



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102132447 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200980133526. 4

(22) 申请日 2009. 08. 25

(30) 优先权数据

61/091, 643 2008. 08. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/054829 2009. 08. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02010/025118 EN 2010. 03. 04

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 安德鲁·J·L·斯坦巴克

乔治·D·韦恩斯特伦

马克·K·德贝

拉多斯拉夫·阿塔纳索斯基

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 4/92(2006. 01)

H01M 8/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1859976 A, 2006. 11. 08,

US 2006/0135359 A1, 2006. 06. 22,

US 2006/0135359 A1, 2006. 06. 22,

审查员 焦永涵

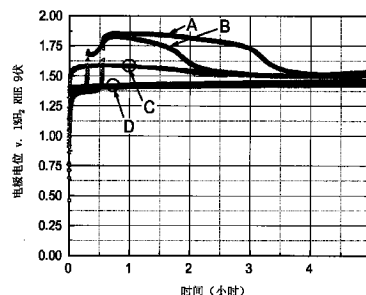
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

具有电压反转容限的燃料电池纳米催化剂

(57) 摘要

本发明涉及具有电压反转容限的燃料电池纳米催化剂。在一些实施例中,本发明提供具有带有铱的非遮蔽性层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中,本发明提供包含带有铱的亚单层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中,本发明提供包含催化剂表面的燃料电池催化剂,所述催化剂表面带有平面等效厚度为1至100埃的铱层。在一些实施例中,该燃料电池催化剂包含纳米结构化元件,所述纳米结构化元件包含带有纳米级催化剂粒子的薄膜的微结构化载体晶须。该铱层通常具有1至100埃、更通常为5至60埃的平面等效厚度。该燃料电池催化剂通常不含导电的碳材料,并且通常含有至少一部分零氧化态的铱。



A - 0.40Pt/C
B - 0.20Pt/C
C - 0.10Pt/C, 改进的NSTF 绘制2个MEA
D - 80/80/80C, 0/0psi, 1000/1000SCM,
1%在N₂ 参比/对电极中, N₂ 工作电极
2毫安/厘米² 氧化电流

1. 一种燃料电池催化剂,其包含纳米结构化元件,该纳米结构化元件包含微结构化载体晶须,该微结构化载体晶须具有包含铂和铱的催化剂表面,该催化剂表面带有铱的表面亚单层。

2. 一种燃料电池催化剂,其包含纳米结构化元件,该纳米结构化元件包含微结构化载体晶须,该微结构化载体晶须具有包含铂和铱的催化剂表面,该催化剂表面带有铱的非遮蔽性表面层。

3. 根据权利要求 2 所述的燃料电池催化剂,其中所述铱的表面层是亚单层。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的燃料电池催化剂,其不包含导电的碳材料。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的燃料电池催化剂,其中所述铱包含零氧化态的铱。

6. 一种燃料电池膜电极组件,其包含阳极催化剂,所述阳极催化剂为根据权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂。

具有电压反转容限的燃料电池纳米催化剂

[0001] 与相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2008 年 8 月 25 日提交的美国临时专利申请 No. 61/091643 的权益。

[0003] 依据 DOE 颁布的 Cooperative Agreement DE-FG36-07G017007, 在政府资助下创造本发明。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

[0004] 本发明涉及可用作燃料电池催化剂、特别是可用作燃料电池阳极催化剂的含有铱的纳米结构化的薄膜 (NSTF) 催化剂。

背景技术

[0005] 美国专利 No. 5, 879, 827 公开了包含载有针状纳米级催化剂粒子的针状微结构化载体晶须的纳米结构化元件。所述催化剂粒子可包含不同催化剂材料的交替层, 所述不同催化剂材料可在组成、合金度或结晶度方面不同。

[0006] 美国专利 No. 6, 482, 763 公开了包含交替的含铂层和含有第二种金属的低价氧化物的层的燃料电池电极催化剂, 所述第二种金属的低价氧化物显示出较早的 CO 起始氧化。

[0007] 美国专利 No. 5, 338, 430、No. 5, 879, 828、No. 6, 040, 077 和 No. 6, 319, 293 也涉及纳米结构化的薄膜催化剂。

[0008] 美国专利 No. 4, 812, 352、No. 5, 039, 561、No. 5, 176, 786 和 No. 5, 336, 558 涉及微结构。

[0009] 2008 年 9 月 2 日以美国专利 No. 7, 419, 741 公布的美国专利申请 No. 10/674, 594 公开了包含通过在微结构载体上沉积铂和第二层的交替层而形成的纳米结构的燃料电池阴极催化剂, 其可形成三元催化剂。

[0010] 美国专利申请 No. 11/248, 561 公开了包含载有纳米级催化剂粒子的微结构化载体晶须的燃料电池阴极催化剂, 所述纳米级催化剂粒子以指定体积比和 Mn 含量包含铂和锰和至少一种其它金属, 其中其它金属通常为 Ni 或 Co。

[0011] 美国专利申请 No. 10/945, 178 和 No. 10/944, 998 公开了包含键合的阴离子官能团和 Mn 或 Ru 阳离子或包含锰氧化物的燃料电池膜电极组件和燃料电池聚合物电解质膜, 其表现出提高的耐久性。

[0012] 某些研究人员报道了含铱催化剂用于氧析出 (oxygen evolution) 的用途。下列参考文献可能与此类技术相关: “Performance of a PEMwater electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygenevolution electrode”, International Journal of Hydrogen Energy, 第 32 卷, 第 13 期, 2007 年 9 月, 第 2320-2324 页。 “Electrochemical characterization of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powders as oxygen evolution electrocatalysts”, Electrochimica Acta, 第 51 卷, 第 15 期, 2006 年 4 月, 第 3161-3167 页。

[0013] 某些研究人员报道了在某些电催化剂中使用溅射的铱氧化物。下列参考文

献可能与此类技术相关：“Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis”, E. Slavcheva, IRadev, S. Bliznakov, G. Topalov, P. Andreev 和 E. Budevski, *Electrochimica Acta* 52(2007) 第 3389–3894 页。’ Multicomponent Electrodes for Water Oxidation: From Combinatorial to Individual Electrode Study”, Alexandre G. Dokoutchaev, Feraz Abdelrazzaq 和 Mark E. Thompson, *Chem. Mater.* 2002, 14, 3343–3348。 “Platinum-iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, Tsutomu Ioroi 和 Kazuaki Yasuda, *Journal of Electrochemical Soc.* 152(10) A1917–A1924 (2005)。“Reactively Sputtered Iridium Oxide—Influence of plasma excitation and substrate temperature on morphology, composition and electrochemical characteristics”, Borge Wessling, Astrid Besmehn, Wilfried Mokwa 和 Uwe Schnakenberg, *Journal of Electrochemical Soc.* 154(5) F83–F89 (2007)。

[0014] 某些研究人员报道了在燃料电池阳极中使用铱黑。下列参考文献可能与此类技术相关：S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev, *Journal of Power Sources* 177 (2008), 282–285。

发明内容

[0015] 简言之，本发明提供包含带有铱的非遮蔽性 (non-occluding) 层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中，本发明提供包含带有铱的亚单层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中，本发明提供包含带有平面等效厚度为 1 至 100 埃的铱层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中，该燃料电池催化剂包含含有微结构化载体晶须的纳米结构化元件，该微结构化载体晶须带有纳米级催化剂粒子的薄膜。该铱层通常具有 1 至 100 埃、更通常为 5 至 60 埃的平面等效厚度。该燃料电池催化剂通常不包含导电的碳材料，并通常包含至少一部分零氧化态的铱。

[0016] 该催化剂可以是燃料电池膜电极组件的阳极。

[0017] 在本申请中：

[0018] “膜电极组件”是指包含膜的结构，其包含电解质（通常为聚合物电解质）和至少一个（但更典型的是两个或更多个）邻接所述膜的电极；

[0019] “纳米结构化元件”是指针状、离散的、微观结构，该结构包含位于其表面至少一部分上的催化材料；

[0020] “纳米级催化剂粒子”是指催化剂材料的粒子，所述粒子具有至少一个面等于或小于约 15nm，或具有约 15nm 或更小的微晶尺寸，所述尺寸由标准 $2-\theta$ X 射线衍射扫描的衍射峰半宽度来测量；

[0021] “纳米级催化剂粒子的薄膜”包括离散的纳米级催化剂粒子的膜、熔合的纳米级催化剂粒子的膜、和结晶或非晶的纳米级催化剂颗粒的膜；典型地为离散的或熔合的纳米级催化剂粒子的膜，最典型地为离散的纳米级催化剂粒子的膜；

[0022] “针状”是指长度与平均横截面宽度的比大于或等于 3；

[0023] “离散的”是指具有独立身份的分开的元件，但并不排除元件之间相互接触；

[0024] “微观”是指具有至少一个面等于或小于约一微米；

[0025] “平面等效厚度”是指,对于分布在表面上的层,其可以是不平坦分布的且其表面可以是不平坦的表面(例如散布在地表上的雪层,或在真空沉积过程中分布的原子层),假设该层的总质量均匀地分布在覆盖与该表面的投影面积相同的面积(注意,一旦忽视平坦形貌和褶积,该表面覆盖的投影面积小于或等于该表面的总表面积)的平面上而计算出的厚度;

[0026] “双层平面等效厚度”是指第一层(如本文所述)和接下来存在的第二层(如本文所述)的总平面等效厚度;

[0027] “非遮蔽性层”是指表面上的材料沉积不遮蔽整个表面;

[0028] “亚单层”是指表面上的材料沉积的量不足以用该材料的原子单层覆盖该表面;和

[0029] 符号“Å”代表埃,尽管可存在任何印刷或电脑错误。

[0030] 本发明的优点在于提供用于燃料电池的阴极催化剂。

附图说明

[0031] 图1是在实例1中描述的耐久性试验工序中对比MEA与本发明的MEA的电位对时间的图。

[0032] 图2是显示在如实例1中所述的阳极燃料饥饿试验之前和之后的对比MEA和本发明的MEA的极化曲线与高频阻抗的图。

[0033] 图3是显示在如实例1中所述的阳极燃料饥饿试验之前和之后的对比MEA和本发明的MEA的高频电阻(HFR)与阻抗损耗校准电压的变化的图。

[0034] 图4是显示如实例II中所述的对比NSTF和本发明的NSTF催化剂的氧析出极化曲线的图。

[0035] 图5是显示如实例II中所述的对比NSTF和本发明的NSTF催化剂的氧析出极化曲线的图。

具体实施方式

[0036] 本发明提供包含带有铱的非遮蔽性层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中,本发明提供包含带有铱的亚单层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中,本发明提供包含带有平面等效厚度为1至100埃的铱层的催化剂表面的燃料电池催化剂。在一些实施例中,该燃料电池催化剂包含纳米结构化元件,该元件包含带有纳米级催化剂粒子的薄膜的微结构化载体晶须。该铱层通常具有1至100埃、更通常为5至60埃的平面等效厚度。该燃料电池催化剂通常不包含导电的碳材料并通常包含至少一部分零氧化态的铱。

[0037] 本发明提供包含本发明的燃料电池阳极催化剂的燃料电池膜电极组件(MEA)。本发明的MEA可用于燃料电池。MEA为质子交换膜燃料电池(诸如氢燃料电池)的中心元件。燃料电池为电化学电池,其通过燃料(诸如氢)和氧化剂(诸如氧)的催化组合来产生可用的电力。典型的MEA包含聚合物电解质膜(PEM)(也称为离子导电膜(ICM)),其用作固体电解质。所述PEM的一个面接触阳极电极层,并且相对的面接触阴极电极层。在典型性应用中,质子通过氢氧化而在阳极处形成,并且被跨过所述PEM传送至所述阴极,以便与氧反应,从而导致电流在连接所述电极的外电路中流动。每个电极层均包含电化学催化剂,通常

包含铂金属。所述 PEM 在所述反应气体之间形成一种耐用的、无孔的、不导电的机械屏障，然而它也容易传递 H^+ 离子。气体扩散层 (GDL) 有利于气体在阳极和阴极电极材料之间来回传送，并且传导电流。所述 GDL 为多孔且导电的，并且通常由碳纤维组成。所述 GDL 也可称为流体传送层 (FTL) 或扩散片 / 集电器 (DCC)。在一些实施例中，将所述阳极和阴极电极层涂覆到 GDL 上，并且所得的催化剂涂布的 GDL 夹置有 PEM，以形成五层的 MEA。五层的 MEA 中的五个层依次为：阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层和阴极 GDL。在其它实施例中，将所述阳极和阴极电极层涂覆到所述 PEM 的任一侧上，并且所得的催化剂涂布的膜 (CCM) 夹置于两个 GDL 之间，以形成五层的 MEA。

[0038] 在燃料电池组中，多个 MEA 可以以一系列电池的形式堆叠以产生对所需应用而言足够高的电压。在一些实施例中，80-100kW 的燃料电池组可以包含 300 至 400 个 MEA。由于它们是电串联的，总电池组电流同时流过所有 MEA。在该电池组在氢气 / 空气下的标称操作中，阳极电位理想地相对于可逆氢电极 (RHE) 为接近零伏特，或在高电流密度操作过程中至多为正几十伏特。相对于 RHE 电位，阴极电压理想地为 0.6 至 1 伏特的正电压。但是，由于各种实际操作情况，例如在燃料电池组启动或关闭的过程中，或在供给反应物的流场的水堵塞过程中，一个或多个 MEA 的电极在它们的整个活性区域上或其某些部分上未达到必需的反应物浓度。当这发生在阳极上时，受影响的 MEA 将被迫氧化可获得的氢以外的其它物质，以致该电池的 MEA 所需的电流在其任一侧上流过。

[0039] 在燃料饥饿的情况下，阳极电位快速升高，直到达到碳、铂和水充分氧化以支持电流需量的电位。碳氧化导致碳载催化剂层和气体扩散层的劣化，导致提高的电阻和传质损耗。铂氧化会导致形成可溶解的铂氧化物物类，导致电极表面积的损失。这些结果都是不可逆的，并可能随时间推移导致燃料电池性能的累积劣化。

[0040] 在阳极饥饿的情况下，该电极的水氧化（氧析出反应，OER）动力学优选在尽可能接近氧化水的热力学电位的相对低的电位下足够快，以尽量减少任何碳 (GDL) 或铂氧化。对基于分散在炭黑载体上的 Pt 粒子 (Pt/C) 的常规 PEM 燃料电池阳极而言，已经报道了添加到分散的 Pt/C 中的铱氧化物粒子可以降低氧析出反应的电位，但是，使用铱氧化物粒子不足以防止包含常规 Pt/C 催化剂的燃料电池阳极的氧化与劣化。

[0041] 在本发明的一些实施例中发现，通常不使用 Pt/C 催化剂且代之以纳米结构化薄膜 (NSTF) 负载催化剂，而添加沉积到催化剂表面上的亚单层当量的 Ir 原子溅射物能有效地显著降低用于 OER 的电位，并可大大降低或消除 MEA 性能的永久性劣化。此外，相对于与 Pt/C 催化剂一起使用铱氧化物，只需显著更少的 Ir 量就可实现此效果。

[0042] 在一些实施例中，加入的 Ir 的量小于覆盖催化剂表面积的 Ir 原子的单层。在一些实施例中，加入的 Ir 层不遮蔽该催化剂的表面。通常，加入的 Ir 层留下至少 30%、更通常 50%、更通常 70% 的催化剂表面不予遮蔽；在一些实施例中，所加入的量相当于 0.1 至 10 埃、更通常 0.5 至 6 埃、且更通常 1 至 3 埃的催化剂表面上的有效平均厚度。在包含高度结构化的 NSTF 催化剂的实施例中，10 埃的平面等效厚度可相当于仅 1 埃的催化剂表面上的有效平均厚度，因为催化剂表面积对平面等效面积的比例为大约 10 : 1。在包含 NSTF 催化剂的实施例中，加入的铱的量为 1-100 埃、更通常 5 至 60 埃、更通常 5 至 30 埃、且更通常 10 至 30 埃的平面等效厚度。在一些实施例中，避免铱氧化物，且至少一部分铱处于零氧化态。在一些实施例中，Ir 被排除在催化剂本体之外且仅存在于表面层中。

[0043] 包含本发明的 MEA 的 PEM 可包含任何合适的聚合物电解质。在本发明中可用的聚合物电解质通常具有连接到共主链 (common backbone) 的阴离子官能团,其通常是磺酸基,但也可以包括羧基、酰亚胺基、酰胺基或其它酸性官能团。在本发明中可用的聚合物电解质通常是高度氟化的,最通常为全氟化的。在本发明中可用的聚合物电解质通常是四氟乙烯和一种或多种氟化的酸官能共聚单体的共聚物。典型的聚合物电解质包括 Nafion[®] (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 和 Flemion[™] (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)。该聚合物电解质可以是美国专利 No. 6, 624, 328 和美国专利 No. 7, 348, 088 中描述的四氟乙烯 (TFE) 和 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物。该聚合物通常具有 1200 或更少、更通常 1100 或更少、更通常 1000 或更少的当量 (EW), 并可以具有 900 或更少, 或者 800 或更少的当量。

[0044] 所述聚合物可由任何合适的方法成形为膜。所述聚合物通常由悬浮液浇注而成。任何合适的浇注方法都可以用, 包括条涂、喷涂、缝涂、刷涂等。作为另外一种选择, 所述膜可由纯聚合物通过熔融工艺 (诸如挤出) 而形成。成形后, 膜可进行退火, 典型地在 120℃ 或更高, 更典型地在 130℃ 或更高, 最典型地在 150℃ 或更高。该 PEM 的厚度通常小于 50 微米、更通常小于 40 微米、更通常小于 30 微米、在一些实施例中小于 25 微米, 且在一些实施例中为大约 15 微米。

[0045] 在本发明的一些实施例中, 在成膜前将一种或多种锰氧化物, 例如 MnO_2 或 Mn_2O_3 添加到该聚合物电解质中。通常, 将所述氧化物与所述聚合物电解质充分混合, 以达到基本均匀的分配。混合可通过任何合适的方法完成, 所述方法包括研磨、捏合等, 并且可在包含或不包含溶剂的情况下进行。基于所述最终聚合物电解质或 PEM 的总重量, 添加的氧化物的量通常介于 0.01 和 5 重量百分比之间, 更通常介于 0.1 和 2 重量%之间, 并且更通常介于 0.2 和 0.3 重量%之间。阻碍包含过多锰氧化物的因素包括质子电导率的减小, 其在添加大于 0.25 重量%重量的氧化物时会成为一种显著的因素。

[0046] 在本发明的一种实施例中, 在成膜前将锰盐添加到酸式的聚合物电解质中。该盐通常与所述聚合物电解质充分混合或溶解在其中, 以达到基本均匀的分配。该盐可包含任何合适的阴离子, 包括氯化物、溴化物、硝酸盐、碳酸盐等。当阳离子交换在所述过渡金属盐和所述酸式聚合物之间进行时, 理想的是, 移除由所述被释放质子和所述原始的盐阴离子的组合而形成的酸。因此, 优选的是, 使用可产生挥发性或可溶酸 (例如氯化物或硝酸盐) 的阴离子。锰阳离子可处于任何合适的氧化态, 包括 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 但最通常为 Mn^{2+} 。虽然不希望受理论的约束, 但据信锰阳离子持续存在于聚合物电解质中, 因为它们与聚合物电解质的阴离子基团中的 H^+ 离子发生交换, 结果与那些阴离子基团相连。此外, 据信多价锰阳离子可以在聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联, 进一步增加聚合物的稳定性。基于所述聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量, 所添加的盐的量通常为介于 0.001 和 0.5 之间, 更通常介于 0.005 和 0.2 之间, 更通常介于 0.01 和 0.1 之间, 并且更通常介于 0.02 和 0.05 之间的电荷当量。

[0047] 为了制造 MEA 或 CCM, 可通过任何合适的装置将阴极和阳极催化剂层施加到所述 PEM 上。在一些实施例中, 本发明提供包含特定催化剂的 CCM 或 MEA, 该催化剂包含纳米结构化元件, 所述纳米结构化元件包含带有离散或熔合的纳米级催化剂粒子的微结构化载体晶须, 即纳米结构化薄膜催化剂 (NSTF)。美国专利 No. 4, 812, 352、No. 5, 039, 561、

No. 5, 176, 786 和 No. 5, 336, 558 涉及可用于实践本发明的微结构。美国专利 No. 5, 338, 430、No. 5, 879, 827、No. 6, 040, 077 和 No. 6, 319, 293 以及美国专利 No. 6, 482, 763 描述了包含带有纳米级催化剂粒子的微结构化载体晶须的纳米结构化元件。美国专利 No. 5, 879, 827 和美国专利 No. 6, 482, 763 描述了包含交替的层的纳米级催化剂粒子。

[0048] 在一些实施例中,可通过交替施加多个催化剂材料层来制造该纳米级催化剂粒子。在一些实施例中,可通过交替施加第一和第二层来制造本发明的纳米级催化剂粒子,第一层含有或基本上由铂组成,第二层是锰和除铂和锰以外的选自第 VIb 族金属、第 VIIb 族金属和第 VIIIb 族金属的第二过渡金属的合金或紧密混合物。作为另外一种选择,可施加三个层。第一层含有或基本上由铂组成,第二层含有或基本上由锰组成,并且第三层含有或基本上由第二过渡金属组成,所述过渡金属为除铂和锰之外的选自由下列金属组成的群组:VIb 族金属、VIIb 族金属和 VIIIb 族金属。通常,所述第二过渡金属选自由下列金属组成的群组:镍和钴。可构想的是,交替地施加第一和第二层并不排除除所述第一和所述第二层之外还施加更多的层。通常,锰对其它过渡金属的体积比为 10 : 90 至 90 : 10。在一些实施例中,锰对其它过渡金属的体积比为 40 : 60 至 60 : 40。第一和第二层的平均双层平面等效厚度通常低于 $100\text{\AA}$ 。平均双层平面等效厚度通常大于 $3\text{\AA}$,更通常大于 $8\text{\AA}$ 。

[0049] 可以通过任何适当的方法来制造 NSTF 催化剂。通常,通过在微结构膜上真空沉积含有或基本上由铂组成的层和第二层、或第二层和第三层的交替步骤来制造该 NSTF 催化剂。通常,使用溅镀沉积。

[0050] 任何合适的微结构都可以使用,包括有机或无机微结构。在美国专利 No. 4, 812, 352、No. 5, 039, 561、No. 5, 176, 786、No. 5, 336, 558、No. 5, 338, 430、No. 5, 879, 827、No. 6, 040, 077 和 No. 6, 319, 293, 以及美国专利 No. 6, 482, 763 中描述了典型的微结构。通过有机颜料 C. I. 颜料红 149, 即 N, N' - 二 (3,5-二甲苯基) 花 -3,4 :9, 10- 双 (二甲酰亚胺) 的热升华和真空退火来制造典型的微结构。制造有机纳米结构化层的方法公开在 Materials Science and Engineering, A158(1992), 第 1-6 页; J. Vac. Sci. Technol. A, 5(4), 1987 年, 7 月 /8 月, 第 1914-16 页; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), 1988 年, 5 月 /8 月, 第 1907-11 页; Thin Solid Films, 186, 1990, 第 327-47 页; J. Mat. Sci., 25, 1990 年, 第 5257-68 页; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (1984 年, 9 月 3-7 日), S. Steeb 等人, eds., Elsevier Science Publishers B. V., New York, (1985), 第 1117-24 页; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), 1980 年, 7 月 /8 月, 第 211-16 页; 和美国专利 No. 4, 568, 598、No. 4, 340, 276 中。在论文 "High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays", Carbon 42(2004) 191-197 中公开了使用碳纳米管阵列的催化剂层的性质。使用草状或须状硅的催化剂层的性质公开在美国专利 No. 6, 946, 362 中。

[0051] 通常,该微结构材料不包括导电材料,更通常不包括导电碳。最通常地,该微结构材料不包括炭黑。

[0052] 在另一实施例中,可以由比组分总数少的靶来沉积多组分 NSTF 催化剂,其中至少一个靶由至少两种组分组成。在另一实施例中,如在美国专利公开 No. 2007/0082814A1 中公开的那样,可以由单个靶来沉积多组分 NSTF 催化剂,如三元催化剂。

[0053] 可以在任何合适的设备中进行真空沉积,如美国专利 No. 5, 338, 430、No. 5, 879, 827、No. 5, 879, 828、No. 6, 040, 077 和 No. 6, 319, 293 以及美国专利申请公开 No. 2002/0004453A1 中描述的设备。一种这样的设备图示在美国专利 No. 5, 879, 827 和 No. 6, 040, 077 的图 4A 中,并在所附文本中予以论述,其中基底安装在转鼓上,该转鼓随后依次在多个 DC 磁控溅射源下旋转。取决于被沉积的材料厚度和所述材料沉积到其上的基底的表面积,所得的结构可为层状的或基本上层状的,或可包括更复杂的混合结构。

[0054] 本发明的催化剂可用于制造如美国专利 No. 5, 879, 827 和 No. 5, 879, 828 所述的燃料电池中所含的膜电极组件 (MEA)。

[0055] 可以通过任何合适的方法将铱添加到本发明的催化剂中。通常,尤其是当该催化剂是 NSTF 催化剂时,通过如上文对制造 NSTF 催化剂所述的真空沉积法加入铱。通常在不存在氧的情况下加入铱。结果,至少一部分铱应以零氧化态施加。在一些实施例中,铱的添加构成制造 NSTF 催化剂的方法中的最后步骤。在一些实施例中,在与施加其它催化剂材料相同的设备中并在施加其它催化剂材料后立即进行铱的施加。在一些实施例中,在装有 Pt 靶和 Ir 靶的设备中进行 NSTF 催化剂的生成。在一些实施例中,在装有 Ir 靶和一个或多个催化剂靶的设备中进行 NSTF 催化剂的生成。在一些实施例中,在装有 Pt 靶、Ir 靶和第三靶的设备中进行 NSTF 催化剂的生成。在一些实施例中,在装有 Pt 靶、Ir 靶和包含 Mn、Co 或 Ni 的一种或多种的第三靶的设备中进行 NSTF 催化剂的生成。在一些实施例中,在装有包含 Ir 和一种或多种催化剂材料的单一靶的设备中进行 NSTF 催化剂的生成。

[0056] 在制造 MEA 时,可将 GDL 施加到 CCM 的任一侧上。所述 GDL 可以任何合适的装置施加。任何合适的 GDL 可以用于实施本发明。通常,所述 GDL 由包含碳纤维的薄片材料构成。通常,所述 GDL 为选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于实施本发明的碳纤维构造可包括: Toray™ 碳纸、SpectraCarb™ 碳纸、AFN™ 无纺碳布、Zoltek™ 碳布、Mitsubishi Rayon Corp. 碳纸等等。所述 GDL 可用各种材料涂布或绝缘浸渍,包括碳粒涂层、亲水处理和疏水处理,诸如用聚四氟乙烯 (PTFE) 涂布。

[0057] 在使用中,本发明的 MEA 通常置于被称为反应物分配板,也称为双极板 (BPP) 或单极板的两个刚性板之间。类似于所述 GDL,所述分配板必须是导电的。分配板通常由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制成。分配板一般通过在朝向 MEA 的表面中雕刻、研磨、模制或冲压的一个或多个流体传导通道,分配反应物或产物流体出入 MEA 电极表面。这些通道有时被标志为流场。分配板可以分配流体出入电池组中的两个连续的 MEA,其一个面把燃料导向第一个 MEA 的阳极,而另一面把氧化剂导向下一个 MEA 的阴极 (并除去产物水),因此术语称“双极板”。或者,分配板可以只在一侧具有通道,只在该侧上分配流体出入 MEA,这可以称作“单极板”。用在本领域中的术语“双极板”通常也包括单极板。典型的燃料电池组包含若干与双极板交替叠堆的 MEA。

[0058] 本发明可用于燃料电池的制造和操作。

[0059] 本发明的目的和优点通过以下实例进一步说明,但是这些实例中提到的具体材料及其用量以及其他的条件和细节,不应解释为对本发明的不当限制。

[0060] 实例

[0061] 在下列实施例中,在其燃料饥饿容限的具体试验之前和之后,在一组标准燃料电池试验条件下制造并测试具有不同的阳极催化剂的 MEA。所有 MEA 使用相同的膜和气体扩

散层,并在两个标称相同的试验台和电池硬件上进行测试。比较几种类型的阳极催化剂,包括两种负载下的常规的分散的 Pt/ 碳(对比)、没有表面 Ir 亚单层的 NSTF-PtCoMn 三元合金(对比)和具有表面 Ir 亚单层的 NSTF-PtCoMn 三元合金(本发明主题的催化剂)。表征不同阳极催化剂的 OER(氧析出反应速率)、ORR(氧还原活性)、HOR(氢氧化活性)和在加速耐久性试验下的性能与表面积稳定性。

[0062] 制造 NSTF 催化剂 MEA

[0063] 在下列实例中,如 2008 年 9 月 2 日公布的美国专利 No. 10/674,594 以及美国专利申请 No. 7,419,741 和美国专利申请 No. 11/248,561 中详细描述的那样,制造和组装基于纳米结构化薄膜、薄层催化剂(NSTF)的 MEA。如上述参考文献中所述那样,将 Pt 和 CoMn 层与 Pt 和过渡金属双层的可变厚度进行交替来制造多元素 NSTF 三元催化剂。该 NSTF 阳极和阴极催化剂各自通过层压转印法施加到 1.3 密耳厚的当量为大约 850 的流延 PEM(可获自 3M 公司)的一侧上,以形成半催化剂涂布膜(1/2-CCM),并以催化剂侧向外的方式,将两个 1/2-CCM 放置在一起形成 CCM。

[0064] 在已用 Teflon 处理以提高疏水性的碳纸电极背衬层(可获自 Mitsubishi Rayon Corp.)的一侧上涂布气体扩散微层,由此制造放置在该 CCM 的任一侧上以形成该 MEA 的扩散-集电器(DCC)。所有样品使用相同的基础 DCC 和 PEM。

[0065] 对本发明的 MEA 而言,在层压制造 1/2-CCM 之前,由 Ir 靶在沉积的 NSTF PtCoMn 合金上溅射沉积 Ir 层。在下列实例中,评估溅射沉积的 Ir 的 5 种不同的平面等效厚度:5 埃,10 埃,15 埃,30 埃和 60 埃。由于 NSTF PtCoMn 涂布的晶须的几何表面积为大约 10,在这 5 种情况下施加的 Ir 的有效表面原子厚度大致分别为 0.5、1、1.5、3 和 6 埃。不受理论的约束,但可以预计,施加的 Ir 将优先聚集在 PtCoMn 晶面的梯阶边缘处,形成稳定的纳米岛状物,具有高的水氧化活性,同时防止 Pt 在高电压偏移过程中溶出。

[0066] MEA 评估

[0067] 将具有四方螺线型流场的所述 MEA 安装进 50cm² 的电池中,使其处在约 10% 的压缩下,并且按原文所述方案操作直到性能稳定为止。在多组工作条件下继续测试,包括以恒定流速条件在环境压力下的动电位扫描(PDS)和动电流扫描(GDS)。特别地,根据 Debe 等人,“Activities of Low Pt Loading, Carbon-less, Ultra-Thin Nanostructured Film-Based Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks”, 2003 Fuel Cell Seminar Abstract Book, 第 812-815 页(“2003FC Abstract”), 在第 812 页底部及以下等等,包括其中的图 4(在本文中称为“第二方法”)中所述的方法,该 PDS 极化曲线用于测量每种催化剂组合物的比活性。在该参考文献中显示了所述 NSTF 催化剂的基本面积比活性比 Pt/C 分散催化剂高约 5 倍。

[0068] 实例 1:阳极稳定性试验

[0069] 测试 4 种对比电极,2 种 NSTF(表 I 中的 MEA 类型 1)和 2 种 Pt/碳(表 I 中的 MEA 类型 3 和 4),并测试 2 种根据本发明的电极(表 I 中的 MEA 类型 2)。

[0070] 表 I 在阳极稳定性试验下评估的 MEA

[0071]

MEA 类型	MEA 的数量	阳极	阴极
1	2	0.1 毫克/厘米 ² 在 NSTF-PtCoMn 中的 Pt	0.15 毫克/厘米 ² 在 PtCoMn/NSTF 中的 Pt
2	2	0.1 毫克/厘米 ² 在 NSTF-PtCoMn 中的 Pt w/ 15 埃的 Ir	0.15 毫克/厘米 ² 在 PtCoMn/NSTF 中的 Pt
3	1	0.2 毫克/厘米 ² Pt/碳	0.2 毫克/厘米 ² Pt/碳
4	1	0.4 毫克/厘米 ² Pt/碳	0.4 毫克/厘米 ² Pt/碳

[0072] 耐久性试验工序

[0073] 在该耐久性试验工序中,首先如上所述评估初始的基线燃料电池性能。氧析出反应(OER)的具体试验是要通过迫使 2 毫安/厘米²在阳极上具有 N₂ 的情况下通过电池 5 小时来“腐蚀”该阳极。该电池在恒电流模式下运行,并随时间监控电池电位。随后在 OER 测试后再次测量电池性能。接着进行热循环以尽可能恢复性能,随后第三次测量电池性能。在下列条件下测量电池性能:80/80/80℃,0/0psig 出口,696/1657SCCM H₂/Air GDS(0 安/厘米²->0.40 伏->0 安/厘米²,0.05 安/厘米²/步,20 秒/步。

[0074] 图 1 显示了在 2 毫安/厘米²的强制电流下,电池阳极电位对阴极的 1% H₂ 电位的时间迹线。可以看出, NSTF 迹线与分散的 Pt/C 迹线非常不同,这显示了继之以超过 1.8 伏的极高电池电位期的催化剂载体的碳氧化的迹象。没有表面铱的两种基线 NSTF PtCoMn MEA 显示了不同类型的迹线,其中在逐渐降至大约 1.5 伏之前,电池电位更均匀地升至大约 1.6 伏。这两种 MEA 具有几乎相同的迹线(标为“0.10 毫克/厘米²PtCoMn”)。图 1 中显示了在阳极上具有表面铱的两种 MEA(标为“改性 NSTF”),并清楚地表明,它们一开始保持接近 1.4 伏的电池电位并随后逐渐升至 1.5 伏。这些迹线表明,由于能够在电池反转条件过程中限制阳极电位, NSTF PtCoMn 优于分散的 Pt/C,但向表面添加 15 埃的 Ir 在将电位限制为较低的、较不腐蚀的电位方面甚至要好得更多。

[0075] 在图 1 中, Pt/C 电极的电压时间迹线暗示碳载体的两种状态是氧化的。电位达到 1.8V。该 NSTF-PtCoMn 基线电位保持为 < 1.6V, 优于标准的 Pt/C。该 NSTF-PtCoMn+15 埃 Ir 的催化剂显示 OER 电位显著降低至 ~ 1.4V。

[0076] 图 2 中显示,所有 MEA 在电池反转测试后性能损失严重,但通过热循环,MEA(即停止和冷却电池,然后重启它们,随后重复几次)恢复了大部分损失。图 2 表明, NSTF-PtCoMn 维持比 Pt/C 阳极小的性能损失, NSTF-PtCoMn+15 埃 Ir 维持甚至更小的来自加速试验的损失。

[0077] 在图 2 中, 0.4Pt/C 阳极 MEA 看起来受到比 0.2Pt/C 阳极 MEA 略低的不可逆劣化。HFR 变化程度看起来差不多。两种 NSTF PtCoMnMEA 的不可逆损失比 Pt/C 低得多。具有表面 Ir 的 NSTF 催化剂(标为“0.10PtCoMn(mod.)/NSTF”)在任一受试 MEA 中表现出甚至更小的性能的不可逆损失或 HFR 升高。

[0078] 图 3 概括了图 2 中的 MEA 在耐久性试验后发生的高频电阻(HFR)和阻抗损耗-校

准电压的变化。HFR 变化被认为是由于对接触该电极的气体扩散层 (GDL) 的破坏。

[0079] 图 3 表明,与采用 NSTF-PtCoMn 样品的 < 20 毫伏相比,0.2 和 0.4Pt/C MEA 损失 80 和 150 毫伏的阻抗 - 校准电压。Ir 的存在进一步降低该电压损失,并也有益于降低该 NSTF MEA 的 HFR 变化。

[0080] 实例 2. OER 极化曲线对 Ir 含量

[0081] 在该实例中,比较了具有 4 种不同含量的表面 Ir 的 NSTF PtCoMn 阳极的 OER 极化曲线:无 Ir (FC13259, 对比), 10 埃平面当量 (FC13436), 15 埃平面当量 (FC13366) 和 30 埃平面当量 (FC13404)。

[0082] 表 II 概括了样品 MEA 的 NSTF 阳极和 NSTF 阴极组成。

[0083] 表 II. 实例 2 的样品

[0084]

样品	阳极电极	阴极电极
FC13259	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)	Pt (0.2 毫克 / 厘米 ²)
FC13366	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 15A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13404	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 30A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13436	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 10A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13639	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 5A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13793	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 60A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13530	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)
FC13336	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²) + 15A Ir	PtCoMn (0.1 毫克 / 厘米 ²)

[0085] 图 4 显示来自表 II 中列举的 MEA 的所记录的 OER 极化曲线。在工作电极上为 N₂ 和参比 / 对电极上为 1% H₂ 的情况下测量该 OER 极化曲线。使用稳压器改变电位, 测量电流响应。在给定电压下越高的电流密度表明就 OER 动力学而言活性越高的催化剂。在 1.5V 下, 向 NSTFPtCoMn 合金的表面添加 10Å 的 Ir, 将该 OER 电流由 1.3 提高至 21 毫安 / 厘米²; 追加 Ir 至 15 和 30 埃分别将电流密度提高至超过 30 和 40 毫安 / 厘米²。这意味着通过向该 PtCoMn 的表面添加 30 埃的 Ir 将 OER 动力学提高了 30 倍。

[0086] 图 5 显示来自表 II 中列举的 MEA 和加入了 5 和 60 埃 Ir 表面层的另外的 MEA 的所记录的 OER 极化曲线。

[0087] 对本领域技术人员而言显而易见的是, 可在不脱离本发明范围和原理的情况下对本发明做出各种修改和变更, 并且应当理解本发明并不受以上说明的示例性实施方案的不适当限制。

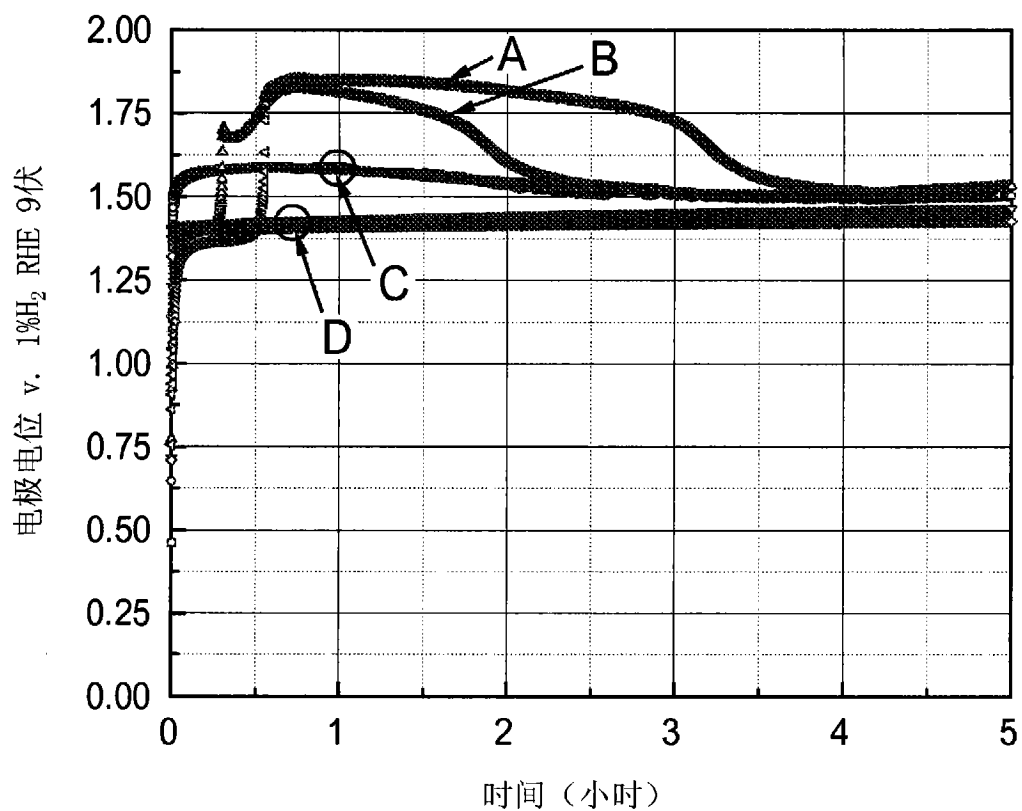


图 1

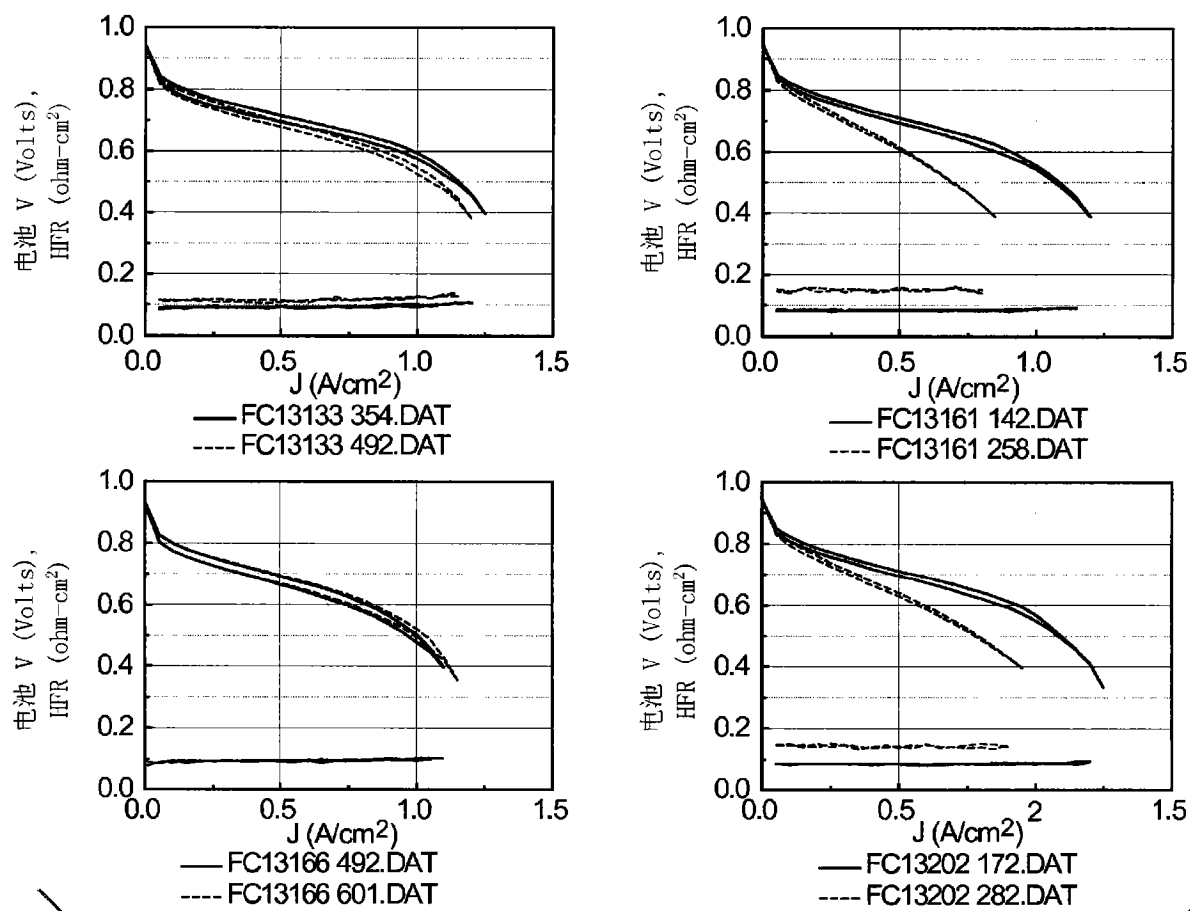


图 2

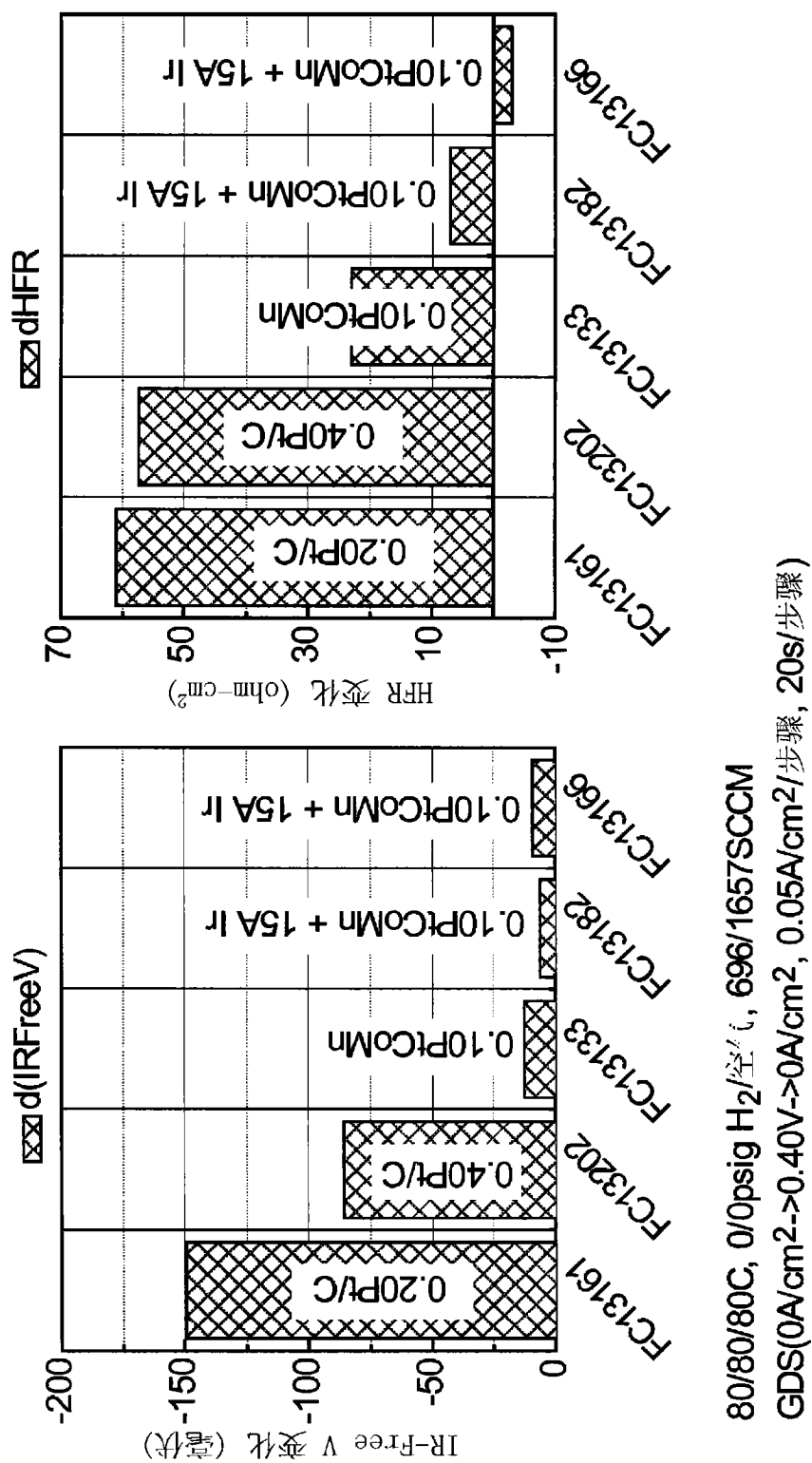


图 3

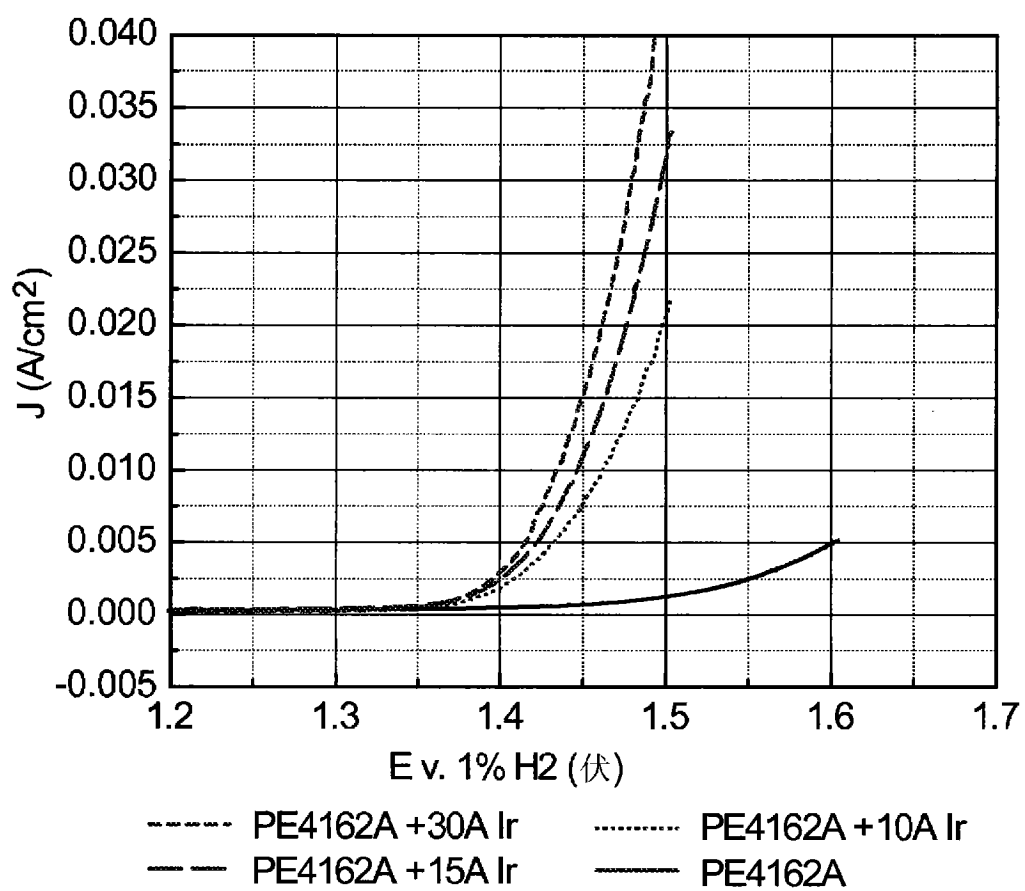


图 4

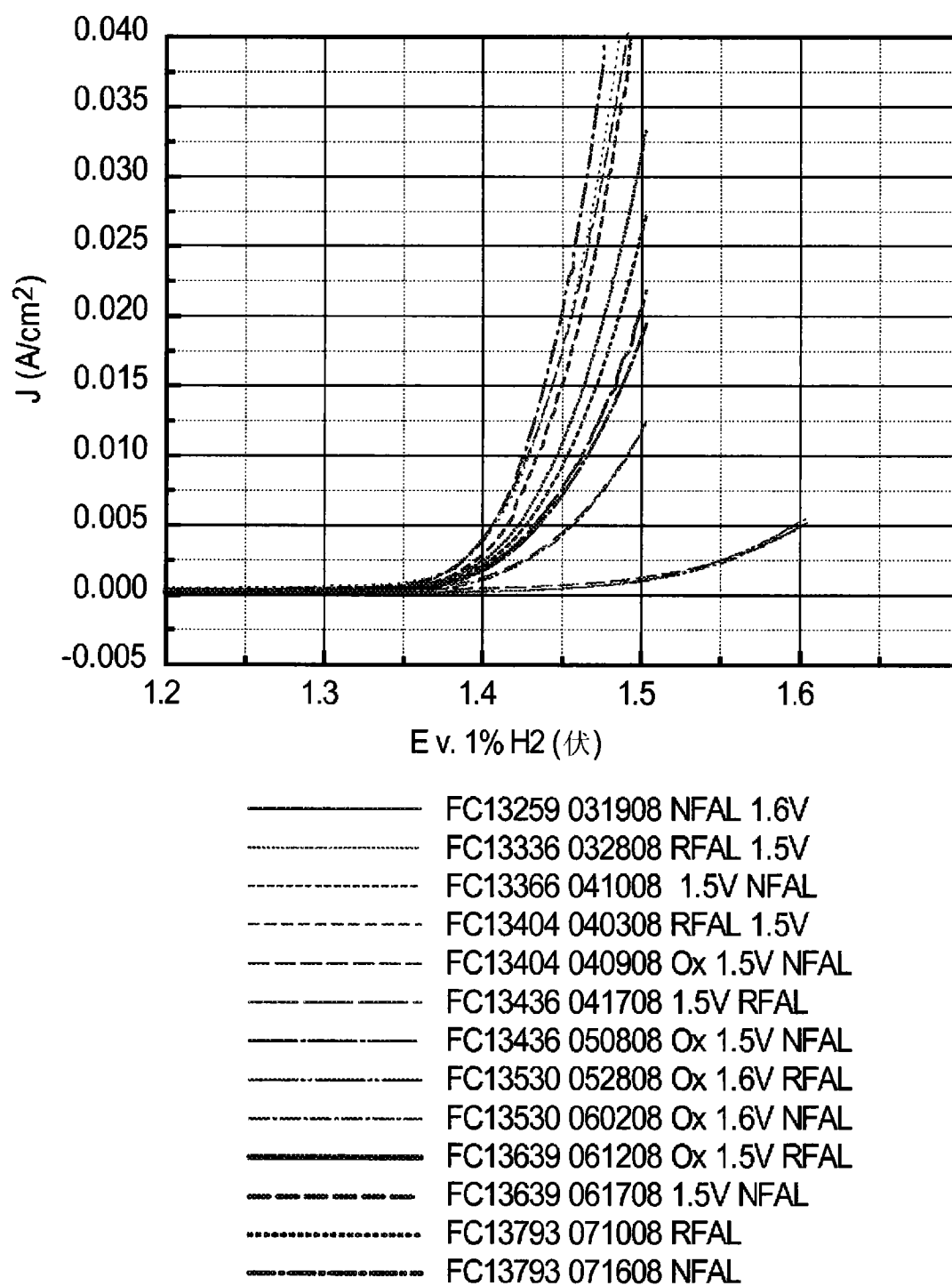


图 5