



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016563.0

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1661838A

[22] 申请日 2005.2.1

[21] 申请号 200510016563.0

[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 廖建辉 邢 巍 马红超 刘长鹏
苏 怡 薛新忠 单义斌

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 燃料电池自增湿膜电极的制备方法

[57] 摘要

本发明以炭纸、炭布、炭毡、多孔泡沫金属片泡沫镍或泡沫钛多孔薄片作为导电性载体，将含有炭载催化剂与疏水性含氟聚合物乳液和扩孔剂的混合物涂覆在导电性载体上，其中：炭载催化剂中所含的催化剂金属在导电性载体上的含量为：0.02~3 毫克/平方厘米，含氟聚合物在金属导电性载体上的含量：0.1~2 毫克/平方厘米；将载体在 100~200℃ 温度下、1~7MPa 压力下热压 1~5 分钟，在 300~500℃ 烧结后，再涂含有炭载催化剂与离子聚合物溶液的混合物，室温干化后，取两张这样的导电性载体，夹住一张厚度为：45~250 微米的离子交换膜，导电性载体的催化剂层朝向离子交换膜，然后在 100~160℃、1~7MPa 压力下热压 1~5 分钟，制成膜电极。

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

1、一种燃料电池自增湿膜电极的制备方法，以炭纸、炭布这些导电性多孔薄片作为导电性载体，将含有炭载催化剂与疏水性含氟聚合物乳液及扩孔剂、增粘剂、水的混合物涂覆在导电性载体上，其中：炭载催化剂中所含的催化剂金属在导电性载体上的含量为：0.02~3毫克/平方厘米，含氟聚合物在载体上的含量：0.1~2毫克/平方厘米，将此载体在100~200℃温度下热压，在300~500℃烧结后，再涂含有炭载催化剂与离子聚合物溶液的混合物，其中后加入的炭载催化剂中所含的催化剂金属在载体上的含量为0.05~3毫克/平方厘米，干态离子聚合物在载体上的含量为0.5~2毫克/平方厘米，室温干化后，取两张这样的导电性载体，夹住一张离子交换膜如商品名为Nafion的全氟乙烯质子交换膜，离子交换膜的厚度为45~250微米，导电性载体的催化剂层朝向离子交换膜，然后在100~160℃热压制成膜电极。

2、如权利要求1所述的一种燃料电池自增湿膜电极的制备方法，其特征在于炭载催化剂是炭载铂催化剂或炭载铂钨催化剂，它是以活性炭为基础，将金属铂和钨负载在活性炭的表面，形成具有很大活性面积的催化剂。

3、如权利要求1所述的一种燃料电池自增湿膜电极的制备方法，其特征在于所述疏水含氟聚合物主要是指聚四氟乙烯、氟化乙烯-丙烯共聚物（FEP）、聚三氟氯乙烯及类似的含氟聚合物。

4、如权利要求 1 所述的一种燃料电池自增湿膜电极的制备方法，其特征在于所述离子聚合物及离子交换膜主要是指在室温下呈固态、具有离子交换基因、含氟的高分子均聚物或共聚物，其中至少有一个单体单元部份或全部氟化；聚合物含有很多侧链，其端部为酸基、碱基或盐类基团。

燃料电池自增湿膜电极的制备方法

技术领域

本发明属于燃料电池自增湿膜电极的制备方法。

背景技术

关于膜电极的制造，中国专利 CN98109696.4 中 E.拉默尼等描述了一种通用的制造方法：将活性炭或其它导电炭与聚四氟乙烯乳液混合均匀后，涂在载体炭纸或炭布或其它导电载体上，热处理后再涂一层含有催化剂、聚四氟乙烯乳液、离子聚合物溶液的混合物，然后用两张这样的载体夹住一张离子聚合物膜，经热压形成聚合物膜电极，以下简称 MEA。

其它的方法有网印法、电沉积法、喷涂法、溅射法、化学沉积法等等。这样的专利或者文献可以参见：1、网印法：Int.J. Hydrogen Energy.vol 23,No.1 pp1045-1048,1998；2、预沉积法：P.Millet, J of Applied electrochemistry 25(1995) 233-239；3、电沉积法：US508414 及 US6258239；4、溅射法：Electrochimica Acta. 1997.42(10) 1587-1593。

不过这些文章及专利描述的膜电极及由此设计的燃料电池都是采用外增湿的方式来运行的，需要额外的增湿设备，不能实现膜电极的自增湿，也即在没有额外的增湿设备的情况下，不能稳定运行。

燃料电池的发展，总的来说是朝着简略、高效、安全、环保的方

向。其中如果解决了燃料电池膜电极的自增湿问题，即可大大简化设备要求。

王诚等在“新型自增湿膜电极的制备及其燃料电池性能—高等学校化学学报, Vol 24, No 1, 140-142 2003年1月”一文中阐述了一种自增湿膜电极的制造方法，即在炭纸上涂覆一层活性炭与聚四氟乙烯的混合物，再喷涂一层含炭载催化剂、一种商品名为 Nafion 的全氟磺酸树脂溶液的混合物，处理后与一种商品名为 Nafion112 膜的离子交换膜形成膜电极，可以得到自增湿的效果。只是未论及其稳定性。

索进平等在“新型以无机物为主的免增湿复合质子交换膜—复合材料学报, Vol 21, No 1 2004年2月”一文中以二氧化硅和有机聚合物相混合成膜，通过将二氧化硅交联形成一种较为稳定的质子交换膜，只是还有待通过实际验证其免增湿效果及稳定性。

以上的发明及文献由于难以同时构造催化剂、疏水树脂、亲水树脂的梯度分布，也即难以保证通畅的三条通道：电子通道、质子及液体通道、气体通道，从而难以实现自增湿燃料电池的稳定运行。

发明内容

本发明的目的是提供一种燃料电池自增湿膜电极的制备方法。

自增湿膜电极定义为：燃料电池在运行过程中不需要额外增加增湿设备，膜电极自身产生的水在渗透作用下从阴极返回到阳极，完成反应气体及质子的水化，多余的水则随尾气排出，从而达到燃料电池内部的水平衡。

理想聚合物膜电极具有以下性能 1) 好的界面接触以获得低的内阻; 2) 多孔结构以有利于物质传输而非限制因素; 3) 大的电极-聚合物离子交换膜(以下简称: PEM) 接触面积以提供充分的电化学活性面积; 4) 催化剂沉积在聚合物离子交换膜中, 在膜表面邻近处形成一薄层。换句话说: 良好的膜电极必须有通畅的三条通道: 电子通道、质子及液体通道、气体通道。而这些通道都是在几个至几百个微米范围内构造的, 三个通道只要有一个不流畅, 在催化剂活性一定的前提下, 燃料电池的效率都将大打折扣。可以认定的是, 在催化反应过程中, 由于不断地消耗燃料和氧气, 又不断形成反应产物如水及二氧化碳等, 所以整个膜电极层的气液分布是不均匀的, 如果膜电极的构造不能适应这种情况, 那就很容易造成局部催化剂被水淹没、反应产物排不出或反应物进不来、膜干化等现象, 导致电池性能变劣。资料显示, 如果能够形成疏水层与亲水层的梯度分布, 以及催化剂的梯度分布, 那么就可可在较少催化剂的情况下获得较高的电池性能。

本发明提供一种比较简单的方法, 可以同时实现疏水层与亲水层的梯度分布及催化剂层的梯度分布, 可以实现燃料电池的自增湿稳定运行。

本发明采用将疏水性聚合物和离子聚合物分别与催化剂混合, 相继涂在导电性载体上, 再与离子聚合物膜复合, 形成聚合物膜电极。这种膜电极可以得到催化剂、疏水树脂、亲水树脂的梯度分布, 从而在燃料电池的运行中实现膜电极的自增湿。

这种方法与前述方法的不同之处是, 本方法在简单的前提下, 同

时实现疏水层与亲水层的梯度分布及催化剂层的梯度分布。即在主要含聚四氟乙烯及炭载催化剂的疏水层和主要含离子聚合物和炭载催化剂的亲水层的交界面上，催化剂的浓度最高，而其前后的浓度则依次减少，另外，由于聚四氟乙烯和离子聚合物的扩散及渗透，导致它们也形成一定的梯度分布，其中远离质子交换膜的一侧含聚四氟乙烯的量较多，含离子聚合物的量较少，而在接触质子交换膜的一侧，则离子聚合物含量高，聚四氟乙烯含量低，这种结果，可以使得阳极端产生的质子通过越来越宽的亲水通道及质子交换膜达到阴极，同时使得生成的水在通过越来越宽的疏水通道时不会将气体通道堵塞。另外，由于涂在炭纸上的炭载催化剂与炭纸紧密接触，又由于载金属的活性炭的电子传输阻力比纯活性炭小，所以总的电池内阻又比未载金属的活性炭的小。这样电池的放电能力就得以提高，同时，由于三个通道都较为畅通，所以阴极与阳极都不容易被水淹没，电池产生的水又足够维持质子传递的需要，这样就较为容易地实现了燃料电池的自增湿、自维持。

本发明以炭纸、炭布、炭毡、多孔泡沫金属片泡沫镍或泡沫钛多孔薄片作为导电性载体，将含有炭载催化剂与疏水性含氟聚合物乳液和扩孔剂的混合物涂覆在导电性载体上，涂覆的方法可以是刮涂法或喷涂法，其中：炭载催化剂中所含的催化剂金属在导电性载体上的含量为：0.02~3 毫克/平方厘米，含氟聚合物在金属导电性载体上的含量：0.1~2 毫克/平方厘米；将载体在 100~200℃ 温度下、1~7Mpa 压力下热压 1~5 分钟，在 300~500℃ 烧结后，再涂含有炭载催化剂

与离子聚合物溶液的混合物，其中炭载催化剂中所含的催化剂金属在载体上的含量为：0.05~3 毫克/平方厘米，离子聚合物溶液中聚合物在载体上的含量为：0.5~2 毫克/平方厘米，室温干化后，取两张这样的导电性载体，夹住一张厚度为：45~250 微米的离子交换膜，导电性载体的催化剂层朝向离子交换膜，然后在 100~160℃、1~7Mpa 压力下热压 1~5 分钟，制成膜电极。

在上面的描述中，导电性载体表面都作疏水处理以有利于生成水的排出。

炭载催化剂是以比表面积在 100 平方米/克以上的活性炭为基础，采用各种方法如液相法、汽相法、固相法，将金属催化剂如 Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Os、Ir、Ru 以纳米级尺寸大小沉积在活性炭的表面，生成纳米级催化剂。在氢氧燃料电池中，主要以铂为主催化剂，掺杂有少许其它金属如 Ru、Ir 等以获得更好的综合性能。

上述疏水性含氟聚合物为聚四氟乙烯（PTFE）。

上述离子聚合物溶液主要是指含氟离子聚合物溶液，离子聚合物膜主要是指含氟离子聚合物膜，典型的如杜邦公司生产的 Nafion 溶液及 Nafion 膜，当然还有很多类似的产品。

在电极的制造过程中还加入其它的物质如溶剂、增粘剂、造孔剂等，这些物质有的可以使加工更为方便，有的可以产生更大的活性表面，它们的加入量依具体电极而定，不过在最终的电极中，这些物质都是不存在的。

从上述说明中可看出，本发明所论及的电极，其催化剂是分为两

步涂覆的，其中一部分与疏水性物质相混合，另一部分与亲水性物质相混合。催化剂在这两部分中含量不同，可以构造不同的催化剂浓度梯度，从而获得不同的效果。

具体实施方式

实施例 1：将含金属铂的炭载催化剂与 PTFE 树脂重量百分含量为 10 的乳液 0.08ml，二次水 5ml、扩孔剂 100mg 混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物用刮涂法涂在 $7 \times 7 \text{cm}^2$ 的疏水炭纸上，其中金属铂的含量为：0.4 毫克/平方厘米，凉干后，在 5MPa 压力及 100°C 下处理 3 分钟，然后置于马弗炉中 350°C 热空气中处理 1 小时；又取炭载催化剂与 1ml 重量百分含量为 5 的 Nafion 离子聚合物溶液混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物用刮涂法涂在上过程形成的炭载催化剂层上，其中金属铂的含量为：0.4 毫克/平方厘米，做成阴极催化层。采用同样的方法，只是将其中每次的铂含量改为 0.35 毫克/平方厘米，其它不变，制成阳极催化层。将此两张载催化剂炭纸夹住一张 Nafion112 膜，膜厚约 45 微米，催化剂层朝向 Nafion 膜，然后于 135°C 、1MPa 压力下热压 5 分钟，即形成膜电极。在石墨极板电池壳中装上此膜电极，于 70°C 下，使用压力为 1.8 大气压的普通氢气与 2.4 大气压的普通氧气，不用增湿装置，运行此电池，可以得到最大放电功率： $0.65\text{W}/\text{cm}^2$ ；在放电电流密度为 $0.75\text{A}/\text{cm}^2$ 的情况下断续放电一星期，可以维持电压为 0.5V 附近。

比较例 1：采用与实施例一同样的铂含量，只是将催化剂都放在亲水性离子聚合物一层中，而在疏水性一层中，以 60mg 活性炭代替

炭载催化剂，在同样的条件下运行，发现最大放电功率只能达到 $0.54\text{W}/\text{cm}^2$ ，而且在运行两小时不到电池性能即开始下降，不能稳定运行。

实施例 2：将含金属铂的炭载催化剂与 PTFE 树脂重量百分含量为 10 的乳液 0.05ml，二次水 5ml、造孔剂 50mg 混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物喷涂在 $7\times 7\text{cm}^2$ 的疏水炭纸上，其中金属铂的含量为：0.35 毫克/平方厘米，凉干后，在 5MPa 压力及 135°C 下处理 3 分钟，然后置于马弗炉中 300°C 热空气中处理 1 小时；又取炭载催化剂与 0.5ml 重量百分含量为 5 的 Nafion 离子聚合物溶液混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物用喷涂在上过程形成的炭载催化剂层上，其中金属铂的含量为：0.25 毫克/平方厘米，做成阴极催化层。采用同样的方法，只是将其中每次的铂含量改为 0.02 毫克/平方厘米，其它不变，制成阳极催化层。将此两张载催化剂炭纸夹住一张 Nafion115 膜，膜厚约 170 微米，催化剂层朝向 Nafion 膜，然后于 135°C 、7MPa 压力下热压 1 分钟，即形成膜电极。在石墨极板电池壳中装上此膜电极，于 70°C 下，使用压力为 1.8 大气压的普通氢气与 2.4 大气压的普通氧气，不用增湿装置，运行此电池，可以得到最大放电功率： $0.35\text{W}/\text{cm}^2$ ；在放电电流密度为 $0.30\text{A}/\text{cm}^2$ 的情况下断续放电一星期，可以维持电压为 0.5V 附近。

比较例 2：采用与实施例二同样的铂含量，只是将催化剂都放在亲水性离子聚合物一层中，而在疏水性一层中，以 60mg 活性炭代替炭载催化剂，在同样的条件下运行，发现最大放电功率只能达到

0.25W/cm²，而且在运行两小时不到电池性能即开始下降，不能稳定运行。

实施例 3：将含金属铂和钌的炭载催化剂与 PTFE 树脂重量百分含量为 10 的乳液 1ml，二次水 10ml、造孔剂 200mg 混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物用刮涂法涂在 7×7 平方厘米的疏水炭布上，其中金属铂的含量为：2 毫克/平方厘米，钌含量：1 毫克/平方厘米，凉干后，在 5MPa 压力及 135℃ 下处理 3 分钟，然后置于马弗炉中 500℃ 热空气中处理 1 小时；又取炭载催化剂与 2ml 重量百分含量为 5 的 Nafion 离子聚合物溶液混合后，超声分散 20 分钟，呈浆状，将此浆状物用刮涂法涂在上过程形成的炭载催化剂层上，其中金属铂的含量为：2 毫克/平方厘米，钌含量：1 毫克/平方厘米，做成阴极催化层。采用同样的方法，只是将其中每次的铂含量改为 0.35 毫克/平方厘米，其它不变，制成阳极催化层。将此两张载催化剂炭纸夹住一张 Nafion117 膜，厚约 220 微米，催化层朝向 Nafion 膜，然后于 160℃、5MPa 压力下热压 3 分钟，即形成膜电极。在石墨极板电池壳中装上此膜电极，于 70℃ 下，使用压力为 1.8 大气压的普通氢气与 2.4 大气压的普通氧气，不用增湿装置，运行此电池，可以得到最大放电功率：0.58W/cm²；在放电电流密度为 0.8A/cm² 的情况下断续放电一星期，可以维持电压为 0.5V 附近。

应该说明的是，在不偏离本发明精神的前提下，本行业普通研究人员即可以采用其它的任何炭载金属催化剂包括复合催化剂来替代实施例中的铂催化剂，只要能如实施例一样构造一个催化剂、疏水聚

合物、疏水聚合物的浓度梯度，就能获得比没有这种梯度分布的膜电极更高的性能。也可以用其他的含氟聚合物替代实施例中的聚四氟乙烯，用其它的离子聚合物膜来替代实施例中的 Nafion 膜，实施例中所用的涂布方法也并非是最优的，借助于现代高科技涂布设备，应该可以在更低的铂含量基础下达到同样的性能。