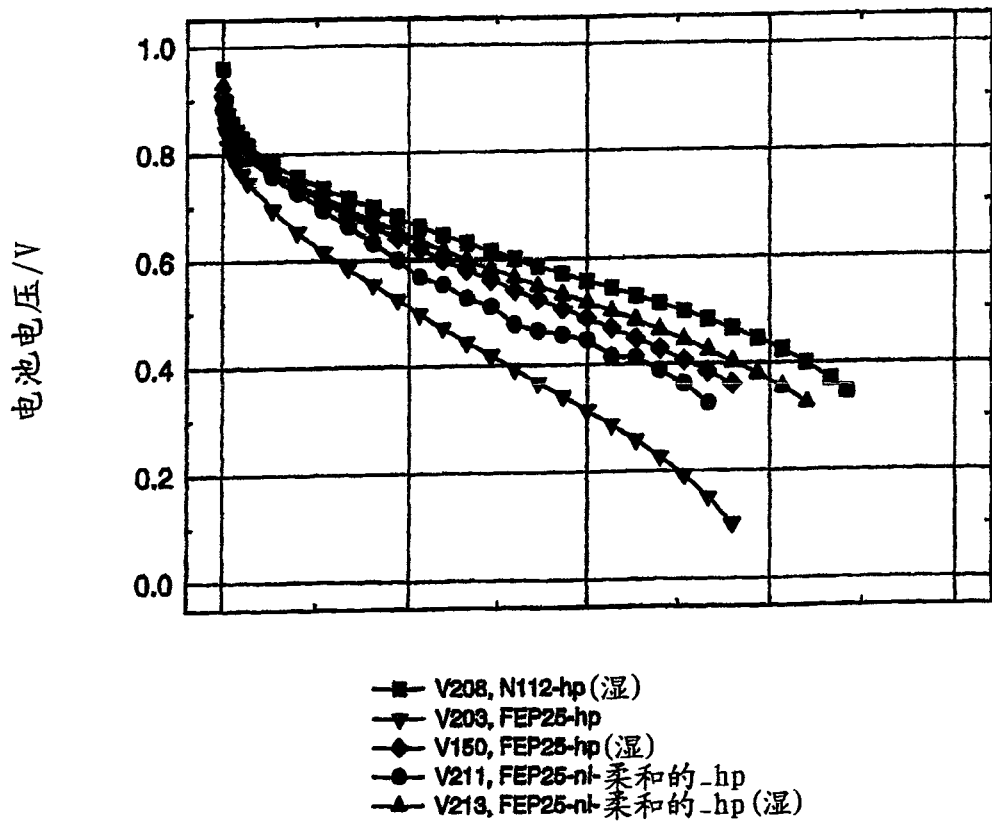


图 1

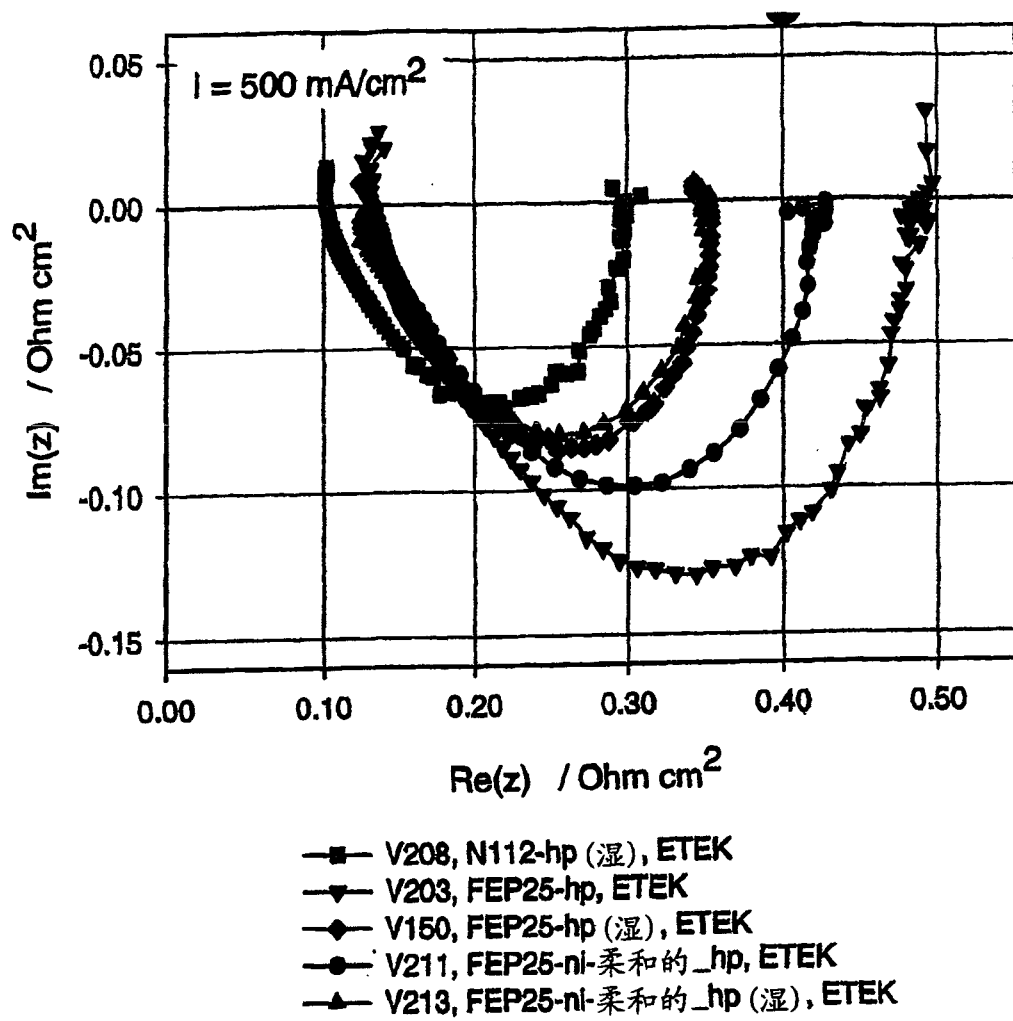


图 2