



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103501896 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280008255. 1 *B01J 23/847* (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 01. 27 *B01J 23/85* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *B01J 21/06* (2006. 01)
1102138. 3 2011. 02. 08 GB *B01J 23/40* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *B01J 23/48* (2006. 01)
2013. 08. 08 *B01J 35/00* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 *B01J 35/06* (2006. 01)
PCT/GB2012/050168 2012. 01. 27 *B01J 35/10* (2006. 01)
(87) PCT国际申请的公布数据 *H01M 4/90* (2006. 01)
W02012/107738 EN 2012. 08. 16 *H01M 4/92* (2006. 01)
(71) 申请人 庄信万丰燃料电池有限公司 *H01M 8/10* (2006. 01)
地址 英国伦敦
(72) 发明人 J·D·B·沙曼
B·R·C·西奥博尔德 E·A·赖特
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 汪宇伟
(51) Int. Cl.
B01J 23/46 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称
用于燃料电池的催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种催化剂层,其包含:(i) 第一催化材料,其中第一催化材料促进氢的氧化反应,适当地选自铂族金属、金、银、贱金属或其氧化物;和(ii) 第二催化材料,其中第二催化材料促进氧析出反应,其中第二催化材料包含铈或氧化铈和一种或多种金属M或其氧化物,其中M选自过渡金属和 Sn 组成的组,其中过渡金属优选地选自 IVB、VB 和 VIB 族的组;特征在于第一催化材料负载于第二催化材料上。催化剂可用于燃料电池,其负载于电极或聚合物膜上以增加对电池电压反转的耐受性。

1. 催化剂层包括：
 - (i) 第一催化材料，其中第一催化材料促进氢的氧化反应；以及
 - (ii) 第二催化材料，其中第二催化材料促进氧析出反应，及其中第二催化材料包含铈或氧化铈和一种或多种金属 M 或其氧化物，其中 M 选自过渡金属和 Sn 组成的组。特征在于第一催化材料负载于第二催化材料上。
2. 根据权利要求 1 的催化剂层，其中全部第一催化材料负载于第二催化材料上。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的催化剂层，其中 M 选自 IVB、VB 和 VIB 族金属和 Sn 组成的组。
4. 根据权利要求 3 的催化剂层，其中 M 选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和 Sn 组成的组。
5. 根据任意之前权利要求保护的催化剂层，其中第二催化材料表面积至少为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。
6. 根据任意之前权利要求保护的催化剂层，其中第二催化材料是颗粒状、气凝胶、针状或纤维状。
7. 根据任意之前权利要求保护的催化剂层，其中第一催化材料包含金属（主要金属），其适当地选自
 - (i) 铂族金属（铂、钯、铑、钌、铱和锇），或者
 - (ii) 金或银，或者
 - (iii) 贱金属或其氧化物。
8. 包含气体扩散层和权利要求 1 至 7 任一项要求保护的催化剂层的电极。
9. 包含固体聚合物膜和权利要求 1 至 7 任一项要求保护的催化剂层的催化膜。
10. 包含转移基底和权利要求 1 至 7 任一项要求保护的催化剂层的催化转移基底。
11. 包含权利要求 1 至 7 任一项要求保护的催化剂层，和权利要求 8 中要求保护的电极或权利要求 9 中要求保护的催化膜的膜电极组件。
12. 包含权利要求 1 至 7 任一项要求保护的催化剂层，和权利要求 8 中要求保护的电极或权利要求 9 中要求保护的催化膜的燃料电池。

用于燃料电池的催化剂

[0001] 本发明涉及一种新型的催化剂层，特别是用于经历高电化学电位的质子交换膜燃料电池中的阳极。

[0002] 燃料电池为包含由电解质分隔的两个电极的电化学电池。燃料比如氢气或醇（比如甲醇或乙醇）供给阳极，且氧化剂比如氧气或空气供给阴极。电化学反应在电极处发生，并且燃料和氧化剂的化学能转化为电能和热量。电催化剂用于促进燃料在阳极的电化学氧化和氧气在阴极的电化学还原。

[0003] 在质子交换膜（PEM）燃料电池中，电解质为固体聚合物膜。上述膜为电子绝缘但质子传导的，并且在阳极所产生的质子传输通过膜至阴极，在阴极它们与氧气结合形成水。

[0004] PEM 燃料电池的主要部件称为膜电极组件（MEA）并且基本上由 5 层组成。中间层为聚合物离子传导膜。在离子传导膜的每一侧都存在电催化剂层，包含设计用于具体电化学反应的电催化剂。最后，邻近每一个电催化剂层是气体扩散层。气体扩散层必须使得反应物能够到达电催化剂层，并且必须传导经电化学反应产生的电流。因此气体扩散层必须为多孔和导电的。

[0005] 用于燃料氧化和氧气还原的电催化剂一般基于铂或者铂与一种或更多种其它金属的合金。铂或铂合金催化剂可以未负载的纳米大小颗粒（比如金属黑（metal black）或其它未负载的颗粒状金属粉末）形式存在，或者可作为甚至更高表面积颗粒沉积到导电碳基底或其它导电材料上（负载型催化剂）。

[0006] MEA 可经几种方法构建。电催化剂层可涂布于气体扩散层以形成气体扩散电极。两个气体扩散电极可置于离子传导膜的任一侧并且层压在一起以形成 5 层 MEA。可选地，电催化剂层可涂布于离子传导膜的两面以形成催化剂涂布的离子传导膜。随后，气体扩散层涂布于催化剂涂布的离子传导膜的两面。最后，可自在一侧用电催化剂层涂布的离子传导膜、邻接于该电催化剂层的气体扩散层和在离子传导膜的另一侧的气体扩散电极形成 MEA。

[0007] 一般地需要数十或数百个 MEA 以为大多数应用提供足够的电力，因此将多个 MEA 组装以组成燃料电池堆。场流板用于分隔 MEA。这些板施行几种功能：将反应物供至 MEA，除去产物，提供电连接和提供物理支撑。

[0008] 高电化学电位可发生于多种实际运行情况下，并且在某些情况下可对催化剂层 / 电极结构造成损坏。其中可见高电化学电位的情况的进一步描述在以下得到描述：

[0009] 电化学电池偶尔经受电压反转条件，其为其中电池被强迫至相反极性的情况。串联的燃料电池有可能受到这些不需要的电压反转，比如当其中一个电池由串联的其它电池强迫至相反极性时。在燃料电池堆中，这可发生于电池不能自燃料电池反应产生电流，电流由其余电池迫使通过该电池时。电池堆中的电池组也可经受电压反转，并且甚至整个电池堆可由阵列中的其它电池堆驱使电压反转。除了与一个或更多个进入电压反转的电池有关的动力损失以外，该情况造成可靠性的担忧。可发生不合需要的电化学反应，其可不利地影响燃料电池部件。部件降解减少燃料电池和进而与其相关的电池堆和阵列的可靠性和性能。

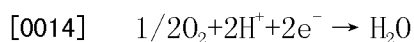
[0010] 已经利用多种方法设法解决电压反转问题，例如采用能够运载电流通过每一个单

个燃料电池的二极管,或者监测每一个单个电池的电压并且如果检测到低电压就关闭受干扰的电池。然而,考虑到电池堆一般采用许多燃料电池,这样的方法可能相当复杂并且实施昂贵。

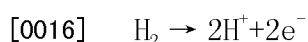
[0011] 可选地,可改为监测与电压反转相关的其它条件,并且如果检测到反转条件可采取适当的矫正行动。例如,可采用特殊构建的传感器电池,其比电池堆中的其它燃料电池对导致电压反转的某些条件(例如电池堆的燃料不足)更加灵敏。因此,不是监测电池堆中的每一个电池,而是仅有传感器电池需要监测并且用于防止在这样的条件下蔓延的电池电压反转。然而,可能存在传感器电池不能检测到的导致电压反转的其它条件(例如电池堆中的有缺陷的单个电池)。另一种方法是采用废气监测器,其通过检测源于反转期间所发生反应的燃料电池堆废气中物质的存在或异常数量而检测电压反转。尽管废气监测器可检测发生在电池堆中的任一电池内的反转情况,并且它们可提示反转原因,然而这样的监测器不识别具体的问题电池并且它们通常不提供即将发生的电压反转的任何警告。

[0012] 代替前述或与前述组合,可优选被动方法,以致于如果反转确实发生,燃料电池对反转更加耐受或者以减少任何关键电池部件降解(degradation)这样的方式得到控制。如果导致反转的条件为暂时的,特别优选被动方法。如果制造对电压反转更耐受的电池,可不必要检测反转和/或在暂时反转期间关闭燃料电池系统。因此,已确定用于增大对电池反转耐受性的一种方法为,采用比常规催化剂对氧化侵蚀更具抗性的催化剂(参见W001/059859)。

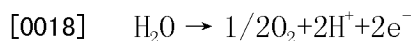
[0013] 已被确定用于增大对电池反转耐受性的第二种方法是,出于电解水的目的在阳极并入另外的或第二种催化剂组合物(参见W001/15247)。在电压反转期间,可发生电化学反应,其导致在受影响的燃料电池中某些部件的降解。依电压反转的原因而定,燃料电池阳极的绝对电位显著上升至比阴极更高的电位。这发生于例如供至阳极的燃料不充分(即燃料不足)时。在该情况下阴极反应并且因此阴极电位保持不变作为氧气还原反应(ORR):



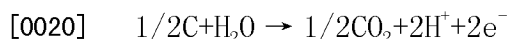
[0015] 而阳极上正常燃料电池反应-氢的氧化反应(HOR):



[0017] 可不再持续,并且然后在阳极发生其它电化学反应以维持电流。这些反应一般可为水电解-氧析出反应(OER):



[0019] 或者碳的电化学氧化:



[0021] 这两个反应均发生于比阴极的氧气还原反应更高的绝对电位下(因此电池电压反转)。

[0022] 在PEM燃料电池中这样的反转期间,存在于阳极的水使得电解反应能够进行,并且用于负载阳极催化剂的碳载体材料及其它电池部件使得碳氧化反应也能够进行。优选更多的是发生水电解发生而不是碳氧化反应。当在阳极的水电解反应不能消耗被迫通过电池的电流时,碳质阳极部件的氧化速率增加,从而趋于以更高的速率不可逆地降解某些阳极部件。因此,通过并入促进水电解的催化剂组合物,水电解中可消耗比在阳极部件的氧化中更多的被迫通过电池的电流。

[0023] 也可由于阴极上氧化剂的不足经历反转条件。然而,这对于电池损害少得多,因为很可能发生以替代氧化剂的还原的反应为在阳极处产生的质子通过电解质以在阴极直接与电子结合经由氢析出反应 (HER) 产生氢气:



[0025] 在该反转情况中,阳极反应及因此阳极电位保持不变,但是阴极的绝对电位下降至低于阳极的(因此电池电压反转)。这些反应不包括引起显著部件降解的电位和反应。

[0026] 用于水电解反应的电催化剂通常基于氧化钌或者与至少一种其它金属氧化物混合的氧化钌。然而,尽管它们对于氧析出反应 (OER) 具有良好活性,在燃料电池的某些实际操作模式下这样的催化剂的稳定性不佳,特别是那些采用高氧化电位的。MEA 中含 Ru 阳极催化剂层的特别的问题是,在燃料电池的电池反转或启动-停止操作模式下,高电位可发生于阳极,导致 Ru 溶解并向阴极移动,其中 Ru 对于 ORR 为毒物并且减少 Pt 对该反应的有效性。

[0027] 因此本发明的目的是提供包含 HOR 和 OER 催化剂的催化剂层,其每一个都具有与现有技术 HOR 和 OER 电催化剂相当的活性,并且当催化剂层加入至 MEA 中时,在实际现实燃料电池操作条件下操作时,这些 MEA 展现出提高的燃料电池性能和耐用性。

[0028] 因此本发明提供一种催化剂层,其包括:

[0029] (i) 第一催化材料,其中第一催化材料促进氢的氧化反应;以及

[0030] (ii) 第二催化材料,其中第二催化材料促进氧析出反应,及其中第二催化材料包含铱或氧化铱和一种或多种金属 M 或其氧化物,其中 M 选自过渡金属和 Sn 组成的组。

[0031] 特征在于第一催化材料负载于第二催化材料上。

[0032] 在一个实施方案中,所有第一催化材料负载于第二催化材料上。在第二个实施方案中,一些第一催化材料(例如最多 90%,适当地最多 70%,更适当地最多 50%,优选最多 25%以及更优选最多 5%)不负载于第二催化材料上且以离散的非负载颗粒存在。

[0033] 适当地,M 选自 IVB、VB 和 VIB 族金属和 Sn 组成的组;更适当地选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和 Sn 组成的组;优选地选自 Ti、Ta 和 Sn 组成的组。在一个优选的实施方案中,M 不为 Ru。

[0034] 铱或其氧化物和一种或更多种金属 (M) 或其氧化物可作为混合的金属或氧化物或者作为部分或完全合金化材料或者作为其两种或更多种的组合存在。任何合金化的程度可经 x-射线衍射 (XRD) 得到显示。

[0035] 第二催化材料中铱与(全部)金属 M 的原子比为 20:80 至 99:1,适当地为 30:70 至 99:1 和优选地为 60:40 至 99:1。

[0036] 适当地,第二催化材料表面积至少为 $10\text{m}^2/\text{g}$,更适当地至少为 $15\text{m}^2/\text{g}$,和优选为至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0037] 第二催化材料可以是适合于形成多孔催化剂层的任何形式,例如颗粒状、气凝胶(泡沫状)、针状、纤维状等。如果是纤维状,纤维长度适当地短于 500nm,优选地短于 200nm 并且可由多种方法制得,包括电纺丝。

[0038] 第一催化材料包含金属(主要金属),其适当地选自

[0039] (i) 铂族金属(铂、钯、铑、钌、铱和钇),或者

[0040] (ii) 金或银,或者

[0041] (iii) 贱金属 (base metal)

[0042] 或其氧化物。

[0043] 主要金属可合金化或与一种或多种贵金属、或贱金属、或贵金属或贱金属的氧化物混合。适当地,第一催化材料的主要金属与第二催化材料重量比为 1:99 至 70:30,优选地 5:95 至 40:60。

[0044] 可以通过将第二催化材料(适当地以固体形式)加入到第一催化材料前躯体的酸溶液中,迅速搅拌而将第一催化材料负载于第二催化材料上。搅拌持续几天,之后经过滤收集所得浆料,洗涤并在升高的温度下空气干燥。

[0045] 本发明的催化剂层可用于大量应用中,但特别地作为催化剂层用于燃料电池、特别是质子交换膜燃料电池的阳极。在一个优选实施方案中,催化剂层用在质子交换膜燃料电池的阳极,该电池在实际的现实操作中经受电池反转的发生。催化剂层也可表现出改进的对于阳极性能的下降的耐受性,所述阳极性能的下降由氢气燃料供给中存在的低水平的一氧化碳杂质引起,特别是当与低表面积 HOR 电催化剂,如未负载铂(例如铂黑)相比时。

[0046] 本发明一个实施方案中,催化剂层包含第三催化材料,其中该第三催化材料可与第一催化材料相同或不同以及包含如以上对于第一催化材料定义的金属(主要金属)。适当地,第三催化材料是非负载的。适当地,第三催化材料与第一催化材料相同。第三催化材料可占第一催化材料和第三催化材料总量的 0-50%。

[0047] 适当地,催化剂层中第一(和若存在第三)催化材料的主要金属的总负载量少于 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$,并且优选 $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$,最优选 $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。负载量将取决于催化剂层的用途且适当的负载量将是本领域技术人员已知的。

[0048] 催化剂层可包含另外的组分,比如离子聚合物,适当地为质子传导离子聚合物。合适的质子传导离子聚合物的实例将为本领域技术人员已知的,但是包括全氟磺酸离子聚合物,比如 **Nafion®** 和由烃聚合物制造的离子聚合物。

[0049] 本发明的催化剂层在 PEM 燃料电池具有用途。因此,本发明的另一个方面提供电极,适当地为阳极,其包含气体扩散层(GDL)和本发明的催化剂层。

[0050] 可使用公知的技术(比如在 EP0731520 中公开的那些技术)将催化剂层沉积到 GDL 上。催化剂层组分可配制为油墨,包含水性和/或有机溶剂、任选的高分子粘合剂和任选的质子传导聚合物。油墨可使用比如喷涂、印制和刮刀法的技术沉积到导电 GDL 上。典型的 GDL 适当地基于常规的非织造碳纤维气体分散基底例如刚性板碳纤维纸(如可得自日本 Toray Industries Inc. 的 TGP-H 系列的碳纤维纸)或柔性好(roll-good)的碳纤维纸(如可得自德国 Freudenberg FCCT KG 的基于 H2315 的系列;可得自德国 SGL Technologies GmbH 的 **Sigracet®** 系列;可得自美国 Ballard Material Products 的 **AvCarb®** 系列;或可得自台湾 CeTech Co., Ltd 的 NOS 系列),或基于织造碳纤维布基底(例如可得自意大利 SAATI Group, S.p.A. 的 SCCG 系列的碳布;或得自台湾 CeTech Co., Ltd. 的 WOS 系列)。对于许多 PEMFC 和 DMFC 应用,通常用疏水聚合物处理和/或施用含有嵌入基底中或涂覆到平面上的颗粒状材料的微孔层其或二者结合以形成气体扩散层,从而对非织造碳纤维纸或织造碳纤维布基底进行改性。颗粒状材料通常为炭黑与聚合物比如聚四氟乙烯(PTFE)的混合物。适当地,GDL 厚度在 100-400 μm 之间。优选地在接触催化剂层的 GDL 面上存在粒状材料比如炭黑和 PTFE 的层。

[0051] 在 PEM 燃料电池中,电解质为质子传导膜。本发明的催化剂层可沉积到质子传导膜的一或两面以形成催化膜。在本发明的另一个方面提供包含质子传导膜和本发明催化剂层的催化膜。催化剂层可使用公知的技术沉积到膜上。催化剂层组分可配制为油墨并直接或经转移基底间接地沉积到膜上。

[0052] 所述膜可为适用于 PEM 燃料电池的任何膜,例如所述膜可基于全氟化磺酸材料比如 **Nafion®(DuPont)**、**Flemion®(Asahi Glass)** 和 **Aciplex®(Asahi Kasei)**;这些膜可未改性地使用,或者可改性以改进高温性能,例如通过并入添加剂。或者,所述膜可基于磺化烃膜比如可得自 FuMA-Tech GmbH 的 **fumapem®P**,E 或 K 系列产品、得自 JSR Corporation、得自 Toyobo Corporation 及其它的那些。所述膜可为复合膜,含有质子传导材料和给予性能比如机械强度的其它材料。比如所述膜可包含发泡 PTFE 基底。可选的,所述膜可基于用磷酸掺杂的聚苯并咪唑并且包括来自开发商比如 BASF Fuel Cell GmbH 的膜,例如 **Celtec®-P** 膜,其将在 120°C -180°C 范围内操作。

[0053] 在本发明的再一个实施方案中,其上涂布本发明催化剂的基底为转移基底 (transfer substrate)。因此,本发明的再一个方面提供包含本发明催化剂层的催化转移基底。转移基底可为本领域技术人员已知的任何合适的转移基底,但是优选地为聚合物材料比如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 或聚丙烯 (尤其是双轴取向的聚丙烯, BOPP) 或者聚合物涂布的纸比如聚氨酯涂布的纸。转移基底也可为有机硅离子型纸或金属箔比如铝箔。本发明的催化剂层然后可通过本领域技术人员已知的技术转移至 GDL 或膜。

[0054] 本发明的又一个方面提供包含根据本发明的催化剂层、电极或催化膜的膜电极组件。MEA 可以多种的方式组成,其包括但不限于:

[0055] (i) 质子传导膜可夹在两个电极 (一个阳极和一个阴极) 之间,其中至少一个为根据本发明的电极;

[0056] (ii) 仅用催化剂层涂覆一侧的催化膜可夹在:(a) 气体扩散层与电极之间,气体扩散层接触用催化剂层涂覆的膜的一侧,或者 (b) 两个电极之间,并且其中催化剂层和电极中至少一个是根据本发明的;

[0057] (iii) 用催化剂层在两侧涂布的催化膜可夹在:(a) 两个气体扩散层之间,(b) 气体扩散层与电极之间或者 (c) 两个电极之间,并且其中催化剂层和电极中至少一个是根据本发明的。

[0058] MEA 可进一步包含密封和/或加强 MEA 边缘区域的组分,例如如在 WO2005/020356 中描述的那样。MEA 经本领域技术人员已知的常规方法组装。

[0059] 其中可使用本发明的催化剂层、电极、催化膜和 MEA 的电化学装置包括燃料电池,特别是质子交换膜 (PEM) 燃料电池。PEM 燃料电池可在阳极在氢气或氢气富集燃料上进行操作,或者可用烃类燃料比如甲醇供以燃料。本发明的催化剂层、电极、催化膜和 MEA 也可用于燃料电池,其中膜使用非质子的电荷载体,例如 OH⁻ 传导膜比如可得自 Solvay Solexis S. p. A., FuMA-Tech GmbH 的那些。本发明的催化剂层和电极也可用于其它低温燃料电池,这些低温燃料电池采用液体离子导电电解质比如酸和碱性的水溶液或浓磷酸。

[0060] 因此,本发明的又一个方面提供燃料电池,优选地为质子交换膜燃料电池,其包含本发明的催化剂层、电极、催化膜或 MEA。

[0061] 本发明现将仅通过实施例方式得到进一步描述。

[0062] 制备 IrTa 混合氧化物催化剂

[0063] 将 IrCl_3 (76.28g, 0.21mol Ir) 悬浮于水 (500ml) 中并搅拌过夜。将 TaCl_5 (32.24g, 0.090mol Ta) 伴随搅拌加入到浓盐酸 (200ml) 中得到略带乳白色溶液。将 Ta 溶液搅拌到 IrCl_3 溶液中并保持直到准备使用。将溶液喷雾干燥并在空气中煅烧,得到 70at% Ir30at% Ta 混合氧化物催化剂。

[0064] 制备 Pt/IrTa 氧化物催化剂

[0065] 将含有 2.0g Pt 的六氯铂酸 (H_2PtCl_6) 溶液用水稀释至 500ml。将甲酸 (60ml) 加入至 Pt 溶液中并搅拌。伴随快速搅拌向得到的溶液中加入 IrTa 氧化物 (18.0g)。持续搅拌 6 天。经过滤收集浆料,用水充分洗涤并在 105℃ 下的空气中干燥。产物用研钵和杵研磨。

[0066] 产量 :19.4g

[0067] 金属含量测定 (wt%) :Pt=9.21%, Ir=46.3%, Ta=18.5%

[0068] CO 金属面积 =13.6m²/g-Pt

[0069] XRD 表征表明 Pt 和 IrTa 氧化物相 ;Pt 微晶尺寸 ~ 5.4nm, IrTa 氧化物相微晶尺寸 ~ 7.0nm, 晶格参数 **$a = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 3.175 \text{ \AA}$** 。