

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101803079 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880103546.2

H01M 4/88 (2006.01)

(22) 申请日 2008.06.19

H01M 4/92 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 8/10 (2006.01)

0711882.1 2007.06.20 GB

B01J 35/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2008/050467 2008.06.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/155580 EN 2008.12.24

(71) 申请人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 I·R·哈克内斯 J·D·B·沙曼

E·A·赖特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 林毅斌 李炳爱

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

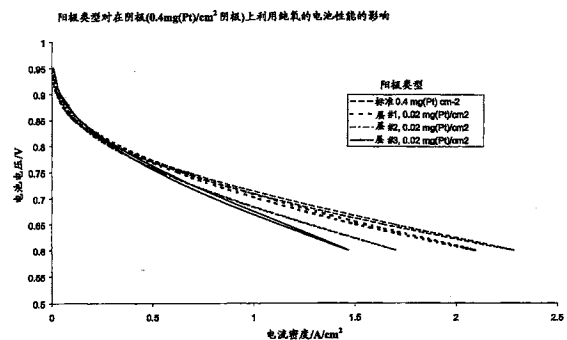
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

(54) 发明名称

催化剂层

(57) 摘要

本发明公开一种由无载体的金属的离散颗粒形成的多孔催化剂层,其中至少 80% (适合至少 90%) 的离散颗粒具有 1 至 1000zeptograms 的质量,其中催化剂层具有小于 30% 的金属体积分数和小于 0.09mg/cm<sup>2</sup> 的金属填充量。催化剂层适用于燃料电池和其他电化学应用。



1. 一种由未负载的金属的离散颗粒形成的多孔催化剂层,其中至少 80%的离散颗粒具有 1 至 1000zeptograms 的质量,其中催化剂层具有小于 30%的金属体积分数和小于 0.09mg/cm<sup>2</sup> 的金属填充量。
2. 权利要求 1 的多孔催化剂层,其中至少 80%的离散颗粒具有 1 至 200zeptograms 的质量。
3. 权利要求 1 或 2 的多孔催化剂层,其中金属选自铂、钌、钯、铑、铱、金、银或贱金属或其氧化物、合金或混合物。
4. 权利要求 3 的多孔催化剂层,其中金属为铂。
5. 权利要求 1 至 4 中任一项的多孔催化剂层,其中催化剂层进一步包含一种或多种聚合物。
6. 权利要求 5 的多孔催化剂层,其中聚合物为离聚物。
7. 权利要求 5 的多孔催化剂层,其中聚合物为疏水性聚合物。
8. 一种气体扩散电极,所述气体扩散电极包含权利要求 1 至 7 中任一项的多孔催化剂层。
9. 一种催化剂涂覆膜,所述催化剂涂覆膜包含权利要求 1 至 7 中任一项的多孔催化剂层。
10. 权利要求 9 的催化剂涂覆膜,其中来自催化剂层的金属颗粒嵌入膜内。
11. 一种转移基质,所述转移基质包含权利要求 1 至 7 中任一项的多孔催化剂层。
12. 一种膜电极组件,所述膜电极组件包含权利要求 1 至 7 中任一项的催化剂层。
13. 一种燃料电池,所述燃料电池包含权利要求 12 的膜电极组件。
14. 一种燃料电池,所述燃料电池包含权利要求 8 的电极。

## 催化剂层

[0001] 本发明涉及适用于燃料电池和其他电化学应用的新催化剂层。

[0002] 燃料电池为包括由电解质分离的两个电极的电化学电池。燃料（例如氢、醇（如甲醇或乙醇）、氢化物或甲酸）提供到阳极，氧化剂（例如氧或空气或其他氧化剂（如过氧化氢））提供到阴极。电化学反应发生在电极，燃料和氧化剂的化学能转化成电能和热。用电催化剂促进燃料在阳极的电化学氧化和氧化剂在阴极的电化学还原。

[0003] 燃料电池通常根据其电解质分类：质子交换膜 (PEM) 燃料电池，包括氢（包括重整烃燃料）燃料电池、直接甲醇燃料电池 (DMFC)、直接乙醇燃料电池 (DEFC)、甲酸燃料电池和氢化物燃料电池；碱性电解质燃料电池；磷酸燃料电池（包含氢或重整烃燃料）；固体氧化物燃料电池（重整或未重整烃燃料）；和熔融碳酸盐燃料电池（氢和重整烃燃料）。

[0004] 在质子交换膜 (PEM) 燃料电池中，电解质为固体聚合物膜。膜电绝缘，但离子导电。一般使用质子导电膜，在阳极产生的质子跨膜输送到阴极，在阴极与氧结合产生水。

[0005] PEM 燃料电池的主要元件已知为膜电极组 (MEA)，基本由五层组成。中心层为聚合物膜。在所述膜的任一侧上，有包含电催化剂的电催化剂层，此层在阳极和阴极适应不同的要求。最后，与各电催化剂层相邻的是气体扩散层。气体扩散层必须允许反应剂达到电催化剂层，必须允许从电催化剂层除去产物，并且必须传导电化学反应产生的电流。因此，气体扩散层必须多孔并且导电。

[0006] 电催化剂层一般由微细分散金属粉末（如金属黑）形式未负载或载于导电载体（如高表面积碳材料）上的金属（如铂族金属（铂、钯、铑、钌、铱和钇））、金或银或贱金属）组成。适合的碳一般包括选自碳黑族的碳，如油料炉黑、超导黑、乙炔黑及其石墨化种类。示例性碳包括 AkzoNobel Ketjen EC300J、Cabot Vulcan XC72R 和 Denka Acetylene Black。电催化剂层适合包含其他组分，如离子导电聚合物，包含这些聚合物用以改善在层内的离子导电性。电催化剂层也包含一定体积分数的允许反应剂进入和产物出去的孔隙。

[0007] 也可用铂黑在燃料电池阳极或阴极中用作催化剂。铂黑为无载体的金属铂的黑色微细分散形式。铂黑可通过多种方法形成，包括在 500°C 在熔融硝酸钠中加热氯铂酸铵 30 分钟。将熔融物质倒入水中，随后沸腾并洗涤，得到泥浆状棕色沉淀（被认为是二氧化铂），沉淀可通过离心浓缩 (Platinum Metals Rev. 2007, 51(1), 52)。用气态氢还原水中的悬浮体，得到具有 0.5  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$  粒径的用以产生层的黑色悬浮体（见图 1）。一般由铂黑制备的催化剂层具有至少 1mg/cm<sup>2</sup> 的铂填充量。

[0008] 燃料电池或燃料电池元件的制造商不断寻求改善元件性能（或保持性能但以较低成本）和耐久性的方法。因此，本发明的目的是提供适用于燃料电池的改善的催化剂层，其中催化剂层作为给予提高的性能或可比性能但减少铂填充量的电催化剂，或者作为气相催化剂，例如作为选择性氧化催化剂，以除去在例如重整的过程中通过转化矿物燃料（如天然气）制备氢燃料时产生的燃料流中的杂质。

[0009] 因此，本发明提供一种由无载体的金属的离散颗粒形成的多孔催化剂层，其中至少 80%（适合至少 90%）的离散颗粒具有 1 至 1000zeptograms 的质量，其中催化剂层具有小于 30% 的金属体积分数和小于 0.09mg/cm<sup>2</sup> 的金属填充量。

[0010] 离散颗粒的质量通过质谱法测定,此类方法为本领域的技术人员所熟悉。适合至少 80% (更适合至少 90%) 的离散颗粒具有 1 至 200zeptograms 的质量。

[0011] 无载体的金属的离散颗粒适合为基本球形。术语“基本球形”是指较长轴不大于较短轴长度的两倍。较长轴适合不大于较短轴长度的一倍半,优选较长轴和较短轴为基本类似长度。

[0012] 金属体积分数适合小于 30%, 优选小于 20%。计算金属体积分数的方法为本领域的技术人员所熟悉,但可用以下方法计算:(i) 计算在合适金属填充量固体金属层具有的厚度;(ii) 从测量的催化剂层厚度计算层中金属的体积分数。可使用以下公式:

[0013] 金属固体厚度 = 金属填充量 (每  $\text{cm}^2$ ) / 金属密度

[0014] 金属体积分数 =  $100 \times$  金属固体厚度 / 催化剂层厚度

[0015] 含  $0.02\text{mgPt cm}^{-2}$  的 150nm 厚铂催化剂层的一般实例如下:

[0016]  $\text{Pt 固体厚度} = 0.02 \times 10^{-3}\text{g} / 21.45\text{g cm}^{-3} = 9.32 \times 10^{-7}\text{cm} = 9.32\text{nm}$

[0017]  $\text{Pt 体积分数} = 100 \times 9.32\text{nm} / 150\text{nm} = 6.21\%$

[0018] 催化剂层中全部金属的填充量适合为  $0.001\text{mg/cm}^2$  金属至  $0.09\text{mg/cm}^2$  金属,适合  $0.005\text{mg/cm}^2$  金属至  $0.09\text{mg/cm}^2$ ,并取决于催化剂层的最终用途(例如无论用于燃料电池的阳极侧还是阴极侧)和使用它的燃料电池的类型(如氢燃料电池、直接甲醇燃料电池、磷酸燃料电池等)。

[0019] 在本发明的一个优选实施方案中,催化剂层具有至少 4, 适合至少 5, 更适合至少 7, 例如至少 9 的反射率值(排除镜基值)。可用本领域的技术人员已知的方法并具体使用 Datacolour International Spectraflash 500 分光光度计进行反射率测量。

[0020] 金属可选自铂族金属(铂、钌、钯、铑、铱和钨)、金、银或贱金属或其氧化物、合金或混合物。

[0021] 在用作阳极时,特别适合的金属包括 Pt 和与一种或多种选自 Ru、Pd、Rh、Os、Sn、Bi、Pb、Ir、Mo、Sb、W、Au、Re 的金属或其氧化物形成合金或混合的 Pt; Pd 和与一种或多种选自 Ru、Rh、Os、Sn、Bi、Pb、Ir、Mo、Sb、W、Au、Re 的金属或其氧化物形成合金或混合的 Pd; 和 WO2005/117172 中所列的合金。

[0022] 在用作阴极时,特别适合的金属包括 Pt 和与一种或多种选自 Ru、Rh、Ir、Pd、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、V、Zr 和 Hf、Ta 和 Nb 的金属或其氧化物形成合金的 Pt; 和与一种或多种选自 Ru、Rh、Ir、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、V、Zr 和 Hf、Ta 和 Nb 的金属或其氧化物形成合金的 Pd。

[0023] 催化剂层的厚度取决于多种因素,例如但不限于金属体积分数、所用的金属、金属填充量和催化剂层的用途。所需的厚度很容易由本领域的技术人员根据催化剂层的最终用途决定。在一个实施方案中,可使用很薄的催化剂层,例如小于  $1\mu\text{m}$ , 如小于 500nm 厚度。

[0024] 本发明的催化剂层也可包含一种或多种聚合物,如离聚物,例如质子交换聚合物(例如,全氟磺酸聚合物),或疏水聚合物,如 PTFE。存在离聚物在用催化剂层作为电催化剂时帮助质子导电,存在疏水聚合物帮助保持透气性。通过将离聚物的分散体加入到含金属颗粒的油墨,可在金属沉积阶段加入离聚物或疏水聚合物,或者以后作为液体分散体或溶液加入,其一些或全部渗入催化剂层。如果金属作为干燥粉末沉积,则离聚物也可同时作为干燥粉末沉积。或者,可在随后处理期间,例如在热压成 MEA 期间,将离聚物加入催化剂层。

[0025] 可通过一些方法制备本发明的催化剂层,但基本首先制备 1-1000zeptograms 质量的 zeptogram 颗粒,然后使这些颗粒沉积在基质上。在本发明的一个实施方案中,用金属蒸气沉积技术产生所需的 zeptogram 颗粒,并将它们引向基质形成催化剂层。可适合制备本发明所需范围的 zeptogram 颗粒的其他方法为本领域的技术人员已知,包括化学方法(例如,醇还原、氢化物还原、微乳液方法、化学气相沉积、电化学合成、光解和辐解、声化学合成和热解)、物理方法(例如,超临界流体、金属蒸气沉积、喷雾热解和等离子喷涂处理)和喷雾/热法(例如,喷雾热解、气体雾化器(喷枪)超声喷雾器、炉热解、火焰热解和用于热解的光源)。

[0026] 催化剂金属也可与非催化组分(金属或非金属)共沉积,非催化组分可或不随后通过热或化学方法除去。通过控制金属组分与非催化组分的比率,可进一步控制催化剂层的孔隙率和结构。与不随后除去的非催化组分共沉积可有助于层的机械稳定性,并帮助防止熔结和/或附聚。

[0027] 本发明的催化剂层可施加到任何适用基质上。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,催化剂层可施加到气体扩散层上,以形成气体扩散电极(阳极或阴极)。因此,本发明的另一方面提供包含本发明的催化剂层的气体扩散电极。随后,一个或多个另外的催化剂层(例如,Pt, PtRu)可施加到气体扩散电极上的本发明的催化剂层,以形成具有两个或更多个催化剂层的电极(多层结构)。一个或多个另外的催化剂层可以为本发明的催化剂层,或者可以为常规催化剂层(例如,金属黑或碳载体催化剂),如通过常规技术施加,例如丝网印刷或喷涂。本发明的催化剂层可以为电催化剂层或气相催化剂层,如选择性氧化催化剂层。在选择性氧化催化剂层的情况下,所述层最接近气体扩散层,最远离膜。

[0029] 在上面施加催化剂层的气体扩散层适合基于本领域的技术人员已知的常规气体扩散基质。一般的基质包括基于碳纸的基质(例如购自 Toray Industries, Japan 的 **Toray®**纸,或购自 Mitsubishi Rayon, Japan 的 U105 或 U107 纸)、织造碳布(例如,购自 Mitsubishi Chemicals, Japan 的 MK 碳布系列)或非织造碳纤维网(例如,购自 E-TEK Inc, USA 的 ELAT 非织造基质系列;购自 Freudenberg FCCT KG, Germany 的 H2315 系列;或购自 SGL Technologies GmbH, Germany 的 **Sigracet®**系列)。炭纸、布或网一般用嵌入基质内或涂于平表面上或其两者组合的颗粒状物质改性。颗粒状物质一般为炭黑和聚合物(如聚四氟乙烯(PTFE))的混合物。气体扩散层适合为 100 至 300  $\mu\text{m}$  厚。优选在接触电催化剂层的气体扩散层的面上有颗粒物质层,如炭黑和 PTFE。气体扩散层可以为平的或结构化的。术语“结构化”是指可起皱增加气流通道的,卷绕或预粗糙化。

[0030] 或者,在上面施加本发明的催化剂层的基质可以为预成形气体扩散电极,可以为阳极或阴极,即,已施加催化剂层的气体扩散层(可为如上所述),催化剂层可以为本发明的催化剂层或常规催化剂层(例如,金属黑或碳载体催化剂),如通过常规技术施加,例如丝网印刷或喷涂。这又将得到多层结构,并且电极上的最后层为本发明的催化剂层。

[0031] 在本发明的另一个实施方案中,本发明的催化剂层也可施加到膜上,例如离子导电膜。因此,本发明的另一方面提供包含本发明的催化剂层的催化剂涂覆膜。随后,一个或多个另外的催化剂层(例如,Pt, PtRu)可施加到膜上的本发明的催化剂层,以形成具有两个或更多个催化剂层的催化剂涂覆膜。一个或多个另外的催化剂层可以为本发明的催化剂

层,或者可以为常规催化剂层(例如,金属黑或碳载体催化剂),如通过常规技术施加,例如丝网印刷。在一个实施方案中,本发明的催化剂层的金属颗粒可嵌入膜内,因此使膜/催化剂层界面作用最大化。达到此目标的方法取决于形成催化剂层所用的方法,应很容易由本领域的技术人员决定。例如,可在形成后热压催化剂涂覆膜,因此将本发明的一些催化剂层压入膜中。通过控制热压条件,可将或多或少的层压入膜中。或者,如果使用例如金属蒸气沉积的途径,可改变处理条件,使得在催化剂层沉积期间金属的颗粒嵌入膜内。

[0032] 或者,在上面施加本发明的催化剂层的膜可以为预成形催化剂涂覆膜,催化剂层可以为本发明的层,或者为常规催化剂层(例如,金属黑或碳载体催化剂),如通过常规技术施加,例如丝网印刷或喷涂。这又将得到多层结构,并且催化剂涂覆膜上的最后层为本发明的催化剂层。本发明的催化剂层可以为电催化剂层或气相催化剂层,如选择性氧化催化剂层。在选择性氧化催化剂层的情况下,所述层最接近气体扩散层,最远离膜。

[0033] 膜可以为任何适用于燃料电池的膜,例如膜可基于全氟化磺酸物质,如Nafion® (DuPont de Nemours)、Flemion® (Asahi Glass) 和Aciplex® (Asahi Kasei);这些膜可不经改性使用,或者可经过改性,以改善高温性能,或者由例如加入添加剂提高对过氧化物降解产物的侵蚀的耐性。膜可以为含质子导电物质和给予例如机械强度的性能的其他物质的复合膜。例如,膜可包括质子导电膜和二氧化硅纤维基质,如EP 875 524所述,或者膜可包括扩展PTFE网。或者,膜可基于磺化烃膜,如购自PolyFuel, JSR Corporation, FuMA-Tech GmbH等的膜。或者,膜可基于用磷酸掺杂的聚苯并咪唑,包括从开发商得到的膜,如BASF Fuel Cell GmbH,例如Celtec®-P膜,这种膜在120°C至180°C工作,其他新近的开发膜如Celtec®-V膜。本发明的催化剂层也适用于使用质子以外的载流子的膜,例如OH<sup>-</sup>导电膜,如购自SolvaySolexis S.p.A., FuMA-Tech GmbH的膜。膜可以为平的或结构化的。术语“结构化”是指可卷绕或预粗糙化,或具有另外的表面形貌特征,以增加与催化剂层接触的面积。

[0034] 在本发明的另一实施方案中,在上面施加催化剂层的基质为转移基质。因此,本发明的另一方面提供包含本发明的催化剂层的转移基质。转移基质可以为本领域的技术人员已知的任何适用转移基质,但优选为聚合物物质,如聚四氟乙烯(PTFE)或聚丙烯(尤其双轴取向聚丙烯,BOPP)或聚酰亚胺(如Kapton)或聚合物涂覆纸(如聚氨酯涂覆纸)。转移基质也可以为聚硅氧烷剥离纸或金属箔(如铝箔)。然后,可通过本领域的技术人员已知的技术,使本发明的催化剂层转移到气体扩散基质、气体扩散电极、膜或催化剂涂覆膜上。

[0035] 在本发明的另一个实施方案中,在上面施加本发明的催化剂层的基质为颗粒状物质,例如粉末或纤维状物质。粉末物质包括炭黑、石墨、碳化钨、硅和任何其他适合粉末。适合的纤维状物质包括但不限于碳、金属或适合聚合物的纤维或纳米纤维。粉末或纤维状基质优选电子导电,但可使用非导电基质,其条件为沉积的催化剂在基质的表面上形成导电层。

[0036] 在另一个实施方案中,本发明的催化剂层可施加到其他基质上,例如块料,如碳块(如W02008/032115所述)。可用块料在燃料电池中代替流场和气体扩散层,其条件为接近催化剂层的块壁多孔,使得能够将燃料或氧化剂提供到催化剂层并从催化剂层除去反应产物。本发明允许在此块料上直接沉积催化剂层或用转移介质施加。

[0037] 本发明的催化剂层也可用于其中电解质保持在多孔结构(以后称为分离器)的电

池中,多孔结构用于保持两个电极隔开,并作为液体电解质的储器,例如磷酸燃料电池。因此,在另一个实施方案中,催化剂层施加到分离器上,例如碳化硅基质,分离器可或可不在分离器的一侧上具有电极。

[0038] 在另一个实施方案中,本发明的催化剂层可施加到模板上,模板设计成在形成催化剂层后移除。可通过加热分解除去(如聚合物和其他有机物质(聚苯乙烯、甲基纤维素、聚碳酸 1,2-亚丙酯等))或通过升华除去(如碳酸铵)的物质适用,如能够通过溶解或破坏化学除去的物质,如糖和盐,例如碳酸钙、草酸铵、碳酸锂、氧化铝。

[0039] 在另一个实施方案中,可使基质改性,使得催化剂层以图案化或纹理化方式沉积。例如,基质可以为具有直接对其施加电压的图案化或纹理化导电基质。催化剂优先沉积于场最高处,产生图案化或纹理化催化剂层。或者,基质可用导电和绝缘区域图案化,沉积优先发生在导电区域。或者,在催化剂分散于含水或有机溶剂基液体时,可用疏水物质使基质改性,以使催化剂层直接沉积到某些区域。使基质改性以产生纹理化或图案化催化剂层的其他方法为本领域的技术人员已知,或者很容易由本领域的技术人员决定。

[0040] 本发明的另一个实施方案提供包含本发明的催化剂层的膜电极组(MEA)。MEA可以多种方式构成,包括但不限于:

[0041] a) 可使离子导电膜夹在两个气体扩散电极(一个阳极和一个阴极)之间,其中至少一个为本发明的电极;

[0042] b) 可使在一侧只由催化剂层涂覆的催化剂涂覆膜(i)夹在气体扩散层和气体扩散电极之间,气体扩散层接触用催化剂层涂覆的膜侧,或(ii)夹在两个气体扩散电极之间,其中催化剂层和气体扩散电极的至少一个为本发明的;

[0043] c) 可使在两侧上用催化剂层涂覆的催化剂涂覆膜(i)夹在两个气体扩散层之间,(ii)夹在气体扩散层和气体扩散电极之间,或(iii)夹在两个气体扩散电极之间,其中催化剂层和气体扩散电极的至少一个为本发明的。

[0044] MEA可进一步包含密封和/或增强MEA的边缘区域的元件,如W02005/020356所述。MEA可通过本领域的技术人员已知的常规方法组装。

[0045] MEA可用于燃料电池组,例如质子交换膜燃料电池(PEMFC)、直接甲醇燃料电池(DMFC)、高温燃料电池(用于在100°C至250°C温度使用)或碱性阴离子交换膜燃料电池。因此,本发明的另一方面提供包含本发明的MEA的燃料电池。MEA可用常规方法加入燃料电池。

[0046] 或者,本发明的电极可直接用于液体电解质燃料电池,例如磷酸燃料电池,其中电解质为支持基质中的液体磷酸,例如碳化硅或碱性燃料电池,其中电解质一般为高浓度碱,例如6M氢氧化钾。因此,本发明的另一方面提供一种包含本发明的电极的燃料电池,特别为磷酸燃料电池。此类燃料电池可在150°C至210°C温度工作。

[0047] 现在进一步关于以下实施例描述本发明,这些实施例为说明性,不为本发明的限制。

#### [0048] 催化剂层制备

[0049] 用纳米颗粒沉积系统制备本发明的三种催化剂层。铂用磁控管溅射源雾化。原子聚结成纳米颗粒,纳米颗粒被引向切削的PTFE片基质。改变沉积条件,以在PTFE基质上形成三种不同的催化剂层,各层具有不同层密度,各具有0.02mgPt/cm<sup>2</sup>铂填充量。层的性质

显示于表 1 中。较厚层具有较低金属体积分数,因此其内具有更多自由孔隙率,已发现这对电催化性能具有有益效果。

[0050]

层	Pt 填充量 ( $\text{mgcm}^{-2}$ )	平均层厚度 (nm)	金属体积分数 (%)
#1	0.02	270	3.45
#2	0.02	95	9.81
#3	0.02	80	11.66

[0051] 表 1:通过金属蒸气沉积制成的铂层的性质

[0052] 图 2 显示离散颗粒在形成后但在形成催化剂层之前的颗粒质量分布。颗粒的模态质量接近 40zeptograms (zg),对于 Pt 相当于 3.3nm 的粒径,假定为球形。很少颗粒有大于 100zg(相当于 4.5nm 的 Pt 粒径)的质量。本发明的层中所用的颗粒比图 1 中对 Pt 黑分散体显示的颗粒小得多。

[0053] 测定由从 PTFE 片贴膜转移到市售聚氟磺酸膜(以商品名 SH-30 得自 Asahi Glass)形成的层 #1 的反射率,并与由铂黑制备的催化剂层的反射率比较。反射率测定用 Datacolour International Spectraflash 500 分光光度计进行。分光光度计用白色标准瓦和黑色阱校准,两种均由 Datacolour International 提供。在 400-700nm 记录百分反射率,排除镜基值。将样品安装在黑色标准卡(Ref 301/2A,购自 Sheen Instruments, Teddington, UK)上,也测定其反射率(背景)。反射率数据显示于图 3 中,显示与对比较性 Pt 黑基催化剂层测定的相比高得多的催化剂层 #1 的反射率。

[0054] 催化剂涂覆膜制备

[0055] 用以上制备的三种催化剂层分别制备三种催化剂涂覆膜(CCMs)。通过贴膜转移法在 150°C 温度和 400psi 压力,使催化剂层从 PTFE 基质转移到市售聚氟磺酸膜(30  $\mu\text{m}$  厚度)(以商品名 SH-30 得自 AsahiGlass)的一侧上。在相同条件下,通过贴膜转移使具有以相对于碳重量 90% 填充量加入的 Nafion 1100EW 离聚物的常规炭黑载体铂催化剂(0.4mgPt/ $\text{cm}^2$ )施加到膜的第二侧上。

[0056] MEA 制备和性能试验

[0057] 以上制备的各 CCM 用两个气体扩散层(Toray TGP-H-60,用碳-PTFE 微孔层涂覆)组装,一个气体扩散层置于 CCM 的任一侧上。将这些层压成 3.14 $\text{cm}^2$  单电池,用于燃料电池性能试验,本发明的催化剂层为阳极。在阳极上为纯  $\text{H}_2$ ,在阴极上为纯  $\text{O}_2$ ,在 80°C 使用电池,气体用 80°C 露点湿化(即,完全湿化)。将使用本发明的催化剂层的 MEAs 与在阳极和阴极两者上具有 0.4mgPt/ $\text{cm}^2$  铂填充量的标准催化剂层的电池比较。图 4 显示在本发明的催化剂层为阳极时得到的性能。本发明的 MEAs 的活性可与标准 MEA 的活性比较,但铂填充量低得多。

[0058] 阳极催化剂层对性能 - 相对湿度的影响

[0059] 如上所述,用与表 1 中层 #1 相同方式制备但具有 50 $\text{cm}^2$  活性面积的催化剂层制备 CCMs 和 MEAs,并安装在单电池硬件上,在 80°C,50kPa 表压试验, $\text{H}_2$  和空气的化学计量两者



均为 2.0。在三种不同湿度条件下,在阳极 / 阴极 100/100%、100/50% 和 30/30% 相对湿度测定极化曲线。图 5 所示的结果记录在三种不同条件在  $1.0\text{Acm}^{-2}$  电流密度得到的电池电压。这表明,在 100/100% 和 100/50%, 只具有  $0.02\text{mgPt}/\text{cm}^2$  的本发明的阳极表现得极类似于具有  $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$  的碳载体阳极,但在 30/30% 相对湿度干燥条件下,本发明的层在  $1\text{A}/\text{cm}^2$  提高 60mV。因此,似乎另一个益处是本发明的催化剂层允许 MEA 比常规层较小干燥。

用以制备经处理的铂黑层的粒径分布

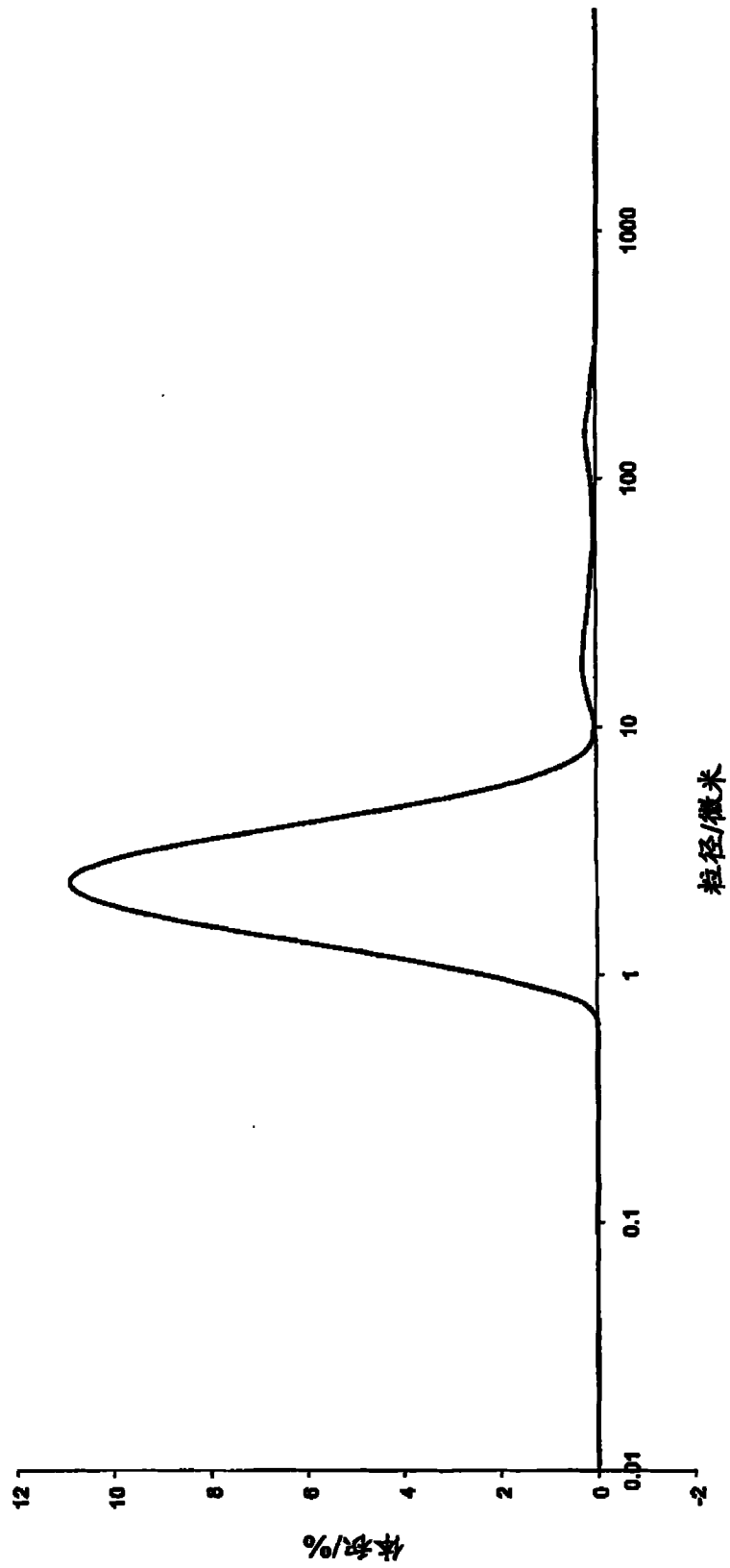


图 1

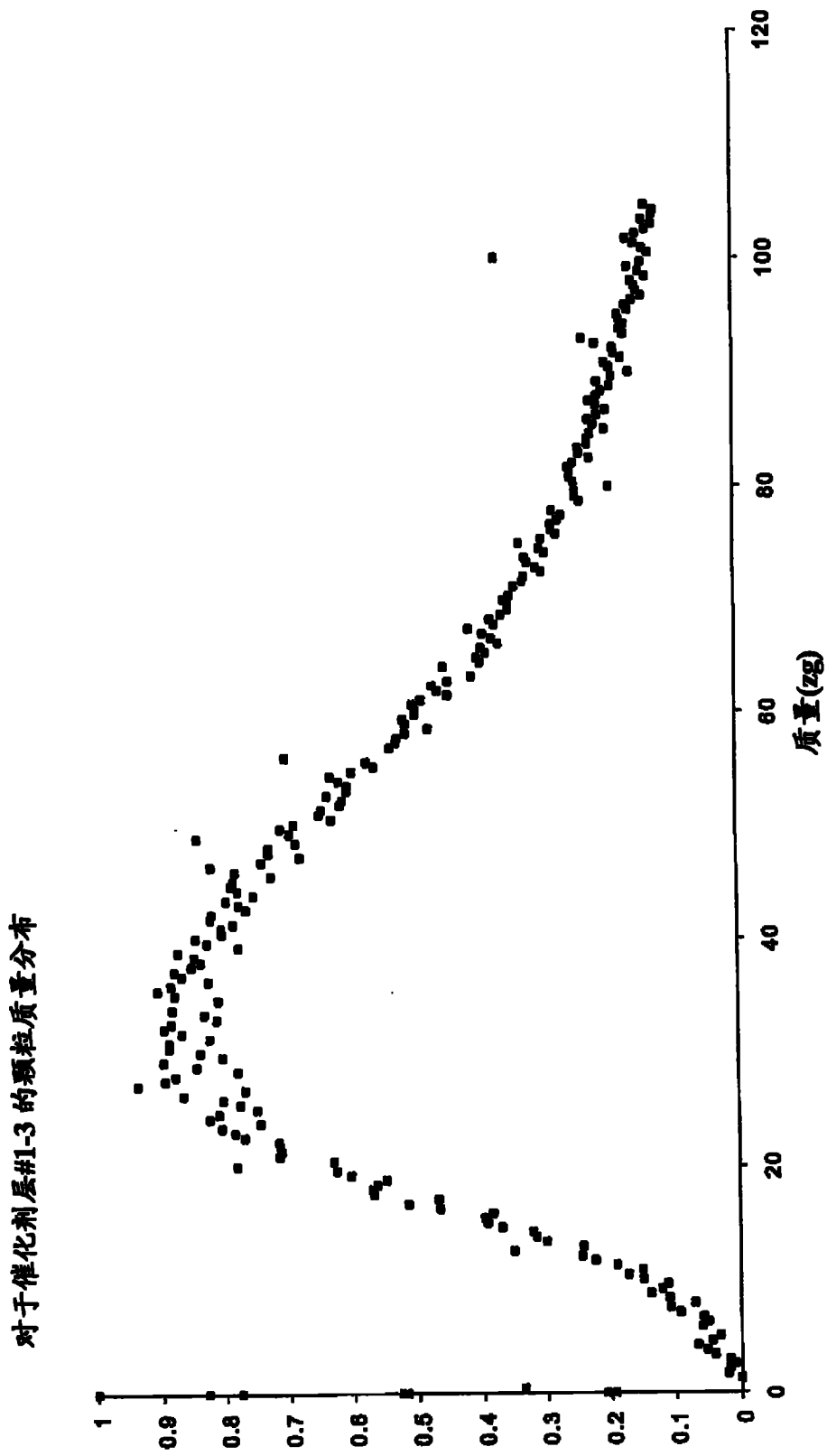


图 2

与铂黑制备的层比较的催化剂层#1的反射率数据

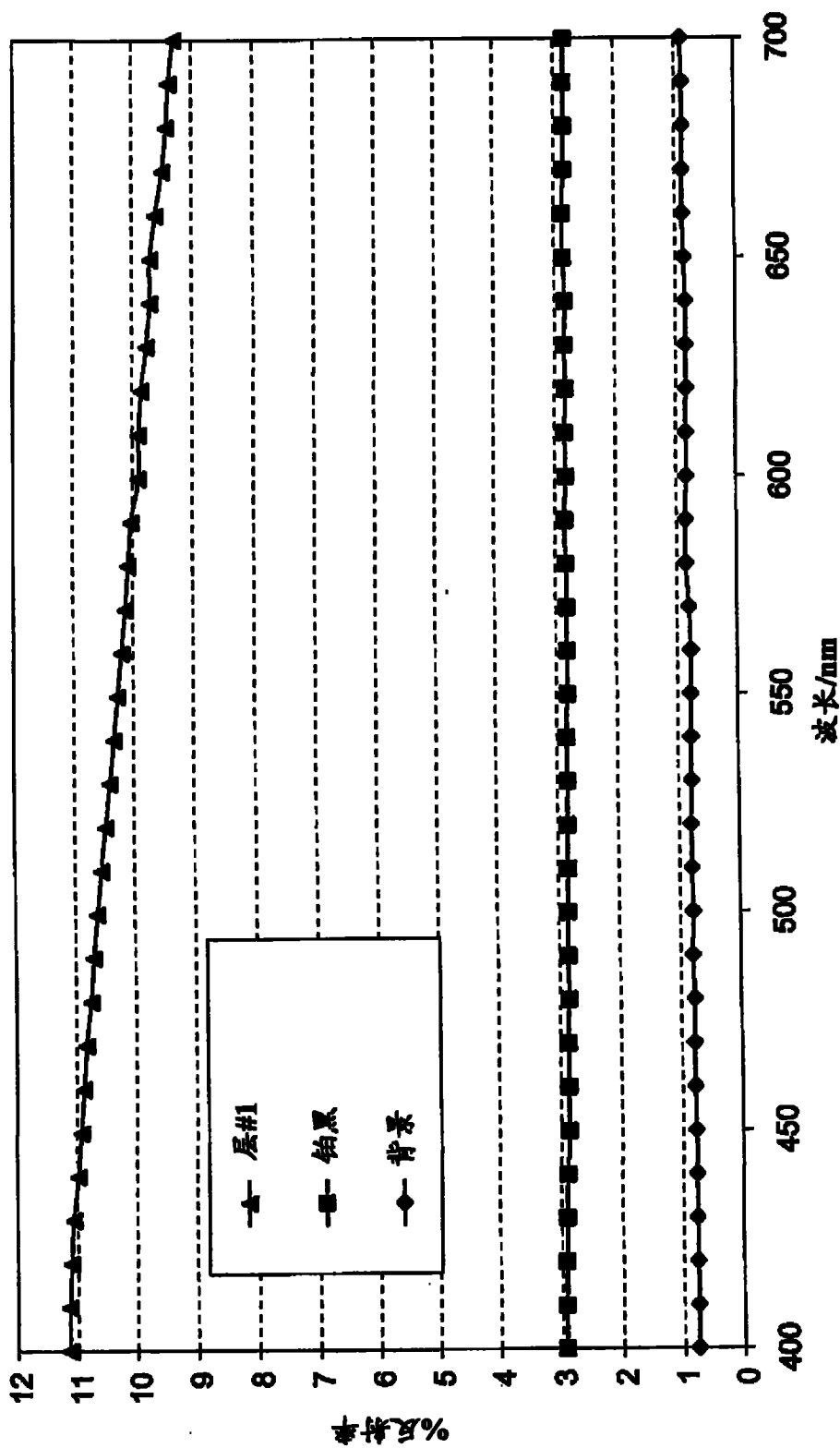


图 3

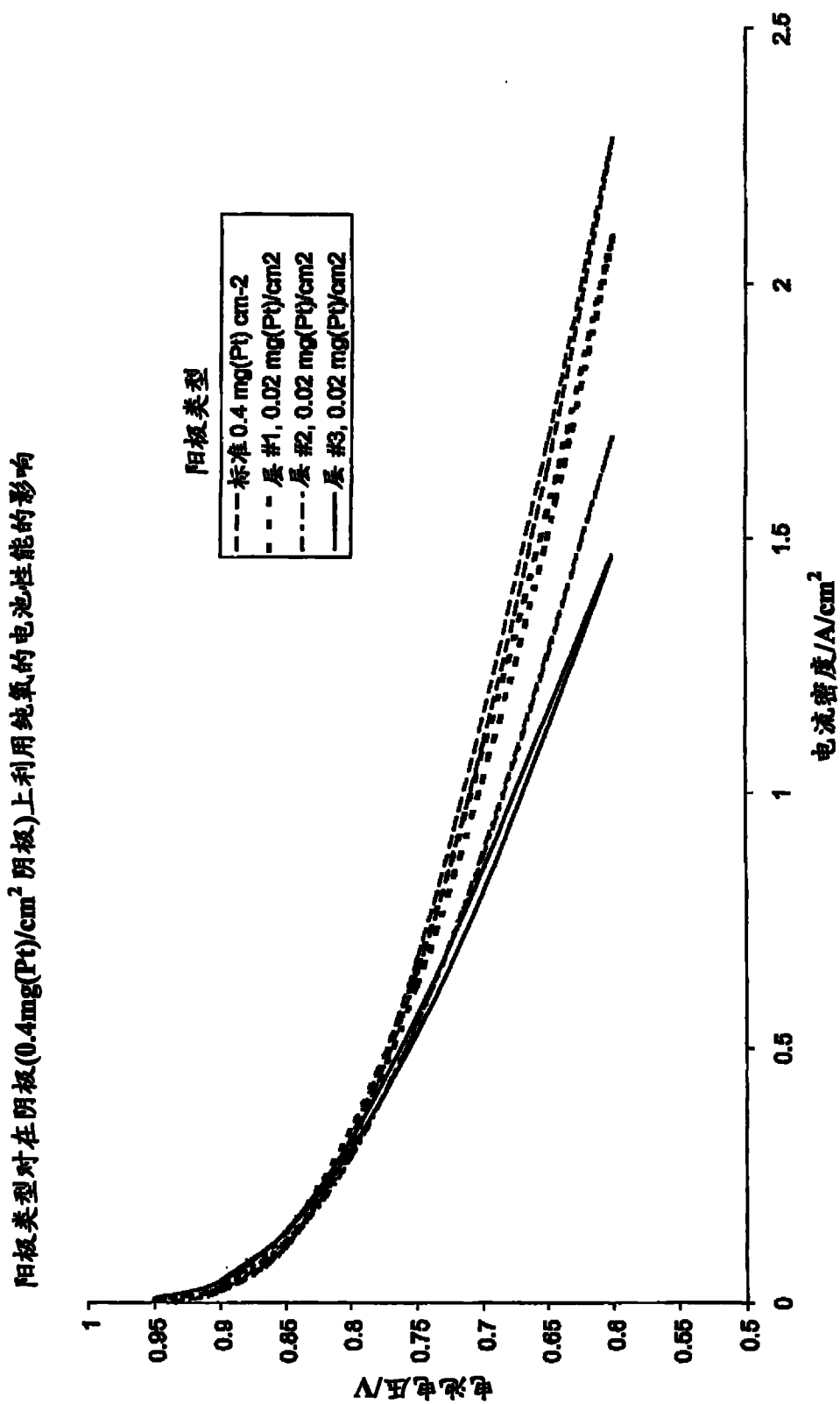


图 4

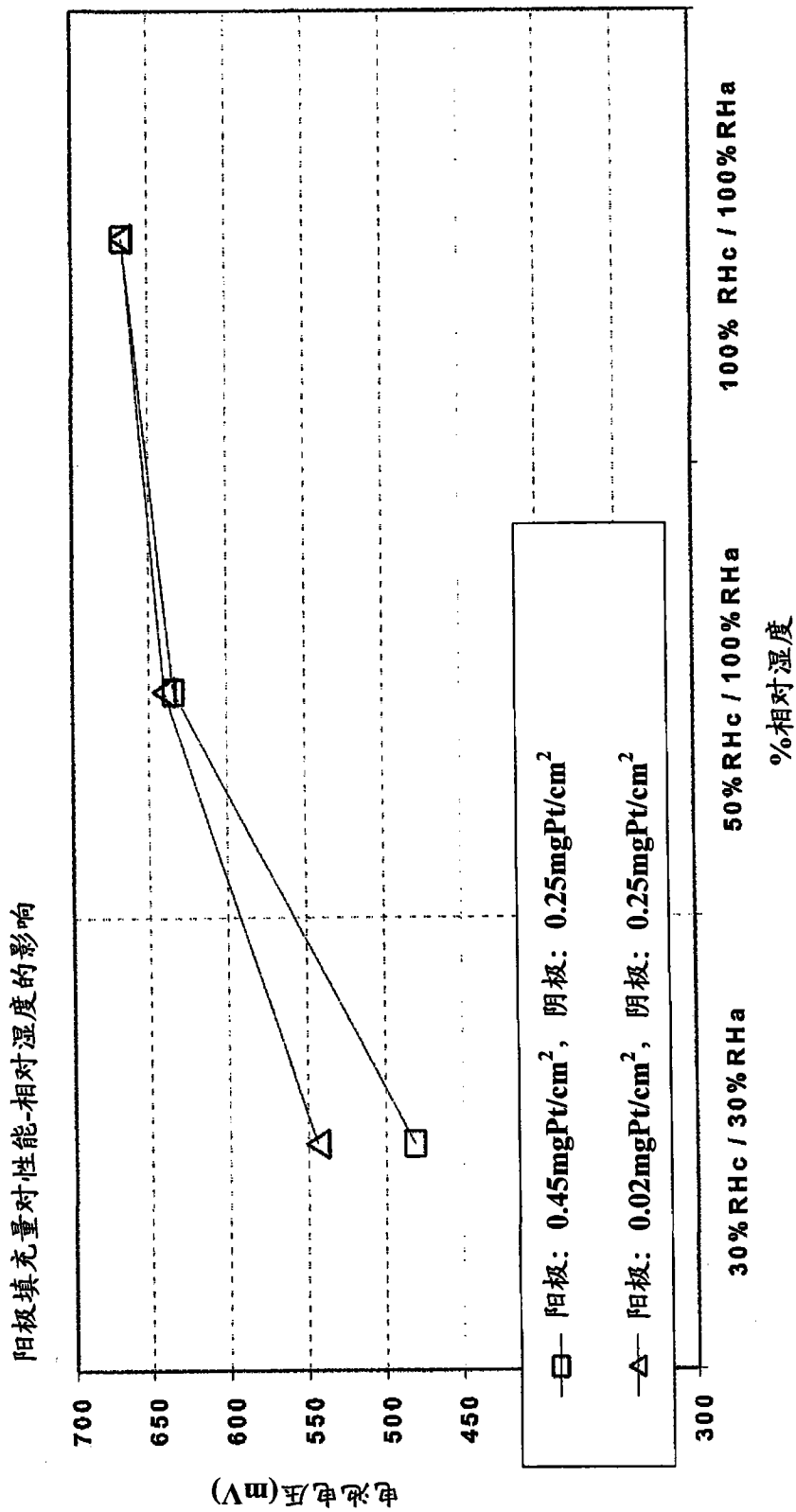


图 5