

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610171275.7

[51] Int. Cl.

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100525903C

[22] 申请日 2006.12.28

[21] 申请号 200610171275.7

[30] 优先权

[32] 2006. 2. 7 [33] KR [31] 11836/06

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 洪锡基 刘德荣 朴贞玉 全佑成

[56] 参考文献

CN1776945A 2006.5.24

CN1428882A 2003.7.9

燃料电池电极制作方法的研究. 顾军, 隋升, 李光强, 隋智通. 电化学, 第 5 卷第 4 期. 1999

审查员 张 娟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

制备金属催化剂的方法和包含它的电极

[57] 摘要

提供制备金属催化剂的方法, 该催化剂包括导电的催化剂材料和于其表面由斥水材料形成的涂层。该方法包括: 混合斥水材料和第一溶剂, 得到斥水材料溶液; 混合导电的催化剂材料和第一溶剂, 得到导电的催化剂溶液; 混合斥水材料溶液和导电的催化剂溶液; 将产物浇铸在载体上, 干燥浇铸产物然后将固态的金属催化剂与载体分离; 及粉碎并筛分所得产物。还提供利用该方法制得的金属催化剂, 包括该催化剂的电极, 制备电极的方法, 及采用该电极的燃料电池。该催化剂因导电的催化剂颗粒周围疏水性的有效分布而不会沉入液体电解质中。而且, 能够控制金属催化剂周围液体电解质如磷酸的分布和运动。采用该金属催化剂的燃料电池具有优异效率和整体性能。

1. 一种制备金属催化剂的方法，该金属催化剂包括导电的催化剂材料和在该导电的催化剂材料表面上由斥水材料形成的涂层，该方法包括：

通过混合斥水材料和第一溶剂，得到斥水材料溶液；

通过混合导电的催化剂材料和第一溶剂，得到导电的催化剂溶液；

混合斥水材料溶液和导电的催化剂溶液；

将产物浇铸在载体上，干燥浇铸的产物然后将固态的金属催化剂与载体分离；及

粉碎并筛分所得产物，

其中所述斥水材料为至少一种选自 2,2-二(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯-四氟乙烯共聚物，聚四氟乙烯，氟化乙烯丙烯，聚偏二氟乙烯，及 FluoroSarf 中的材料，和所述斥水材料的量按 100 重量份的导电的催化剂材料计为 1~50 重量份。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述第一溶剂为至少一种选自水，氢氟聚酯，N-甲基吡咯烷酮，二甲基乙酰胺，二甲基甲酰胺，及三氟乙酸中的材料。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中用于获得斥水材料溶液的第一溶剂的量按 100 重量份的斥水材料计为 500~1500 重量份，用于获得导电的催化剂溶液的第一溶剂的量按 100 重量份的导电的催化剂材料计为 200~1000 重量份。

4. 一种利用权利要求 1 至 3 中任一项的方法制得的金属催化剂。

5. 一种制备电极的方法，包括：

通过将利用权利要求 1 至 3 中任一项的方法制得的金属催化剂与粘结剂和第二溶剂混合，得到用于形成催化剂层的组合物；

将该用于形成催化剂层的组合物涂布在电极载体上并干燥该用于形成催化剂层的组合物；及

用酸溶液处理所得产物。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述粘结剂为至少一种选自聚偏二氟乙烯和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的材料，且该粘结剂的量按 100 重量份的金属催化剂计为 1~10 重量份。

- 
7. 根据权利要求5的方法,其中所述第二溶剂为选自 N-甲基吡咯烷酮,二甲基乙酰胺,二甲基甲酰胺,及三氟乙酸中的材料。
  8. 根据权利要求5的方法,其中所述酸溶液为磷酸溶液。
  9. 一种利用权利要求5至8中任一项的方法制得的电极。
  10. 一种采用权利要求9的电极的燃料电池。

## 制备金属催化剂的方法和包含它的电极

### 技术领域

本发明涉及制备金属催化剂的方法和包含它的电极，更具体地，本发明涉及制备具有优异效率的金属催化剂的方法，及具有通过包含该金属催化剂而获得的优异性能的电极，所述优异效率是通过有效地控制催化剂周围的电解质获得的。

### 背景技术

在高温下运行的固体聚合物电解质型燃料电池利用含有磷酸的聚苯并咪唑电解质膜作为电解质。这种燃料电池利用磷酸作为质子迁移介质，因而与液体电解质型燃料电池如磷酸型燃料电池或熔融碳酸盐燃料电池相似。因此，如在液体电解质型燃料电池中一样，难于控制在高温下运行的固体聚合物电解质型燃料电池的电极中的液体电解质的分布和运动。

为了容易地控制在常规液体电解质型燃料电池的电极中的液体电解质的分布和运动，使用聚四氟乙烯作为粘结剂，或者调整电极的孔隙尺寸。

然而，即使在这种情况下，也不能有效地利用电极中的催化剂。

### 发明内容

本发明提供制备具有优异效率的金属催化剂的方法，包含该金属催化剂的电极，制备电极的方法，及采用该电极的燃料电池，所述优异效率是通过有效地控制电极中金属催化剂周围的电解质获得的。

根据本发明的一个方面，提供制备金属催化剂的方法，该金属催化剂包括导电的催化剂材料和在该导电的催化剂材料表面上由斥水材料形成的涂层，所述方法包括：通过混合斥水材料和第一溶剂，得到斥水材料溶液；通过混合导电的催化剂材料和第一溶剂，得到导电的催化剂溶液；混合斥水材料溶液和导电的催化剂溶液；将产物浇铸在载体上，干燥浇铸产物然后将固态的金属催化剂与载体分离；及粉碎并筛分产品。

根据本发明的另一个方面，提供利用上述方法制得的金属催化剂。

根据本发明的另一个方面,提供制备电极的方法,该方法包括:通过混合利用上述方法制得的金属催化剂与粘结剂和第二溶剂,获得用于形成催化剂层的组合物;将该用于形成催化剂层的组合物涂布在电极载体上并干燥用于形成催化剂层的组合物;及用酸溶液处理产物。

根据本发明的另一个方面,提供利用上述方法制得的电极和采用该电极的燃料电池。

### 附图说明

通过参照附图详述其示例性实施方案,本发明的上述及其它特征和优点将变得更加显而易见,附图中:

图 1A 和 1B 分别为根据本发明实施方案的金属催化剂及常规金属催化剂的示意图;

图 2 为根据本发明的金属催化剂和电极的制备方法的流程图;及

图 3 为根据实施例 1 和对比例 1 制得的电极的电流-电压(I-V)和电流-电阻(I-R)特性的曲线图。

### 具体实施方式

现在将参照附图更全面地描述本发明,附图中图示了本发明的示例性实施方案。然而,本发明可以以许多不同的形式实施,并不应当理解为限于本文中提出的实施方案;相反,提供这些实施方案使得该公开将会充分和完整,并将向本领域的技术人员完全转达本发明的构思。

根据本发明实施方案的金属催化剂包括导电的催化剂材料,在该导电的催化剂材料表面上由斥水材料形成的涂层,及液体电解质如磷酸。当电解质膜薄而均匀地形成在金属催化剂上时,这种结构防止金属催化剂沉入液体电解质中。因此,加速气体反应物的溶解,确保金属催化剂的优异效率。而且,采用该金属催化剂的催化剂层改善了电池性能。

斥水材料包括至少一种选自 2,2-二(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯(dioxol)-四氟乙烯共聚物,聚四氟乙烯,氟化乙烯丙烯,聚偏二氟乙烯,及 FluoroSarff(由 Fluoro Technology 制造)中的材料。

当 2,2-二(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯-四氟乙烯共聚物用作斥水材料时,可以采用 Tefron 2400(由 DuPont 制造)。2,2-二(三氟甲基)-4,5-二

氟-1,3-间二氧杂环戊烯四氟乙烯共聚物是斥水的和多孔的,因而当涂布在催化剂层表面上时,防止催化剂层的磷酸溢流(flooding)并形成氧进入催化剂层的通道。

涂层中斥水材料的量按 100 重量份的导电的催化剂材料计为 1~50 重量份。当斥水材料的量低于 1 重量份时,斥水性不足,产生沉入液体电解质如磷酸中的催化剂。因此,金属催化剂的效率恶化。当斥水材料的量大于 50 重量份时,斥水性太高,阻塞液体电解质。因此,金属催化剂的效率低并且电阻增加。

导电的催化剂材料选自铂(Pt),铁(Fe),钴(Co),镍(Ni),钌(Ru),铑(Rh),钯(Pd),钨(W),铱(Ir),铜(Cu),银(Ag),金(Au),锡(Sn),钛(Ti),铬(Cr),其混合物,其合金,及包含它的碳。

导电的催化剂材料可以为碳铂/碳(Pt/C)催化剂,斥水材料可以为 FluoroSarf。

现在将参照图 1A 描述根据本发明实施方案的金属催化剂的结构。此处,使用铂/碳(Pt/C)催化剂作为导电的催化剂材料,使用 FluoroSarf 作为斥水材料。

在金属催化剂中,铂颗粒 11 形成于碳 10 的表面上并且斥水材料 13 涂布在所得到的结构上。此外,未涂有斥水材料 13 的金属催化剂表面由磷酸 12 形成。

图 1B 为常规金属催化剂的示意图。

参照图 1B,铂颗粒 11 形成于碳 10 的表面上并且磷酸 12 形成于碳 10 的表面附近。当金属催化剂具有这种结构时,金属催化剂沉入磷酸 12 中,恶化金属催化剂的效率。

在下文中,将描述制备根据本发明实施方案的金属催化剂的方法和包含该金属催化剂的电极。

图 2 为根据本发明实施方案制备电极的方法流程图。

参照图 2,通过单独地将导电的催化剂材料溶解在第一溶剂中及将斥水材料分散在第一溶剂中,分别获得导电的催化剂溶液和斥水材料溶液。

第一溶剂应当对于斥水材料具有良好的溶解性,对于导电的催化剂材料具有良好的分散性。第一溶剂的实例包括水,氢氟聚酯(hydrofluoropolyester),N-甲基吡咯烷酮,二甲基乙酰胺,二甲基甲酰胺,三氟乙酸等。这里,用于

分散导电的催化剂材料的第一溶剂的量按100重量份的导电的催化剂材料计为200~1000重量份。此外，用于分散斥水材料的第一溶剂的量按100重量份的斥水材料计为500~1500重量份。当第一溶剂的量不在上述范围时，导电的催化剂材料和斥水材料不会均匀地溶解或分散。

将斥水材料溶液和导电的催化剂材料溶液混合在一起，并将混合物浇铸在载体上，然后干燥得到固态的斥水的金属催化剂。此处，载体可以为特氟隆板，玻璃基底，聚乙烯薄膜，聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等。

当干燥浇铸在载体上的混合物时，温度可以为60~150℃。当温度低于60℃时，混合物不容易干燥。当温度大于150℃时，碳担体氧化。

将斥水的金属催化剂与载体分离，进行粉碎然后筛分。因此，得到包括由斥水材料构成的涂层的金属催化剂，该金属催化剂具有预定范围内的平均粒径。此处，平均粒径可以为1 μm或更小，优选为10~100 nm。

根据斥水材料的浓度，在Pt/C催化剂表面上形成不连续的多孔涂层或连续的涂层。即，当斥水材料的浓度高时，形成连续的涂层。然而，当斥水材料的量低于相对于斥水材料溶液的约30~35 wt%时，形成不连续的多孔涂层。

将金属催化剂与粘结剂和第二溶剂混合，并将混合物浇铸在气体扩散层上。通过干燥浇铸产物，获得电极。此处，使用炭纸、炭布等作为电极载体。

粘结剂的实例包括聚偏二氟乙烯，偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。粘结剂的量按100重量份的金属催化剂计可以为1~10重量份。当粘结剂的量超出了该范围时，未形成催化剂层或者电导率低。

第二溶剂的类型和量取决于粘结剂的类型和量。第二溶剂包括至少一种选自N-甲基吡咯烷酮，二甲基乙酰胺，二甲基甲酰胺，及三氟乙酸中的材料。并且，第二溶剂的量按100重量份的金属催化剂计为100~500重量份。

电极可以掺有酸，如磷酸。当电极掺有酸时，防止金属催化剂沉入酸中，并且在金属催化剂上形成薄电解质膜。因此，加速气体反应物的溶解，改善金属催化剂的效率。

根据本实施方案的金属催化剂是稳定的，特别是在高温下，并能容易地向电极提供氧。利用这种金属催化剂，能够获得具有改善的性能的电极和燃料电池。

在下文中，将详述根据本发明实施方案的燃料电池。

燃料电池包括阴极，阳极，及介于阴极和阳极之间的电解质膜。此处，阴极和阳极至少有一个包含根据本发明实施方案包括斥水涂层的金属催化剂。

燃料电池可以为例如磷酸燃料电池，质子交换膜燃料电池，或者直接甲醇燃料电池。燃料电池的结构和制备方法不作具体限制，详细的实例描述于各种文献中。因此，省略燃料电池的详细描述。

燃料电池可以在 60~200℃ 的温度下运行。

现在将参照下面的实施例更详细地描述本发明。这些实施例仅是为了说明性目的，而不是限制本发明的范围。

实施例 1: 按 100 重量份的导电的催化剂材料计的 5 重量份的斥水材料

将 0.05 g 作为斥水材料的 FluoroSarf(由 Fluoro Technology 制造)与 10 ml 氢氟聚酯混合，并在室温下以 500 RPM 将混合物搅拌 30 分钟，制备斥水材料溶液。

独立地，将 1.0 g Pt/C 与 10 ml 的氢氟聚酯混合，并在室温下以 500 RPM 将混合物搅拌 10 分钟，制备 Pt/C 溶液。

在暴露于超声波的同时，混合斥水材料溶液和 Pt/C 溶液。将混合物浇铸在特氟隆薄板上，然后在 120℃ 下干燥。

随后，将固态的金属催化剂与特氟隆薄板分离，以进行粉碎然后筛分。通过筛分，获得包括由具有 1  $\mu\text{m}$  或更小的平均粒径的斥水材料 FluoroSarf 形成的涂层的 Pt/C 催化剂。

将 1 g 包括由 FluoroSarf 形成的涂层的 Pt/C 催化剂与 0.025 g 作为粘结剂的聚偏二氟乙烯，及 5 ml 作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮混合，并在室温下将混合物搅拌约 30 分钟，得到用于形成催化剂层的浆料。

利用涂布机(间隙: 约 120  $\mu\text{m}$ )将浆料涂布在炭纸上。在 80℃ 下干燥产物 1 小时，在 120℃ 下干燥 30 分钟，然后在 150℃ 下干燥 10 分钟，制得电极。

用磷酸处理电极，形成燃料电池。燃料电池包括含有所述 Pt/C 催化剂的阴极，阳极，及聚苯并咪唑电解质膜。此外，使用氢作为燃料，使用空气作为氧化剂。将纯氢以 100 ml/分钟提供给阳极，将空气以 200 ml/分钟提供给阴极。单元电池在 150℃ 下运行。

### 实施例 2: 按 100 重量份的导电的催化剂材料计的 15 重量份的斥水材料

按照与实施例 1 相同的方法制备金属催化剂, 电极, 及燃料电池, 所不同的是, 在制备斥水材料溶液时使用 0.15 g 的 FluoroSarf 而不是 0.05 g。

### 对比例 1

将 1 g Pt/C 催化剂与 0.05 g 聚苯并咪唑和 0.025 g 聚偏二氟乙烯混合, 并在室温下搅拌混合物 30 分钟, 得到用于形成催化剂层的浆料。

利用涂布机(间隙: 约 120  $\mu\text{m}$ )将浆料涂布在炭纸上, 并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥产物 1 小时, 接着在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 分钟, 然后在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 分钟, 制得电极。

用磷酸处理电极, 形成燃料电池。燃料电池包括含有对比例 1 的 Pt/C 催化剂的阴极, 阳极, 及聚苯并咪唑电解质膜。此外, 使用氢作为燃料, 使用空气作为氧化剂。

图 3 为根据实施例 1 和对比例 1 制得的电极的电流-电压(I-V)和电流-电阻(I-R)特性的曲线图。在图 3 中, 使用-▲-来表示实施例 1 的电极的 I-V 和 I-R 特性, 使用-■-来表示对比例 1 的电极的 I-V 和 I-R 特性。

参照图 3, 实施例 1 的电极具有比对比例 1 的电极更好的 I-V 特性, 特别是在高电流密度区域。该较好的特性是由于通过控制电解质分布获得的气体反应物改善的扩散, 电解质分布的控制因在催化剂层上由斥水材料构成的涂层而成为可能。而且, 实施例 1 的电极具有较高的电阻。该现象是由导电的催化剂颗粒表面上充当电阻层的由斥水材料构成的涂层引起的。

对根据实施例 1 和 2 以及对比例 1 制得的金属催化剂进行吸附试验, 以检验金属催化剂的斥水性。结果示于表 1。在吸附试验中, 倒入确定量的水以在金属催化剂颗粒之间流动, 并测量穿过金属催化剂颗粒的水的量, 得到吸附到金属催化剂颗粒上的水的量。利用吸附的水的量表示斥水性。

表 1

| 实施例(斥水材料的量)   | 吸附的水(g)    | 吸附水的量(g)/<br>金属催化剂的量(g) | 吸附水的量(mol)/<br>金属催化剂的量(g) |
|---------------|------------|-------------------------|---------------------------|
| 实施例 1(5 重量份)  | 3.6122E-06 | 7.1387E-05              | 3.9659E-06                |
| 实施例 2(15 重量份) | 0.0000E+00 | 0.0000E+00              | 0.0000E+00                |
| 对比例 1(0 重量份)  | 2.8284E-05 | 5.5568E-04              | 3.0871E-05                |

参照表 1, 随着涂布在 Pt/C 催化剂上的斥水材料的量增加, 吸附的水的量减少。特别是在斥水材料的量为 15 重量份的实施例 2 的情况下, 水根本没有被吸附到金属催化剂颗粒上。

利用本发明的制备金属催化剂的方法, 能够获得包括在导电的催化剂颗粒表面上由斥水材料构成的涂层的金属催化剂。这种金属催化剂不会沉入液体电解质中, 因为疏水性有效地分布在导电的催化剂颗粒周围。而且, 能够控制在金属催化剂周围的液体电解质如磷酸的分布和运动。因此, 通过调整催化剂和液体电解质之间的界面厚度, 能够形成具有理想的用于电化学反应的三相界面的电极。采用该金属催化剂的燃料电池具有优异效率和整体性能。

尽管已经参照其示例性实施方案具体地给出和描述了本发明, 但是本领域的普通技术人员应当理解其中可以进行各种形式和细节上的变化, 而不脱离如所附的权利要求书所定义的本发明的构思和范围。

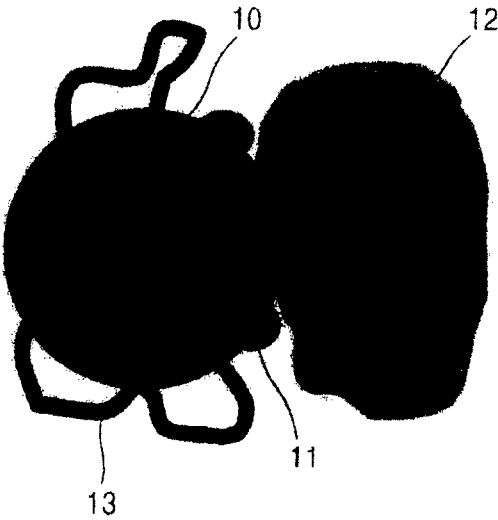


图 1A

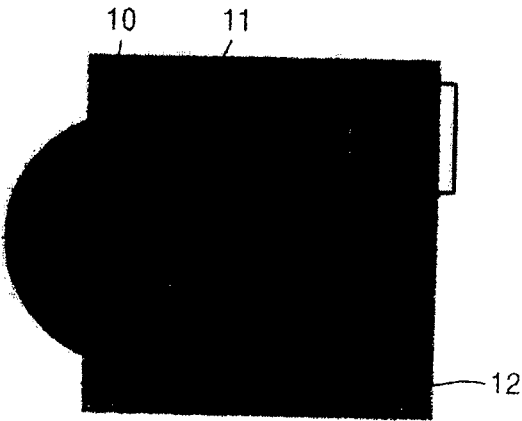


图 1B

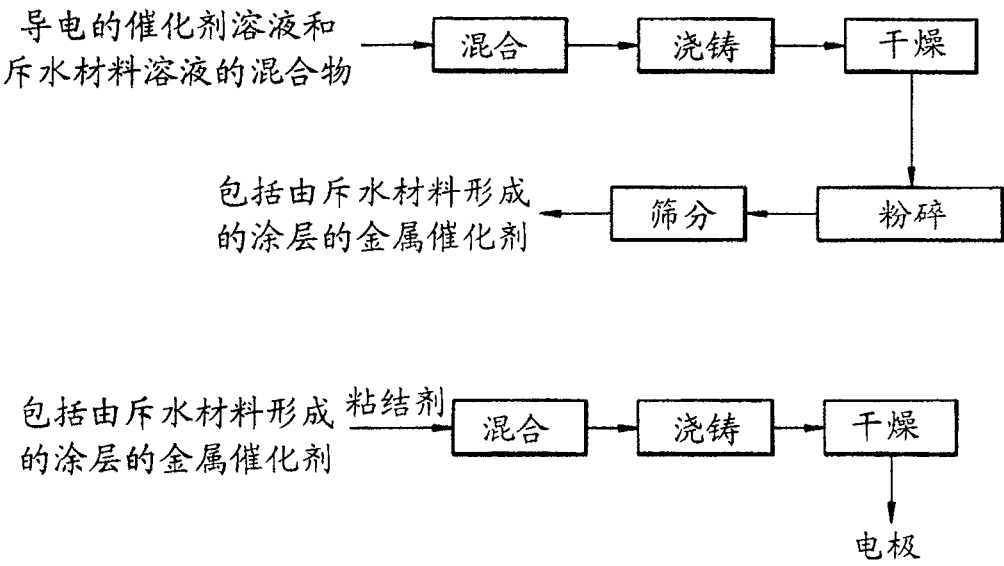


图 2

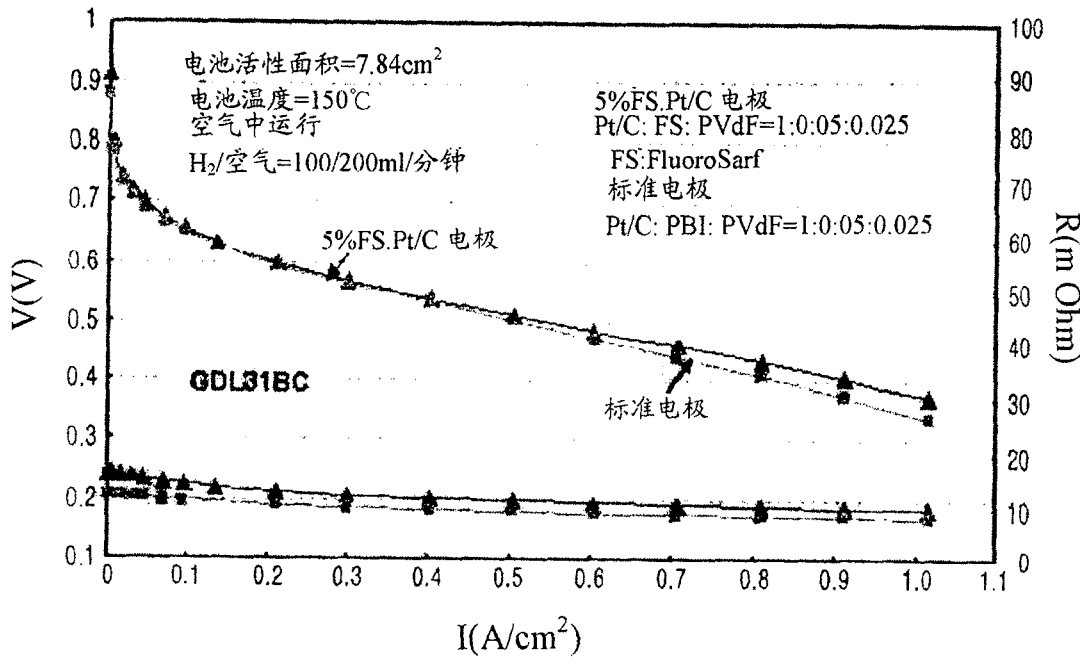


图 3