

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/86
H01M 8/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99812561. X

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1195336C

[22] 申请日 1999. 8. 20 [21] 申请号 99812561. X

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 26 [33] DE [31] 19838786. 5

[86] 国际申请 PCT/DE1999/002622 1999. 8. 20

[87] 国际公布 WO2000/013243 德 2000. 3. 9

[85] 进入国家阶段日期 2001. 4. 25

[71] 专利权人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 阿明·达茨 巴巴拉·施里克

曼弗雷德·韦达斯

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 侯 宇

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 气体扩散电极和该电极的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种改进的用于 PEM 燃料电池的气体扩散电极、一种该电极的制造方法以及气体扩散电极的疏水处理方法。所述改进的气体扩散电极的电催化剂层中，作为催化剂阻碍剂的聚四氟乙烯的含量大大减少，因为聚四氟乙烯不像已有技术那样仅加到丝网印刷膏内，而是通过将制成的电催化剂层浸到含聚四氟乙烯的溶液中而最后得到相同的表面特性。

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

1. 一种用于聚合物-电解质-薄膜燃料电池的气体扩散电极，其具有金属催化剂层，该层中含有可使所述金属催化剂层具有疏水性的第一聚合物，
5 其含量相对于金属催化剂的含量按重量百分比计算小于 10% 但大于/等于 0.01%，并且所述金属催化剂层具有小于/等于 20 μ m 的均匀厚度。
2. 如权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于，所述金属催化剂层中的疏水性第一聚合物的含量按重量百分比计算为 0.01 - 1%。
3. 如权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于，所述金属催化剂
10 层中的第一聚合物含量等于 0.01%，并且所述第一聚合物含在载体中和/或含在所述金属催化剂层表面中。
4. 如权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于，所述金属催化剂含有铂黑或碳基铂。
5. 一种制造如权利要求 1 至 3 中任一项所述气体扩散电极的方法，其
15 中，采用包括以下操作步骤的丝网印刷法：
- 在用于聚合物-电解质-薄膜燃料电池的丝网印刷法的第一个操作步骤中，在一种载体上印刷一层丝网印刷膏，其中含有至少一种金属催化剂和一种疏水性第一聚合物以及一种丝网印刷介质，该疏水性第一聚合物相对于金属催化剂的含量按重量百分比计算小于 10% 但大于/等于 0.01%，
20 - 在第二个操作步骤中，通过加热将所述丝网印刷介质除掉。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，使用一种酯和/或一种酮和/或一种醇作为所述丝网印刷介质。
7. 如权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，在所述第二个操作步骤中最高加热到 400 $^{\circ}$ C。
- 25 8. 如权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，在一个丝网印刷工序的前置操作步骤中，在载体上用导电碳黑制成的碳膏印制出预印层。
9. 如权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，使用一种已含有所述第一聚合物的衬底作为载体。
10. 如权利要求 5 或 6 所述的方法，其中所使用的丝网印刷膏中所述
30 疏水性第一聚合物的含量等于 0.01%，其特征在于，为进行疏水处理，将通过丝网印刷法制成的带有印刷涂层的电极浸在所述疏水性第一聚合物的

溶液中。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，在一个接续在疏水处理之后的步骤中对所述电极进行干燥。

气体扩散电极和该电极的制造方法

5 技术领域

本发明涉及一种如独立权利要求前序部分所述的用于PEM燃料电池的气体扩散电极和该电极的制造方法。采用所述制造方法特别可实现所述气体扩散电极的疏水化。

10 背景技术

PEM(Polymer-Elektrolyt-Membran: 聚合物-电解质-薄膜)燃料电池的核心部分是薄膜电极单元,它由一种两面具有电极的薄膜构成,所述电极包括一种电催化剂层。该电极通常具有一种固态的、透气并且导电的载体(碳纤维织物或者碳纤维纸),该载体优选采用一种聚合物进行疏水化处理(该聚
15 合物以下称为聚合物A,它涉及的聚合物例如是PTFE,即聚四氟乙烯、特氟纶)。在该载体上涂有一层电催化剂层,该层也具有疏水性。所以所述聚合物A不仅包含在载体中,也包含在所述电催化剂层中。因此所述电极可含有另一种作为结合剂的聚合物,在此意义上它被称为聚合物B。

用于使电催化剂层具有疏水性的聚合物A的必要含量迄今为止通常是
20 20-60%(重量百分比),其中较高含量的聚合物A,例如特氟纶会妨碍铂催化剂的活性,增高接触阻力,并且减小电极的空隙率(参见Watanabe的文章,《电分析化学杂志》,195(1985)81-83页),也就是说,它在系统内起到不利的作用。所以用于使电催化剂层具有疏水性的聚合物A也被称为“催化剂阻碍剂”。迄今为止,公知的电极除了含有使电催化剂层具有疏水性的聚合
25 物A(20-60%重量百分比,始终相对于金属催化剂的含量)外,电催化剂层的厚度的均匀性也是一个问题。因此需要创造出一种合适的制造方法,它能以低成本和大批量方式制造出载体的均匀涂层,采用催化剂干粉,其层厚极小,为3-40微米。

按照公知的方法(参见Watanabe的文章,《电分析化学杂志》,
30 195(1985)81-83页;《电分析化学杂志》,197(1986)195-208页;M.Uchida的文章,《电化学协会杂志》,142(1995)463-468页),将一种事先用聚四氟

乙烯进行了疏水化处理的催化剂粉末制成的干粉混合物挤压到同样经过疏水化处理的载体上。为制造所述混合物，首先将碳粉与聚四氟乙烯分散体充分混合，然后在 280℃ 以上的温度下干燥。其中除掉分散体中含有的表面活性浸润剂(Triton X 100)。使用该浸润剂的目的是补偿由于聚合物 A 在丝网印刷膏中的膏含量而造成的变劣的加工特性。随后将混合物制成粉末。该方法十分繁琐，而且在技术上很难事先具有极小层厚的电催化剂层的均匀厚度，同时其生产数量很小。该方法的缺点还在于：

- 使电催化剂层具有疏水性的聚合物 A 的含量很高，并且
- 处理中要加入浸润剂，随后要专门除掉，而且会留下有害的残余物

10 。

在已有技术中，美国专利文献 US 4568442 A 和 US 4615954 A 中例如公开了一种用于电化学电池的气体扩散电极。其中的气体扩散电极表面应当具有疏水性，所以特别在美国专利文献 US 4615954 A 给出的合适的聚合物含量是 30%。

15 根据美国专利文献 US4229490 A 和欧洲专利文献 EP 0357077 A1，这种气体扩散电极是采用丝网印刷法制造的。使用丝网印刷制造均匀的薄层是公知的技术。使用丝网印刷制造电化学系统也是公知的技术。根据美国专利文献 US4229290 A 为此所使用的丝网印刷膏中含有特氟纶分散体，石墨和铂黑，为了稳定还添加了超过 50% (重量百分比) 的浸润剂或分散剂“Triton X 100”。用于疏水作用而添加到丝网印刷膏中的特氟纶成分约为 25% (重量百分比)，所以在得到的电催化剂层中也有这些数量。该丝网印刷膏被印刷在一种固体载体上，例如碳纸上，其中也含有 60% (重量百分比) 的特氟纶。所以特氟纶的总含量约为 85%。这种制造电极的方法的缺点是，除了使电催化剂层具有疏水性的聚合物 A 的含量过高外(这里是指特氟纶)，还必须添加超过 50% (相对催化剂膏的重量百分比) 的浸润剂。

发明内容

从以上已有技术出发，本发明的目的是提供一种改进的气体扩散电极以及该电极的制造方法。所述制造方法应当成本低，而且适于大批量生产，并且可对聚合物含量很少的气体扩散电极进行疏水化处理。

上述目的按照本发明首先通过一种用于聚合物-电解质-薄膜燃料电池的气体扩散电极来实现，该电极具有一金属催化剂层，该层中含有可使所述金属催化剂层具有疏水性的聚合物 A，其含量相对于金属催化剂的含量按重量百分比计算小于 10% 但大于/等于 0.01%，并且所述金属催化剂层具有小于/等于 20 μ m 的均匀厚度。

上述目的按照本发明其次通过一种制造所述气体扩散电极的方法来实现，其中，采用包括以下操作步骤的丝网印刷法：

5 在用于聚合物-电解质-薄膜燃料电池的丝网印刷法的第一个操作步骤中，在一种载体上印刷一层丝网印刷膏，其中含有至少一种金属催化剂和一种疏水性聚合物 A 以及一种丝网印刷介质，该疏水性聚合物 A 相对于金属催化剂的含量按重量百分比计算小于 10% 但大于/等于 0.01%，

在第二个操作步骤中，通过加热将所述丝网印刷介质除掉。

按照本发明的一个有利的实施例，所述电催化剂层和/或丝网印刷膏中含有可使所述电催化剂层具有疏水性的聚合物 A，其含量仅为 0.01 - 1%，优选为 0.05 - 0.5%，特别优选为 0.075 - 0.2%，最好是 0.1% (重量百分比，相对于金属催化剂的含量)。

按照本发明的一个有利方案，所述用于对电催化剂层进行疏水处理的聚合物 A 是聚四氟乙烯，特别是一种可溶解在溶液中的非晶态改性的聚四氟乙烯。

作为金属催化剂优选采用铂黑或碳基铂。

作为丝网印刷膏和/或催化剂膏的高沸点溶剂可采用一种酯和/或一种酮和/或一种醇，特别优选羟基醋酸丁酯，环己酮和/或茛品醇。

按照本发明的一个有利方案，所述丝网印刷膏中除了含有金属催化剂和高沸点溶剂外，还含有一种作为结合剂的聚合物 B，优选是一种可加热到 400 $^{\circ}$ C 的聚合物。

在所述气体扩散电极的一个实施例中，所述电催化剂层中的用于使电催化剂层具有疏水性的聚合物 A 的含量近似于零，但是不包括零。

在所述方法的一个实施例中，例如可以在所述丝网印刷膏中完全放弃使用聚合物 A，作为替代手段是，为进行疏水处理，将成层的电极浸在用于疏水处理的聚合物 A 的溶液中。溶液中聚合物 A 的含量优选为 0.01 - 1

%，特别优选为 0.05 - 0.5%，极其优选为 0.075 - 0.2%，最好是 0.1% (重量百分比)。该溶剂优选采用一种全氟化溶剂，例如一种完全氟化的有机混合物，它例如可通过烷的电化学氟化制备。

- 在所述方法的这个实施例中，最好在一个接续在疏水处理之后的另一个加工步骤中对所述电极进行干燥，优选的干燥温度为 20 - 120℃。

在所述方法的另一种改进中，为了在填充载体上加大孔隙，从而降低完整涂层所需的催化剂数量，首先印刷上一层由导电碳黑和丝网印刷介质组成的碳膏。通过该方法在载体上生成的第一层丝网印刷层是碳。将该第一层丝网印刷层干燥后，再用更为昂贵的催化剂膏进行丝网印刷。

- 按照所述方法的另一种方案，为了实现聚合物 A 在气体扩散电极中的不同含量，不仅可在第一个丝网印刷工序的碳膏中，而且也可在载体中或者在两者中添加额外的聚合物 A。

- 所述聚合物 A 在气体扩散电极中的总含量从概念上应当与“电催化剂层具有疏水性所需的聚合物 A”的临界含量区别开来，因为在后一种概念中，聚合物 A 的数量仅包括通过浸渍浴和/或通过丝网印刷膏加到所述电催化剂层上的数量。聚合物 A 在气体扩散电极中的总含量(聚合物 A 在载体中的含量，在第一层丝网印刷层以及在电催化剂层中的含量总和)优选不超过 20%，优选小于 15%，特别优选小于 10%，极为优选小于 5%，并且最好小于 3.5% (均为重量百分比)。

- 作为聚合物 A 优选采用聚四氟乙烯，特别是其改性物，而且是非晶态和/或透明的，并且能完全溶解到氟化溶剂中。也可以选择另一种聚合物，例如乙烯丙烯共聚物或者另一种含氟聚合物，例如 PVDF(聚氟乙烯)。

- 作为电催化剂层这里所指的优选是一层敷设在固态的、透气而且导电的电极载体上的电催化剂层，并且在其催化表面上产生燃料至质子的阳极氧化反应或者氧的阴极还原反应。所述电催化剂层包括至少一种金属催化剂，优选含有铂，它或者以铂黑的纯粹形式或者以铂在碳中的稀释形式加到催化剂膏中。所述电催化剂层中最好不要再包含其他成分，因为按照本发明的一个优选实施例，所述丝网印刷介质在处理时要加到催化剂膏内，然后通过干燥和加热从制成的，即成层的电极中除掉。

- 作为“均匀的催化剂层厚”表示层厚为 3 - 40 微米，它采用公知的丝网印刷法涂敷，并且其厚度波动通常小于采用其他燃料电池电极的涂层技术

所能达到的程度。

为进行处理,所述丝网印刷膏(根据操作步骤也可称为碳膏或者催化剂膏)中至少还要含有一种高沸点溶剂作为丝网印刷介质,例如一种酯和/或一种酮和/或一种醇,特别是羟基醋酸丁酯,环己酮和/或萘品醇。作为丝网印刷介质的优选形式不要单独使用一种高沸点溶剂,而是添加一种聚合物 B 作为结合剂,例如添加聚乙烯醇和/或聚乙烯氧化物。所述聚合物 B 最好是可加热的,特别是可加热到不高于 400℃ 的温度,或者仅残留不影响燃料电池工作的残余物。

所述电极是一种位于薄膜上的透气导电层,它优选是一种具有电催化剂层的载体。作为载体或衬底优选采用一种碳织物或者一种碳纸或者另外一种多孔的导电衬底。

具体实施方式

下面根据一个优选的实施例对本发明所述方法作详细说明。

为制造所述丝网印刷膏,将碳粉或催化剂粉置于丝网印刷介质内搅拌,所述介质例如是溶解在萘品醇中的聚乙烯氧化物。结合剂的含量为 0 - 20 % (重量百分比),优选 5 - 15 % (重量百分比)。作为催化剂可采用铂黑或碳基铂。丝网印刷采用普通的丝网印刷机进行。其中的不锈钢网的最大尺寸为 760x700 平方毫米,其网目为每英寸 100 - 300 目(约合每厘米 39 - 118 目)。这样在每道印刷工序中可得到 6 - 60 微米厚的湿印层。每道印刷工序实际上可涂敷任意的面积,其限制只是丝网印刷机的印刷面积尺寸。然后将所述电极在印刷过程之后置于 120℃ 下干燥,并在 360℃ 的温度下除掉结合剂。

通过称量出特定的铂含量,作为催化剂的纯铂黑为 2 - 3mg/cm²,作为催化剂的碳基铂则根据碳中的铂含量为 0.15-0.4mg/cm²。

为进行疏水化处理,将成层的气体扩散电极浸于聚合物 A 的溶液中进行电催化剂层的疏水化处理,随后进行干燥。任何气体扩散电极均可以采用此方法进行后续疏水化处理。

然后用本发明所述气体扩散电极进行薄膜电极单元的电流电压曲线试验,所观察到的大电流强度下的电压降极小。其原因在于扩散阻力很小,这是由于聚合物 A 的含量少,而且多孔电催化剂层中的浸润剂残余物对疏

水性的损害小。

所述丝网印刷方法中可以明显降低电极的制造成本。采用丝网印刷法可以使整个电极得到均匀的层厚，包括大面积电极(例如 $36 \times 36 \text{cm}^2$)，并且在大批量生产中实现良好的再现性。因为疏水处理是在方法步骤结束时才通过5 将整个电极浸到聚合物 A 的溶液中完成的，所以丝网印刷膏的加工特性以及燃烧特性不会通过聚合物的分散体和额外的浸润剂和分散剂受到影响，而后者往往倾向于凝结和/或形成泡沫。

根据本发明，为进行电极的疏水化处理明显降低了电催化剂层中所需的聚合物 A 的数量，因为所述聚合物 A 从溶液中仅作为薄膜沉淀在电极颗粒(碳，铂等)的表面上。所述电催化剂层具有疏水性的聚合物 A 的含量仅为10 0.01 - 0.5%，优选为 0.05 - 0.3%，特别优选为 0.075 - 0.2%，最好是 0.1% (重量百分比)。而以前的含量为 20 - 60%。所以可在很大程度上避免聚合物 A 颗粒堵塞电催化剂层和/或载体上的气孔。

本发明可代替已有的燃料电池气体扩散电极的疏水化工艺。作为通常15 的将聚合物 A(这是一种催化剂阻碍剂)加到电催化剂膏内以对电催化剂层进行疏水化处理的替代方法，本发明将成层的电极浸到疏水化溶液中。这种气体扩散电极的特别优点除了聚合物 A 的含量少之外，还在于改进了层厚的均匀性，因为所述催化剂膏在丝网印刷法中不添加聚合物 A 时有更好的加工特性。