



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127677.6

[43] 公开日 2004 年 4 月 7 日

[11] 公开号 CN 1487610A

[22] 申请日 2003.8.13 [21] 申请号 03127677.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 刘长鹏 邢 巍 韩 飞 陆天虹

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 质子交换膜燃料电池电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于质子交换膜燃料电池电极的制备方法。采用将催化剂、PTFE 和低级醇混合，用超声波发生器分散加机械搅拌 0.5 - 30 分钟，在模板内，通过刮涂的方法转移到碳纸或碳布上来制备质子交换膜燃料电池电极，之后在 20 - 120℃ 下真空干燥 2 - 24 小时，再于 150 - 350℃ 空气或氩气保护下烧结 0.5 - 2 小时，然后表面喷涂 Nafion 原液，再于 20 - 120℃ 下真空干燥 2 - 24 小时。此方法不仅能够对电极催化层的厚度进行有效的控制，催化层的厚度得以大大降低且十分均匀，而且可以快速、大量制备大面积的电极制备。可操作性高，制备过程迅速，操作简便易行，无需特殊设备，具有很好的重现性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种质子交换膜燃料电池电极的制备方法，其特征在于采用质子交换膜燃料电池使用的催化剂，加入低级醇和重量比为 10% 的聚四氟乙烯乳液，加入比例为：催化剂：低级醇：聚四氟乙烯乳液 = 10mg : 0.8-8g : 11-67mg，用超声波发生器分散，加机械搅拌 0.5-30 分钟，将分散好的混合物转移到 0.3-1.0mm 的模板内，通过刮涂，均匀地转移到碳纸或碳布上，在 20-120°C 下真空干燥 2-24 小时，再于 150-350°C 空气或氩气保护下烧结 0.5-2 小时，然后表面喷上用低级醇稀释后的 Nafion 原液，再于 20-120°C 下真空干燥 2-24 小时，最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 10-40wt%，聚合物电解质 Nafion 占 5-25wt%。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述低级醇为乙醇、丙醇或异丙醇。

质子交换膜燃料电池电极的制备方法

技术领域

本发明属于质子交换膜燃料电池电极的制备方法。

背景技术

质子交换膜燃料电池(以 H₂ 或甲醇为燃料)由于具有能量转换效率高、无噪声、无污染、灵活性大等特点及其广阔的应用前景,现已成为国际性的研究热点之一。在这类电池中,电极的制备工艺是影响电池性能的关键问题之一,涉及到催化剂的用量及有效利用率、电极的形态、电阻和电导等诸多方面。在燃料电池 30 多年的发展过程中,人们先后研究了涂膏法[Makoto Uchida, *J. Electrochem Soc*, **142**, 2(1995)]、浇铸法[A. C. Ferreira, S. Srinivasan, *Extd. Abs.94-1, The Electrochemical Society*, NJ1994]、滚压法[E. J. Taylor, *J. Electrochem Soc* **139**, L45 (1993)]、溅射法[Shinichi Hirano, et al. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-diposited Pt layer electrodes. *Electrochimica acta*. 1997,42(10):1587~1593]、电化学催化技术[M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J Electrochem Soc*, **22**, 1(1992) , E. J. Taylor, et al. preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchang-membrane furl cells. *Journal of electrochemical society*. 1992,139(5):L45~L46]等多种电极制备工艺,使电池性能得到了不断的提高。

然而，上述这些方法或多或少都存在一些问题。一方面，上述方法如涂膏法、浇铸法、滚压法制备的电极厚度较大，催化层内传质距离增加，导致大电流放电时电极产生严重的浓差极化，催化剂层的电阻也较大。同时要使用大量的催化剂，降低了催化剂的利用率。另一方面，有些方法如滚压法、溅射法、电化学催化技术等方法的制备工艺相对复杂，需要特殊的设备，增加了制备时间和费用。再有就是除了滚压法以外，其他方法只适合于制备小面积的电极，对于较大面积的电极不适用，如涂膏法、浇铸法对于大电极难以保证电极的均一性；溅射法、电化学催化技术对于大电极在仪器上无法满足要求。

发明内容

本发明的目的是提供一种质子交换膜燃料电池电极的制备方法。采用将催化剂、聚四氟乙烯乳液和低级醇如乙醇、丙醇、异丙醇进行混合，在厚度为 0.3-1.0mm 的模板内通过刮涂的方法制备质子交换膜燃料电池电极。模板通过将不同厚度的塑封膜挖去中间部分，用双面胶粘结在平整的玻璃板上制得。制备的电极在使用较少催化剂的情况下，不降低或提高电极的性能，可以快速、大量制备各种面积的电极。

本发明采用质子交换膜燃料电池使用的催化剂，加入低级醇和重量比为 10% 的聚四氟乙烯乳液，加入比例为：催化剂：低级醇：聚四氟乙烯乳液=10mg：0.8-8g：11-67mg，用超声波发生器分散，加机械搅拌 0.5-30 分钟，将分散好的混合物转移到模板内，模板厚度为 0.3-1.0mm，通过刮涂，均匀地转移到碳纸或碳布上，在 20-120℃

下真空干燥 2-24 小时,再于 150-350°C 空气或氩气保护下烧结 0.5-2 小时,然后表面喷上用低级醇稀释后的 Nafion 原液,再于 20-120°C 下真空干燥 2-24 小时,最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 10-40wt%, 聚合物电解质 Nafion 占 5-25wt%。

由于本发明首先将催化剂和 PTFE 乳液用低级醇高度分散,充分搅拌振荡,然后刮涂到支撑层,因此催化剂颗粒均匀地分布到了催化层中,并且由于在刮涂的过程中有横向剪切力和纵向的压力,使得催化剂层颗粒之间结合紧密,使 PTFE 更易形成网状结构,在热压后与质子交换膜结合牢固。由于使用具有一定厚度的模板,此方法还能够对电极催化层的厚度进行有效的控制,催化层的厚度得以大大降低且十分均匀。这种方法适用于制备各种面积的电极,对大面积的电极更适合。实验结果表明,采用这种方法制备电极获得很好的性能。

本发明制备质子交换膜燃料电池电极的方法与以往报道的各种燃料电池电极制备方法相比具有如下的优点:(1) 提供了一种大面积电极的制备方法;(2) 可操作性高,制备过程迅速,操作简便易行,无需特殊设备;(3) 降低了催化剂用量,催化剂中贵金属的利用率大大提高;(4) 具有很好的重现性。

具体实施方式

实施例 1: 将 40mgPt/C、40mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和乙醇混合,用超声波发生器分散、同时机械搅拌 1 分钟,将分散好的混合物转移到厚度为 0.3mm 的模板内,通过刮涂均匀地转移到面积为 4 cm² 的碳纸上,30°C 下真空干燥 12 小

时, 250°C 氩气保护下烧结 6 小时, 表面喷涂用乙醇稀释后的 Nafion 原液, 再于 80°C 下真空干燥 2 小时, 分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 30wt%, 聚合物电解质 Nafion 占 15wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质, 阴极氧气作为氧化剂, 电极放电电流可达到 0.15A/cm², 电极功率密度可达 40-60mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 20%。

实施例 2: 将 200mgPt/C、200mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合, 用超声波发生器分散、同时机械搅拌 2 分钟, 将分散好的混合物转移到厚度为 0.5mm 的模板内, 通过刮涂均匀地转移到面积为 50 cm² 的碳纸上, 80°C 下真空干燥 2 小时, 340°C 下热处理 1 小时, 表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液, 再于 80°C 下真空干燥 2 小时, 分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 20wt%, 聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质, 阴极氧气作为氧化剂, 电极放电电流可达到 0.18A/cm², 电极功率密度可达 40-72mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 30%。

实施例 3: 将 300mgPt/C、300mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和丙醇混合, 用超声波发生器分散、同时机械搅拌 5 分钟, 将分散好的混合物转移到厚度为 0.8mm 的模板内, 通过刮涂均匀地转移到面积为 50 cm² 的碳布上, 80°C 下真空干燥 2 小时, 340°C 下热处理 1 小时, 表面喷涂用丙醇稀释后的 Nafion 原

液，再于 80°C 下真空干燥 2 小时，分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 20wt%，聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质，阴极氧气作为氧化剂，电极放电电流可达到 0.16A/cm²，电极功率密度可达 40-60mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 25%。

实施例 4：将 400mgPt/C、400mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合，用超声波发生器分散、同时机械搅拌 8 分钟，将分散好的混合物转移到厚度为 0.4mm 的模板内，通过刮涂均匀地转移到面积为 50 cm² 的碳纸上，80°C 下真空干燥 3 小时，340°C 下热处理 2 小时，表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液，再于 80°C 下真空干燥 3 小时，分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 20wt%，聚合物电解质 Nafion 占 15wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质，阴极氧气作为氧化剂，电极放电电流可达到 0.20A/cm²，电极功率密度可达 40-80mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 30%。

实施例 5：除了将碳纸换成碳布外，其余与实施例 4 相同，电极放电电流可达到 0.18A/cm²，电极功率密度可达 40-70mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 25%。

实施例 6：将 500mgPt/C、500mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合，用超声波发生器分散、同时机械搅拌 10 分钟，将分散好的混合物转移到厚度为 1.0mm 的模板

内，通过刮涂均匀地转移到面积为 100 cm^2 的碳纸上， 80°C 下真空干燥 2 小时， 340°C 下热处理 1 小时，表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液，再于 80°C 下真空干燥 2 小时，分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 20wt%，聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质，阴极氧气作为氧化剂，电极放电电流可达到 0.18 A/cm^2 ，电极功率密度可达 $40\text{--}80\text{ mw/cm}^2$ 。比采用涂膏法制备的电极性能高出 30%。

实施例 7: 将 600 mgPt/C 、 600 mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合，用超声波发生器分散、同时机械搅拌 5 分钟，将分散好的混合物转移到厚度为 0.5 mm 的模板内，通过刮涂均匀地转移到面积为 100 cm^2 的碳纸上， 100°C 下真空干燥 10 小时， 340°C 下热处理 2 小时，表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液，再于 100°C 下真空干燥 2 小时，分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 30wt%，聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质，阴极氧气作为氧化剂，电极放电电流可达到 0.20 A/cm^2 ，电极功率密度可达 $60\text{--}80\text{ mw/cm}^2$ 。比采用涂膏法制备的电极性能高出 35%。

实施例 8: 将 800 mgPt/C 、 800 mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合，用超声波发生器分散、同时机械搅拌 5 分钟，将分散好的混合物转移到厚度为 0.6 mm 的模板内，通过刮涂均匀地转移到面积为 144 cm^2 的碳纸上， 100°C 下真空干燥

10 小时, 340°C 下热处理 2 小时, 表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液, 再于 100°C 下真空干燥 2 小时, 分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 30wt%, 聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质, 阴极氧气作为氧化剂, 电极放电电流可达到 0.20A/cm², 电极功率密度可达 60-80mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 35%。

实施例 9: 除了将碳纸换成碳布外, 其余与实施例 8 相同, 电极放电电流可达到 0.18A/cm², 电极功率密度可达 40-70mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 30%。

实施例 10: 将 1500mgPt/C、1500mgPtRu/C 催化剂分别与浓度为 10wt% 的聚四氟乙烯乳液和异丙醇混合, 用超声波发生器分散、同时机械搅拌 10 分钟, 将分散好的混合物转移到厚度为 1.0mm 的模板内, 通过刮涂均匀地转移到面积为 225 cm² 的碳纸上, 100°C 下真空干燥 10 小时, 340°C 下热处理 2 小时, 表面喷涂用异丙醇稀释后的 Nafion 原液, 再于 100°C 下真空干燥 2 小时, 分别制得阳极和阴极。最后得到的催化剂层中聚四氟乙烯占 30wt%, 聚合物电解质 Nafion 占 20wt%。将此电极制成电极/膜集合体后组装电池进行测试。阳极采用甲醇溶液作工作物质, 阴极氧气作为氧化剂, 电极放电电流可达到 0.20A/cm², 电极功率密度可达 60-80mw/cm²。比采用涂膏法制备的电极性能高出 40%。