

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780026294.3

[51] Int. Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

[43] 公开日 2009年7月22日

[11] 公开号 CN 101489679A

[22] 申请日 2007.7.3

[21] 申请号 200780026294.3

[30] 优先权

[32] 2006.7.11 [33] US [31] 11/456,724

[86] 国际申请 PCT/US2007/072722 2007.7.3

[87] 国际公布 WO2008/008664 英 2008.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.12

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 毛国平 格雷戈里·M·豪根

杰奎琳·阿吉莱拉 谢恩·S·毛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

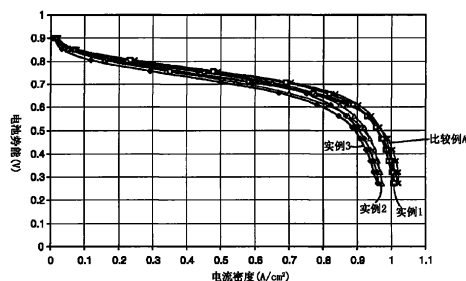
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

形成负载纳米粒子催化剂的方法

[57] 摘要

本发明公开一种形成负载催化剂的方法，所述方法包括在溶剂中形成铂-铁催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，在载体粒子上沉积至少一部分的催化剂纳米粒子，以及从所述沉积的催化剂纳米粒子除去至少一部分的所述铁。



1. 一种形成负载催化剂的方法，所述方法包括：  
在溶剂中形成催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，所述催化剂纳米粒子包含铂和铁；  
在载体粒子上沉积至少一部分所述催化剂纳米粒子；以及  
从所述沉积的催化剂纳米粒子除去至少一部分的所述铁。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中从所述沉积的催化剂纳米粒子除去所述部分的铁包括改变所述铁在所述溶剂中的溶解度条件，从而从所述催化剂纳米粒子滤去所述部分的铁。
3. 根据权利要求2所述的方法，其中改变所述铁在所述溶剂中的溶解度条件包括降低所述溶剂的pH值。
4. 根据权利要求2所述的方法，其中改变所述铁在所述溶剂中的溶解度条件包括对所述溶剂施加电势。
5. 根据权利要求1所述的方法，其中在除去所述铁之后，至少一部分的所述沉积的催化剂纳米粒子是多孔的。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中在除去所述铁之后，所述催化剂纳米粒子具有约2纳米或更小的平均粒度。
7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述铂占所述胶态悬浮液中催化剂纳米粒子的至少约50摩尔%。
8. 根据权利要求1所述的方法，其中形成所述胶态悬浮液包括在所述溶剂中混合含铂卤素和含铁卤素。

9. 一种形成负载催化剂的方法，所述方法包括：

在具有 pH 值至少约 5 的溶剂中形成催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，其中所述催化剂纳米粒子包括铂和铁；

将载体粒子引入至所述胶态悬浮液；

在载体粒子上沉积至少一部分的所述催化剂纳米粒子；以及

降低所述溶剂的 pH 值以从所述沉积的催化剂纳米粒子除去至少一部分的所述铁。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中沉积所述部分的催化剂纳米粒子和降低所述溶剂的 pH 值基本上同时进行。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，还包括将电势施加到所述溶剂。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，还包括从所述沉积的催化剂纳米粒子除去所述溶剂。

13. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述铂占所述胶态悬浮液中催化剂纳米粒子的至少约 50 摩尔%。

14. 根据权利要求 9 所述的方法，其中形成所述胶态悬浮液包括在所述溶剂中混合含铂卤素和含铁卤素。

15. 一种形成燃料电池的方法，所述方法包括：

在溶剂中形成催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，所述催化剂纳米粒子包含铂和铁；

在载体粒子上沉积至少一部分的所述催化剂纳米粒子；

从所述沉积的催化剂纳米粒子除去至少一部分的所述铁，从而形成负载催化剂；

在所述燃料电池的层上涂布所述负载催化剂；以及

干燥所述负载催化剂。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中从所述沉积的催化剂纳米粒子除去所述部分的铁包括降低所述溶剂的 pH 值，从而从所述溶剂内沉积的所述催化剂纳米粒子滤去所述部分铁。

17. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在除去所述铁之后，至少一部分所述沉积的催化剂纳米粒子是多孔的。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述燃料电池的层选自由气体扩散层和聚合物电解质膜组成的组。

19. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在除去所述铁之后，所述催化剂纳米粒子具有约 2 纳米或更小的平均粒度。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中在除去所述铁之后，所述催化剂纳米粒子具有约 0.5 纳米或更小的粒度的标准偏差。

## 形成负载纳米粒子催化剂的方法

### 技术领域

本发明涉及用于诸如燃料电池的电化学装置的催化剂。具体地讲，本发明涉及形成具有良好催化特性的负载纳米粒子催化剂的方法。

### 背景技术

燃料电池是一种电化学装置，通过诸如氢的燃料和诸如氧气的氧化剂的催化组合生成可用的电流。与诸如内燃发电机之类的传统动力装置相比，燃料电池不利用燃烧。因此，燃料电池产生很少的危害性流出物。燃料电池将氢燃料和氧气直接转换为电，并且相对于内燃发电机来讲，操作可以更高效。

燃料电池（例如质子交换膜(PEM)燃料电池）通常包括膜电极组件(MEA)，由设置在一对催化剂层之间的电解质膜形成，该催化剂层相应地设置在一对气体扩散层之间。该电解质膜的两侧分别称为阳极部分和阴极部分。在典型的 PEM 燃料电池中，将氢燃料引入阳极部分，氢在那里发生反应并分解为质子和电子。电解质膜将质子传送到阴极部分，同时允许电子流流过外部电路到达阴极部分，以提供电能。氧气被引入到阴极部分中，并与质子和电子发生反应生成水和热。

PEM 燃料电池在商业应用中的常见障碍在于催化剂层的性能。催化剂层通常包括催化剂纳米粒子（例如铂粒子）并且具有取决于催化剂纳米粒子的表面积的催化特性。因此，为了在燃料电池中获得所需的操作电压，有一种不断发展的需要是，具有高表面积的催化剂纳米粒子和形成这种催化剂纳米粒子的方法。

### 发明内容

本发明涉及一种形成具有良好催化特性的负载纳米粒子催化剂的方法。该方法包括形成铂-铁催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，在载体粒子上沉积至少一部分催化剂纳米粒子，以及从沉积的催化剂纳米粒子除去至少一部分的铁。

### 附图说明

图 1 是形成负载催化剂方法的流程图。

图 2 是形成包含负载催化剂的燃料电池方法的流程图。

图 3 是表示包含负载催化剂的膜电极组件 (MEA) 和对比膜电极组件的动电位偏振曲线图。

尽管上述各图提出了本发明的数个实施例，但是如讨论所述，还可以想到其它的实施例。在所有情况下，本公开是示例性地而非限制性地介绍本发明。应该理解，本领域内的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施例，这些修改形式和实施例均属于本发明的范围之内并符合本发明原理的精神。附图可能未按比例绘制。在所有附图中，均利用类似的参考标号表示类似的部件。

### 具体实施方式

图 1 是形成可用于各种工业催化工艺中的负载催化剂的方法 10 的流程图。方法 10 包括步骤 12 至 20，并且最初涉及在溶剂中形成未受保护的催化剂纳米粒子的胶态悬浮液，其中催化剂纳米粒子包含铂 (Pt) 和铁 (Fe) (步骤 12)。通过在溶剂中初始混合含铂卤素和含铁卤素形成胶态悬浮液。然后，以可控比率将碱性化合物 (如氢氧化钠) 引入至该混合物来增加所得混合物的 PH 值。形成胶态悬浮液的适合的 pH 值水平的例子包括至少约 5 的 pH 值，特别适合的 pH 值包括至少约 7 的 pH 值，甚至更特别适合的 pH 值包括至少约 10 的 pH 值。增加的 pH 值使得铂和铁从卤素中分离，使得铂和铁粒子结合在一起以形成催化剂纳米粒子。当 pH 值增加时，混合物变成不透明白色直至 pH 值达到约 11 至 12。在该点，混合物变成透明的黄色。

pH 值增加之后，然后在没有使用保护剂（例如表面活性剂、聚合物以及有机配体）的情况下，加热混合物使催化剂纳米粒子分散到溶剂中。适合的加热温度的例子包括至少约 150°C 的温度，特别适合的温度包括至少约 190°C 的温度。加热之后，得到的胶态悬浮液变成透明的黑棕色，这表示催化剂纳米粒子均匀地分散在溶剂中。

然后将载体粒子引入并混合到胶态悬浮液内（步骤 14）。可预剪切载体粒子以增加表面积并且粉碎团聚物。载体粒子混合在胶态悬浮液中后，然后至少一部分的催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上（步骤 16）。这通过改变催化剂纳米粒子在溶剂中的稳定性来进行。在一个实施例中，通过以可控比率降低胶态悬浮液的 pH 值来改变该稳定性，这使得一部分的催化剂纳米粒子浓缩并且结合到载体粒子的外表面。胶态悬浮液的 pH 值可通过向胶态悬浮液内以可控比率引入酸性化合物（例如硝酸）来降低。将催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上的适合的 pH 水平的例子包括小于约 5 的 pH 值。

然后，将至少一部分的铁从沉积的催化剂纳米粒子除去（步骤 18）。通过改变铁在溶剂中的溶解度来除去铁，从沉积的催化剂纳米粒子滤去铁。在一个实施例中，通过降低胶态悬浮液的 pH 值来改变铁的溶解度。因此，当降低胶态悬浮液的 pH 值以将催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上时，降低的 pH 值同时还将铁从催化剂纳米粒子滤去。催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上之后，铁继续从催化剂纳米粒子滤去，这导致所得的催化剂纳米粒子的至少部分是多孔的。这增加了催化剂纳米粒子的铂部分的暴露表面积，特别是在催化剂纳米粒子和载体粒子之间的界面边界处。铂部分增加的暴露表面积相应地增加了所得的负载催化剂的催化特性。

在可供选择的实施例中，在催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上之后，通过将电势施加到胶态悬浮液的溶剂来改变铁的溶解度。电势还

导致至少一部分的铁从催化剂纳米粒子滤去，从而增加催化剂纳米粒子的铂部分的暴露表面积。此外，电势可施加到胶态悬浮液的溶剂并结合降低胶态悬浮液的 pH 值以从催化剂纳米粒子滤去铁。

从催化剂纳米粒子除去的铁量取决于初始的铁浓度和暴露于改变溶解度条件的持续时间。从催化剂纳米粒子除去的适合铁量的例子包括在催化剂纳米粒子中至少约 50% 的初始铁浓度，除去的铁的尤其适合量包括至少约 75% 的初始铁浓度。在一个实施例中，在方法 10 的形成工艺期间，一些铁留在催化剂纳米粒子中，这使得留下的铁起到催化剂促进剂作用。

除去铁之后，在干燥工艺中除去溶剂（步骤 20），从而提供负载催化剂。所得的负载催化剂包括具有小的平均粒度的催化剂纳米粒子，该小的平均粒度在粒度尺寸中具有低的标准偏差。在除去铁之后，负载催化剂中的催化剂纳米粒子的适合的平均粒度的例子包括约 2.0 纳米或更小的粒度，该粒度具有约 0.5 纳米或更小的适合的标准偏差。按照方法 10 形成的负载催化剂适合在各种工业催化工艺中使用，例如氢化、氢化硅烷化、以及石油提炼。此外，负载催化剂尤其适合用于电化学装置的催化剂层中，例如质子交换膜（PEM）燃料电池。催化剂纳米粒子增加的表面积相应地增加了负载催化剂的催化特性，因而增加了可得到的操作电压。

图 2 是形成包含负载催化剂的燃料电池的方法 22 的流程图。方法 22 包括步骤 24 至 36，其中步骤 24 至 30 与方法 10 的步骤 12 至 18 相同（如图 1 所示和上面所论述的）。至少一部分的铁从催化剂纳米粒子除去后（步骤 30），然后将所得的负载催化剂用于形成催化剂油墨（步骤 32）。催化剂油墨通过将负载催化剂与载流体（例如水）和聚合物溶液合并来形成，聚合物溶液例如 10% 磺化聚四氟乙烯共聚物溶液，可以商品名“NAFION 1100”从德国的威尔明顿的杜邦化学公司（DuPont Chemicals, Wilmington, DE）商购。将合并的组分混合并且加

热至沸腾，然后冷却至室温。

然后，将催化剂油墨涂布到燃料电池或其它电化学装置层上（步骤 34）。在一个实施例中，燃料电池层为气体扩散层。在一个可供选择的实施例中，燃料电池层为聚合物电解质膜。在任一实施例中，可涂布负载催化剂以起到阳极催化剂层、阴极催化剂层、或阳极催化剂层和阴极催化剂层的组合的作用。负载催化剂可以各种方式涂布到燃料电池层上，例如通过挤压涂布、刮涂、刻涂以及手涂。

在一个实施例中，燃料电池层为为疏水特性而处理的气体扩散层（例如碳纸），并且使用导电材料（例如炭黑）预涂布以增加气体扩散层和催化剂油墨之间的结合。在该实施例中，催化剂油墨涂布在导电材料层上以起到燃料电池的催化剂层的作用。

一旦催化剂油墨涂布到燃料电池层上，干燥催化剂油墨和燃料电池层（步骤 36）。然后所得的涂布催化剂的层与另外的层组合以形成燃料电池。例如，在催化剂油墨涂布到气体扩散层上的实施例中，然后涂布的气体扩散层固定到 PEM，从而催化剂油墨的涂布设置在气体扩散层和聚合物电解质膜之间。在操作期间，催化剂油墨的负载催化剂提供氢或重整油气体反应和分解成质子和电子的第一催化部位（例如阳极催化剂层），和/或提供氧与电子和质子反应生成水和热的第二催化部位（例如阴极催化剂层）。铂纳米粒子的小的粒度和增加的暴露表面积增加了负载催化剂的催化特性，因而增加了燃料电池的可得到的操作电压。

如上面所论述的，胶态悬浮液通过在溶剂中初始混合含铂卤素和含铁卤素在方法 10 和 22 的步骤 12 和 24 中形成。含铂卤素的适合例子包括铂基氯化物，例如氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )，氯化铂(例如  $\text{PtCl}_2$  和  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ )，它们的水合物，以及它们的组合。含铁卤素的适合例子包括铁基氯化物例如三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )及其水合物。胶态悬浮液的催化剂纳米粒子中铂

的摩尔浓度的适合例子包括至少约 50% 的铂，特别适合的摩尔浓度在约 50% 至约 75% 的范围内，其中残余的浓度由铁组成。

胶态悬浮液的适合溶剂的例子包括多元醇，例如亚烷基二醇，特别适合的亚烷基二醇包括乙二醇、丙二醇以及它们的组合。溶剂还可包括水和低分子量的醇（例如异丙醇），其中多元醇有利的是占溶剂的至少约 75 重量%，并且更有利的是占溶剂的少约 90 重量%。

适合的载体粒子的例子包括多孔材料，例如碳粒（例如炭黑）、二氧化硅粒子、氧化锆粒子、金属氧化物粒子、以及它们的组合。适合的碳载体粒子的例子包括以商品名“SHAW C-55”从德克萨斯州的休斯顿的雪佛龙-德士古公司（Chevron Texaco Corp., Houston, TX）商购的那些；以及以商品名“VULCAN XC-72”和“BLACK PEARL 2000”，均从摩洛哥的沃尔瑟姆的卡博特公司（Cabot Corp., Waltham, MA）商购。

### 实例

在以下实例中对本发明进行更具体地描述，所述实例仅为说明性的，因为本发明范围内的许多修改和变化对于本领域内的技术人员将是显而易见的。除非另外指明，以下实例中报告的所有份数、百分比和比率均按重量计，并且实例中所用的所有试剂均得自或可得自下述化学品供应商，或可由常规技术合成。

#### 实例 1

实例 1 的膜电极组件，其包括作为阳极催化剂层的本发明的负载催化剂，根据以下工序制备：

##### 1. 负载催化剂的制备

负载催化剂通过初始混合 0.58 克（2.2 毫摩尔）的水合三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），1.0 克（2.2 毫摩尔）的氯铂酸溶液（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ），以及 200 克的乙二醇来制备。然后，将合并的组分在 250 毫升烧瓶中混

合 15 分钟以形成含有摩尔比 1:1 的初始铂与铁 (Pt-Fe) 的二醇混合物。

15 分钟混合周期之后,以滴加方式加入 48.0 克的氢氧化钠溶液(乙二醇中 2.5 重量%的氢氧化钠),同时连续搅拌乙二醇混合物。这增加了乙二醇混合物的 pH 值,当 pH 值达到 10 至 11 时它变成不透明-白色,当 pH 值达到 11 至 12 时它变成透明的黄色。然后,将所得的混合物在室温下搅拌 2 小时,随后在 190°C 的油浴中加热 3 至 5 小时,同时用氮气吹扫。所得的胶态悬浮液显示出透明黑棕色。

将小广口瓶装填 0.95 克的炭黑载体粒子(以商品名“VULCAN XC-72”炭黑得自摩洛哥的沃尔瑟姆的卡博特公司(Cabot Corp., Waltham, MA))和 25 克的乙二醇。然后,使用机械匀化器(以商品名“HANDISHEAR”匀化器得自纽约的加德纳的威特思公司(VirTis Company, Gardiner, NY))以 30,000 每分钟转数剪切载体粒子混合物 2 分钟。然后,将剪切的载体粒子混合物转移到另一个装有 242.0 克胶态悬浮液的广口瓶内。然后,将合并的胶态悬浮液用机械匀化器再剪切 20 秒钟。

剪切之后,向合并的胶态悬浮液中递增地加入 5 毫升(1.86 摩尔)的硝酸( $\text{HNO}_3$ ),同时搅拌以降低合并的混合物的 pH 值至 4-5。然后,搅拌合并的胶态悬浮液过夜。这导致胶态悬浮液的催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上,并且也改变了铁的稳定性的,导致铁开始从催化剂纳米粒子滤去。搅拌期之后,然后递增地加入 10 毫升的硝酸同时搅拌,然后再搅拌合并的胶态悬浮液一个小时。这进一步改变了铁的稳定性的,导致另外部分的铁从催化剂纳米粒子滤去。

一个小时的周期之后,向合并的胶态悬浮液中加入 200 毫升去离子水,用充足量的去离子水过滤和洗涤合并的胶态悬浮液。然后,所得的湿催化剂饼在 110°C 真空干燥过夜。按加入的水合三氯化铁、氯铂酸溶液以及炭黑的量计,预计得到的负载催化剂的组合物包括约 30 重

量%的铂。

## 2. 催化剂油墨的制备

然后，按照下面的工序，负载催化剂用于制备催化剂油墨。通过在广口瓶中将 1.0 克的负载催化剂、4.0 克的水、以及在酸性溶液中的 4.0 克的 10% 的 PFSA 溶液(10%全氟磺酸溶液/聚四氟乙烯(PTFE)共聚物以商品名“NAFION 1100”从德国的威尔明顿的杜邦化学公司 (DuPont Chemicals, Wilmington, DE)商购)组合，并且混合这些组分来制备混合物。然后，使用机械匀化器以 30000 每分钟转数剪切混合物 5 分钟。然后，将混合物加热 30 分钟到 100°F，然后冷却。

## 3. 涂布催化剂的气体扩散层的制备

制备之后，按照下面的工序，使用催化剂油墨形成实例 1 膜电极组件 (MEA) 的涂布催化剂的气体扩散层。通过将一张 50cm<sup>2</sup> 的碳纸 (275 微米厚的碳纸，以商品名“TORAY 2903”从日本东京的东丽株式会社 (Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan) 商购) 浸入 5%PTFE 分散体中(稀释的 60%的聚四氟乙烯水性分散体以商品名“TEFLON”目录号 T-30，从德国的威尔明顿的杜邦化学公司 (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 商购)，然后在 50°C - 60°C 的烘箱中干燥浸入的碳纸以驱散水分。

按照下面的工序，然后使用炭黑分散体预涂布气体扩散层。使用装备有 7.6 厘米叶片的罗斯混合机以 4,500 每分钟转数在高剪切搅拌下制备炭黑粒子的水分散体(以商品名“VULCAN XC-72”炭黑从摩洛哥的沃尔瑟姆的卡博特公司 (Cabot Corp., Waltham, MA) 商购)。在单独的容器中，制备另一批 5% 的 PTFE 分散体，然后向 5% 的 PTFE 分散体中边搅拌边加入炭黑分散体。

在真空下过滤所得的混合物以得到渗余物，其为约 20%的水、PTFE 以及炭黑的固体混合物。然后，浆糊状的混合物使用约 3.5 重量

%的表面活性剂(以商品名“TRITON X-100”得自美国康涅狄格州的丹伯里的联合碳化物公司(Union Carbide Corp., Danbury, CT))处理,随后加入异丙醇,从而异丙醇与浆糊状的混合物的重量比例为 1.2:1。将稀释的混合物用三叶片凡尔塞混合器(VersaMixer)在 10°C 以高剪切再次搅拌 50 分钟,该三叶片凡尔塞混合器带有转速为 80rpm 的锚叶片、转速为 7000rpm 的分散搅拌机以及转速为 5000rpm 的转子-定子乳化器。

因此,然后使用切口棒涂布机,将所得的分散体以约 0.050 毫米的湿厚度涂布到干燥的气体扩散层上。然后,分散体在 23°C 干燥过夜以除去异丙醇,然后在烘箱中在 380°C 干燥 10 分钟。这产生具有约 0.025 毫米的厚度和约 25 克/米<sup>2</sup>的基重(炭黑加上 PTFE)的预涂布气体扩散层。然后,用含有负载催化剂的催化剂油墨手动涂布(即涂刷)经预涂布的气体扩散层,干燥之后涂布的量产生每平方厘米 0.4 毫克的铂(加上留在催化剂纳米粒子中的任何铁)。然后,涂布的气体扩散层在真空烘箱中在 110°C 干燥 30 分钟以形成涂布催化剂的气体扩散层。

#### 4. 质子交换膜(PEM)和膜电极组件(MEA)的制备

通过将上述 10%的 PFSA 的水分散体以堵塞凹涂到涂有聚氯乙烯底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯(明尼苏达州的圣保罗大街 3M 公司(3M Corporation, St.Paul, MN))的背衬上制备实例 1 的 MEA 的 PEM,从而最终干燥的薄膜为约 25 毫米厚。首先,浇铸薄膜在 50°C - 60°C 经过干燥烘箱(具有 3-4 分钟的停留时间),然后在气体喷射烘箱中在 130°C 干燥 4 分钟以除去其余的溶剂并且对 PFSA 膜退火。然后从背衬中剥离干燥的膜用于后续使用。

然后,将 PEM 夹入上述形成的涂布催化剂的气体扩散层(阴极)和第二涂布催化剂的气体扩散层(阳极)中间,其中第二涂布催化剂的气体扩散层包含标准铂-钌/炭黑催化剂。对气体扩散层取向,从而使得催化剂涂层面面对 PEM。涂布特氟隆的玻璃纤维的垫圈还设置在各

侧。涂布催化剂的气体扩散层在表面积上比 PEM 小，各适应各自垫圈的窗口。垫圈的厚度是涂布催化剂的气体扩散层的高度的 70%，当挤压整个 MEA 组件时使得涂布催化剂的气体扩散层压缩 30%。MEA 组件在卡弗压力机（印度的瓦伯什河的佛瑞德卡弗公司（Fred Carver Co., Wabash, IN））中在 2.8 兆帕（即 0.20 吨/英寸<sup>2</sup>）的压力下和 130℃ 的温度下挤压 10 分钟。然后，将聚酰亚胺片剥离，剩下实例 1 中的已完成的五层 EMA，该已完成的 EMA 包含作为阳极催化剂层的负载催化剂。

### 实例 2

实例 2 的 MEA 按照实例 1 的上述工序来制备，不同的是负载催化剂通过最初将 0.36 克（1.3 毫摩尔）的水合三氯化铁、1.0 克（2.2 毫摩尔）的氯铂酸溶液，以及 200 克的乙二醇合并来制备。然后，将合并的组分在 250 毫升烧瓶中混合 15 分钟以形成含有初始的铂与铁（Pt-Fe）摩尔比约 2:1 的乙二醇混合物。

### 实例 3

实例 3 的 MEA 按照实例 2 的上述工序来制备，不同的是用含有负载催化剂的催化剂油墨手动涂布（即涂刷）经预涂布的气体扩散层，涂布的量产生每平方厘米 0.24 毫克的铂（加上留在催化剂纳米粒子中的任何铁）。因此，与实例 2 的 MEA 的阳极催化剂层相比，实例 3 的 MEA 的阳极催化剂层含有更低的量的负载催化剂。

### 比较例 A

比较例 A 的 MEA 按照下面的工序制备，下面的工序类似于实例 2 的工序，不同的是铁没有从负载催化剂的催化剂纳米粒子除去。负载催化剂通过最初将 0.36 克（1.3 毫摩尔）的水合三氯化铁、1.0 克（2.2 毫摩尔）的氯铂酸溶液以及 200 克的乙二醇合并来制备。然后，合并的组分在 250 毫升烧瓶中混合 15 分钟以形成含有初始的铂与铁（Pt-Fe）摩尔比约 2:1 的乙二醇混合物。

15分钟混合周期之后,以滴加方式加入48.0克的氢氧化钠溶液(在乙二醇中2.5重量%的氢氧化钠),同时不断地搅拌乙二醇混合物。这增加了乙二醇混合物的pH值,当pH值达到10至11时它变成不透明-白色,当pH值达到11至12时然后它变成透明的黄色。然后,得到的混合物在室温下搅拌2小时,然后在190℃的油浴中加热3至5小时,同时用氮气吹扫。所得的胶态悬浮液显呈透明的黑棕色,无沉积物。

然后,将小广口瓶装填0.95克的炭黑载体粒子(以商品名“VULCAN XC-72”炭黑得自摩洛哥的沃尔瑟姆的卡博特公司(Cabot Corp., Waltham, MA))和25克的乙二醇。然后,载体粒子混合物使用机械匀化器(以商品名“HANDISHEAR”匀化器得自纽约的加德纳的威特思公司(VirTis Company, Gardiner, NY))以30,000每分钟转数剪切2分钟。然后,将剪切的载体粒子混合物转移到另一个装有242.0克胶态悬浮液的广口瓶内。然后,将合并的胶态悬浮液使用机械匀化器再剪切20秒钟。

在剪切之后,然后搅拌合并的胶态悬浮液过夜,使得胶态悬浮液的催化剂纳米粒子沉积到载体粒子上。然而,因为没有改变铁的稳定性的,铁没有从催化剂纳米粒子滤去。在搅拌之后,然后向合并的胶态悬浮液中加入200毫升的去离子水,用充足量的去离子水过滤和洗涤合并的胶态悬浮液。然后,所得的湿催化剂饼在110℃真空干燥。按加入的三氯化铁水合物、氯铂酸溶液以及炭黑的量计,预计所得的负载催化剂的组合物包括约30重量%的铂。

按照实例1所述的工序,然后进行制备比较例A的催化剂油墨、气体扩散层PEM、以及MEA的剩余步骤。

### MEA性能测试

按照下面的工序,对实例1-3和比较例A的MEA各定量测量动

电位性能。给定的 MEA 装配在测试电池的工作位（新墨西哥的阿尔伯克基的燃料电池技术公司（Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM）），它包括具有单独的阳极和阴极气体处理系统的可变的电子负载以控制气流、压力以及湿度。计算机控制电子负载和气流。

燃料电池偏振曲线根据下述测试参数得到：50 平方厘米面积的电极，70°C 的电池温度，0 磅/平方英寸的阳极气体压力（量规），800 标准立方厘米/分钟的阳极氢气流速，70°C 的阳极增湿温度，0 磅/平方英寸的阴极气体压力（量规），1,800 标准立方厘米/分钟的阴极空气流速，70°C 的阴极增湿温度。阴极空气为含有 45% 氢气、33% 氮气、22% CO<sub>2</sub> 以及 50ppm CO 的重整油燃料，并具有 2% 的总流动放气。阳极和阴极气体流的增湿通过使气体经过维持在规定温度下的喷雾瓶来提供。在气体和空气流动下，在 70°C 带给燃料电池操作条件。在操作 12 小时之后，开始测试方案，在此时测量测试参数。表 1 提供实例 1 至 3 和比较例 A 的 MEA 的动电位偏振扫描。

表 1

实例	Pt-Fe 初始摩尔比	Pt 负载 (mg/cm <sup>2</sup> )	在 0.2A/cm <sup>2</sup> (mV) 的性能	在 0.6A/cm <sup>2</sup> (mV) 的性能
实例 1	1:1	0.40	730	612
实例 2	2:1	0.40	751	652
实例 3	2:1	0.24	717	576
比较例 A	2:1	0.40	732	621

表 1 的数据示出了按照本发明方法形成的负载催化剂的优良催化特性。实例 2 和比较例 A 之间的结果比较表现出实例 2 从催化剂纳米粒子除去铁增加了实例 2 的 MEA 中使用的负载催化剂的催化特性。如上所述，据信是由于在沉积的催化剂纳米粒子中增加的铂表面积。此外，实例 1 和 3 的结果表现出较低的 Pt-Fe 比率（1:1）和较低的催化剂负载（0.24mg/cm<sup>2</sup>）也提供了良好的催化特性。

图 3 为表示实例 1 至 3 和比较例 A 的 MEA 的动电位偏振的图，其中使用氢气代替重整油气体。当使用重整油实例 2 和比较例 A 的结果差别更大时，在图 3 所示的数据也示出本发明的负载催化剂的良好催化特性。

尽管已经结合优选的实施例描述了本发明，但是本领域内的熟练工人将认识到，在不脱离本发明的精神和范围的前提下，可以进行形式和细节的修改。

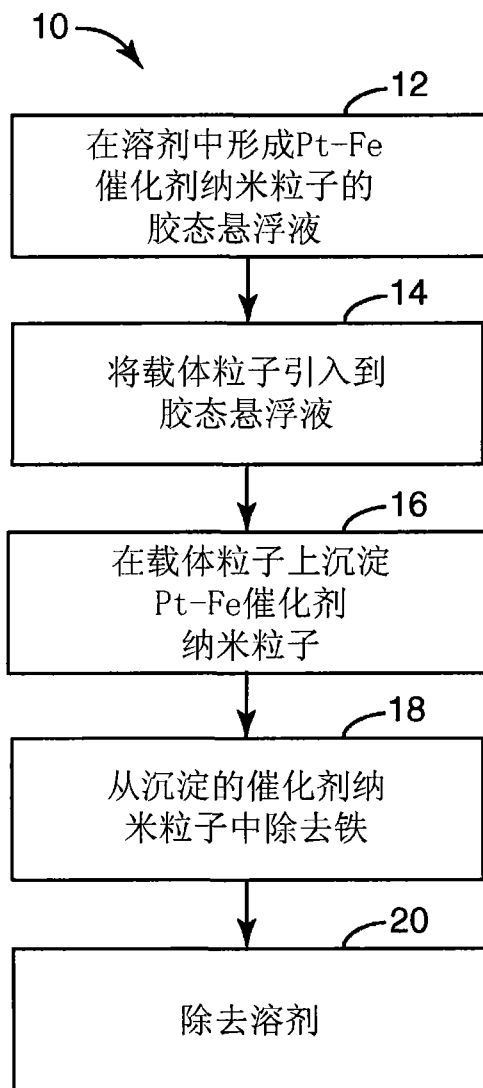


图1

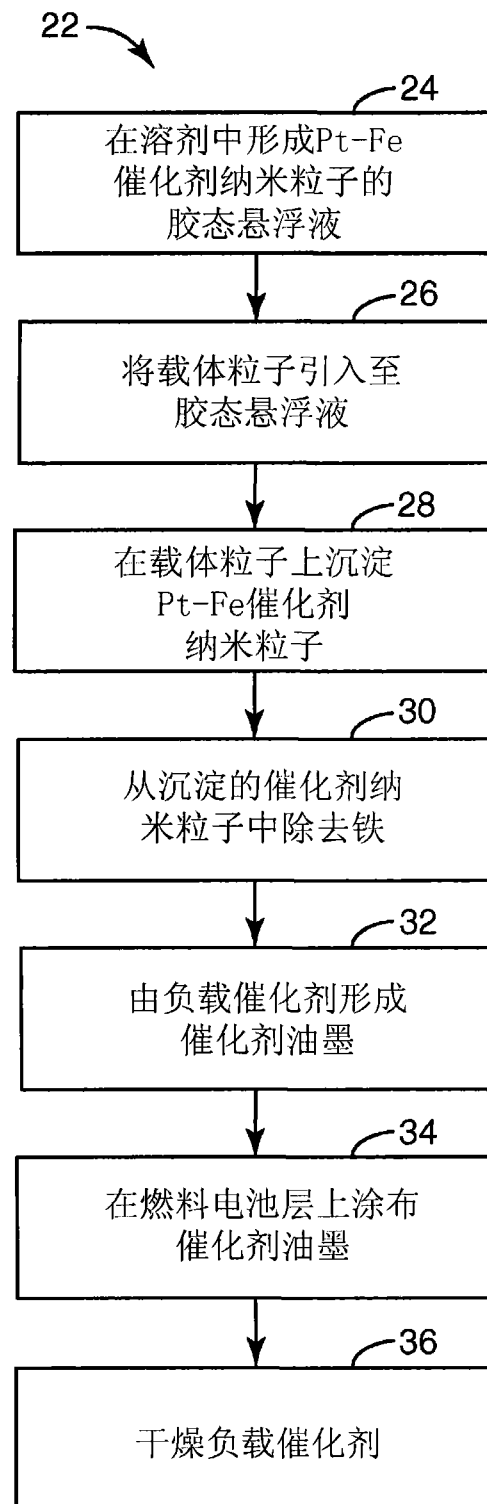


图2

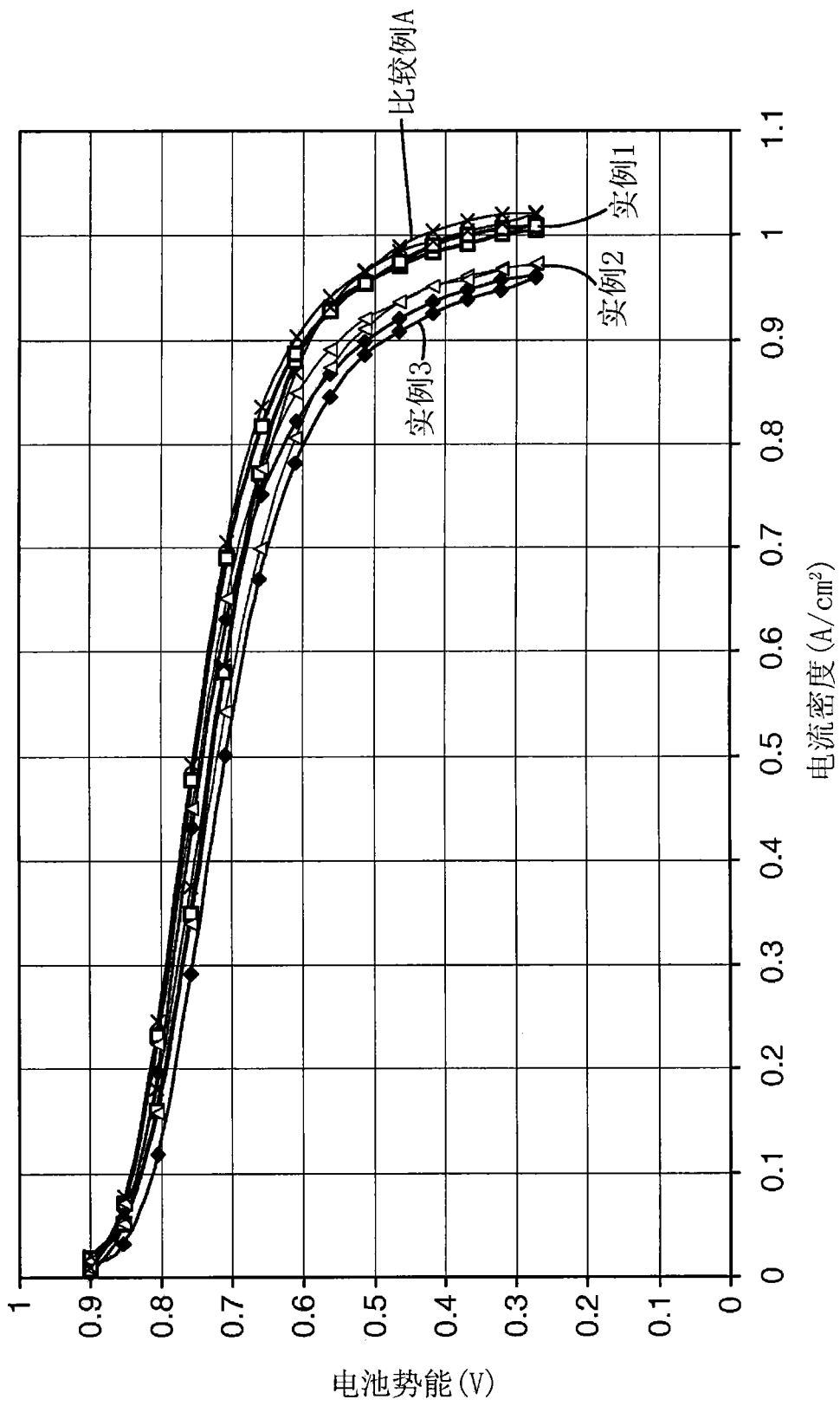


图3