

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811748.4

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100448077C

[22] 申请日 2002.4.10 [21] 申请号 02811748.4

[30] 优先权

[32] 2001.4.11 [33] US [31] 09/833,202

[32] 2001.4.11 [33] US [31] 60/282,944

[32] 2001.7.26 [33] US [31] 60/307,890

[32] 2002.3.8 [33] US [31] 60/363,307

[86] 国际申请 PCT/US2002/011196 2002.4.10

[87] 国际公布 WO2002/084767 英 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.11

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 贾米尔·梅纳什

[56] 参考文献

US5316871A 1994.5.31

US3077508A 1963.2.12

US5783325A 1998.7.21

JP8-162133A 1996.6.21

US3077508 1963.2.12

US5707432A 1998.1.13

审查员 朱科

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 9 页

[54] 发明名称

含改性碳素制品的燃料电池及其它产品

[57] 摘要

本发明公开了一种燃料电池，该燃料电池包括气体扩散电极、气体扩散对电极、位于电极与对电极之间的电解质膜。电极或对电极或二者都含至少一种改性的碳素制品。同时，电解质膜也可以或者任选地包含改性的碳素制品。改性碳素制品是连接有至少一个有机基团的碳素制品。优选地，有机基团是质子导电基团和/或电子导电基团。优选地，本发明可以消除活性层或催化剂层中的氟聚合物粘合剂，并且还优选导致较薄的活性层和/或较薄的电解质膜。本发明还公开了其它用途和优点。

1. 一种燃料电池，包括气体扩散电极、气体扩散对电极、位于电极与对电极之间的固体电解质膜，其中所述固体电解质膜包括至少一种改性碳素制品，其中所述改性碳素制品包括连接有至少一个有机基团的碳素制品。

2. 权利要求 1 的燃料电池，其中所述电极或对电极或二者包括至少一种改性碳素制品，其中所述改性碳素制品包括连接有至少一个有机基团的碳素制品。

3. 一种降低固体电解质膜厚度的方法，包括使至少一种改性碳素制品包含于所述电解质膜，其中所述改性碳素制品包括连接有至少一个有机基团的碳素制品。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述有机基团是质子导电基团、电子导电基团或既是质子导电基团也是电子导电基团。

## 含改性碳素制品的燃料电池及其它产品

### 技术领域

本发明涉及可以用于多种应用的燃料电池和气体扩散电极。本发明还涉及制备燃料电池及其它产品的方法。本发明还涉及特别适合于制造燃料电池和气体扩散电极以及其它电极的材料。

### 背景技术

通常，气体扩散电极(GDE)包含与高面积的导电或半导体材料接触的憎水聚合物，所述导电或半导体材料承载精细分散的催化剂颗粒。憎水聚合物通常是 PTFE(聚四氟乙烯)，载体材料通常是碳，催化剂通常是金属如铂。聚合物-催化剂-载体层由碳布或碳纸支撑。将包含催化剂层的电极侧称为“催化”侧，将另一侧称为“气体”或透气侧。

电化学过程中使用 GDE 以使气态反应物到达与电解质接触的反应位置。典型地，在燃料电池中使用这种电化学过程来产生电流。GDE 可以在碱性、磷酸和也被称为固相聚合物电解质燃料电池(SPEFC)的质子交换膜(PEM)电解质燃料电池中使用。由于前两种电解质-碱和磷酸-是液体，所以它们可以容易地浸泡催化剂(或反应位置)，并与催化剂形成良好的接触以使燃料电池性能最佳。由于 PEM 电解质是固体，所以在与电解质接触的电极上不容易形成三维反应区。结果是，在涉及到 PEM 电解质的燃料电池反应中，催化剂的利用率很低，约为 10-20%。已经试图通过以下方法解决此问题(a)向电极结构中注入少量电解质溶液，干燥该电解质，最后紧靠 PEM 电解质挤压浸渍电极，(b)在构成多孔电极的铂/碳混合物中使用相对更大比例的铂，(c)在一些受限制的情况下，将一薄层铂溅射到多孔电极上，(d)将一层铂沉积到已催化的电极上。

因此，需要克服一个或多个上述缺点的燃料电池和气体扩散电极。此外，在工业中，制造成本较低和/或更有效运转的燃料电池和气体扩散电极是优选的。

## 发明内容

本发明的一个特点是提供具有良好性能的燃料电池。

本发明的另一个特点是提供可用于各种设备和应用的、性能得到提高的气体扩散电极。

本发明的又一个特点是提供制造成本较低和/或运转更有效的燃料电池。

本发明的再一个特点是提供具有减小了的横截面(cross over)的燃料电池。

本发明的再一个特点是提供在燃料电池及其它设备中使用的内膜。

本发明的再一个特点是提供气体扩散电极中的活性层，其更薄和/或具有提高了的催化剂利用率。

本发明另外的特点和优点部分会在随后的说明书中阐明，部分会从说明书中明显看出，或通过实施本发明了解。通过特别是说明书和附加的权利要求中指出的要素和要素组合会实现并达到本发明的目的及其它优点。

为了实现这些及其它优点，根据本发明的目的，正如本文中所具体说明和概述的，本发明涉及一种燃料电池，该燃料电池包含气体扩散电极、气体扩散对电极、位于电极与对电极之间的电解质膜，其中电极或对电极或二者含至少一种改性碳素制品。电解质膜也可以含改性碳素制品，该碳素制品可以与一个或两个电极中所含的任何改性碳素制品相同或不同。改性碳素制品是连接有至少一个有机基团的碳素制品。

本发明还涉及一种含至少一种改性碳素制品的电解质膜，其中改性碳素制品包含至少一种连接有至少一个有机基团的碳素制品。

本发明也涉及含阻挡层和活性层的气体扩散电极，其中活性层含至少一种改性碳素制品。活性层优选小于约10微米厚。

本发明还涉及一种含改性碳素制品的催化材料，所述碳素制品连接有至少一种催化材料。

本发明也涉及制备催化材料的方法，该方法包含将催化剂沉积在改性碳素制品上。

本发明还涉及使用改性碳素制品制造较薄电解质膜的方法，还涉及利用改性碳素制品减小横截面的方法。

而且，本发明涉及通过在活性层中使用改性碳素制品，更优选地使用含

改性碳素制品的催化材料来提高催化剂利用率的方法，所述改性碳素制品连接有至少一个有机基团和催化材料。

应当理解，上面的概述和下面的详述都只是示例性和说明性的，并用来进一步解释所要求保护的本发明。

引入并构成此申请一部分的附图说明了本发明的几个实施方案，并且与说明书一起用来说明本发明的原理。

### 附图说明

图 1 是本发明几个实施方案的  $H_2/O_2$  供料的对比图。

图 2 是本发明几个实施方案的  $H_2$ /空气供料的对比图。

图 3 是 CO 氧化曲线的各种数据的曲线图。

图 4 是可以在本发明中使用的燃料电池。

图 5 是  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  热重分析的曲线图。

图 6 和图 7 是遍布 Pt 的改性碳素制品的 TEM 显微照片。

图 8 是可利用的 Pt 表面积的循环伏安图。

图 9 是测量薄膜抗甲醇渗透能力的装置。

### 具体实施方式

本发明涉及在燃料电池的各种部件中使用一种或多种类型的改性碳素制品。在本发明中，改性碳素制品可用在气体扩散电极、气体扩散对电极和/或位于电极和对电极之间的电解质薄膜中。一个或所有部件都可以含改性碳素制品，且燃料电池每个部件的改性碳素制品可以是不同的。

在本发明的实施方案中，气体扩散电极的催化剂层或活性层可以主要包含一种或多种有或没有至少一种粘合剂的改性碳素制品。优选地，利用改性碳素制品，可以显著地降低可以是 Nafion 型氟聚合物的粘合剂的量，更优选地，可以完全消除粘合剂。优选地，改性碳素制品连接有至少一个有机基团，其中改性碳素制品用作电子导体和/或也用作质子导体。因此，在催化剂层中使用的改性碳素制品可以起氟-粘合剂如 Nafion 的作用。优选在催化剂层中使用改性碳素制品以提高催化剂活性，实现这种提高的原因很多，例如增强催化剂效能及增强传质。对于优良的催化剂而言，由于催化剂层中存在的催化剂颗粒应该与质子导电基团紧密接近，所以使用具有充当电子导体和质子

导体的有机基团的改性碳素制品,使得催化剂颗粒可与这些质子导电基团紧密接近,而这在使用 Nafion 等粘合剂作为质子导体时是不可能的。

可以用许多方法形成使用改性碳素制品的催化剂层。改性碳素制品可以代替催化剂层中存在的常规的碳黑,因而可以用相同的方法形成。作为选择或组合,用作催化剂层的碳载体可以由改性碳素制品形成,然后通过例如贵金属沉积将催化剂颗粒(例如,金属催化剂如铂)直接沉积在碳载体上。这类方法确保催化剂颗粒极接近改性碳素制品。

更具体地,当在活性层中使用粘合剂如 Nafion 粘合剂时,在提高质子传导与降低气体向催化剂传质的利益之间存在一种折衷方案。由于沉积在金属催化剂上并沉积在活性层的气孔中,粘合剂增加了传质阻力。可以降低粘合剂的用量,或更优选地,通过使用具有改性碳素制品存在的催化载体而完全消除粘合剂。举例来说,如果改性碳素制品是连接有 $-C_6H_4SO_3H$ 基团的碳黑,则全氟磺酸如 Nafion 中 $-SO_3H$ 基团的当量(EW)约为 1100,而所连接的 $-C_6H_4SO_3H$ 基团的分子量为 157。因此,约为 Nafion 粘合剂重量 1/7 的处理重量就可以用于提供相同数量的质子导电基团。因此,本发明可以在催化剂层中使用更少的材料,并且通过降低催化剂层中存在的材料量,传质将得到极大的提高,这允许最佳地利用催化剂。

而且,对于催化剂层,优选催化剂层非常薄如 10 微米或更薄。如果不能将催化剂层制得很薄,则通常需要活性层的多孔性来帮助活性气体到催化剂的输送。实际上,在燃料电池中通常使用增湿的气体,以使催化剂层中的电解质薄膜和氟化粘合剂保持水合状态。典型地,通过使用氟化的颗粒如 PTFE,将疏水微孔引入活性层中,以避免气孔溢阻现象(flooding)。然而,例如,虽然使用 PTFE 颗粒可以解决一个问题,但由于阻塞了接近许多催化剂位置,它们也造成了另一个问题。因此,对于本发明,通过使用憎水(hydrophobicly)处理的碳素制品或者通过使用连接有疏水基以及亲水基的碳素制品,可以显著增加催化剂利用率。通过在催化剂层中使用改性碳素制品,由于降低了对粘合剂的需要或完全消除粘合剂,所以可以极大地降低催化剂层的厚度,并且由于通过改性碳素制品及专门选择连接到碳素制品上的有机基团的解决方案,所以还可以避免使用氟化材料。由于可以适度处理水平利用表面官能化,使初级粒子水平的碳素制品憎水,所以与常规的利用 PTFE 使之憎水的碳黑相比,使用较少体积的憎水处理碳素制品,即可引入相同水

平的憎水孔隙率。因此，本发明可以使用较薄的活性层，由此提高反应气体到催化部位的传质。对于本发明，催化剂层的膜厚度优选为小于 10 微米，更优选为小于约 5 微米，甚至还优选为约 2 微米至约 5 微米。

在本发明中，用于形成改性碳素制品的碳素制品可以是任何类型的碳素制品，并优选那些与气体扩散电极结合的碳素制品。优选碳素制品更优选碳黑是相对无微孔的。尽管具有同等小的表面积的乙炔黑和碳黑是无微孔的，但是由于铂晶粒较大，它们低的表面积使得它们不太适合于采用常规方法形成载体催化剂。因此，优选碳素制品特别是碳黑是那些具有大表面积的碳黑，其中无微孔的表面积与总表面积的比值越大越好。

可以在本发明中使用的其它碳素制品包括包含碳相和含硅物相的多相聚集体，也可以将其视为硅处理的碳黑聚集体。该多相聚集体也可以包含碳相和含金属物相的聚集体，可以将其视为金属处理的碳黑聚集体，只要人们认识到：在任何一种情况下，含硅物相和/或含金属物相，就如碳相一样，都是聚集体的相。多相聚集体不是分立的碳黑聚集体与分立的二氧化硅或金属聚集体的混合物，也不是二氧化硅涂布的碳黑。相反，用于本发明的多相聚集体包括富集在聚集体的表面处或附近(但是聚集体的一部分)和/或在聚集体之内的至少一个含硅或含金属的区域。

因此，聚集体包含至少两相，其中一相是碳，另一相是含硅物相、含金属物相或二者。可以是聚集体一部分的含硅物相不象二氧化硅偶联剂那样与碳黑聚集体相连，实际上其与碳相一样，同为相同聚集体的一部分。例如，当在 STEM-EDX 下检查具有碳相和含硅物相的多相聚集体时，发现相应含硅物相的硅信号存在于单个碳黑聚集体中。例如通过比较，在二氧化硅和碳黑的物理混合物中，STEM-EDX 检查显示明显分开的二氧化硅和碳黑聚集体。

金属处理的碳黑是至少含碳相和含金属物相的聚集体。含金属物相包括含铝、锌、镁、钙、钛、钒、钴、镍、锆、锡、锑、铬、钨、铅、碲、钼、铯、铁和钨的化合物。优选地，含金属物相是含铝或锌的相。含金属物相可以分布在至少一部分聚集体上，并且是聚集体固有的一部分。

而且，包含多于一种含金属物相的金属处理碳黑在本发明的范围之内，或者金属处理碳黑还可以含含硅物相和/或含硼相。例如，本发明的金属处理碳黑可以具有含碳相、含铝相和含锌相的聚集体。因此，本发明中使用的多

相聚集体可以具有两种或更多种不同类型的含金属物相和/或另外的非金属物相。

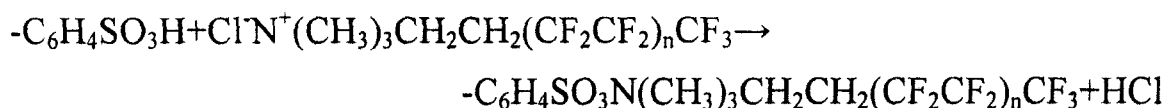
优选地，对本发明来说，存在于多相聚集体中的硅元素和/或金属元素的量为约 0.1~25 重量%，更优选为约 0.5~10 重量%，最优选为约 0.2~5.4 重量%，按聚集体的重量计。

在 US 5,904,762; 5,877,238; 5,869,550 和 5,830,930; PCT 公开 WO 96/37547, 1997 年 3 月 27 日申请的美国专利申请 08/828,785, 现在是 US 6,017,980; 1997 年 4 月 18 日申请的美国专利申请 08/837,493, 现在是 US 5,904,762 和 1998 年 4 月 17 日申请的美国专利申请 09/061,871, 现在是 US 6,057,387 中说明了制造多相聚集体的细节。本文中引用所有这些专利申请的全文作为参考。

也可以使用至少部分涂敷二氧化硅的碳素制品作为碳素制品，在 1996 年 11 月 28 日公开的 PCT 申请 WO 96/37547 中描述了这种情况，本文中引用其全文作为参考。

在本发明的另一实施方案中，含改性碳素制品的催化剂层可与金属催化剂如铂进行离子交换反应。阳离子金属催化剂配合物可以连接或吸附到改性碳素制品上。改性碳素制品上的有机基团可以为强酸性，因此在燃料电池中充当优异的质子导体。由于金属催化剂非常接近有机基团，使得可以形成催化剂、质子导体和电子导体彼此极其接近的活性层，从而获得优异的催化剂利用率。而且，碳素制品上特定的有机基团可以再生。因此，可以对官能化碳素制品进行若干次离子交换、还原和干燥的循环以达到任何所需的贵金属负载量(loading)而不管碳素制品表面积。优选地，为了达到更高的连接浓度，碳素制品表面积很高，这造成较小的贵金属晶粒。而且，随着有机基团连接在碳素制品上，无微孔的表面积与总表面积的比例显著提高，这又降低了微孔中催化剂损失。

作为一种选择，可以通过使碳素制品与氟化材料(例如氟化阳离子表面活性剂，如购于杜邦的 ZONYL FSD)的水溶液接触而使催化处理的碳素制品部分或完全憎水。使用氟化阳离子表面活性剂导致碳素制品上的有机基团进一步改性。例如，当有机基团是  $-C_6H_4SO_3H$  时，优选发生以下反应：





此外，在催化剂层的形成中，使用改性碳素制品，特别是存在亲水有机基团的改性碳素制品，使得可以分散改性碳素制品和水溶液如水或甲醇，并且可以形成薄的质子导电催化剂层，其可以例如直接形成于膜上。因此，可以用本发明形成均匀且薄的催化剂层，这不同于常规的不能以这种方式施用的包含 PFSA 的分散液，因为为了将 PFSA 保存于溶液中而加入的溶剂如异丙醇导致膜扭曲。因此，本发明允许在燃料电池膜上直接形成催化剂层。

此外，对于薄膜，在本发明的一个实施方案中，薄膜(例如，固相聚合物电解质薄膜)可以含改性碳素制品，这可以避免离子导电率损耗。如前所述，氟聚合物如 Nafion 粘合剂的当量约为 1100，而碳素制品上某些有机基团的当量等于或甚至小于 Nafion 粘合剂的当量。例如 4 微摩尔/ $\text{m}^2$  的  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  连接到 t-面积为 300 和  $600\text{m}^2/\text{克}$  的碳黑上分别提供 1000 和 574 的当量。因此，在膜上引入改性碳素制品，如连接有高浓度有机基团如  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  的改性碳素制品，可以降低横截面的厚度，而不会不利地影响质子导电率。而且，优选降低的横截面允许使用较薄的膜，导致燃料电池中电阻损耗减少。优选地，薄膜中存在的改性碳素制品的量不超过薄膜的渗透阈值(percolation threshold)。因此，优选地，使用官能化的碳素制品如结构水平低的改性碳黑可以实现最大可能的改性碳素制品负载量。通过使用本发明的改性碳素制品，可以实现薄膜厚度降低而不会不利地影响横截面。例如，可以实现薄膜的厚度降低至少 5%，更优选地可以实现薄膜厚度降低至少 10%，还要优选地可以实现薄膜厚度降低至少 15%，而不会不利地影响横截面。

在形成阻挡层或活性层中，改性碳素制品可以与至少一种粘合剂结合来形成随后将用于形成层的浆料。典型地，把形成该层的浆料放在导电基质如镍基质或其它导电金属基质或材料上。虽然阻挡层和/或活性层可以含任何类型的改性碳素制品，但当改性碳素制品形成阻挡层时，优选的是改性碳素制品本质上是憎水的。因此，优选的是改性碳素制品包含至少一种碳素制品，该碳素制品连接有至少一个本质上是憎水的有机基团。换句话说，优选的是憎水有机基团连接到碳素制品上从而形成改性碳素制品。

优选地，连接到碳素制品上的有机基团是质子导电基团和/或电子导电基团。

连接到碳素制品上的憎水有机基团的例子包括但不限于，1)饱和和不饱和的烷基、芳基、醚、聚醚，2)氟化饱和及不饱和的烷基、芳基、醚、聚醚；

### 3) 聚或低聚氟化物等。

优选地，连接到碳素制品上以提高憎水性能的有机基团具有通式-A-R，其中 A 是芳基和/或烷基，R 代表氟和/或含氟的取代基。烷基优选为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基，更优选为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基。芳基可以包括若干个环。并且，芳基上可以有不止一个 R 基团，这些 R 基中的每一个可以是相同的或不同的。更优选地，疏水基是 Ar-CF<sub>3</sub>，其中 -CF<sub>3</sub> 优选在间位。

对于活性层，如前所述，活性层优选含提高亲水和憎水特性的改性碳素制品。为了提高具有自然憎水倾向的碳素制品的亲水特性，碳素制品优选连接有至少一种类型的亲水有机基团，该亲水有机基团可以是离子团(ionic group)取代的芳基或烷基；可电离的基团(ionizable group)；非离子亲水基团；或它们的混合物。优选地，亲水型有机基团是磺苯基或者羧苯基，或它们的盐。离子或离子化基团的例子包括但不限于磺酸基(sulfonilic acid groups)和其盐。或者，碳素制品可以连接有至少一种类型的憎水有机基团，并可以在形成活性层中使用。

更详细地，例如，形成阴离子的离子化官能团包括酸性基团或酸性基团的盐。因此，有机基团包括从有机酸衍生出的基团。优选地，当有机基团含形成阴离子的离子化基团时，这种有机基团具有 a) 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基和 b) 至少一种 pKa 小于 11 的酸性基团，或至少一种 pKa 小于 11 的酸性基团的盐，或至少一种 pKa 小于 11 的酸性基团和至少一种 pKa 小于 11 的酸性基团的盐的混合物。酸性基团的 pKa 指的是整个有机基团，而非仅仅是酸性取代基的 pKa。更优选地，pKa 小于 10，最优选地小于 9。优选地，有机基团的芳基或烷基直接连接在碳素制品上。芳基可以是进一步用例如烷基取代的或未被取代的。C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基可以是枝状的或无支链的，优选为乙基。更优选地，有机基团是苯基或萘基，酸性基团是磺酸基、亚磺酸基、膦酸基或羧酸基。例子包括 -COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NHCOR 和它们的盐，例如 -COONa、-COOK、-COO<sup>-</sup>NR<sub>4</sub><sup>+</sup>、-SO<sub>3</sub>Na、-HPO<sub>3</sub>Na、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NR<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 PO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>，其中 R 是烷基或苯基。特别优选的离子化取代基是 -COOH 和 -SO<sub>3</sub>H 和它们的钠、钾、锂盐。当然，这些阳离子性的反离子可以通过离子交换法交换成其它离子。

最优选地，有机基团是取代或未取代的磺苯基或其盐；取代或未取代的(聚磺)苯基或其盐；取代或未取代的磺萘基或其盐；或取代或未取代的(聚磺)

萘基或其盐。优选的取代磺苯基是羟基磺苯基或其盐。具有形成阴离子的离子化官能团的具体有机基团是对-磺苯基、4-羟基-3-磺苯基和 2-磺乙基。更优选的例子包括对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+$ 和  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}^+$ 。

胺是形成可电离官能团的实例，其形成阳离子基团，并且可与上面作为形成阴离子的可电离基团而讨论的相同的有机基团相结合。例如，可以将胺质子化以在酸性介质中形成铵根。优选地，具有胺取代基的有机基团的  $\text{pKb}$  小于 5。对于形成阴离子的离子化基团，季铵基( $-\text{NR}^{3+}$ )、季磷基( $-\text{PR}^{3+}$ )和铈基( $-\text{SR}^{2+}$ )也是阳离子性基团的例子，并可以连接在与以上讨论相同的有机基团上。优选地，有机基团包括芳基如苯基或萘基和季铵、季磷基或铈基。优选地，芳基直接与碳素制品连接。也可以使用季胺化环胺和季胺化芳胺作为有机基团。因此，在这方面，可以使用 N-取代的吡啶季胺盐化合物如 N-甲基-吡啶基。有机基团的例子包括但不限于  $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_5^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)^+$ 、 $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$  和  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 。那些基团的反离子包括但不限于  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 。当然，这些阴离子的反离子可以通过离子交换法交换成其它离子。

如前所述，可以使用非离子亲水基团。非离子亲水基团的例子包括但不限于以下基团，这些基团没有明显的离子变化，并且不能转变为具有离子电荷(ionic charge)如环氧乙烷、环氧丙烷、其它环氧烷、乙二醇、醇等的聚合物/低聚物。

作为本发明的一部分，优选的是控制与碳素制品相连的亲水有机基团的量以避免使改性碳素制品过度亲水。特别是，作为优选发明的优选实施方案，碳素制品上亲水有机基团的处理浓度，用术语微摩尔/ $\text{m}^2$  的碳表示，为约 0.04~6 微摩尔/ $\text{m}^2$ ，更优选为约 0.1~2 微摩尔/ $\text{m}^2$ ，最优选为约 0.2~0.8 微摩尔/ $\text{m}^2$ 。

在本发明的一个更优选实施方案中，连接有至少一个亲水有机基团的碳素制品也连接有至少一个憎水有机基团以更好地促进活性层中的憎水/亲水平衡。憎水有机基团可以与如上所述的相同。对本发明的优选实施方案来说，改性碳素制品上憎水有机基团的处理水平优选为约 0.04~6 微摩尔/ $\text{m}^2$ ，更优选为约 0.1~4 微摩尔/ $\text{m}^2$ ，最优选为约 0.5~3 微摩尔/ $\text{m}^2$ 。

或者，可以使用两种或更多种不同类型的改性碳素制品而不是如上面优选实施方案中如上所述的双或多处理的改性碳素制品，特别是，一种改性碳

素制品可以是连接有至少一个亲水有机基团的碳素制品，并可以使用第二类改性碳素制品，该碳素制品是连接有至少一个憎水有机基团的碳素制品。然后，在此实施方案中，可以使用两种不同类型的改性碳素制品的混合物来与任意存在的粘合剂一起形成活性层。

可以在本发明中使用在扩散电极中使用的任何碳素制品。这种碳素制品的例子包括但不限于石墨、碳黑、玻璃状碳、活性炭、碳纤维、活性炭和碳气凝胶。在本发明中也可以使用在扩散电极中使用的催化碳素制品，其中可以在催化步骤之前或之后进行表面改性。上述制品的细分形式是优选的。而且，可以使用不同碳素制品的混合物。优选地，使用的碳素制品能够与重氮盐反应以形成上述碳素制品。碳可以是结晶的或无定形的。此外，在本发明中也可以使用不同类型的改性碳素制品与未改性碳素制品的混合物或不同类型改性碳素制品的混合物作为一个实施方案。

在下面的美国专利和公开文本中描述了连接到碳素制品上以形成改性碳素制品的有机基团的例子和连接有机基团的方法，本文中引入它们的全文作为参考：5,851,280；5,837,045；5,803,959；5,672,198；5,571,311；5,630,868；5,707,432；5,803,959；5,554,7395,689,016；5,713,988；WO 96/18688；WO 97/47697 和 WO 97/47699。

在如上所述电极的一种或多种组分中除了存在改性碳素制品之外，在本发明的电极中也可以存在电极中使用的常规成分。例如，在本发明中也可以使用在分散电极中使用的典型含氟的化合物如阻挡层中的聚四氟乙烯。同样，在活性层中，以商品名 Nafion<sup>®</sup>出售的全氟磺酸聚合物可以与改性碳素制品一起使用。然而，本发明的一个优选的优点是能减少低阻挡层和/或活性层中这种含氟的化合物。如果为了提高上面讨论的亲水和/或憎水性能而未消除过去与碳黑一起使用的含氟化合物，则适当的选择连接到碳素制品上的有机基团以形成改性碳素制品可以导致下降。降低或消除这种含氟的化合物可以极大地降低电极的成本，因此本发明提供了非常经济的电极。优选地，对本发明来说，阻挡层中憎水含氟化合物减少的量为约 10~100 重量%，更优选为约 40~100 重量%。而且，对于活性层，含氟化合物减少的量优选为约 10~100 重量%，更优选为约 60~100 重量%。

由于界面的性能，所以在常规燃料电池中使用相当少的催化剂。人们发现，在常规的电极中，大部分催化剂都是无效的。电化学反应只发生在催化

剂与反应气体和电解质都接近的区域中。PTFE 使部分催化层不透电解质，因此催化剂效率降低，也导致电极性能降低。另一方面，在气体扩散层中需要大量 PTFE 以阻止电解质长时间扩散。由于细孔结构内 PTFE 的阻塞效应，这导致气体传质效率下降。

由于本发明的改性碳素制品在分子尺度上提高了憎水和/或亲水性能，所以不存在碳素制品的随机润湿，且润湿特性非常均匀地分布于例如整个活性层中。因此，在整个活性层中都可以避免碳素制品不需要过多的浸湿，这导致长期运转，因此提高了电极使用寿命的延长。而且，对于阻挡层，由于改性碳素制品连接有憎水有机基团，所以阻挡层十分有效地阻塞任何电解质，并可以有最大的空气扩散量。

在 US 5,783,325; 5,521,020; 5,733,430; 5,561,000 和 5,116,592 中描述的燃料电池和燃料电池的部件，包括电极都可以在本发明中使用，本文中引入这些专利的全文作为参考。这些专利提供了催化剂颗粒、氟聚合物、各种电极层等的例子，它们都可以在本文中或使用可以进一步用改性碳素制品或与催化剂有关的改性碳素制品进行本文中所述的改性。

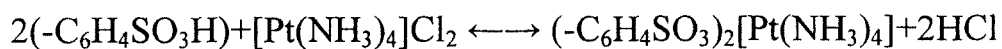
图 4 提供了燃料电池 5 的一个实施例，其中显示了电极 18 和 20、其中 36 和 38 指的是催化剂层。显示的阳极接头 42 和阴极接头 44 与外电路(未示出)连接。22 和 24 是与固体膜 30 接触的任选电解质沉积物。燃料电池包括气体反应物如燃料源 10 和氧化剂源 12，其中气体 10 和 12 分别通过阳极衬里层 14 和阴极衬里层(baking layer)16 扩散至形成氧化电极或阳极 18 和还原电极或阴极 20 的多孔电极。在 US 5,521,020 和上面提到的其它专利中描述了此常规燃料电池更详细的资料。

接着上面的实施方案，并作为可以被使用催化剂的各种燃料电池或其它设备单独使用的另一实施方案，本发明还包括将催化剂沉积在基质或载体如碳黑载体上的方法。在该方法中，含组合物如金属催化剂像铂的催化剂与改性碳素制品反应，其中改性碳素制品优选连接有有机基团，该有机基团是离子的，优选是阴离子的。催化剂优选是离子金属催化剂前体(例如含组合物的阳离子金属催化剂)形式的金属催化剂，例如如下所述的催化剂。在反应中，形成的改性碳素制品连接有与反离子催化剂基团相结合的离子基团。这种基团的例子也显示如下。然后，为了将金属催化剂沉积在改性碳素制品上，通过使用还原剂对含与反离子催化剂基团相结合的离子基团的改性碳素制

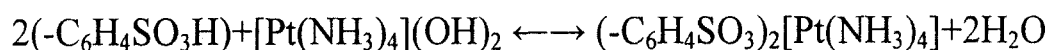
品进行还原处理以将反离子催化剂基团还原为金属催化剂。还原剂的例子优选包括气体或液体如有或没有惰性气体的氢气。可以使用以前描述的其它还原剂。还原可以发生在任何温度下，例如约 80°C 或更高。如果存在污染物如  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{Cl}^-$ ，则可以通过使反应产物通过  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  形式的离子交换树脂的混合床而除去这些污染物。如实施例 2 所示，此过程导致金属催化剂在整个碳上的优异分布，然后，使用标准方法(例如改性碳素制品与具有粘合剂的催化剂混合，并形成层)，此分散体可用于形成含催化剂的碳载体。而且，可以形成极小的催化剂颗粒尺寸，例如 2 纳米或更低，或 1 纳米或更低，特别是当在质子导电表面上形成时，对于燃料电池，这种尺寸是优异的。

典型地，用于燃料电池和气体扩散电极中氧还原反应的催化剂含沉积在碳黑载体上的铂颗粒。优选地，当铂颗粒的平均大小为约 2~3 纳米且在载体材料上均匀分布时，达到最大的催化剂活性。为了获得此分布，可以使用各种方法。例如，可以使用在有碳黑存在下还原  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 。使用  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  将铂沉积在连接有有机基团如  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  基的碳黑上可以使铂颗粒的沉积物基本上大于 2~3 纳米。而且，会发生铂团聚作用，这表明载体材料上铂分布不大合乎需要。沉积 Pt 颗粒的另一种方法是使用离子交换方法将铂沉积在连接有有机基团的碳素制品上。

可以使用的阳离子铂前体的例子包括但不限于  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  和  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 。后一种化合物是强碱性的，对于用连接有有机基团如连接  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  基的碳素制品进行的离子交换特别有吸引力。向碳素制品的分散液中加入  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  优选导致下列平衡反应：



尽管该平衡反应对右边有利，但实验上发现，在添加量充分小于完全交换所连接的  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  所需水平的情况下，还存在游离的  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 。另一方面，向处理的碳黑中加入强碱性的  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  会发生以下反应：

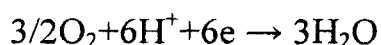
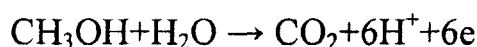


只要分散液的 pH 值不比 7 大很多，则其平衡位置优选为基本完全在右边。

对于直接甲醇燃料电池，可以制备具有两层或更多层的分隔阳极与阴极的膜。更详细地，膜可以在本发明中使用，或与常规燃料电池一起使用，其中第一层只含如上所述的改性碳素制品或还含一种或多种粘合剂如聚合物。

合适的粘合剂的例子是聚乙烯。并且,还可以使用 Nafion 作为粘合剂。与第一层接触的第二层是提供电子绝缘的 Nafion 膜层。在另一个实施方案中, Nafion 层可以位于第一层的两侧,从而形成如图 9 所示的夹层。对于膜层,每层的厚度可以是常规的厚度。如实施例 3 所示,除了改性碳素制品还使用此设计可以极大地降低甲醇横截面。如实施例所述,通过热压或其它方法可以将各层压在一起,从而将各层连接在一起。

在直接甲醇燃料电池中,使用 Nafion 膜来分隔阳极和阴极反应。正如在 PEM 燃料电池中,膜提供电子绝缘而使质子传导可以发生。可以用以下反应表示氧化和还原过程:



在阳极反应中产生的质子通过 Nafion 膜,并在阴极被转变成水。水和甲醇也通过该膜扩散。甲醇横截面是 DMFCs 中效率低的(若干原因中的一个主要原因。它降低了燃料利用效率,并不利地影响氧阴极性能。因此,利用具有降低的甲醇横截面的质子传导电子绝缘膜将是有益的。

如上所述,连接有有机基团如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 基(水合时)的碳素制品是质子导体。然而,它们也是电子导体。降低甲醇横截面的一个方法是在负载量优选仅低于其渗透阈值下,将具有高浓度连接有机基团的低结构、高面积碳素制品分散到 Nafion 膜中。这对于确保该膜保持电子绝缘体是优选的。

在另一个实施方案中,可以采用一种方法来使用处理的碳素制品以获得提高的离子导电率而不会对电子导电率有实质性的损害。可以扩展此方法来形成具有良好电子和离子导电率的担载贵金属的催化剂,并增加气体进入贵金属催化剂。

一种方法是提高催化剂层的电子和离子传导率。这种方法基于使用常规担载的贵金属催化剂。载体可以是碳黑、乙炔黑或导电的碳黑如 Ketjen EC 或其它碳素制品。该方法包括,将催化剂沉积并结合到合适的基质上,然后处理该结合层以连接有机基团如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 基。该方法优选包含以下步骤:

1. 利用最低量的粘合剂以将支撑的贵金属催化剂固定在一起。粘合剂可以是 Nafion、Kynar(聚偏二氟乙烯)、PTFE(例如杜邦的 PTFE 30)等,或它们的混合物。优选粘合剂的用量足以在对其进行连接处理以连接有机基团如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 基之后防止催化剂层再分散在水中。然后,可以将催化剂层沉积

在气体扩散层上, 或者, 如果使用贴花法(decals method), 则沉积在合适的基质(如 TEFLON 基质)上。不大优选的是, 其可以沉积在全氟磺酸薄膜如 Nafion 薄膜上。

2. 然后, 将有机基团连接到催化剂层上, 例如可以通过重氮化催化剂层, 使有机基团如合适浓度的  $-C_6H_4SO_3Na$  基团与碳表面相连。连接如重氮反应可以在水中进行, 或者为了增加湿润, 可以在水和异丙醇的混合物中进行。然后, 洗涤该处理层, 用酸处理以将连接的基团转变为它们的  $H^+$  形式, 并且洗涤至无酸。

3. 使用标准方法将催化剂层引入到膜电极组件中。

用这种方法, 聚集体处于接触中的区域中的处理程度优选是小的。因此, 电子传导性损失比催化剂层是由处理过的催化载体形成时所获得的要小。由于内聚集体(interaggregate)接触面积小, 所以可以实现高水平处理水平, 因而离子传导性增益大。

另一种方法是提高电子和离子导电率以及催化剂层中贵金属利用率。上述方法的一个可能缺点是, 粘合剂和/或处理(例如, 通过沉积在催化剂表面上)会阻挡气体进入担载的贵金属催化剂的表面。因此, 可以使用以下步骤形成改善的催化剂层:

1. 利用最低量的粘合剂以形成沉积在合适基质上的、优选的、未经处理的碳的结合层。粘合剂可以是 Nafion、Kynar、PTFE 等, 或它们的混合物。使用粘合剂的量优选为在对其进行连接处理以连接有机基团如  $-C_6H_4SO_3H$  基之后足以防止碳素制品再分散在水中。基质可以是气体扩散层或贴花膜(decals)。使用全氟磺酸薄膜作为基质是任选的。

2. 在水或水/异丙醇混合物中处理层以连接高浓度的有机基团如  $-C_6H_4SO_3Na$  基。洗涤该层, 酸处理以将连接的基团转化为酸如将连接的基团转化为  $-C_6H_4SO_3H$ , 并再次洗涤以除去过量的酸。

3. 将洗涤的层浸在  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  的溶液中, 然后洗掉过量的溶液。例如, 应该指出的是, 每摩尔连接的  $-C_6H_4SO_3H$  基与  $1/2$  摩尔铂化合物反应(中和)。

4. 将该层中  $Pt^{2+}$  化合物还原为  $Pt(0)$ , 并使连接的酸性基团例如  $-C_6H_4SO_3H$  基再生。可以在约  $120-140^\circ C$  的温度下, 在  $H_2/N_2$  的混合物中进行还原。或者, 可以在水介质中, 用肼或电化学方法实现还原。还原后, 可



以用酸处理该薄膜以将任何-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> 转化为-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H。如果需要，可以重复步骤 3 和 4 来增加 Pt(0)浓度。

#### 5. 使用常规方法来从催化剂层中形成 MEA。

该制备 MEA 的方法有若干个潜在的优点。它将提供高度的质子电导，同时电子导电损耗最小。此外，由于贵金属沉积在粘结并处理的碳素制品层上，所以粘合剂和处理都不能阻碍氧气(或氢气)进入催化剂。最后，此方法可以提供一种更方便(且花费更少)的形成 MEA 的方法。

此外，使用改性碳素制品也可以适用于直接甲醇燃料电池，同时获得与如上所述相似的好处。而且，在直接甲醇燃料电池中使用改性碳素制品能够降低甲醇横截面。

除空气电极之外，本发明总的来说还涉及气体扩散电极，其中会在气体扩散电极中存在的活性层和/或阻挡层可以包括如上所述的改性碳素制品，且活性层和/或阻挡层起与引入该电极活性层和/或阻挡层中的改性碳素制品相同的作用。用改性碳料制备的包括空气扩散电极的气体扩散电极具有宽广的用途。气体扩散电极应用的一个例子是使用一对气体扩散电极的磷酸型燃料电池。例如，在 US 5,846,670; 5,232,561 和 5,116,592 中描述了这种气体扩散电极，本文中引入它们的全文作为参考。在 EP435835,(电镀); US 5,783,325; 5,561,000; 5,521,020(固相聚合物电解质燃料电池); US 5,733,430(氯化钠电解); 美国 5,531,883(臭氧发生电池); US 5,302,274(气敏传感器); US 4,892,637(碱金属氯化物电解剂、气泡和燃料电池); EP 327018A2(生物传感器); A. Kaishera 等人, Sens. Actuators, 1995, 1327((1-3)(生物传感器)中描述了其它应用，本文中引入它们的全文作为参考。

本发明可以用在各种气体扩散电极中。例如，但不是限制本发明，本发明可以用在大规模的工业用途如化学试剂制造中。这种工业用途的例子包括但不限于氯代碱制造(例如，制造氢氧化钠，亦称为盐分解和氯气制造); 过氧化氢制造等。如以上讨论的，也可以在燃料电池、金属/空气电池、电镀(例如，使用氢气); 臭氧制造、二氧化碳分解; 用于化学试剂如臭氧、氧、二氧化氮等的传感器; 酶/气体扩散电极(例如，生物传感器)等中使用本发明。这些用途中的每一个都可以将本发明的改性碳料引入到电极中以获得上述益处，由于在本发明中进行了陈述，本领域普通技术人员可以将本发明用于各种用途，因此它们被认为是本申请的一部分。

以下的实施例进一步说明了本发明的观点，但不限制本发明。

## 实施例

### 实施例 1

构造五个膜电极部件(MEA's)。使用的试剂是铂黑和位于 VULCAN XC 72 碳黑上的 20 重量%铂(都购于 Alfa Aesar)、含 60 重量%PTFE 的 Teflon PTFE 30 分散液(DuPont)、憎水 Toray 纸(Toray)、Nafion 117 薄膜(DuPont)、Nafion 溶液、5 重量%(Electrochem, Inc.)和 Kynar721 聚偏二氟乙烯粉末(AtoFina)。所有的 MEA's 都是用 Nafion117 薄膜和由 4.0 毫克铂黑/cm<sup>2</sup> 构成的阳极制造的。使用标准方法构造四个 MEA's, 其中用 PTFE 结合担载的催化剂。在这些情况下, 通过超声处理混合由 90 份担载的铂催化剂和 10 份 PTFE 组成的分散液, 通过酸化至 pH 值为 3 而絮凝, 并在 105°C 下干燥。然后, 将该粉末沉积在憎水 Toray 纸上, 从而形成含 0.5 毫克铂/cm<sup>2</sup> 的催化剂层。在 360°C 下加热该催化剂层 30 分钟以烧结 PTFE 并使催化剂自身结合并与该纸结合。在第五个 MEA 的情况下, 处理载体催化剂以使 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 与碳表面相连。由于连接的基团在高温下承受热分解, 所以将第五个 MEA 与 Kynar721 结合。应该指出的是, 对于 H<sup>+</sup> 作为反离子的产品, 分解开始温度约为 120-130°C, 当 Na<sup>+</sup> 是反离子时, 约为 160-170°C。四个“标准”MEA 制造如下:

MEA I-在 2.4-2.8MPa 的压力, 177°C 下, 将催化剂层(背面是憎水 Toray 纸)热压到水合 Nafion117 薄膜上 10 分钟。此 MEA 不含 SO<sub>3</sub>H 基。

MEA II-用异丙醇稀释 5% Nafion 溶液, 并将其喷射到催化剂层上以获得 0.5 毫克 Nafion/厘米负载量。此后, 在 90-100°C 下干燥该催化剂, 然后使用与 MEA I 相同的方法与薄膜结合。Nafion 溶液(EW=1100)引入 0.45 微摩尔/cm<sup>2</sup> 的 SO<sub>3</sub>H 基。

MEA III-在水溶液中处理 PTFE 结合的催化剂层以使 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 基与碳载体连接。将催化剂层/Toray 纸结合体(91cm<sup>2</sup>, 称量 1.3236 克, 含约 180 毫克碳载体), 催化剂面朝下, 放置在 70°C 的含 1500 毫升水和 50 克磺胺酸的托盘中。用蠕动泵循环溶液。用 30 分钟, 将溶解在 200 毫升水中的 20 克亚硝酸钠加入到该溶液中。再继续循环该溶液 2 小时。此后, 使该溶液冷却, 除去结构, 用水、甲醇洗涤, 最后用水清洗并干燥。产生的结构重 1.3257 克。增重 2.1 毫克很小, 这表明, 最多连接了 0.13 微摩尔/cm<sup>2</sup> 的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na。

使用与 MEA I 相同的方法将该结构与薄膜结合。

MEA IV-在含 9 体积%异丙醇(IPA)的水溶液中处理 PTFE 结合的催化剂层以使  $-C_6H_4SO_3Na$  基与碳载体连接。加入异丙醇以辅助润湿催化剂层。将催化剂层/Toray 纸结合体( $91cm^2$ , 称量 1.3236 克, 含约 180 毫克碳载体), 催化剂面朝下, 放置在  $70^\circ C$  的含 1500 毫升水、150 毫升异丙醇和 10 克磺胺酸的托盘中。用蠕动泵循环溶液。用 30 分钟, 将溶解在 100 毫升水中的 4.2 克亚硝酸钠加入到该溶液中。再继续循环该溶液 2 小时。此后, 使该溶液冷却。用异丙醇洗涤产生的结构, 随后用甲醇和水洗涤, 最终在  $75^\circ C$  下干燥 2 小时。该结构重 0.6524 克, 这表明, 该处理引入了约  $0.2$  微摩尔/ $cm^2$  的  $-C_6H_4SO_3Na$  基。由于在处理后的结构中的催化剂层出现了更多的凹痕, 所以出现了一些催化剂损失。因此, 很可能实际连接的量超过了  $0.2$  微摩尔/ $cm^2$  的数值。将干燥的结构浸渍在 1 M HCL 溶液中(以用  $H^+$  置换  $Na^+$  反离子), 浸在水中, 清洗, 干燥, 然后使用与 MEA I 相同的方法与薄膜结合。

MEA V-搅拌 45 毫升水中的 5 克担载的催化剂和 1.3 克磺胺酸, 并加热至  $65^\circ C$ 。用 30 分钟, 向其中逐滴加入 0.52 克、20 重量%水溶液形式的亚硝酸钠。另外搅拌该反应混合物 1.5 小时。冷却该混合物, 然后转移到渗析袋(购于 Sigma Chemicals 的纤维素膜, 分子量截断(cut off)为 12k)中。用 3000 克等分的去离子水透析该反应混合物 4 次, 同时每 10 小时换成新鲜的水。然后, 使透析产品通过 Dowex MSC-1 大孔隙离子(阳离子)离子交换树脂(Aldrich)的床。通过首先与过量的 1 M 硫酸接触, 然后将其洗涤至无硫酸根而将该树脂转变为其  $H^+$  形式。离子交换后, 在  $65^\circ C$  的真空干燥炉中干燥分散液。硫和钠分析表明, 处理产品含 0.60 毫摩尔/克连接的  $-C_6H_4SO_3^-$  基, 它们中的约 94% 具有作为它们的反离子的  $H^+$ 。

将处理的催化剂分散在水中, 并且通过加入 NaOH 至 pH 值为 8 而将该催化剂再转变为其  $Na^+$  的形式。过滤、干燥产生的分散液, 并与 25 重量%Kynar721 粉末混合。将产生的混合物沉积在憎水 Toray 纸上, 并在  $170^\circ C$  下加热 30 分钟以结合催化剂层。此后, 将该结构浸渍在硫酸中(以用  $H^+$  置换  $Na^+$ ), 浸在水中, 并用水洗涤, 干燥, 然后使用与 MEA I 相同的方法与薄膜结合。该催化剂层含  $0.45$  毫克/ $cm^2$  的 Pt 和  $1.1$  微摩尔/ $cm^2$  的  $-C_6H_4SO_3H$  基。

## 燃料电池性能

研究了 MEA's 在燃料电池中的应用。在 82℃ 下, 用表压为 0.2MPa 的湿润气体测试 MEA's(46.4cm<sup>2</sup>)。氢气是燃料。使用氧气和空气作为阴极进料。对于氧气, 化学计量过量为 33%, 对于空气, 化学计量过量为 2.6 倍。在 430mA/cm<sup>2</sup>、工作温度下处理 MEA's 约 30 分钟。初始极化后, 使用 H<sub>2</sub>/空气作为气体进料下, 使电池再运转 6 小时。此后, 获得用氧气和空气作为阴极进料的极化曲线。为了清楚, 在图 1 中只描绘了用氧的 MEA I、MEA II 和 MEA III 获得的那些极化曲线。通过将实验点拟合成如下关系而获得曲线

$$V=E_1 - b(\log i) - Ri \quad (1)$$

式中,  $V$  是电池电压,  $E_1$  是 1 mA/cm<sup>2</sup> 下的电压截距,  $b$  是 Tafel 斜率,  $R$  是电阻。方程 1 很好地表示了所有 MEA's 的数据。图中显示了有关 MEA I、II 和 IV 的拟合曲线的实验点。

没有质子导电基团(即没有-SO<sub>3</sub>H基)的 MEA I 的性能在所有的电流密度下都差。如 MEA II 的曲线所示, 加入 Nafion 的常规方法导致性能大幅提高。如 MEA IV 的数据所示, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基(> 0.2 毫摩尔/cm<sup>2</sup>)连接到碳载体上产生这样一条极化曲线, 该曲线基本与获得的含 Nafion 作为质子导体的 MEA II 的曲线相同。因此, 该数据证实了, 连接的-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基起质子导体作用的观点。

将通过回归分析获得的  $E_1$ 、 $b$  和  $R$  的值总结在表 1 中。该表还包括了用阻抗光谱学, 在 1000Hz 下发现的电阻值, 该值提供了电子和离子电阻的量子度。结果表明, MEA II 和 IV 有比 MEA I 更小的 Tafel 斜率和大的  $E_1$  值, 这说明它们的性能较好。在 MEA III 的情况下, 回归分析产生大的 Tafel 斜率和相对大的  $R$  值, 这说明其在较高的电流密度下性能差。尽管不能提供原因来解释其大的 Tafel 斜率, 但很有可能是, MEA III 相对差的性能可以归结为连接的-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基的数量不够。连接有较高浓度-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基的 MEA IV 的出众性能与此观点一致。

表 1: 回归分析和阻抗光谱学的导出值

| MEA   | 回归分析                 |             |                             | *IS                         |
|---|----------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
|   | E <sub>1</sub><br>伏特 | B<br>mV/dec | R<br>V/100A/cm <sup>2</sup> | R<br>V/100A/cm <sup>2</sup> |
| I-未处理<br>(0 微摩尔/cm <sup>2</sup> SO <sub>3</sub> H)          | 0.967                | 0.066       | 29.4                        | 37                          |
| II-Nafion<br>(0.45 微摩尔/cm <sup>2</sup> SO <sub>3</sub> H)   | 1.001                | 0.062       | 21.5                        | 17                          |
| III-水处理<br>(~0.1 微摩尔/cm <sup>2</sup> SO <sub>3</sub> H)     | 1.005                | 0.080       | 35.4                        | 25                          |
| IV-水/IPA 处理<br>(>0.2 微摩尔/cm <sup>2</sup> SO <sub>3</sub> H) | 0.999                | 0.048       | 38.9                        | 30                          |
| V-Kynar 结合的<br>(1.1 微摩尔/cm <sup>2</sup> SO <sub>3</sub> H)  | 0.999                | 0.066       | 46.3                        | 17                          |

\*IS=阻抗光谱学

具有 Kynar 结合的催化剂层的 MEA V 在低的电流密度下显示了良好的性能,但在高的电流密度下性能差。在该阴极中溢阻现象是普遍的。回归参数是当观察到最好的性能时推导出的那些参数,因为阴极从溢流状态过渡到脱水状态(通过向溢流系统引入干燥的进料气体实现)。在这些精选的条件下, Kynar 结合的 MEA V 的 E<sub>1</sub> 和 b 值与 MEA II 的值十分相似,而其 R 值却大得多。因此,在电流密度小(其中, R 的作用小)而非较大的电流密度下,这 2 个 MEA's 具有可比的性能。另一方面,正如阻抗光谱学所测量的,MEA II 和 MEA V 的电阻是可比的。这暗示,MEA V 在高的电流密度下催化剂性能差是注满的结果,这造成传质阻力增加,而传质阻力的增加又造成由回归推导出的电阻值变大。

对于相同形状的 MEA's,用空气作为氧化剂获得的实验点列在图 2 中。它们与用氧气作为氧化剂获得的数据表现出相同的趋势。

### 可接近的铂表面积

由同一批催化剂制备上面表征的五个 MEA's。因此,5 个 MEA's 的铂粒径,并因此铂比表面积是相同的。在 5 个 MEA's 中,用循环伏安法确定催化剂层中可接近的铂表面积(即与薄膜处于离子接触的铂颗粒的表面积)。为此,利用大量过量的氮气将氧从燃料电池阴极流场中冲出。此后,将 10 分钟的

$N_2$  中有 10% CO 的供料通入到催化剂层中以用 CO 覆盖铂表面。然后，用氮气注满电池以除去未吸附的 CO。最终，对阴极施加间隔为 2 毫伏/秒，从 0.1 增加到 0.8 伏特的电压以氧化吸附的 CO。图 3 中描绘了获得的曲线。通过整合 CO 氧化曲线获得可利用的表面积，获得的结果是总结在表 2 中。

表 2: 用循环伏安法测量的可接近的铂面积

| MEA                                    | 可接近的铂表面积, $m^2/克$ |
|--|-------------------|
| I-未处理(0 微摩尔/ $cm^2SO_3H$ )             | 10                |
| II-Nafion(0.45 微摩尔/ $cm^2SO_3H$ )      | 77                |
| III-水处理( $\sim 0.1$ 微摩尔/ $cm^2SO_3H$ ) | 14                |
| IV-水/IPA 处理( $>0.2$ 微摩尔/ $cm^2SO_3H$ ) | 62                |
| V-Kynar 结合的(1.1 微摩尔/ $cm^2SO_3H$ )     | 85                |

这个表中的结果表明，在催化剂层中没有质子导电基团的情况下，正如 MEA I 的情况，可利用的铂表面积非常小，约  $10m^2/克$ 。向催化剂层 MEA II 中加入 Nafion，可利用面积增加至  $77m^2/克$ 。具有最多  $-SO_3H$  粒子数的 MEA V 显示  $85m^2/克$  的最大可利用催化剂面积，这表明，将  $C_6H_4SO_3H$  基连接到载体催化剂上提供了有效的离子导电率。如上所述，在燃料电池的应用中，注满造成其性能差。连接的  $C_6H_4SO_3H$  基大于  $0.2$  微摩尔/ $cm^2$  (但小于 MEA V) 并有与 MEA II 可比燃料电池性能的 MEA IV 具有稍降低的  $62m^2/克$  的可利用铂面积。这是由于存在的  $SO_3H$  基比 MEA II 的少。在 MEA III 的情况下，可利用的铂表面并非比 MEA I 的值大得多，这暗示，约  $0.1$  微摩尔/ $cm^2$  的质子导电基团浓度不足以使 Pt 完全利用。

### 碳黑表面形态和处理水平

处理 VULCAN XC72、BLACK PEARLS 2000 和 CSX 619 以将各种基团连接到它们的表面上。确定连接各种基团前后的碳黑的 BET 表面积、无微孔的表面积(t-面积)、t-面积:BET 表面积比例和微孔体积。表 3 中列出了获得的结果、连接的基团和它们的浓度。

表 3: 对表面积处理的结果和微孔体积

| 碳黑             | 连接的基团   | 水平重量% | BET 面积<br>m <sup>2</sup> /克 | t-面积<br>m <sup>2</sup> /克 | 微孔体积<br>cm <sup>3</sup> /克 | t-面积:BET<br>面积比例 |
|----------------|---|-------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|
| Vulcan<br>XC72 | 无   | 0     | 233.4                       | 143.7                     | 0.040                      | 0.62             |
|                | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H                                | 4     | 182.9                       | 126                       | 0.023                      | 0.69             |
|                | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H                                | 10.7  | 89.6                        | 64                        | 0.011                      | 0.71             |
|                | -[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ]NO <sub>3</sub> | 5.9   | 143.9                       | 122                       | 0.009                      | 0.85             |
| CSX<br>619     | 无   | 0     | 538                         | 412                       | 0.07                       | 0.77             |
|                | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na                               | 10    | 367                         | 364                       | 0.002                      | 0.99             |
| BP<br>2000     | 无   | 0     | 1446                        | 660                       | 0.347                      | 0.35             |
|                | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H                                | 26.7  | 316                         | 206                       | 0.050                      | 0.65             |

这个表中的结果表明,未处理的碳黑具有相对大的微孔体积。总的来说,炉黑的微孔体积随表面积的增加而增加。对于许多炉黑,当表面积增加时,t-面积:BET 面积比降低,这表明,微孔对总表面积的贡献增加了。由于在微孔中的扩散速率缓慢,所以沉积在这种气孔中的铂的利用率是受传质限制的。正如已经提到的,在恒定的铂沉积浓度下,当载体表面积增加时,铂粒径下降。因此,在催化剂粒度下降与催化剂利用率降低的利益之间有折衷,这使得催化剂活性对载体表面积相对不敏感。然而,在 CSX 619 的情况下,其 t-面积:BET 面积比远远大于 VULCAN XC72 或 BP 2000 的值,而其 t-面积位于它们之间。这些特征暗示,通过使用 CSX 619 碳黑作为催化剂载体将会改善催化剂粒度降低与催化剂利用率降低之间的折衷。而且,由于其 DBP 值(1.0 毫升/克)显著小于 VULCAN XC72(1.78 毫升/克)或 BP 2000(3.3 毫升/克)的 DBP 值,所以使用它将形成薄得多的催化剂层。

表面基团连接的结果是降低了 BET 面积、t-面积和微孔体积。如 VULCAN XC72 的数据所示,此降低程度随连接浓度而增加。在所有情况下,不管使用的浓度,这些处理都增加 t-面积:BET 面积比。因此,将催化剂沉积在处理的载体上将会进一步提高催化剂利用率。

#### 用 PTFE 处理乙炔黑

正如前面指出的,催化剂层中的 PTFE 提供有助于气体传质到催化剂的憎水气孔。然而,它的存在至少部分覆盖催化剂。因为这种情况只有在气体溶解在 PTFE 中,随后其扩散到催化剂表面后才发生,所以传质到被 PTFE 覆盖的催化剂表面的区域上的速率受到阻碍。进行实验以确定用 PTFE 对载

体表面区域处理的结果和未被 PTFE 覆盖的区域的分数。由于重氮盐不与 PTFE 反应，所以通过在用 PTFE 处理前后用磺胺酸的重氮盐使乙炔黑重氮化来评价未被 PTFE 覆盖的碳表面的分数。连接到用 PTFE 处理前后的碳黑表面硫量的比给出了未被 PTFE 覆盖的表面部分的可靠量度。

在实验工作中，将 0.833 克 Teflon PTFE 30 分散液加入到于 400 毫升水中的 4.5 克 AB 100 乙炔黑(Chevron)中。用探针型超声波仪超声处理该浆料 20 分钟。此后，通过加入稀 HCl 将其 pH 值降低 3.0。然后过滤该分散液，并用大量水洗涤滤饼以确保其无氯离子。滤饼在 100℃ 下干燥，然后在氮气，360℃ 下烧结 1 小时，从而形成产品，含 10 重量%PTFE 的样品 7420-80D。进行相似的处理来形成产品，含 30 重量%PTFE 的样品 7420-80F。

在 70℃ 下，在含 30 重量%异丙醇的水中，用等重的磺胺酸的重氮盐处理含 10 和 30 重量%PTFE 的每种样品的一部分。由于使用的重氮盐和样品的量是可比的，所以使用的处理剂的量显著超过完全表面连接所需的量。通过过滤析出产品，用大量的水和甲醇洗涤以除去未连接的材料，并干燥。确定重氮处理前后样品的表面积和硫浓度。处理前后硫浓度的差异给出连接的硫浓度。未测量无重氮化 PTFE 的乙炔黑的硫含量，但经验表明，最大 4.5 微摩尔/m<sup>2</sup>的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 可以连接到碳的表面上。根据此数值，重氮化的乙炔黑将最多含 11100ppm 的硫。确定通过在 PTFE 处理的碳黑中进行重氮化处理引入的硫浓度与无 PTFE 的碳黑中硫浓度的比值，以每单位乙炔黑重为基准。该比值为能够发生连接的碳表面的分数提供一种量度，因而也是对未覆盖 PTFE 的表面的分数的量度。所得结果总结在表 4 中。

这个表中的表面积数据表明，PTFE 处理导致表面积迅速减少。硫值表明，PTFE 覆盖了相当部分的碳表面，在 10 和 30%PTFE 处理浓度下分别为 68 和 85%。因此，尽管 PTFE 提供疏水性，但这些数值还是表明，其的确阻塞了催化剂表面的接近(access)。



表 4: 烧结的 PTFE 的结果

| PTFE 重量% | 重氮盐处理 | BET 面积<br>m <sup>2</sup> /克 | t-面积<br>m <sup>2</sup> /克 | 硫<br>ppm | *表面分数 |
|----------|-------|-----------------------------|---------------------------|----------|-------|
| 0        | 否     | 83.2                        | 81.6                      | 69       | 1     |
|          | 是     | **ND                        | ND                        | 11100    |       |
| 10       | 否     | 43.7                        | 43.7                      | 58       | 0.32  |
|          | 是     | 48.4                        | 44.7                      | 3855     |       |
| 30       | 否     | 30.2                        | 30.6                      | 41       | 0.15  |
|          | 是     | 33.9                        | 31.2                      | 1254     |       |

\*每单位重量的乙炔黑表面分数(即乙炔黑未被 PTFE 覆盖之后)

\*\*ND=未测定

### 憎水碳黑

通过以下方法制造憎水碳黑:

1)使用 US 5,851,280 中的方法,用量逐渐增加的 3-三氟甲基苯胺的重氮盐处理 VXC72 碳黑样品。样品标签和连接的三氟苯基的毫摩尔是:

样品 7591-76-1, 连接 0.078 毫摩尔-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>。

样品 7591-76-2, 连接 0.17 毫摩尔-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>。

样品 7591-76-3, 连接 9.37 毫摩尔-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>。

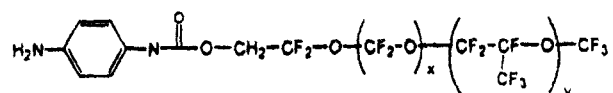
样品 7591-76-4, 连接 0.52 毫摩尔-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>4</sub>。

2)制备在 4.32 千克水中含 0.864 千克 Zonyl FSD 阳离子表面活性剂溶液(30 重量%表面活性剂)的溶液。产生的溶液含 0.432 摩尔表面活性剂。在 10 分钟内将其加到 20 千克透滤(diafiltered)、搅拌的 10 重量%的 BP700 碳黑水分散液中,该碳黑产物连接有 0.5 毫摩尔/克的-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 基团。再继续搅拌 60 分钟,此后,通过过滤使絮凝制品析出,然后洗涤直至其没有氯化物,最终在约 100℃下干燥。制品的标签是 PFX 5520。PFX 5520 制品中 Zonyl FSD 与连接的-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 基的摩尔比为 0.43:1。

用 50 克水稀释 10 克 Zonyl FSD。产生的溶液含 5.0 毫摩尔表面活性剂。将 10 克连接有 0.68 毫摩尔/克的-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基团的透滤 VXC 72 样品分散在 100 毫升含 40 重量%异丙醇的水介质中。用 10 分钟将该表面活性剂溶液加入到搅拌的分散液中。再继续搅拌 60 分钟,此后,通过过滤使得到的产品

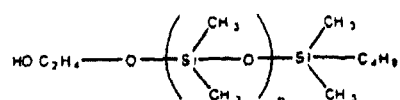
析出，洗涤直至其没有氯离子，并在约 100°C 下干燥。

3) 聚(六氟环氧丙烷-共-二氟环氧丙烷)醇在干燥的四氢呋喃中与对异氰酸硝基苯酯反应。在催化剂(活性碳上 5% 钯)存在下，在乙醇中氢化粗制品。通过过滤实现催化剂的分离，从而制造标称分子量为约 850 并具有以下结构的全氟醚苯胺(perfluoroether-aniline):



将 6 克苯胺溶解在 18 克乙醇中，随后通过重氮化反应用于连接。形成由在 24 克乙醇中的 10 克 BP 700 碳黑组成的糊状浆料。向 50°C 的、搅拌的浆料中顺序加入以下试剂：13 克用 32.4 克水稀释的 70 重量% HNO<sub>3</sub>、苯胺溶液和 5 克溶解在 20 克水中的 NaNO<sub>2</sub>。用 30 分钟的时间加入 NaNO<sub>2</sub> 溶液。再搅拌该反应混合物 30 分钟，此后，滤出制品(PFX 5830)，用乙醇洗涤，最终干燥。

3) 在干燥的四氢呋喃中，具有以下结构、分子量约为 1000(Gelest 公司)的醇封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)



与对异氰酸硝基苯酯反应。在乙醇中，使用位于活性碳催化剂上的 5% 钯氢化产生的制品。通过过滤除去催化剂，从而形成含苯胺的 PDMS 溶液。将溶解在 18 克乙醇中的 7.2 克苯胺加入到悬浮在 24 克乙醇中的 10 克 BP 700 碳黑中。使用与上述实施例相同的方法实现重氮化，形成憎水制品 PFX 5840

通过测定刚刚润湿样品所需的甲醇/水溶液中甲醇的体积分数来获得通过各种处理产生的疏水性程度的了解。通过在含甲醇体积百分数逐渐变大的水介质中摇动 0.1 克各种材料的样品而对此进行评价。

### 催化剂制备

使用 Hards 等人(EP 0512713 A1)的对比例 A 的方法制备一系列担载的 20% 铂催化剂。使用的载体、铂沉积之前连接到它们表面上的基团(如果有)和它们的浓度列在表 5 中。将 0.8 克该载体和 125 毫升水一起放在装配有冷

凝器和搅拌器的三口烧瓶中。将该烧瓶中的内容物加热至 60°C，并在该温度下保温。将 3 毫升水中的 0.470 克碳酸氢钠加入到已搅拌了 5 分钟的悬浮液中，然后加热至 100°C，并在该温度下保温 30 分钟。用约 12 分钟将 5.26 毫升 8% 氯铂酸溶液(含约 0.20 克铂)加入到该悬浮液中，然后使其沸腾，并在回流下搅拌 2 小时。将该悬浮液冷却至 90°C，并加入 5.56 毫升 1% 甲醛(formaldehyde)溶液。再搅拌并使该悬浮液沸腾 1 小时。然后，使用 3 种方法来析出制品。通过过滤使未经处理的常规碳黑析出，随后洗涤直至滤液没有氯化物。在 105°C 下干燥滤饼。通过用 1M 硫酸过滤来洗涤样品 6386-xxx(基于使用具有 0.4 毫摩尔-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 基的 CSX 619)(以确保将任何存在的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 都转变为 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H)，然后用水洗涤，直至滤液没有硫酸盐和氯化物。在 105°C 下干燥滤饼。剩余的样品形成相对稳定的分散液。在这些情况下，通过使分散液与大大过量的、处于它们 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 形式的阳离子和阴离子交换树脂的混合物接触而除去污染物。通过筛选将树脂与分散液分离。此后，在 60°C 下干燥该分散液一夜，从而产生固体催化剂。

表 5: 催化剂基质

| 标签  | 碳黑等级   | 连接的基团  | 浓度, 毫摩尔/克(初始) |
|---|--|--|---------------|
| 6386-   | VXC72  | 无  | 0             |
|   |  | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 0.13          |
|   |  | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 0.24          |
|   |  | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 0.31          |
|   | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 0.68   |               |
|   | CSX619   | 无  | 0             |
| -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na |  | 0.4  |               |
| 6386-   | BP2000   | 无  | 0             |
|   |  | -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 1.33          |

### 通过离子交换制备催化剂

将 0.0774 摩尔 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 溶液(15.1 毫克铂/毫升)的可变等分试样(varying aliquots)加到 0.5 克连接有 1.33 毫摩尔/克的 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基团的 BP 2000 碳黑样品中。在环境温度下摇动产生的分散液 2 小时，过滤，用 ICP(感应耦合等离子体光谱法)测定滤液中的铂浓度。所用溶液的体积及从溶液中除去的 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 络合物的分数总结在表 6 中。

表 6: 用阳离子铂(II)络合物进行离子交换

| 样品编号      | 等分体积, 毫升 | 滤液铂浓度, 毫克/毫升 | 交换的铂分数 |
|-----------|----------|--------------|--------|
| 6386-43-2 | 8        | 5.7          | 0.62   |
| 6386-43-3 | 12       | 8.3          | 0.45   |
| 6386-43-4 | 15       | 9.8          | 0.35   |

这个表中的结果表明, 通过离子交换, 大概是以连接的 $-C_6H_4SO_3^-$ 基的 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 反离子的形式从溶液中除去了绝大部分 Pt。用还原剂如用  $NaBH_4$  的溶液还原 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 反离子产生了细分散的铂。还原后, 连接的 $-C_6H_4SO_3^-$ 基可以具有  $H^+$ 反离子。这可以通过用酸洗涤该制品, 随后用水洗涤该制品, 或者使该分散液通过含其  $H^+$ 形式的阳离子交换树脂的床来实现。

### 实施例 2

用磺胺酸(约 25 克)重氮化 50 克 BLACK PEARLS 2000 碳黑, 这导致连接了高浓度的 $-C_6H_4SO_3Na$  基。透滤产生的分散液以除去反应副产物, 然后通过处于其氢形式的阳离子交换柱以用  $H^+$ 置换连接基团中的  $Na^+$ (即形成 $-C_6H_4SO_3H$  基)。在  $75^\circ C$  下干燥该分散液后得到固体产物。向经处理的碳黑(2-5 克)的水分散液中, 加入 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  或 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  的溶液, 以分别获得铂负载量为约 1 毫摩尔/克的处理碳黑或 0.65 毫摩尔/克的处理碳黑。在  $75^\circ C$  下干燥产生的制品。然后, 将样品放入管式炉中, 在  $N_2$  下加热至规定温度(105、120 和  $140^\circ C$ ), 然后在  $H_2:N_2$  摩尔比不同的  $H_2$  和  $N_2$  的混合物气流中还原。使用 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  作为铂源, 发现还原制品被一些  $NH_3$  污染, 可能以 $-C_6H_4SO_3NH_4$  的形式存在。通过使还原制品通过阳离子交换柱而用  $H^+$ 置换  $NH_4^+$  离子。用 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  作为铂源, 还原制品有可能将被  $NH_4^+$  和  $Cl^-$  污染。如果存在, 通过使还原制品的分散液与处于它们  $H^+$  和  $OH^-$  形式的离子交换树脂的混合床接触而除去这些污染物。通过在  $75^\circ C$  下干燥该分散液而回收固体制品。

在质量方面, 通过透射电子显微术(TEM)评价产生的制品中铂粒径和铂分散的均匀性。在一些情况下, 通过 X-射线衍射确定铂粒径。

在 20mV/s 下, 使用循环伏安法, 通过电化学半电池中的 CO 氧化来评价 Pt 利用率。为此, 将担载在处理碳黑上的铂制品的水分散液与溶解于甲基乙烯基吡咯烷酮中的变化量的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合。将产生的分散液喷射到称量的憎水 Toray 纸上, 干燥, 再称量以测定每单位面积沉积的铂重

量。然后，通过 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 CO 氧化来评价铂表面积(这里，确保了质子导电率)。此外，通过在 140℃、5000 psi 下热压 90 秒而将催化剂/Toray 纸结合体与 Nafion 115 膜结合。催化剂层夹在 Toray 纸和该膜之间。此后，用湿润的氩气，通过 CO 氧化测定其铂表面积。在这种情况下，质子导电率仅通过与碳载体相连的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基提供。因此，在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和湿润的氩气中评价的铂表面积的对比提供了在 PEM 燃料电池中提供必要的质子导电率中处理效果的量度。

图 5 中描述了在 2℃/分钟的加热速率下，在 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的摩尔比为 2:98 的气流下，纯 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> 化合物的热重分析(TGA)。还原在约 140℃ 下开始发生，在约 180℃ 下完成。观察的重量损失(约 36%)表明，在此温度范围内制品转变为铂。大概当气体中 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 摩尔比提高时，还原所需的温度会降低。

使用连接有约 1.6 毫摩尔/克的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基的 BP 2000 碳黑进行初始实验。向此碳黑的分散体中加入 0.65 毫摩尔的 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>，然后在 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 摩尔比率变化的气氛中，在 105-140℃ 的温度下还原该干燥的材料。得到的一些典型结果总结在表 7 中。通常，得到的铂颗粒稍微有些大，在碳黑的表面上分散差。这些结果暗示，交换不完全导致铂分布差。氯离子的存在也可以促进铂颗粒的生长。

表 7: 采用 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 的结果

| 样品编号      | 温度℃ | H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub><br>摩尔比 | 时间<br>小时 | 铂尺寸, 纳米<br>(根据 TEM's) | <sup>†</sup> XRD 铂尺寸纳米 |
|-----------|-----|---------------------------------------|----------|-----------------------|------------------------|
| 6529-48-1 | 140 | 5:95                                  | 4        | ~7                    | 10.3                   |
| 6529-87-2 | 120 | 100:0                                 | 1        | ~8                    | ND                     |
| 6573-17-1 | 105 | 100:0                                 | 1        | 聚集                    | 9.6                    |
| 6573-75-1 | 140 | 5:95                                  | 4        | ~6                    | ND                     |

<sup>†</sup>X-射线衍射, ND=未测定

接下来,对在用含 2 毫摩尔/克连接的 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H 基的 BP 2000 制品进行的离子交换过程中使用 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> 进行研究。还原条件对铂粒径的作用总结在表 8 中。结果表明,铂粒径依赖于 H<sub>2</sub>: N<sub>2</sub> 摩尔比,其从 5: 95 摩尔比率下的约 1 纳米逐渐增加至在纯 H<sub>2</sub> 气氛中的约 6-8 纳米。而且,铂分布好象是相当均匀。在图 6 和 7 中显示了一些典型的 TEM's。

表 8: 采用  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  的结果

| 样品编号      | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | $\text{H}_2:\text{N}_2$<br>摩尔比 | 时间<br>小时 | 铂尺寸<br>纳米(根据 TEM's) | $^{\dagger}$ XRD 铂尺寸纳米 |
|-----------|-----------------------|--------------------------------|----------|---------------------|------------------------|
| 6573-42-2 | 120                   | 100:0                          | 1        | ~6                  | ND                     |
| 6573-48-1 | 140                   | 5:95                           | 4        | ~1                  | <1                     |
| 6573-52-1 | 120                   | 5:95                           | 4        | ND                  | <1                     |
| 6573-86-1 | 140                   | 50:50                          | 4        | ~4                  | ND                     |
| 6573-92-1 | 140                   | 10:90                          | 4        | ~1                  | ND                     |
| 6573-98-1 | 140                   | 30:70                          | 4        | ~2                  | ND                     |
| 8848-4-1  | 140                   | 5:95                           | 5.5      | ~1                  | ND                     |

获得的铂负载量(约 1 毫摩尔/克的经处理的碳黑)约为 15 重量%。通过重复该离子交换/还原过程(除去  $\text{NH}_4^+$ 后)两次乃至三次可以容易地提高此数值, 因此可以获得很高的铂负载量。这个表中的结果表明, 通过控制还原条件(温度、时间和, 特别是气氛), 可以制备具有任何所需约 1-6 纳米铂粒径的担载催化剂。而且, 在  $140^{\circ}\text{C}$  的温度下, 在  $\text{H}_2$  气氛中热处理 6573-48-1(铂粒径~1 纳米)样品导致铂颗粒长大至约 4 纳米的平均尺寸。因此, 当要求高的铂负载量时, 需要多于一个离子交换和还原循环, 优选的是在  $\text{H}_2$  含量低的气氛中实现所有的还原以形成~1 纳米大小的颗粒。随后在富氢气氛中的热处理将形成尺寸增加的颗粒。

最后, 应该指出的是, 在目前的情况下, 连接的  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  基的浓度非常大, 占经处理碳黑重量的 30 重量%。当以未处理的为基准时, 一个交换和还原循环后的铂负载量约为 28 重量%。因此, 以未处理为的基准, 第二次交换/还原可以获得超过 40 重量%的负载量。

通过循环伏安法测定样品 6573-42-2(~6 纳米颗粒)中可利用的铂表面积。图 8 中描述过得到的结果, 这些结果表明, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中和在湿润的氩气中的 CO 氧化程度是可比的。这意味着, 由连接的  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  基提供的质子传导提供更充分的  $\text{H}^+$  输送。然而, 约  $20 \text{ m}^2/\text{克}$  的实际可利用的铂表面积(根据 voltammograms 计算)小于根据观察到的铂粒径计算的一半。该可接近性低的表面积归因于采用大量的粘合剂(35 重量%PVDF)。需要大量的粘合剂来防止催化剂层分散在水介质中。高的分散倾向是由于存在浓度大的连接  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  基。明显地, 当存在大浓度的连接  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  对提供大的离子交换容量是有益的, 这可以获得高的铂负载量, 为了阻止 Pt 可接近性, 的确需要使用大量的粘合剂。

有人提出, 通过用连接的 $-C_6H_4COOH$ 基置换大部分连接的 $-C_6H_4SO_3H$ 基可以克服高的离子交换容量与提高的分散倾向之间的折衷。这样, 处理制品的离子交换能力将不受影响, 但在酸性条件(连接的 $-C_6H_4SO_3H$ 基提供)下, 弱酸性的连接 $-C_6H_4COOH$ 基应该保持未离解。

### 实施例 3

用磺胺酸重氮化 CSX 619 碳黑, 该碳黑的 BET 表面积约为  $600m^2/克$ , t-面积约为  $400m^2/克$ , DBP 为 100 毫升/100 克。透滤、离子交换和干燥后得到的制品含 0.9 毫摩尔/克的连接 $-C_6H_4SO_3H$ 基团。然后, 将此处处理的碳黑分散在装在 60 毫升 Brabender 混合器中的 LLDPE 中以获得 40 重量%的处理碳黑负载量。然后, 在 30,000 磅的压力、 $150^{\circ}C$  的温度下挤压得到制品的样品以形成厚度约为 60 微米的膜。也挤压纯的 LLDPE 的样品以形成厚度可比较的膜(63 微米)。

填充了处理碳黑的 LLDPE 膜夹在两层水合 Nafion 112 膜之间, 然后通过  $140^{\circ}C$ 、5000psi 下热压约 2 分钟将它们结合到一起。测量膜夹层的厚度为 124 微米。在可比的条件下, 也通过热压形成由 4 层 Nafion 112 组成的复合膜。复合膜的厚度为 132 微米。

图 9 中示出了用于获得三种膜抗甲醇渗透能力的初始测量值的设备。通过薄膜将舱室固定的  $10\text{ cm}^3$  的甲醇和水彼此分离, 所述薄膜通过夹在清洁型配件中的 O 型环严格地固定。分离两个舱的膜面积是  $4.25\text{ cm}^2$ 。将该设备放在温度为  $70^{\circ}C$  的烘箱中 24 小时, 此后, 根据其密度的测量值估计输送到水舱的甲醇量。

对于 LLDPE、夹层和复合膜, 在相同条件(24 小时,  $70^{\circ}C$ )下测定图 9 设备中水舱中的甲醇含量。膜的厚度和水舱的甲醇含量总结在表 9 中。结果表明, 通过相对薄、纯的 LLDPE 膜的甲醇横截面相对小。对于厚度两倍大的复合 Nafion 膜, 横截面约是 LLDPE 膜的 7 倍。通过夹层膜的甲醇横截面约为通过复合膜的三分之一。

表 9: 甲醇输送的程度

| 膜                         | 膜厚度, 微米 | 水舱中甲醇的重量% |
|---------------------------|---------|-----------|
| LLDPE                     | 63      | 5.9       |
| 夹层(Nafion/CBLLDPE/Nafion) | 124     | 13        |
| 复合物(Nafion)               | 132     | 45        |

根据本说明书中的因素和在此公开的本发明的实施,本发明其它的实施方案对本领域普通技术人员是显而易见的。这指的是,本说明书和实施例仅仅被认为是示范性的,本发明的真正范围和精神是由以下的权利要求和其等同物指明的。



图 1 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 进料

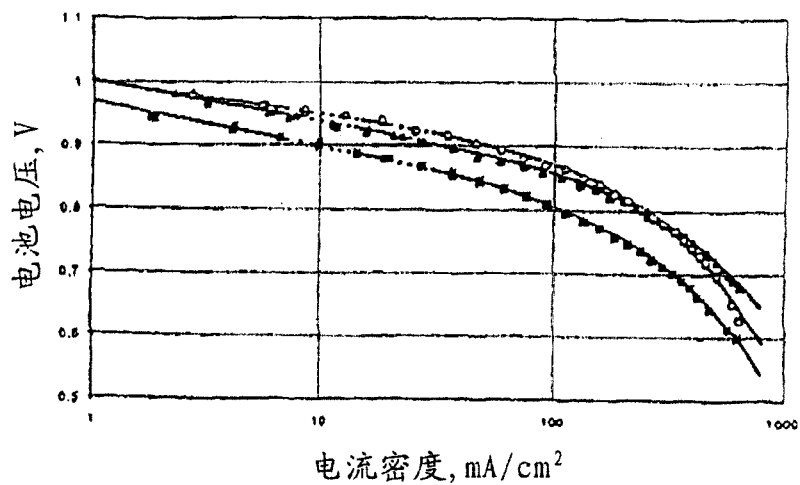


图 2 H<sub>2</sub>/空气进料

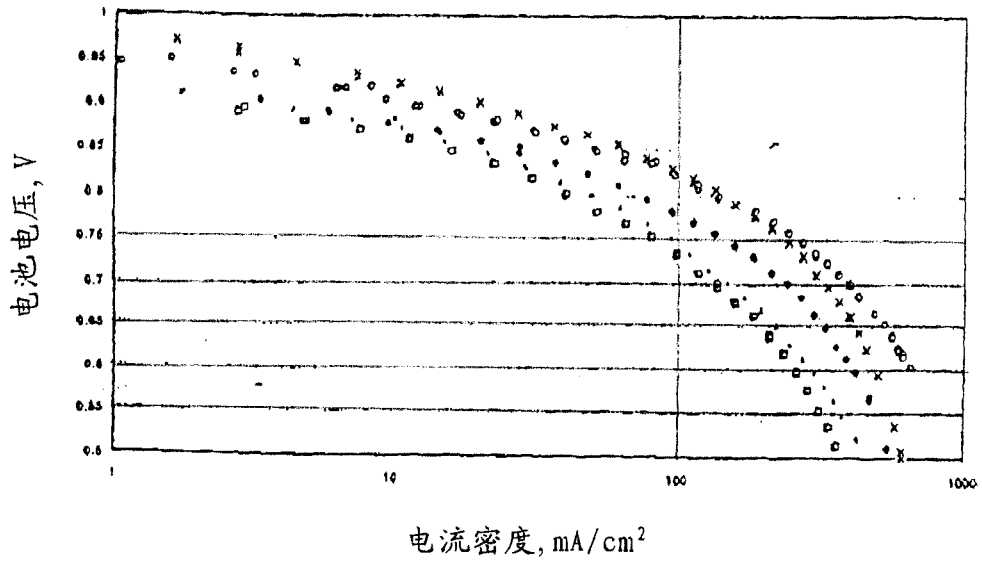
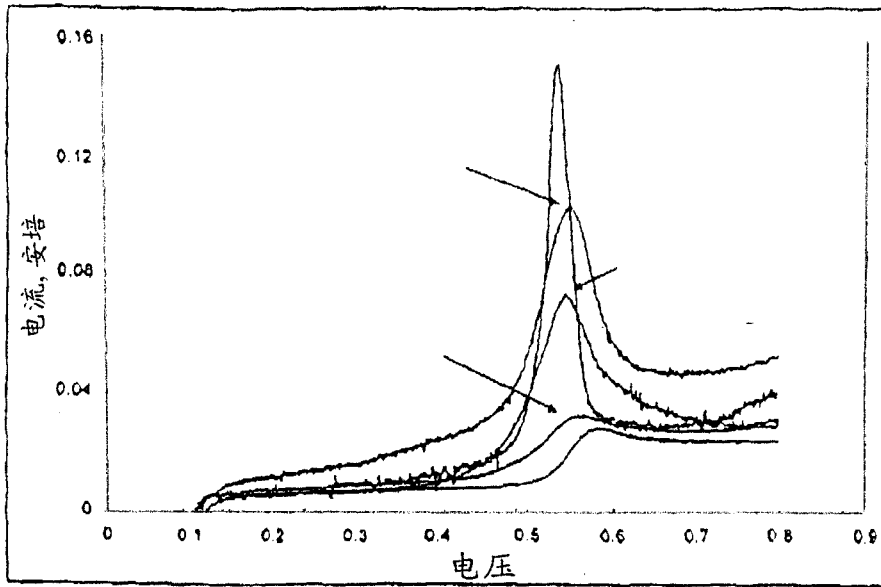


图 3 CO氧化曲线



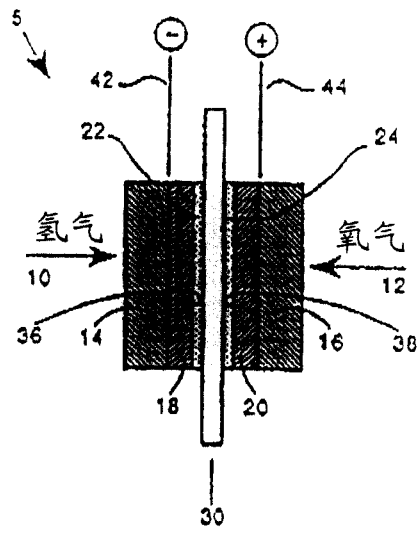


图 4

图5  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  的TGA

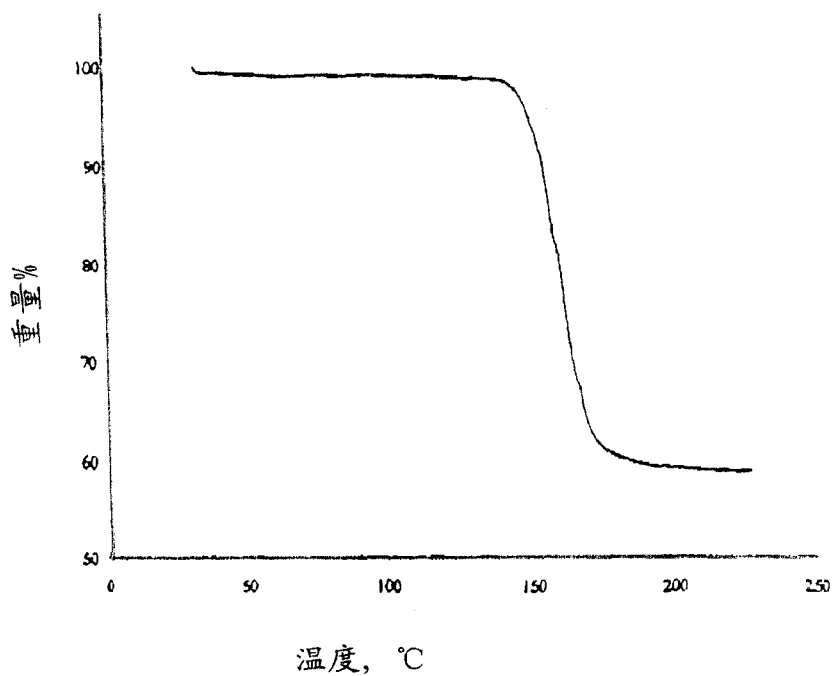




图 6



图 7

图 8 硫酸和湿润的氩气中的CO剥离

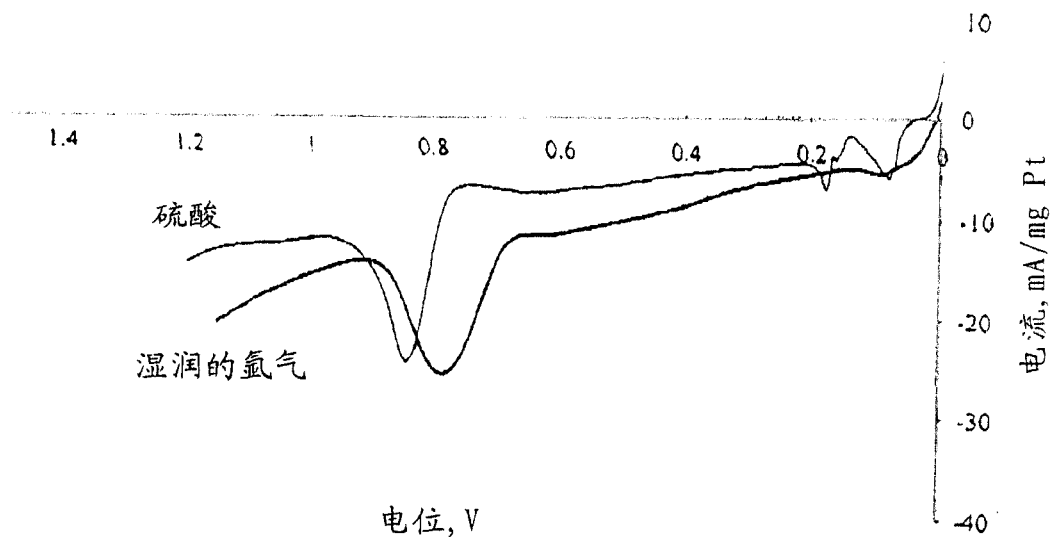




图 9 用于测量薄膜抗甲醇渗透能力的设备

