



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101288193 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 06

(21) 申请号 200680037986. 3

拉多斯拉夫·阿塔纳索斯基

(22) 申请日 2006. 10. 10

小克莱顿·V·汉密尔顿

(30) 优先权数据

11/248, 561 2005. 10. 12 US

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 11

代理人 郇春艳 郭国清

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/039543 2006. 10. 10

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006. 01)

H01M 4/86 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02007/047262 EN 2007. 04. 26

(56) 对比文件

CN 1278747 A, 全文.

US 20020004453 A1, 2002. 01. 10, 全文.

CN 1378299 A, 2002. 11. 06, 全文.

US 20030008196 A1, 全文.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 赵中琴

(72) 发明人 马克·K·德贝

苏珊·M·亨德里克斯

乔治·D·韦恩斯特伦

艾莉森·K·施默克尔

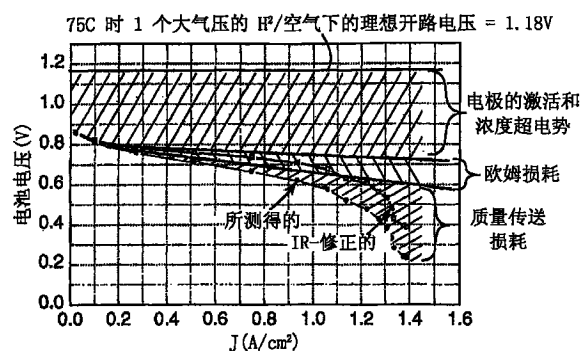
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

燃料电池纳米催化剂

(57) 摘要

本发明提供了一种燃料电池阴极催化剂,所述阴极催化剂包含纳米结构化元件,所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须;其中所述催化剂含有铂和锰以及至少一种其它金属,所述其它金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb族金属、VIIb族金属和VIIIb族金属;其中所述催化剂中的铂与所有其它金属的总和的体积比介于约1和约4之间,更通常介于1和4之间,更通常介于约2.5和约3.5之间,更通常介于2.5和3.5之间,并且最通常为约3,并且其中所述Mn含量等于或大于约5微克/cm²的面密度。通常,锰与所述至少一种其它金属的体积比介于10:90和90:10之间。在一个实施例中,铂与锰与所述至少一种其它金属的体积比为约6:1:1。通常,所述至少一种其它金属为Ni或Co。另外,本发明还提供包含根据本发明所述的燃料电池阴极催化剂的燃料电池膜电极组件(MEA)。另外,本发明还提供了制造本发明所述阴极催化剂的方法。



1. 一种包含纳米结构化元件的燃料电池阴极催化剂,所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须;其中所述催化剂含有铂和锰以及至少一种其它金属,所述其它金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属;其中在所述催化剂中铂与所有其它金属的总和的体积比介于 1 和 4 之间,并且其中所述 Mn 含量等于或大于 5 微克/cm² 的面密度。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中在所述催化剂中铂与所有其它金属的总和的体积比介于 2 和 3 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中在所述催化剂中铂与所有其它金属的总和的体积比介于 2.5 和 3.5 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中在所述催化剂中铂与所有其它金属的总和的体积比为 3。

5. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中锰与所述至少一种其它金属的体积比介于 10 : 90 和 90 : 10 之间。

6. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中锰与所述至少一种其它金属的体积比介于 40 : 60 和 60 : 40 之间。

7. 根据权利要求 3 所述的燃料电池阴极催化剂,其中锰与所述至少一种其它金属的体积比介于 40 : 60 和 60 : 40 之间。

8. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Ni。

9. 根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Co。

10. 根据权利要求 3 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Ni。

11. 根据权利要求 3 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Co。

12. 根据权利要求 7 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Ni。

13. 根据权利要求 7 所述的燃料电池阴极催化剂,其中所述至少一种其它金属为 Co。

14. 一种燃料电池膜电极组件,其包含根据权利要求 1 所述的燃料电池阴极催化剂。

15. 根据权利要求 14 所述的燃料电池膜电极组件,所述组件包括含有聚合物电解质的聚合物电解质膜,所述电解质含有结合的阴离子官能团和锰阳离子。

16. 根据权利要求 15 所述的燃料电池膜电极组件,其中所述存在的锰阳离子量为介于 0.001 和 0.5 之间的电荷当量,该量基于所述聚合物中存在的阴离子官能团的摩尔量。

17. 根据权利要求 14 所述的燃料电池膜电极组件,所述组件包括含有聚合物电解质的聚合物电解质膜,所述电解质含有下列化学式表示的侧基:



18. 一种制造根据权利要求 1 所述的阴极催化剂的方法,所述方法包括交替地真空沉积铂层和锰与另一种金属的合金或紧密混合物层,所述另一种金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属。

19. 一种制造根据权利要求 1 所述的阴极催化剂的方法,所述方法包括交替地真空沉积铂层、锰层和另一种金属层,所述另一种金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属。

燃料电池纳米催化剂

[0001] 本发明是在政府的支持下按能源部裁决的合作协定 DE-FC36-02AL67621 作出的。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及可用作燃料电池阴极催化剂的纳米结构化薄膜 (NSTF) 催化剂。

背景技术

[0003] 美国专利 No. 5, 879, 827 (其公开内容以引用的方式并入本文) 公开了纳米结构化元件, 该元件包含承载针状纳米观催化剂粒子的针状微结构化支承晶须。所述催化剂粒子可包含不同催化剂材料交替层, 所述不同催化剂材料可在组成、合金度或结晶度方面不同。

[0004] 美国专利申请公布 No. 2002/0004453A1 (其公开内容以引用的方式并入本文) 公开了燃料电池电极催化剂, 所述电极催化剂包含交替的含铂层和包含第二种金属的低氧化物的层, 所述低氧化物表现出较早发生 CO 氧化。

[0005] 美国专利 Nos. 5, 338, 430、5, 879, 828、6, 040, 077 和 6, 319, 293 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 也涉及纳米结构化薄膜催化剂。

[0006] 美国专利 Nos. 4, 812, 352、5, 039, 561、5, 176, 786 和 5, 336, 558 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 涉及微结构。

[0007] 美国专利申请 No. 10/674, 594 (其公开内容以引用的方式并入本文) 公开了燃料电池阴极催化剂, 所述阴极催化剂包含以如下方式形成的纳米结构: 将交替的铂层和第二层沉积到微结构载体上, 这可形成一种三元催化剂。

[0008] 美国专利申请 Nos. 10/945, 178 和 10/944, 998 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 公开了燃料电池膜电极组件和燃料电池聚合物电解质膜, 其包含结合的阴离子官能团和 Mn 或 Ru 阳离子, 或包含锰氧化物, 所述含锰氧化物显示具有增加的耐用性。

[0009] Ludvigson, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1269-1276; Michas, J. Membrane Sci., 29 (1986) 239-257 和 Japanese Kokai 2001/118591 (Morimoto) 据称公开了聚合物电解质膜, 该膜由通常被描述为浸渍的方法制成, 该方法是: 把膜浸入金属盐溶液中, 随后采用氧化步骤, 将所述金属盐转换为所述成品中的金属氧化物。这些金属盐包括 Mn 盐 (在 Ludvigson 的文献中) 和 Ru 盐 (在 Michas 和 Morimoto 的文献中)。

[0010] US 6, 335, 112 (Asukabe) 据称公开了一种聚合物电解质膜, 该膜包含含有催化剂的烃基固体聚合物电解质, 所述催化剂可为包含 MnO₂ 的数种催化剂中的一种。

[0011] 美国专利申请公布 No. US 2003/0008196A1 (Wessel) 据称公开了在燃料电池电极中内或上面至少一种添加剂的使用, 其中, 所述添加剂据称用于阻止所述电极上或其内的过氧化物的形成和 / 或用于过氧化物的破坏。

发明内容

[0012] 简要地讲, 本发明提供一种燃料电池阴极催化剂, 所述阴极催化剂包含纳米结构

化元件,所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须;其中所述催化剂含有铂和锰以及至少一种其它金属,所述其它金属选自除铂和锰之外由下列金属组成的组:VIb族金属、VIIb族金属和VIIIb族金属;其中所述催化剂中的铂与所有其它金属的总和的体积比介于约1和约4之间,更通常介于1和4之间,更通常介于约2.5和约3.5之间,更通常介于2.5和3.5之间,并且最通常为约3,并且其中Mn含量等于或大于约5微克/cm²的面密度。通常,锰与所述至少一种其它金属的体积比介于10:90和90:10之间。在一些实施例中,锰与所述至少一种其它金属的体积比介于40:60和60:40之间。在一个实施例中,铂与锰与所述至少一种其它金属的体积比为约6:1:1。通常,所述至少一种其它金属为Ni或Co。

[0013] 本发明也提供一种燃料电池膜电极组件(MEA),该组件包含根据本发明所述的燃料电池阴极催化剂。在一个实施例中,所述MEA可包含含有聚合物电解质的聚合物电解质膜,所述电解质包含结合的阴离子官能团和锰阳离子,所述官能团和阳离子通常以介于0.001和0.5之间的电荷当量的量存在,所述电荷当量基于所述聚合物中存在的阴离子官能团的摩尔量。在一些实施例中,所述聚合物电解质膜可包含聚合物电解质,该电解质包含下列化学式表示的侧基:

[0014] $-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$ 。

[0015] 本发明也提供一种制造本发明所述阴极催化剂的方法,所述方法包括交替地真空沉积以下金属:铂和锰与另一种金属的合金或紧密混合物,所述另一种金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb族金属、VIIb族金属和VIIIb族金属。本发明也提供一种制造本发明所述阴极催化剂的方法,该方法包括交替地真空沉积以下金属:铂、锰和另一种金属,所述另一种金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组:VIb族金属、VIIb族金属和VIIIb族金属。

[0016] 在本申请中:

[0017] “膜电极组件”是指包含膜的结构,所述膜包含电解质(通常为聚合物电解质),和至少一个(但更典型的是两个或更多个)邻接所述膜的电极。

[0018] “纳米结构化元件”是指针状、离散的、微观结构,该结构包含位于其表面至少一部分上的催化材料;

[0019] “纳米观催化剂粒子”是指催化剂材料的粒子,所述粒子具有至少一个面等于或小于约15nm,或具有约15nm或更小的微晶尺寸,所述尺寸由标准2- θ X射线衍射扫描的衍射峰半宽度来测量;

[0020] “针状”是指长度与大于或等于3的平均横截面宽度的比;

[0021] “离散的”是指具有独立身份的分开的元件,但并不排除元件之间相互接触;

[0022] “微观”是指具有至少一个面等于或小于约一微米;

[0023] “平面等值厚度”涉及分布于某个表面上的层,所述层可能分布不均匀,并且所述表面也可能是非均匀的表面(诸如分布于地面上的一层雪,或在真空沉积过程中分布的一层原子),厚度的计算根据的是假定,假定所述层的总质量均匀地分布在一个平面上,覆盖在与所述表面相同的计算工作面积上(注意当忽略不均匀特征和卷积时,由所述表面覆盖的计算工作面积小于或等于所述表面的总表面积);

[0024] “双层平面等值厚度”是指第一层(如本文所述)和紧接的第二层(如本文所述)

的总平面等值厚度 ; 以及

[0025] 符号 “Å” 代表埃, 尽管可存在任何印刷或电脑误差。

[0026] 本发明的优点是提供可用于燃料电池的阴极催化剂。

附图说明

[0027] 图 1 表示典型的极化曲线, 其为运行中的燃料电池膜电极组件的电池电压对电流密度的图表, 在本文中用来说明电池电压损耗的所述三个主要成分。

[0028] 图 2 表示典型的极化曲线, 被绘制成运行中的燃料电池膜电极组件的电池电压对电流密度的塔菲尔图, 同时还有 IR- 修正的塔菲尔图、以及高频电阻图, 在本文中用来说明电池电压损耗的所述三个主要成分的测量值。

[0029] 图 3 为 PtNiMn (迹线 A) 和 PtCoMn (迹线 B) NSTF 三元催化剂的比活性 (根据本发明) 对 Pt/ 过渡金属双层厚度比 (体积比) (从实施例 1 所述中所得) 的关系图。

[0030] 图 4 为氟化物离子释放平均速率图, 所述氟化物离子释放源自运行中的 MEA 的阴极流出物, 作为所述 MEA 的所述阴极催化剂中 Mn 含量的函数 (如实例 3 和 4 中所述)。

具体实施方式

[0031] 本发明提供一种燃料电池阴极催化剂, 所述阴极催化剂包含纳米结构化元件, 所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须 ; 其中所述催化剂包含铂和锰以及至少一种其它金属, 所述其它金属选自除铂和锰之外的由下列金属组成的组 : VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属 ; 其中所述催化剂中的铂与所有其它金属的总和的体积比介于约 1 和约 4 之间, 更通常介于 1 和 4 之间, 更通常介于约 2.5 和约 3.5 之间, 更通常介于 2.5 和 3.5 之间, 并且最通常为约 3, 并且其中所述 Mn 含量等于或大于约 5 微克 /cm² 的面密度面密度。通常, 锰与所述至少一种其它金属的体积比介于 10 : 90 和 90 : 10 之间, 并且在一些实施例中介于 40 : 60 和 60 : 40 之间。在一个实施例中, 铂与锰与所述至少一种其它金属的体积比为约 6 : 1 : 1。通常, 所述至少一种其它金属为 Ni 或 Co。

[0032] 本发明提供一种燃料电池膜电极组件 (MEA), 其包含根据本发明所述的燃料电池阴极催化剂。根据本发明所述的 MEA 可用于燃料电池。MEA 为质子交换膜燃料电池 (诸如氢燃料电池) 的中心元件。燃料电池为电化学电池, 其通过燃料 (诸如氢) 和氧化剂 (诸如氧) 的催化组合来产生可用的电力。典型的 MEA 包含聚合物电解质膜 (PEM) (也称为离子导电膜 (ICM)), 其用作固体电解质。所述 PEM 的一个面接触阳极电极层, 并且相对的面接触阴极电极层。在典型性应用中, 质子通过氢氧化而在阳极处形成, 并且被跨过所述 PEM 传送至所述阴极, 以便与氧反应, 从而导致电流在连接所述电极的外电路中流动。每个电极层均包含电化学催化剂, 通常包含铂金属。所述 PEM 在所述反应气体之间形成一种耐用的、无孔的、不导电的机械屏障, 但它却容易透过 H⁺ 离子。气体扩散层 (GDL) 有利于气体在阳极和阴极电极材料之间来回传送, 并且传导电流。所述 GDL 为多孔且导电的, 并且通常由碳纤维组成。所述 GDL 也可称为流体传送层 (FTL) 或扩散片 / 集电器 (DCC)。在一些实施例中, 所述阳极和阴极电极层施加到 GDL 上, 并且所得的催化剂涂布的 GDL 夹置有 PEM, 以形成五层的 MEA。五层的 MEA 中的五个层依次为 : 阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层和阴极 GDL。在其它实施例中, 所述阳极和阴极电极层施加到所述 PEM 的任一侧上, 并且所得的催

化剂涂布的膜 (CCM) 夹置于两个 GDL 之间,以形成五层的 MEA。

[0033] 根据本发明所述 PEM 可包含任何合适的聚合物电解质。可用于本发明的所述聚合物电解质通常为具有结合到某个共用主链上的阴离子官能团,所述官能团通常为磺酸基,但也可包括羧酸基、亚胺基、酰胺基或其它酸性官能团。可用于本发明的所述聚合物电解质通常为高度氟化的,并且最通常为全氟化的。可用于本发明的所述聚合物电解质通常为四氟乙烯和一种或多种氟化的酸官能团共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括 Nafion[®] (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 和 Flemion[™] (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)。所述聚合物电解质可为美国专利申请 10/322,254、10/322,226 和 10/325,278 所述的四氟乙烯 (TFE) 和 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物,所述专利以引用的方式并入本文。该聚合物通常具有 1200 或更小,更通常 1100 或更小,更通常 1000 或更小的当量 (EW),并且可具有 900 或更小,或 800 或更小的当量。

[0034] 所述聚合物可由任何合适的方法成形为膜。所述聚合物通常由悬浮液浇注。任何合适的浇注方法都可以用,包括杆涂、喷涂、缝涂、刷涂等。作为另外一种选择,所述膜可由纯聚合物通过熔融工艺 (诸如挤出) 而形成。在形成之后,可将所述膜退火,通常在 120°C 或更高,更通常在 130°C 或更高,更通常在 150°C 或更高的温度下退火。所述 PEM 通常具有小于 50 微米,更通常小于 40 微米,更通常小于 30 微米,并且在一些实施例中为约 25 微米的厚度。

[0035] 在本发明的一个实施例中,可在膜形成之前将一种或多种锰氧化物 (诸如 MnO_2 或 Mn_2O_3) 添加到所述聚合物电解质中。通常,将所述氧化物与所述聚合物电解质充分混合,以达到基本均匀的分配。混合可通过任何合适的方法完成,所述方法包括研磨、捏合等,并且可在包含或不包含溶剂的情况下进行。基于所述最终聚合物电解质或 PEM 的总重量,添加的氧化物的量通常介于 0.01 和 5 重量百分比之间,更通常介于 0.1 和 2 重量%之间,并且更通常介于 0.2 和 0.3 重量%之间。阻碍包含过多锰氧化物的因素包括质子电导率的减小,其在添加大于 0.25 重量%的氧化物时会成为一种显著的因素。

[0036] 在本发明的一个实施例中,可在膜形成之前将锰盐添加到所述酸式聚合物电解质中。该盐通常与所述聚合物电解质充分混合或溶解在其中,以达到基本均匀的分配。该盐可包含任何合适的阴离子,包括氯化物、溴化物、硝酸盐、碳酸盐等。当阳离子交换在所述过渡金属盐和所述酸式聚合物之间进行时,理想的是,移除由所述被释放质子和所述原始的盐阴离子的组合而形成的酸。因此,优选的是,使用可产生挥发性或可溶酸 (例如氯化物或硝酸盐) 的阴离子。锰阳离子可处于任何合适的氧化态,包括 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,但最通常为 Mn^{2+} 。假如不希望受理论的约束,据信,所述锰阳离子会滞留在所述聚合物电解质中,因为它们与源自所述聚合物电解质的所述阴离子团的 H^+ 离子交换,因而与那些阴离子团缔合。此外,据信多价锰阳离子可在所述聚合物电解质的阴离子团之间形成交联,从而进一步增加所述聚合物的稳定性。基于所述聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量,所添加的盐的量通常为介于 0.001 和 0.5 之间,更通常介于 0.005 和 0.2 之间,更通常介于 0.01 和 0.1 之间,并且更通常介于 0.02 和 0.05 之间的电荷当量。

[0037] 为了制造 MEA 或 CCM,可通过任何合适的装置将阴极和阳极催化剂层施加到所述 PEM 上。本发明提供包含某些阴极催化剂的 CCM 或 MEA,所述催化剂包含纳米结构化元件,所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须。美国专利 Nos. 4,812,352、

5,039,561、5,176,786 和 5,336,558 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 涉及可用于本发明的实践的微结构。美国专利 Nos. 5,338,430、5,879,827、6,040,077 和 6,319,293 以及美国专利申请公布 No. 2002/0004453A1 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 描述了纳米结构化元件,所述元件包含承载纳米观催化剂粒子的微结构化支承晶须。美国专利 No. 5,879,827 和美国专利申请公布 No. 2002/0004453A1 (其公开内容均以引用的方式并入本文) 描述了包含交替层的纳米观催化剂粒子。

[0038] 根据本发明的所述纳米观催化剂粒子,可通过交替地施加第一和第二层来制造。所述第一层含有或基本上由铂组成,所述第二层为锰与第二过渡金属的合金或紧密混合物,所述过渡金属为除铂和锰之外选自下列金属组成的组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属。作为另外一种选择,可施加三个层。第一层含有或基本上由铂组成,第二层含有或基本上由锰组成,并且第三层含有或基本上由第二过渡金属组成,所述过渡金属为除铂和锰之外的选自下列金属组成的组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属。通常,所述第二过渡金属选自下列金属组成的组:镍和钴。可构想的是,交替地施加第一和第二层并不排除除所述第一和所述第二层之外还施加更多的层。通常,锰与其它过渡金属的体积比介于 10 : 90 和 90 : 10 之间。在一些实施例中,锰与其它过渡金属的体积比介于 40 : 60 和 60 : 40 之间。

[0039] 第一和第二层的平均双层平面等值厚度通常小于 $100\text{\AA}$ 。平均双层平面等值厚度通常大于 $3\text{\AA}$,并且更通常大于 $8\text{\AA}$ 。

[0040] 作为另外一种选择,三元催化剂可由单个目标沉积,如在此同时提交的共同未决的专利申请代理人案卷号 61359US002 所公开的那样。

[0041] 催化剂中的铂与所有其它金属的总和的体积比介于约 1 和约 4 之间,更通常介于 1 和 4 之间,更通常介于约 2.5 和约 3.5 之间,更通常介于 2.5 和 3.5 之间,并且最通常为约 3。所述 Mn 含量等于或大于约 5 微克/cm² 的面密度。在一个实施例中,铂与锰与至少一种其它金属的体积比为约 6 : 1 : 1。

[0042] 不受理论的约束,申请人相信在用于质子交换膜燃料电池的过程中,这些参数可为包含本阴极催化剂的膜电组件 (MEA) 提供增强的性能和耐用性。更具体地讲,这些参数可提供对所述阴极催化剂的组成和结构的优化,其中所述催化剂的比活性可最大化,并且由产生在所述催化剂上的过氧化物所引起的膜分解的量可最小化。申请人断言,这些参数代表催化剂组成和结构的最佳窗口,其可同时实现组成和结构的优化。

[0043] 不受理论的约束,申请人的发明可按照下列内容来考虑。PEM 燃料电池在一组给定操作条件下的性能由其极化曲线来表示,所述极化曲线为电池电压对电流密度图,通常表示为所述 MEA 有效面积的 A/cm²。可认为极化曲线具有三个有助于电池电压损耗的基本因素,所述因素中的每个均在不同的电流密度域中表明其自身为主要损耗机理,如图 1 所示。在较低电流密度范围内,即通常小于约 0.2 A/cm² 时,由于催化剂活性和浓度超电势损耗,所述损耗主要为动力的。在电流密度的中间范围内,即通常介于约 0.2 和 1.0 A/cm² 之间时,电池电压的损耗主要由所述 MEA 部件和界面的电阻抗决定。在最高电流密度范围内,电池电压的损耗主要归因于反应物到达所述催化剂部位越来越困难,这称为质量传送限制。气体扩散层和催化剂层均可有助于质量传送超电势损耗。

[0044] 动力损耗成分遵循指数递减函数,而电阻损耗则为电流密度的严格的线性函数。

质量传送损耗成分为更复杂的函数,并且最容易与以对数形式的极化曲线表示的动力损耗和 IR 损耗分开,如图 2 所示。动力成分的斜度通常呈现为大约 70mV/ 电流密度增加十倍。如果同时将高频阻抗测量值取为电池电压除以电流密度,则可通过将电流密度与电池电阻的乘积加到所测得的电池电压上,从而针对 IR 损耗修正所述电池电压,如图 2 所指示的 IR- 修正的电池电位。在 70mV/ 十倍动力损耗线和 IR- 修正的曲线之间留下的间隙代表由质量传送损耗 (MTL) 所导致的电池电压损耗,显示为 45mV。

[0045] 因此据信,由电阻、MTL 和动力损耗所导致的超电势损耗量是独立的。动力活性直接取决于催化剂有效地在阳极上氧化氢和在阴极上还原氧的能力。氧还原反应 (ORR) 远远不如氢氧化反应容易 (相差约 10^{-6} 数量级),因此所述阴极催化剂 ORR 超电势决定 70mV/ 十倍损耗。所述阴极催化剂 ORR 活性被定义为在不存在 IR 和 MTL 损耗时在比电压下产生的电流,其为两个因数的乘积:所述催化剂的面积比活性 (SA) x 所述催化剂'的电化学表面积 (ECSA)。面积比活性以单位安培 / (cm², 即 ECSA 的单位) 测量,并且所述 ECSA 为所述催化剂在所述 PEM 燃料电池中的实际参与 ORR 的表面积。因此,本发明旨在增加阴极催化剂的比活性和 / 或其 ECSA,以便优化所述 PEM 燃料电池性能。

[0046] 一种 MEA 失效模式为由于过氧化物基的作用而导致的包含所述 PEM 的所述聚合物的故障。一种用于测量质子交换膜劣化的速率或程度的方法为氟化物离子释放速率,即以纳克 /min 为单位的氟化物离子量。

[0047] 过氧化物基可产生自阴极上的由于 ORR 过程中的不完全氧还原而产生的 H₂O₂。总体 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 反应为四电子过程,但由于不完全氧还原而存在强势的导致 H₂O₂ 的 2e⁻ 路径。催化剂的 ORR 比活性越高,则与 2e⁻ 通道相比,通过 4e⁻ 通道产生的电流就越大,这意味着相对于 H₂O₂ 会产生更多的 H₂O。因此,比活性越大,则所产生的过氧化物基的量就越低。

[0048] 本发明的目标就是通过在其源头减少所产生的过氧化物基来增加所述膜的耐用性,而不会损失催化剂性能,事实上还可以同时优化其性能。本发明旨在通过选择所述催化剂的组成和结构来实现这些目的。本发明:

[0049] a) 使用纳米结构化薄膜催化剂取代分散的细粒子催化剂,以提供 5 倍高的比活性,因此减小由所述阴极催化剂产生的 H₂O₂/H₂O 的比;

[0050] b) 通过使用 NSTF 催化剂来取消作为催化剂载体的碳粒,因此可消除由所述阴极催化剂产生的过氧化物基源;

[0051] c) 使用具有大于约 2 的 Pt 对过渡金属的体积比的 PtCoMn 和 PtNiMn 三元 NSTF 催化剂,以最大化 ORR 的比活性,从根本上减小所产生的 H₂O₂/H₂O 的比;

[0052] d) 使用具有小于约 4 的 Pt 对过渡金属的体积比并且其 Mn 含量等于或大于约 5 微克 /cm² 面密度的 NSTF PtCoMn 或 PtNiMn 三元催化剂,以最小化在燃料电池运行期间所释放的氟化物离子的量。

[0053] 因此在阴极上使用优化的 NSTF 催化剂有助于同时增强性能和耐用性。

[0054] 根据本发明所述的层状燃料电池阴极催化剂可通过任何合适的方法制造。通常,根据本发明所述的层状催化剂通过把下述层真空沉积到微结构薄膜上的交替步骤来制造,所述下述层为含有或基本上由铂组成的层和第二层,或第二和第三层。通常,真空沉积步骤在不存在氧或基本上在不存在氧的情况下进行。通常,使用溅镀沉积。

[0055] 任何合适的微结构都可以使用,包括有机或无机微结构。代表性微结构描述于美国专利 Nos. 4,812,352、5,039,561、5,176,786、5,336,558、5,338,430、5,879,827、6,040,077 和 6,319,293、以及美国专利申请公布 No. 2002/0004453A1 中,其公开内容均以引用的方式并入本文。代表性微结构通过热升华和真空退火有机颜料 C. I. 颜料红 149, 即, N,N' - 双(3,5-二甲苯基)二萘嵌苯-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺)来制造。用于制造有机纳米结构化层的方法公开于 Materials Science and Engineering, A158(1992), pp. 1-6; J. Vac. Sci. Technol. A, 5(4), 1987 年 7 月/8 月, pp. 1914-16; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), 1988 年 5 月/8 月, pp. 1907-11; Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327-47; J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257-68; Rapidly Quenched Metals, Proc., the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (1984 年 9 月 3 日至 7 日), S. Steeb 等人, eds., Elsevier Science Publishers B. V., New York, (1985), pp. 1117-24; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), 1980 年 7 月/8 月, 1980, pp. 211-16; 和美国专利 Nos. 4,568,598、4,340,276, 这些专利的公开内容均以引用的方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性公开于下列文章中: “High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays,” Carbon 42(2004)191-197。使用草状或刺状硅的催化剂层的特性公开于美国专利申请公布 2004/0048466 A1 中。

[0056] 作为另外一种选择,所述三元催化剂可由单个目标沉积,如在此同时提交的共同未决的专利申请代理人档案号 61359US002 所公开的那样。

[0057] 真空沉积可在任何合适的装置中进行,诸如描述于下列专利中的装置:美国专利 Nos. 5,338,430、5,879,827、5,879,828、6,040,077 和 6,319,293 以及美国专利申请公布 No. 2002/0004453A1, 其公开内容均以引用的方式并入本文。一种这样的装置示意性地描绘于美国专利 No. 5,338,430 的图 4A 中,并且讨论于附文中,其中所述基底安装在转筒上,所述转筒随后在多个按次序排列的直流磁控管溅镀源下旋转。取决于被沉积的材料的厚度和所述材料沉积到其上的基底的表面积,所得的结构可为层状的或基本上层状的,或可包括更复杂的混合结构。

[0058] 本发明的催化剂可用来制造结合在诸如美国专利 Nos. 5,879,827 和 5,879,828 所述的燃料电池中的膜电组件 (MEA), 所述专利中的教导内容均以引用的方式并入本文。

[0059] 在制造 MEA 时,可将 GDL 施加到 CCM 的任一侧上。所述 GDL 可以任何合适的装置施加。任何合适的 GDL 均可用于本发明的实践。通常,所述 GDL 由包含碳纤维的薄片材料构成。通常,所述 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于本发明的实践的碳纤维构造可包括: Toray™ 碳纸、SpectraCarb™ 碳纸、AFN™ 非织造碳布、Zoltek™ 碳布等。所述 GDL 可用各种材料涂布或绝缘浸渍,包括碳粒涂层、亲水处理和疏水处理,诸如,用聚四氟乙烯 (PTFE) 涂布。

[0060] 在应用中,根据本发明所述的 MEA 通常夹置在两个刚性板之间,所述板称为分配盘,也称为双极板 (BPP) 或单极板。类似于所述 GDL,所述分配盘必须是导电的。所述分配盘通常由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制成。所述分配盘从所述 MEA 电极表面来回分配反应物或产物流体,通常通过一个或多个划刻、碾磨、模制或压模在面向所述 MEA 的表面上的导流通道来分配。这些通道有时确定一种流场。所述分配盘可从两个叠堆在一起的连贯的 MEA 来回分配流体,其中一个面将燃料导向第一个 MEA 的阳极,而另一个面将氧化剂导

向下一个 MEA 的阴极（并且移除产物水），从而有术语“双极板”之称。作为另外一种选择，所述分配盘可仅在一侧上具有通道，以便仅在该侧上从 MEA 来回分配流体，这可称为“单极板”。如本领域所用，术语双极板也通常涵盖单极板。代表性燃料电池组包含若干用双极板交替叠堆的 MEA。

[0061] 本发明可用于燃料电池的制造和运行。

[0062] 下面的实例进一步说明了本发明的目标和优点，但是这些例子中所提到的具体材料和数量，以及其它条件和细节，均不应被解释为对本发明的不当限制。

[0063] 实例

[0064] 除非另外指明，所有试剂均获自或可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 或可用已知的方法合成。

[0065] 在下列实例中，纳米结构化薄膜、薄层催化剂（NSTF）类 MEA 均如美国专利申请 No. 10/674, 594 所详述地制造和装配。所述催化剂涂布的膜（CCM）可通过如下方式制造：将纯 Pt/NSTF 阳极催化剂（ $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ ）和 PtCoMn 或 PtNiMn 三元 NSTF 催化剂阴极（具有 $0.1\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$ ）层压转移到具有约 1000 当量的 1.36 微米厚的浇注 PEM 上。所述阴极三元催化剂具有 Pt/CoMn 和 Pt/NiMn 体积比，所述比的可变范围均为约 0.6 至 3，但也包括无穷大（纯 Pt）。通过使用两个不同的溅镀目标，Co : Mn 或 Ni : Mn 体积比（膜厚度）也可在 50 : 50 和 90 : 10 这两个值之间变化。所述多元件 NSTF 三元催化剂通过如下方式制造：交替 Pt 和 CoMn（或 NiMn）层（其中 Pt 的厚度可变）以及过渡金属双层，如上文参考的专利申请所述。放置在所述 CCM 任一侧上以形成所述 MEA 的扩散-集电器（DCC）以如下方式制造：将气体扩散微层涂布到 Textron 碳布电极背衬层的一侧上，所述背衬层已用特氟隆处理过以改善疏水性。将所述相同的基本 DCC 和 PEM 用于所有的三元样本。对于纯 Pt 样本，所述 DCC/GDL 为类似地处理过的碳纸。

[0066] 将具有四方蛇形流场的所述 MEA 安装进 50cm^2 的电池中，使其处在约 30% 的压缩下，并且按原文所述方案操作直到性能稳定为止。在多组操作条件下继续进行测试，包括在环境压力下的带有恒流条件的动电位扫描（PDS）和在 30psig（3 绝对大气压 = 约 303kPa）下的具有恒定化学计量流动速率的动电扫描（GDS）。具体地讲，所述 PDS 极化曲线用来根据下列论文所述的方法测量每个催化剂组成的比活性：Debe 等人，“Activities of Low Pt Loading, Carbon-less, Ultra-Thin Nanostructured Film-Based Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks”，2003 Fuel Cell Seminar Abstract Book, pp. 812-815（“2003FC Abstract”，其以引用的方式并入本文）。见第 812 页的底部以及下文等，包括本文的图 4（本文称为“第二方法”）。在该参考文献中显示了所述 NSTF 催化剂的基本面积比活性比 Pt/C 分散催化剂高约 5 倍。

[0067] 下表 1 概括了所有下文所述的实例的组成数据。在所有所述三元体的情形中，填塞的 Pt 均为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ ，而对于所述纯 Pt 阴极其为 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0068] 表 1

[0069]

Ni:Mn 比	Co:Mn 比	Pt/TM 双层厚度	所制造的催化剂中的 Mn($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
50:50		0.6	28
90:10		3	1.1
50:50		3	5.6
50:50		1.2	14
90:10		1.2	2.85
纯 Pt	纯 Pt	不适用	0
	50:50	1.2	14
	90:10	0.6	5.69
	90:10	1.2	2.85
	90:10	3	1.1
	50:50	1.2	14
	90:10	0.6	5.6
90:10 (制造成使 PEM 中具有 2% Mn)		3	1.1

[0070] 实例 1。改善三元 NSTF 催化剂的催化剂性能

[0071] 比活性通过 2003FC Abstract 参考文献所述的方法以如下方式确定：对于每个 NSTF 三元催化剂测量两个量。第一个量为 0.813 伏的电池电压处的电流密度，从所述 PDS 极化曲线的由较低电压至较高电压的“上行扫描”部分获取。第二个量为 ECSA，如 2003FC Abstract 参考文献所述。0.813V 处的电流密度与所述 ECSA 的比即为面积比活性。此面积比活性在图 3 中图示为所述铂 / 过渡金属体积比（“Pt/TM 比”）的函数，- 所述比即 PtNiMn（迹线 A）和 PtCoMn（迹线 B）NSTF 三元催化剂样本的所述 Pt 层厚度与过渡金属层总厚度的比 -。可看出的是，对于最大至少 3 的 Pt/TM 比，两种类型的三元体的比活性均随着 Pt/TM 比的增加而单调地增加。特别有利的比活性在大于约 2 的 Pt/TM 比处达到。纯 Pt（Pt/TM = 无穷大）的比活性由图 3 中的水平线指示。纯 Pt 的比活性与在约 0.6 的 Pt/TM 比处获得的比活性相同。因此，比活性必然在某个大于 3 的 Pt/TM 值处开始减小并且回复至纯 Pt 时的测量值。

[0072] 实例 2。减少由 PtNiMn NSTF 催化剂产生的过氧化物量

[0073] 在这些实例中，测量在燃料电池运行期间氟化物离子释放速率作为运行期间所产

生的过氧化物基量的指示。测量所述氟化物离子释放量的操作方案为每半小时收集一次阳极和阴极水样本,记录净水量、时间和日期。所述电池在 15/15psig、100% /100% RH 下运行,并且以恒流,恒压模式运行。在将温度设定在 90℃ 的情况下,首先测量氢跨接,以确定电池是良好的。其后使所述电池以 0.4 至 0.8V 内的恒压运行。在设定好所述电池电压之后,应有 20 分钟的初始平衡时间,接着是 2 小时的运行,在运行期间,每半小时从阳极和阴极排出流中收集一次水(总共 4 个样本)。氟化物离子使用 Dionex ICS-2000 Ion Chromatography System(Dionex Corporation, Sunnyvale, CA) 测量。

[0074] 在电池电压高于 0.4V 时,所产生的过氧化氢的量似乎与电池电压成反比关系。可看出显著量的氟化物的产生开始于 0.7V 以下的电压处,符合 25℃ 下的平衡过氧化物对水反应电位的标称 0.68V(其中反应物的单位活性相同),并且所产生的量随着电池电压的减小而上升。可看出所述 MEA 的阳极和阴极水流出物中的氟化物含量在 0.4V(所测试的最低电压)处高于任何更大电压处。

[0075] 在图 4 中,在 0.4V 处测量的阴极水中的平均氟化物离子释放量被图示为催化剂的 Mn 含量(以微克/cm² 计的面密度)的函数,所述催化剂为按 PtNiMn(迹线 A) 和 PtCoMn(迹线 B) NSTF 三元催化剂样本制造的催化剂。从图 4 中可看出,当所述 Mn 含量提升至约 5 微克/cm² 时,所述氟化物离子释放速率显著地由纯 Pt 时的速率减小,这(由表 I)对应于具有 50 : 50 的 Ni : Mn 比的 PtNiMn 催化剂的约为 3 的 Pt/TM 比。更大的 Mn 含量显示出进一步改善氟化物离子释放速率的递减效果。

[0076] 实例 3. 减少由 PtCoMn NSTF 催化剂产生的过氧化物量

[0077] 使用上述相同的方案,对于一系列包含 PtCoMn 阴极的 MEA(如表 1 所概述),重复对氟化物离子释放速率的测量。可观察到所述氟化物离子释放量随电池电压而变化,其变化方式类似于上述 PtNiMn 催化剂所显示的方式。

[0078] 这些样本在 0.4V 处和 90℃ 下及 15/15psig 时的平均氟化物离子释放速率显示于图 4 中。该图显示,对于相同的 Mn 含量,PtCoMn 三元体在减小氟化物离子释放速率方面比 PtNiMn 更有效。一般来讲,对于所有水平的 Mn 含量,含 Co(迹线 B)三元体的氟化物离子速率均一致地低于含 Ni(迹线 A)三元体的氟化物离子速率。从图 4 可看出,当所述 Mn 含量提升至约 5 微克/cm² 时,所述氟化物离子释放速率显著地从纯 Pt 时的释放速率减小,对于 PtNiMn 催化剂也发现了与此类似的含量值。由表 I 可见,这对应于具有 50 : 50 的 Co : Mn 比的 PtCoMn 催化剂的小于 3 的 Pt/TM 比。同样,更大的 Mn 含量显示出进一步改善氟化物离子释放速率的递减效果。

[0079] 实例 4. 将 PtTM 三元催化剂与含 Mn PEM 相组合。

[0080] 在此实例中,MEA 使用质子交换膜由三元催化剂阴极制成,所述质子交换膜具有与前述实例相同的组成,不同的是在浇注该膜之前将 MnNO₃ 添加到离聚物中,使得离聚物中的 Mn 阳离子与磺酸基的比为 0.02,如美国专利申请 No. 10/945,178 所述,其公开内容以引用的方式并入本文。以与上述实例 2 和 3 所述的相同的方式测量这一 MEA 的氟化物离子释放速率。这一 Mn 含量为 1.1 微克/cm²。测量所得的氟化物离子释放速率为约 25ng/min,可对比于没有在离聚物中添加 MnNO₃ 时测量所得的 80ng/min 的速率,如图 4 所报告。这表明将所述 Pt/TM/Mn NSTF 催化剂与包含 Mn 添加剂的 PEM 相组合,可进一步减小氟化物离子释放速率。

[0081] 在不脱离本发明的范围和原理的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员来说将是显而易见的,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文上述的示例性实施例。

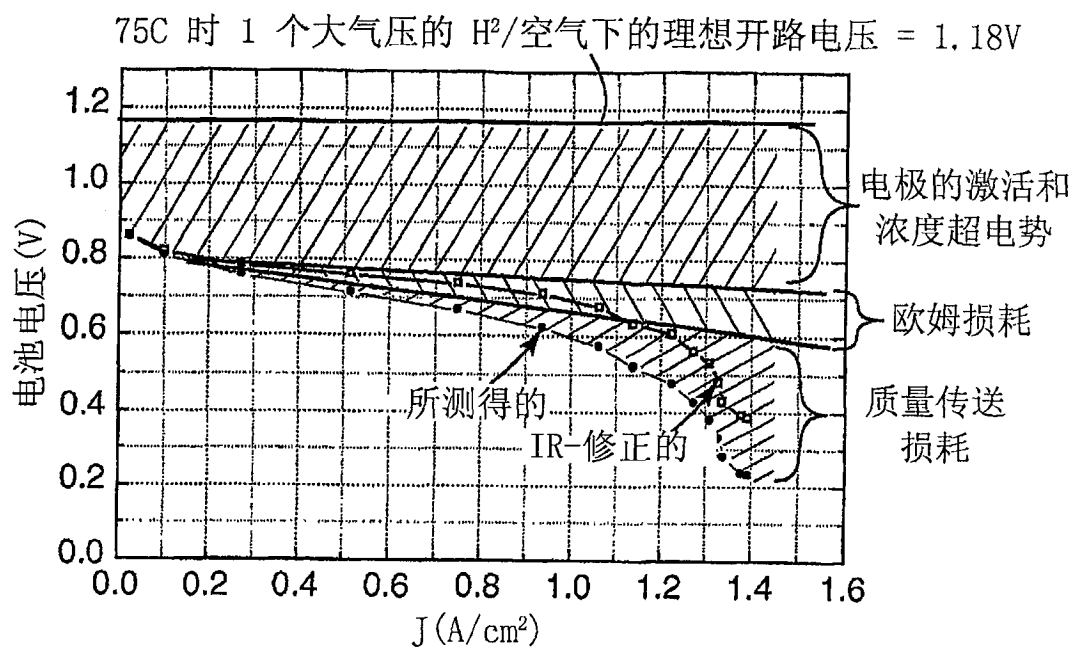


图 1

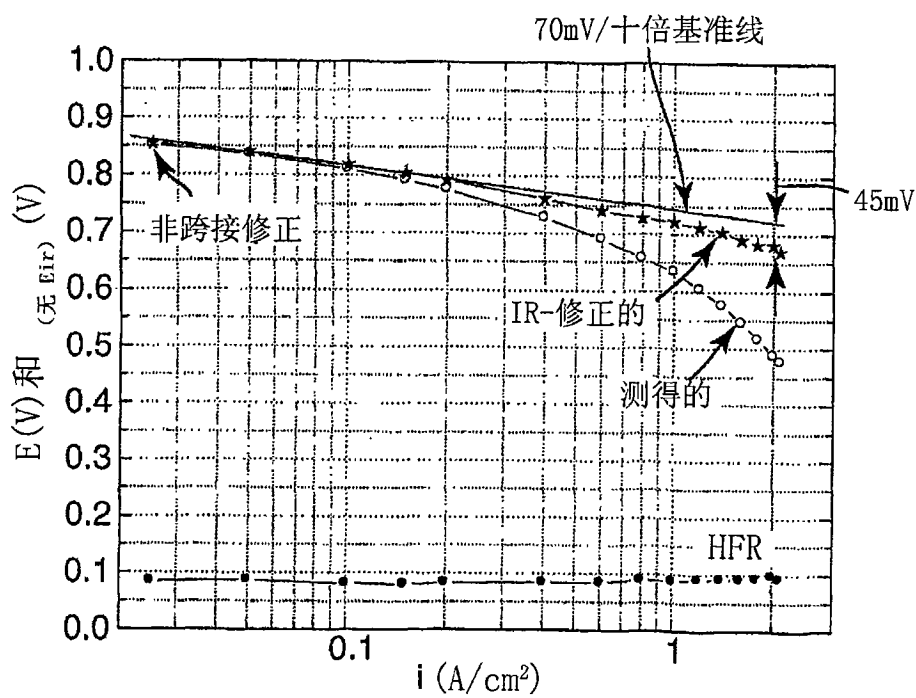


图 2

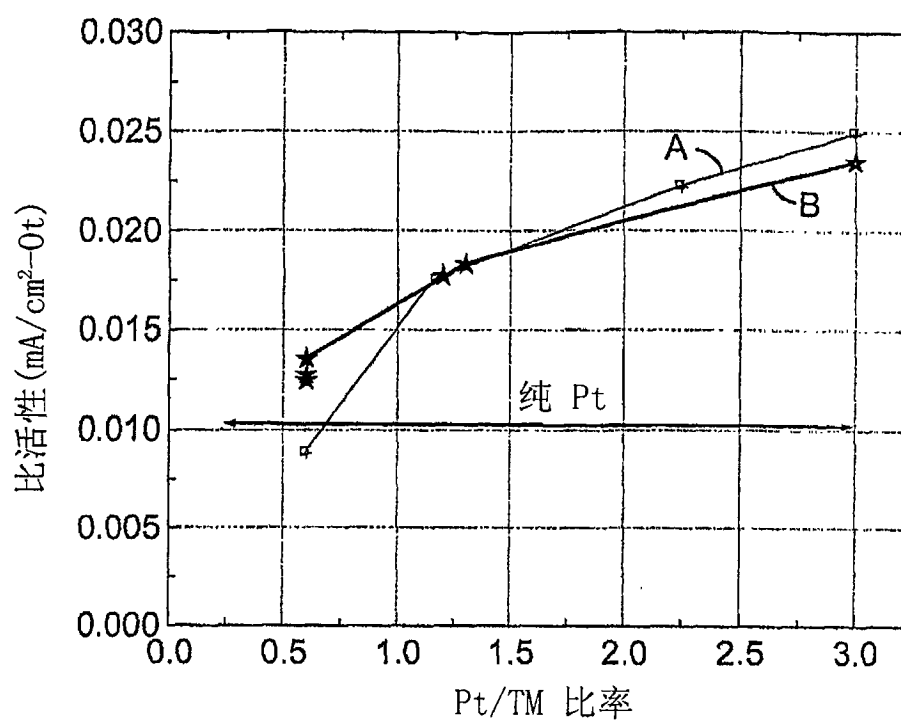


图 3

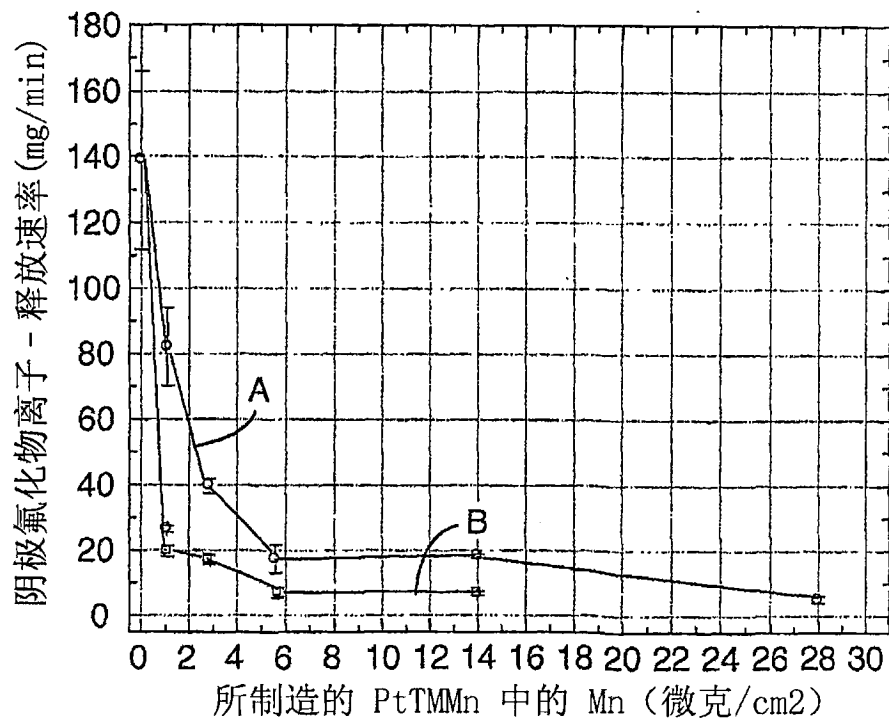


图 4