



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116598521 A

(43) 申请公布日 2023.08.15

(21) 申请号 202310875428.X

(22) 申请日 2023.07.18

(71) 申请人 海卓动力(青岛)能源科技有限公司

地址 266000 山东省青岛市李沧区金水路  
187号4号楼516室

(72) 发明人 谢佳平 朱维 尚子奇 沈军

(74) 专利代理机构 青岛致嘉知识产权代理事务  
所(普通合伙) 37236

专利代理师 张晓艳

(51) Int.Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

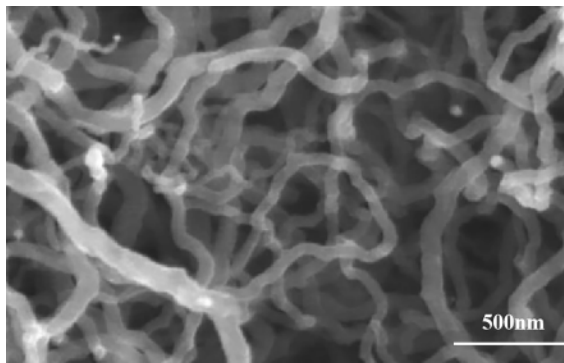
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### (54) 发明名称

一种燃料电池催化剂和膜电极及其制备方法

### (57) 摘要

本发明属于燃料电池领域,提出一种燃料电池催化剂和膜电极及其制备方法,所述燃料电池催化剂通过PBI/C基体制备、沉积碳纳米线、负载pt等步骤制备而成。本发明利用PBI包裹的碳基材料作为碳纳米线的载体,避免了碳载体在高电位下腐蚀,使燃料电池催化剂保持高活性,避免膜电极在长时间高电位、高温、高湿度的运行条件下性能衰减。



1. 一种燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)、将作为碳基体的碳材料,与聚苯并咪唑共混于有机溶剂中,超声分散0.5~1h,取出后过滤洗涤干燥,得到PBI/C基体;

(2)、将PBI/C基体置于等离子增强化学气相沉积设备中,以一种或几种小分子烃类气体作为反应气,以Ni或NiO作为催化剂,在PBI/C基体上沉积碳纳米线,得到CNW/PBI/C基体;

(3)、利用水热法,将Pt源与CNW/PBI/C共混,并调节pH值至9~11,在180~300℃反应1~3h,得到Pt/CNW/PBI/C催化剂。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中碳材料、聚苯并咪唑和有机溶剂的质量比为(0.3~0.6):(0.3~0.6):(10~30)。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于:碳材料为XC-72、多壁碳纳米管、科琴黑、乙炔黑中的一种或者多种。

4. 根据权利要求1所述的燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于:小分子烃类气体包括乙烯、乙烷、丙烯、乙炔、环丙烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中气相沉积条件为温度100~300℃,时间20~50min,反应气流量为0.01~0.3 L/min。

6. 一种由权利要求1-5任一项所述的燃料电池催化剂的制备方法制备的Pt/CNW/PBI/C催化剂。

7. 一种燃料电池膜电极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a、将Nafion离聚物、异丙醇、去离子水以及权利要求6所述的Pt/CNW/PBI/C催化剂混合并搅拌0.5 h~2 h,制成催化剂浆料后涂敷在扩散层上,得到阴极催化层和阳极催化层;

b、将涂覆制备好的阴阳极催化层热压在质子交换膜上得到膜电极。

8. 根据权利要求7所述的燃料电池膜电极的制备方法,其特征在于:步骤b中热压温度是120~135℃,热压时间为120~135 s,热压压力为90~120 MPa。

9. 根据权利要求7所述的燃料电池膜电极的制备方法,其特征在于:步骤(a)中Nafion离聚物、Pt/CNW/PBI/C催化剂、异丙醇、去离子水的质量比为(0.1~1):(1~5):(10~30):(0.01~0.1)。

10. 根据权利要求7所述的燃料电池膜电极的制备方法,其特征在于:步骤(a)中阳极催化层中Pt的载量为0.01~0.3 mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化层中Pt的载量为0.3~0.8 mg/cm<sup>2</sup>。

## 一种燃料电池催化剂和膜电极及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池领域,尤其涉及一种燃料电池催化剂和膜电极及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 氢燃料电池是直接将氢化学能转为电能的装置,属于清洁无污染的能源,逐步被应用于航天和汽车等领域,具有广泛的应用前景。

[0003] 氢燃料电池最核心的零部件之一是膜电极,膜电极最核心的组成是催化剂,燃料电池中所发生的电化学氧化还原反应均在催化剂表面进行。催化剂在高电位1~1.2V 的条件下,易出现碳载体腐蚀,进而造成Pt的团聚失活,影响整个膜电极的性能输出。

### 发明内容

[0004] 本发明针对燃料电池催化剂易出现碳载体腐蚀,影响整个膜电极性能的技术问题,提出一种PBI涂层碳沉积Pt催化剂及膜电极的制备方法。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

一种燃料电池催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1)、将作为碳基体的碳源材料,与聚苯并咪唑共混于有机溶剂中,超声分散0.5~1h,取出后过滤洗涤干燥,得到PBI/C基体;

(2)、将PBI/C基体置于等离子增强化学气相沉积设备中,以一种或几种小分子烃类气体作为反应气体,以Ni或NiO作为催化剂,在PBI/C基体上沉积碳纳米线,得到CNW/PBI/C基体;

(3)、利用水热法,将Pt源与CNW/PBI/C共混,并调节pH值至9~11,在180~300℃反应1~3h,得到Pt/CNW/PBI/C催化剂。

[0006] 作为优选,碳材料、聚苯并咪唑和有机溶剂的质量比为(0.3~0.6):(0.3~0.6):(10~30)。

[0007] 作为优选,碳材料为XC-72、多壁碳纳米管、科琴黑、乙炔黑中的一种或者多种。

[0008] 作为优选,小分子烃类气体包括乙烯、乙烷、丙烯、乙炔、环丙烷中的一种或多种。

[0009] 作为优选,步骤(2)中气相沉积条件为温度100~300℃,时间20~50min,反应气流量为0.01~0.3L/min。

[0010] 一种由上述燃料电池催化剂的制备方法制备的Pt/CNW/PBI/C催化剂;

本发明还提出一种燃料电池膜电极的制备方法,包括如下步骤:

a、将Nafion离聚物、异丙醇、去离子水以及上述的Pt/CNW/PBI/C催化剂混合并搅拌0.5 h~2 h,制成催化剂浆料后涂敷在扩散层上,得到阴极催化层和阳极催化层;

b、将涂覆制备好的阴阳极催化层热压在质子交换膜上得到膜电极。

[0011] 作为优选,步骤b中热压温度是120~135℃,热压时间为120~135 s,热压压力为90~120 MPa。

[0012] 作为优选,步骤(a)中Nafion离聚物、Pt/CNW/PBI/C催化剂、异丙醇、去离子水的质量比为(0.1~1):(1~5):(10~30):(0.01~0.1)。

[0013] 作为优选,步骤(a)中阳极催化层中Pt的载量为0.01~0.3 mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化层中Pt的载量为0.3~0.8 mg/cm<sup>2</sup>。

[0014] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果在于:

(1) 利用PBI包裹的碳基材料作为碳纳米线的载体,避免了碳载体在高电位下腐蚀,使燃料电池催化剂保持高活性。

[0015] (2) 利用沉积的碳纳米线作为Pt的载体,能够使Pt的活性晶面完全暴露,避免膜电极在长时间高电位、高温、高湿度的运行条件下性能衰减。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例1中CNW/PBI/C基体上碳纳米线的TEM图;

图2为本发明实施例1与对比例1制备的膜电极经100h耐久测试后的极化曲线。

## 具体实施方式

[0017] 为了更好的理解本发明,下面结合附图和实施例做具体说明。

[0018] 本发明中,术语“PBI”是指聚苯并咪唑,“CNW”是指碳纳米管,“PECVD”是指等离子增强化学气相沉积设备。

[0019] 实施例1

称取0.5g XC-72,0.5g PBI溶于20g 异丙醇中,采用500W超声分散的处理方式分散0.5h,过滤烘干得到PBI/XC-72碳基体。将得到的PBI/XC-72碳基体装入瓷舟中,并加入0.5g Ni催化剂,置于PECVD恒温反应区,设置温度为200℃,反应时间为30min,以乙炔作为反应气,气流速度为0.2L/min,反应结束后,取出瓷舟,得到CNW/PBI/XC-72载体。

[0020] 称取0.6g CNW/PBI/XC-72载体和0.5g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>置于反应釜中,加入30g 异丙醇作为反应溶剂,并用0.5mol/L NaOH-异丙醇溶剂将pH值滴至11,在200℃水热反应条件下,反应2h,取出反应釜后洗涤、抽滤、烘干得到最终的Pt/CNW/PBI/XC-72催化剂。

[0021] 称取0.2g Nafion 离聚物、0.6g Pt/CNW/PBI/XC-72催化剂、6g异丙醇、0.02g 去离子水配制成催化层浆料,并在200rpm/min的搅拌速率下磁力搅拌2h。裁剪两张东丽扩散层YLS30T分别作为阴极扩散层、阳极扩散层,将分散好的催化层浆料分别涂敷在阴阳极扩散层上,得到阴极催化层、阳极催化层,其中阳极催化剂的载量为0.1mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化剂的载量为0.3mg/cm<sup>2</sup>。

[0022] 裁剪Nafion 117膜作为质子交换膜,将上述阳极催化层和阴极催化层分别置于Nafion 117膜的两侧进行热压,热压温度为120℃,热压时间为120s,热压压力为100MPa,取出后得到膜电极。将膜电极进行耐久性测试,测试条件如下:在恒压0.65V运行100h后,0A/cm<sup>2</sup>-570A/cm<sup>2</sup>作为扫描电流密度,阳极计量比2.2,阴极计量比为3.5。此后在阳极湿度40% RH,阴极湿度60% RH,氢气背压135kPa,空气背压120kPa条件下测试极化曲线。

[0023] 实施例2

称取0.4g 乙炔黑(AB),0.6g PBI溶于30g DMF中,采用500W超声分散的处理方式分散1h,过滤烘干得到PBI/AB碳基体。将得到的PBI/AB碳基体装入瓷舟中,在恒温区加0.4g

NiO催化剂,置于PECVD恒温反应区,设置温度为250℃,反应时间为50min,以丙烯作为反应气,气流速度为0.1L/min,反应结束后,取出瓷舟,得到CNW/PBI/AB载体。

[0024] 称取0.5g CNW/PBI/XC-72载体,0.3g  $H_2PtCl_6$ 置于反应釜中,加入30g DMF作为反应溶剂,并用0.5mol/L NaOH-DMF溶剂将PH滴至9,在300℃水热反应条件下,反应1h,取出反应釜后洗涤、抽滤、烘干得到最终的Pt/CNW/PBI/AB催化剂。

[0025] 称取0.1g Nafion 离聚物、0.4g Pt/CNW/PBI/AB催化剂、2g DMF、0.01g 去离子水配制催化层浆料,并在300rpm/min的搅拌速率下磁力搅拌1h,裁剪两张东丽扩散层YLS30T分别作为阴极扩散层、阳极扩散层,将分散好的催化层浆料分别涂敷在阴阳极扩散层上,分别得到阴极催化层、阳极催化层。(阳极催化剂的载量为0.05 mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化剂的载量为0.3mg/cm<sup>2</sup>)。

[0026] 裁剪Nafion 115膜作为质子交换膜,将上述处理后的阴阳极催化层分别置于Nafion 115膜的两侧,采用热压温度135℃,热压时间120s,热压压力为100MPa,取出后得到最终的膜电极,并进行耐久性测试,测试条件与实施例1相同。

[0027] 对比例1

称取0.2g Nafion 离聚物、0.6g Pt/C催化剂(JM市售60% Pt/C催化剂)、6g异丙醇、0.02g 去离子水配制催化层浆料,并在200rpm/min的搅拌速率下磁力搅拌2h,裁剪两张东丽扩散层YLS30T分别作为阴极扩散层、阳极扩散层,将分散好的催化层浆料分别涂敷在阴阳极扩散层上,分别得到阴极催化层、阳极催化层。(阳极催化剂的载量为0.1mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化剂的载量为0.3mg/cm<sup>2</sup>)。

[0028] 裁剪Nafion 117膜作为质子交换膜,将上述处理后的阴阳极催化层分别置于Nafion 117膜的两侧,采用热压温度120℃,热压时间120s,热压压力为100MPa,取出后得到最终的膜电极,并进行耐久性测试,测试条件与实施例1相同。

[0029] 对比例2

称取0.1g Nafion 离聚物、0.4g Pt/C催化剂(JM公司市售60% Pt/C催化剂)、2g DMF、0.01g 去离子水配制催化层浆料,并在300rpm/min的搅拌速率下磁力搅拌1h,裁剪两张东丽扩散层YLS30T分别作为阴极扩散层、阳极扩散层,将分散好的催化层浆料分别涂敷在阴阳极扩散层上,分别得到阴极催化层、阳极催化层。(阳极催化剂的载量为0.05 mg/cm<sup>2</sup>,阴极催化剂的载量为0.3mg/cm<sup>2</sup>)。

[0030] 裁剪Nafion 115膜作为质子交换膜,将上述处理后的阴阳极催化层分别置于Nafion 115膜的两侧,采用热压温度135℃,热压时间120s,热压压力为100MPa,取出后得到最终的膜电极,并进行耐久性测试,测试条件与实施例1相同。

[0031] 图1为实施例1中CNW/PBI/C基体上生长的碳纳米线(未载Pt)的TEM图,从图中可以看出碳纳米线错落有致,可以为Pt提供很多活性位点。图2是实施例1与对比例1制备的膜电极经100h耐久测试后的极化曲线,从图中可以看出,在1600A/cm<sup>2</sup>电流密度的条件下,实施例与对比例的电压相差21mV,证明碳纳米线上的Pt在耐久性测试后仍然保持着较高的活性,避免了奥斯瓦尔德熟化的现象。

表 1 实施例与对比例制备的膜电极额定电流密度表

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
[0032] 0.65V 电流 密度/A/cm <sup>2</sup>	1.944	1.972	1.723	1.673

[0033] 实施例1-2和对比例1-2制备的膜电极,经100h耐久测试后进行耐久性测试,通过极化曲线得出其在额定电压下的额定电流密度,额定电流密度值如表1所示。可以看出实施例与对比例的电流密度相差较大,按照实施例所述方法制备的催化剂中Pt的活性较好,膜电极性能衰减较低。

[0034] 本发明在碳基体表面设置PBI涂层,从而引入锚定点,在石墨化的碳上产生sp<sup>3</sup>的碳,PBI涂层作为沉积碳纳米线的生长点,在碳基体表面通过PECVD沉积碳纳米线。将Pt引入到碳纳米线上,可以避免传统Pt/C催化剂Pt晶面无法完全暴露的现象,使催化剂的活性提高。

[0035] 制备得到的膜电极与普通催化剂的膜电极相比,在长时间、高温、高湿度的运行条件下,避免了Pt发生奥斯瓦尔德熟化,使整个膜电极具有较高的性能。

[0036] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例应用于其它领域,但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

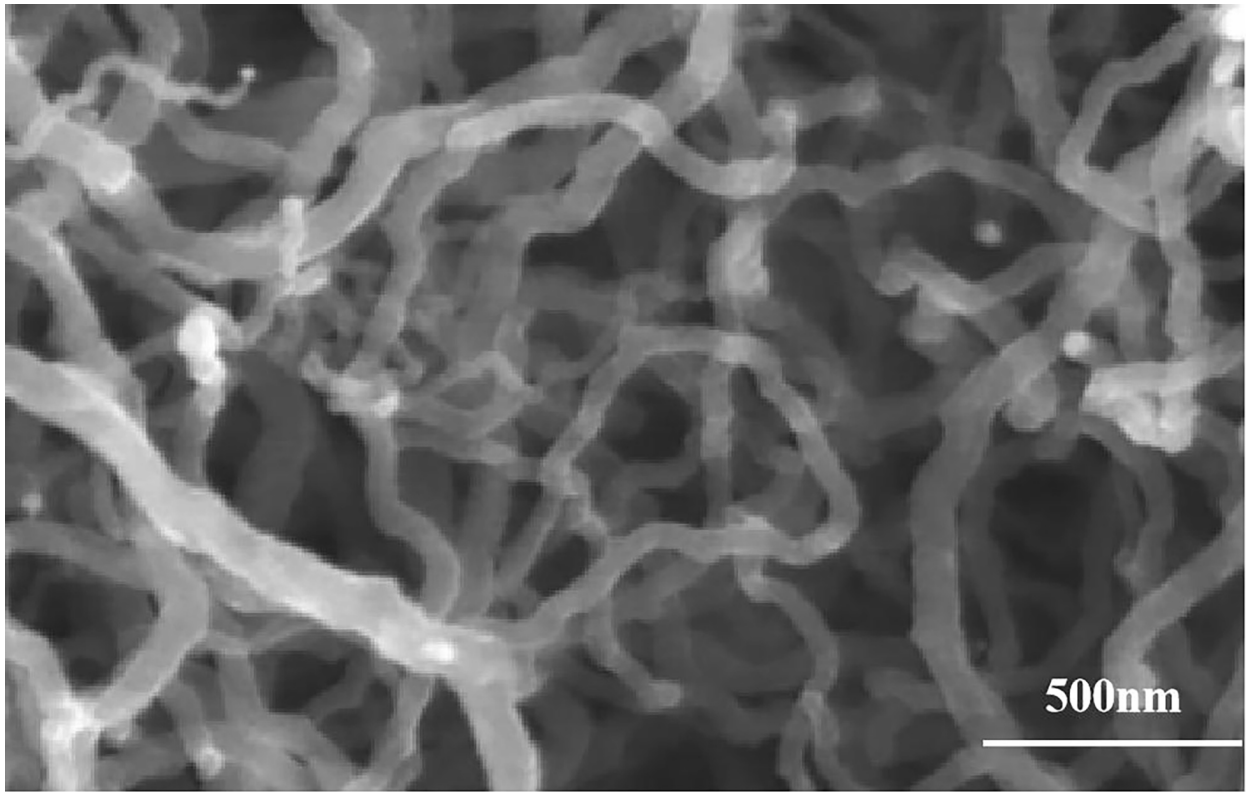


图1

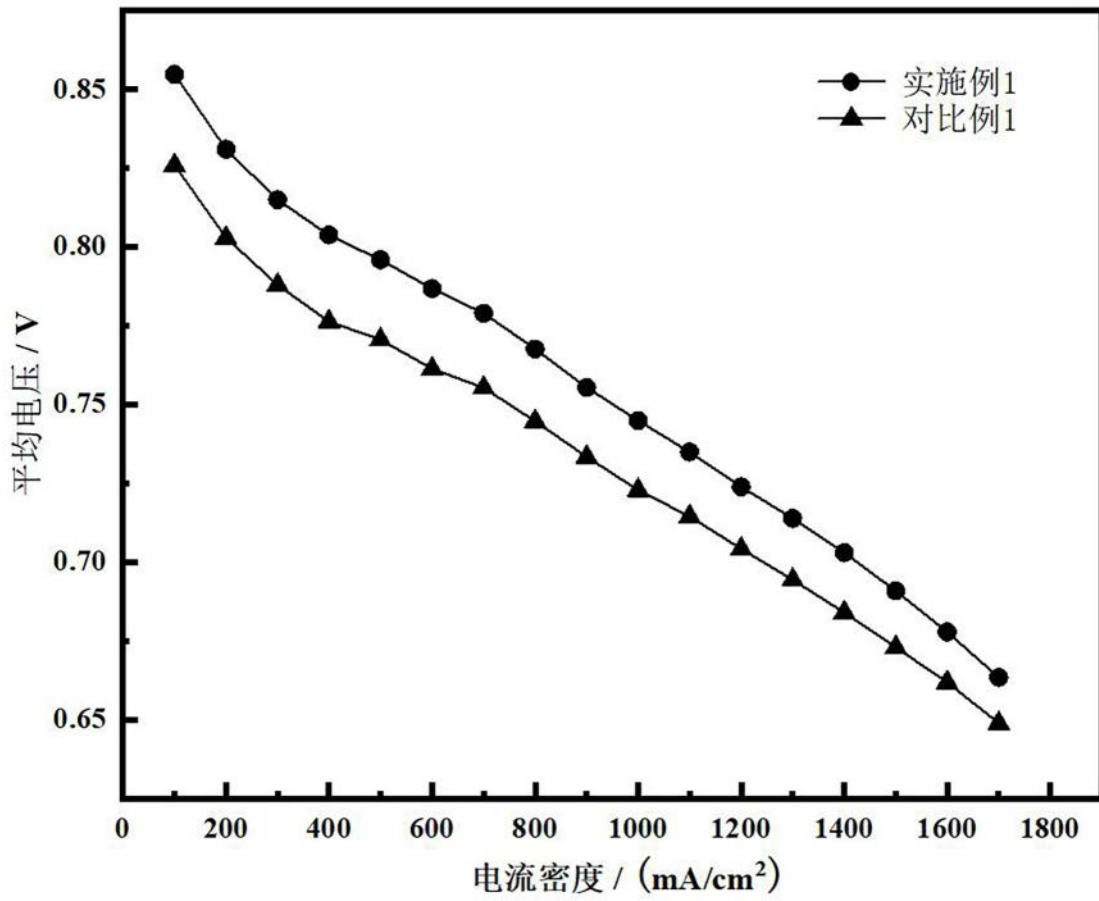


图2