



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101559386 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 200810128759.2

(22) 申请日 2008.05.16

(30) 优先权数据

60/938864 2007.05.18 US

12/116388 2008.05.07 US

(73) 专利权人 通用汽车环球科技运作公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 M·蔡 S·K·多图

M·S·鲁思科斯基 I·C·哈拉拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

B01J 32/00(2006.01)

B01J 21/18(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 8/10(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2004115352 A, 2004.04.15,

US 3964933 A, 1976.06.22,

H. Choi, et. al.. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO₂ thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants. 《Thin Solid Films》. 2006, (第 510 期), 107-114.

审查员 马彩霞

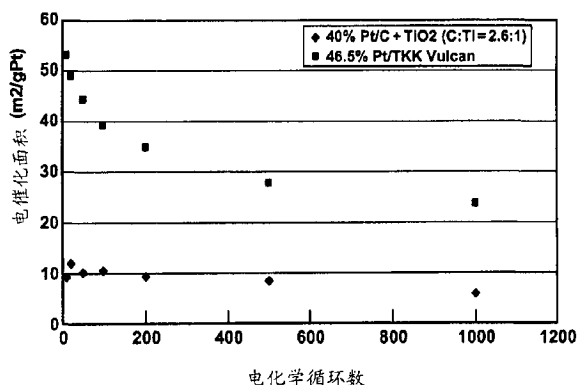
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

PEM 燃料电池中用于氧还原的碳—钛氧化物电催化剂载体

(57) 摘要

本发明涉及 PEM 燃料电池中用于氧还原的碳—钛氧化物电催化剂载体。一种由碳簇和钛氧化物簇的密切混合物形成的高面积的载体材料。催化金属例如铂被沉积在载体粒子上,并且将该经催化的材料用作电化学电池如 PEM 燃料电池中的电催化剂。该复合材料的制备是将前体碳聚合物,钛醇盐和作为混合前体分子模板的表面活性剂的密切混合物进行热分解和氧化。



1. 一种制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,该方法包括:
在液体介质中形成可碳化聚合物,表面活性剂和钛醇盐的分散物,确定可碳化聚合物和钛醇盐的比例以提供含有碳和钛氧化物的粒子中所需的碳和钛的比例;
蒸发该液体介质以留下通过碳基聚合物,表面活性剂和钛氧化物的相互分散簇表征的材料;
加热该材料以逐步分解和挥发表面活性剂和醇盐残余物;和
进一步加热该材料以碳化该可碳化聚合物,以得到相互分散的碳和钛氧化物的多孔复合物,其中所述多孔复合物具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。
2. 根据权利要求 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的可碳化聚合物是酚醛聚合物。
3. 根据权利要求 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的液体介质包括水和醇。
4. 根据权利要求 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的表面活性剂是包含聚环氧丙烷中心嵌段和聚环氧乙烷端嵌段的嵌段共聚物。
5. 根据权利要求 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的表面活性剂是包含聚环氧丙烷中心嵌段和聚环氧乙烷端嵌段的嵌段共聚物,并且所述的液体介质包括水和醇。
6. 一种负载型催化剂,包括具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积的粒状催化剂载体材料,且该粒子主要由相互混合的碳和钛氧化物组成并根据权利要求 1 的方法制备。
7. 根据权利要求 6 所述的负载型催化剂,包括负载在主要由相互混合的碳和钛氧化物组成的载体粒子上的催化剂金属粒子。
8. 根据权利要求 7 所述的负载型催化剂,其中催化剂金属包括铂或铂族金属。
9. 一种聚合物电解质膜燃料电池,包括用于还原氧的电极,含有催化剂载体粒子的电极,该载体粒子包含相互混合的碳和钛氧化物、具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积并根据权利要求 1 的方法制备。
10. 根据权利要求 9 所述的聚合物电解质膜燃料电池,其中催化剂载体粒子主要由相互混合的碳和氧化钛组成。
11. 根据权利要求 9 所述的聚合物电解质膜燃料电池,包括负载型催化剂,该负载型催化剂包括负载在主要由相互混合的碳和钛氧化物组成的粒子上的催化剂金属粒子。
12. 根据权利要求 11 所述的聚合物电解质膜燃料电池,其中催化剂金属包括铂或铂族金属。

PEM 燃料电池中用于氧还原的碳 - 钛氧化物电催化剂载体

[0001] 本申请要求享有 2007 年 5 月 18 日提交的临时申请 60/938,864 的优先权,该申请名为“PEM 燃料电池中用于氧还原的碳 - 钛氧化物电催化剂载体”,该申请在此引用作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池的电极的催化剂载体材料。更具体地,本发明涉及这种碳和钛的氧化物复合催化剂载体材料的制备和用途。

背景技术

[0003] PEM 燃料电池使用电催化剂以在阳极氧化氢和在阴极还原氧(空气中)。当前,负载在高表面积碳上的铂 (Pt) 及其合金是质子交换膜 (PEM) 燃料电池体系中唯一可行的电催化剂。然而,妨碍了 PEM 燃料电池技术大规模应用的一个显著的问题就是其在汽车循环和扩展操作的过程中会丧失性能。最近对电池性能恶化的研究揭示相当部分的性能损失是由于电催化剂的降解。虽然碳由于具有价格低廉,好的电导率,高表面积,允许气体扩散的形态,和化学稳定性而被认为是最合适的催化剂载体;但是 PEM 燃料电池中阴极侧上的碳载体的腐蚀也是 PEM 燃料电池长期稳定性面临的一个挑战性课题。

发明内容

[0004] 本发明通过探索使用了多孔碳和钛氧化物的复合材料作为替代的抗腐蚀催化剂载体材料,以解决碳腐蚀的问题。如同将要看到的,钛氧化物可通过对钛的醇盐前体进行分解和氧化而适当地形成。这样的过程可典型地得到二氧化钛 [有时也叫做钛白或四价钛氧化物],但是也可以得到其它钛氧化物例如 Ti_4O_7 。因此,有时候被氧化的钛在本申请中通称为钛氧化物,因为其包括本发明实际得到的任何钛的氧化物或其混合物。

[0005] 理想的电催化剂载体必需具有的性质是好的电导率,优良的化学稳定性,和高的表面积。二氧化钛是高稳定的半导体材料,在被掺杂和 / 或还原处理后也会显示好的电导率。一种替代的改进二氧化钛电导率的方式是在二氧化钛的多孔骨架结构中引入导电的碳。TiO₂ 和碳的均匀结合提供了一种新类型的材料,该新材料结合了碳的导电性和二氧化钛的耐蚀性。为了将这种碳 - 二氧化钛复合物作为燃料电池的催化剂载体,必需以受控的方式引入孔隙率和高表面积。在本发明中提供了一种合成多孔碳和二氧化钛 (或氧化钛) 复合材料的方法,该复合材料具有 300-700m²/g 的 BET 表面积。而且,铂被沉积在这种载体材料上并且载铂碳 - 钛氧化物载体在电解池中进行多次循环测试。

[0006] 在一个实施方式中,复合物通过采用碳前体材料和钛氧化物前体以及一种合适的能促进前体密切混合的聚合表面活性剂而制得。例如,相对低分子量的液态酚醛聚合物可以作为碳源而钛的醇盐化合物作为钛白前体。所述前体采用表面活性剂混合以形成密切混合物。该混合物在受控气氛下被逐渐加热以按顺序将钛醇盐水解成钛氧化物,分解并除去表面活性剂,分解并除去钛前体中无钛的部分,以及碳化碳聚合物。在这个过程中,该钛前

体化合物被氧化成钛氧化物,优选二氧化钛。形成了密切混合的碳原子和钛氧化物分子的高面积的复合物。看上去作为在各前体材料的组合中使用合适的表面活性剂的结果,碳和钛氧化物成分以分子级水平相混合。

[0007] 合适催化剂例如铂(或铂族金属或含有上述元素的金属合金)的纳米粒子随后被沉积在这种独特的复合载体材料的较大粒子上。这种催化的载体材料被用在电极上,用于电化学电池例如 PEM 燃料电池。

[0008] 本发明的其它目的和优点将在接下来的具体实施方式的详细描述中直观地体现出来。

[0009] 本发明进一步体现在如下方面:

[0010] 1、一种制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,该方法包括:

[0011] 在液体介质中形成可碳化聚合物,表面活性剂和钛醇盐的分散物,确定可碳化聚合物和钛醇盐的比例以提供含有碳和钛氧化物的粒子中所需的碳和钛的比例;

[0012] 蒸发该液体介质以留下通过碳基聚合物,表面活性剂和钛氧化物的相互分散簇表征的材料;

[0013] 加热该材料以逐步分解和挥发表面活性剂和醇盐残余物;和

[0014] 进一步加热该材料以碳化该可碳化聚合物,以得到相互分散的碳和钛氧化物的多孔复合物,其中所述多孔复合物具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

[0015] 2、根据方面 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的可碳化聚合物是酚醛聚合物。

[0016] 3、根据方面 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的液体介质包括水和醇。

[0017] 4、根据方面 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的表面活性剂是包含聚环氧丙烷中心嵌段和聚环氧乙烷端嵌段的嵌段共聚物。

[0018] 5、根据方面 1 所述的制备含有碳和钛氧化物的多孔粒子的方法,其中所述的表面活性剂是包含聚环氧丙烷中心嵌段和聚环氧乙烷端嵌段的嵌段共聚物,并且所述的液体介质包括水和醇。

[0019] 6、一种负载型催化剂,包括具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积的粒状催化剂载体材料,且该粒子主要由相互混合的碳和钛氧化物组成。

[0020] 7、根据方面 6 所述的负载型催化剂,包括负载在主要由相互混合的碳和钛氧化物组成的载体粒子上的催化剂金属粒子。

[0021] 8、根据方面 7 所述的负载型催化剂,其中催化剂金属包括铂或铂族金属。

[0022] 9、一种聚合物电解质膜燃料电池,包括用于还原氧的电极,含有催化剂载体粒子的电极,该载体粒子包含相互混合的碳和钛氧化物并具有 $300-700\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

[0023] 10、根据方面 9 所述的聚合物电解质膜燃料电池,其中催化剂载体粒子主要由相互混合的碳和氧化钛组成。

[0024] 11、根据方面 9 所述的聚合物电解质膜燃料电池,包括负载型催化剂,该负载型催化剂包括负载在主要由相互混合的碳和钛氧化物组成的粒子上的催化剂金属粒子。

[0025] 12、根据方面 11 所述的聚合物电解质膜燃料电池,其中催化剂金属包括铂或铂族金属。

附图说明

[0026] 本附图是电催化活性铂面积（即氢的吸附-脱附（HAD 面积） m^2/gPt 相对于电化学循环次数，其中（i）在碳-二氧化钛载体上的 40wt% 铂的催化剂（图示为填充的菱形数据点）和（ii）在 TKK Vulcan® 碳载体上的 47.6wt% 铂的催化剂（图示为填充的方形数据点）。

具体实施方式

[0027] 根据本发明的优选实施方式，制成的催化剂载体或底物材料是碳和二氧化钛复合物。碳和钛氧化物被密切混合，典型地为接近分子级别的混合。

[0028] 复合底物的制备始于分别制备碳和二氧化钛的前体和表面活性剂溶液。通过在碱性环境下于 70°C 聚合苯酚和甲醛得到相对低分子量的酚醛树脂 A (resole) 聚合物作为碳前体。根据示例性的实施例，在 0.56ml 的 20% NaOH 水溶液中搅拌溶解 3.05g 苯酚。在该溶液中滴加 4.86ml 福尔马林溶液（37% 甲醛水溶液）于 70°C 下搅拌 1 小时。聚合反应结束时，将溶液冷却到室温并用 HCl 溶液将 pH 调节到大约 7。最后该碳前体被放入真空干燥机中在室温下干燥 24 小时以去除水分。干燥产物是具有“蜜状”粘度的稠溶液。如将公开的，这种溶液材料将和其它材料结合并被碳化以制备碳-二氧化钛复合物。假设在这种碳化过程中会失去 50% 的碳，预计该材料能得到约 0.13mol 碳。

[0029] 二氧化钛前体通过在酸性乙醇溶液中水解钛的异丙醇盐而得到。首先将 1.68ml HCl 与 164.6ml 乙醇混合，然后滴加 13.8ml 钛的异丙醇盐，同时用磁力搅拌子对整个溶液进行搅拌。最后在溶液中加入 8.9ml 水。该组合物预期在最终产物产生 0.05 摩尔的钛。

[0030] 为环氧乙烷 (EO)-环氧丙烷 (PO)-环氧乙烷 (EO) 嵌段共聚物的表面组合物用作结构导向剂。该材料是 BASF® 三嵌段共聚物，F127 (E0106P070E0106)。表面活性剂溶液通过在 50ml 乙醇中超声处理 2.5g F127 而得到。这一量的选择是为了在最终底物中为 1mol 钛提供 50g 表面活性剂。表面活性剂的选择是为了水和乙醇媒介中密切分散含碳聚合物和含钛化合物。

[0031] 在单独的溶液都准备好后，将它们边搅拌边混合。混合后的溶液迅速变成橙色并且形成沉淀物。对这种具有沉淀物的橙色液体于 50°C 加热一天以蒸发溶剂。在该加热的过程中钛前体被水解为钛氧化物。酚醛聚合物-钛化合物-表面活性剂的干燥复合产品接着在 N_2 气氛下在 6 小时内从环境温度加热到 350°C 以分解表面活性剂，挥发其分解产物和那些钛前体的组分，并去除它们。所得残余物接着在氮气中于 900°C 加热 4 小时以碳化酚醛树脂。碳-钛氧化物产物的 C 比 Ti 为约 2.6。

[0032] 通过固定二氧化钛前体和表面活性剂溶液的比例同时改变加入到二氧化钛前体中的碳前体的量，可以得到具有不同 C/Ti 比的底物。

[0033] 铂化复合底物

[0034] 作为示例，采用两种不同的路线已将铂催化剂材料沉积到碳-钛氧化物底物上。一种路线包括使用二胺铂 (II) 亚硝酸盐作为铂源和肼作为还原剂。第二种路线使用六氯铂酸作为铂源和乙二醇作为还原剂溶剂分散剂。

[0035] 催化剂沉积路线 I：

[0036] 将大约 0.5g 碳-钛氧化物底物在研钵中细细磨碎,再用探针超声仪将其在 80°C 下分散到 250ml 水中。同时将 1.21g 二胺铂(II)亚硝酸盐在 80°C 下溶解到 100ml 水中。接着,在持续搅拌下将底物分散物和钛前体溶液混合,并使用冰醋酸将 pH 值调节到 3。维持分散物的温度在 80 到 85°C 之间。一旦温度和 pH 值稳定,将一氧化碳鼓泡通过该溶液。最后将 0.42ml 肼的 5ml 水溶液滴加到分散物中以还原铂。肼溶液的加入往往使得分散物的 pH 值上升到 3 以上。因此要相应加入醋酸以维持 pH 正好在 3 以下。2 小时后整个溶液被冷却到室温,过滤,用去离子水清洗并在真空炉中于 50°C 下干燥。该组合物被配备以将大约 40wt% 铂负载在相对高面积的碳和二氧化钛的复合物上。

[0037] 催化剂沉积路线 II :

[0038] 在铂化之前,碳-二氧化钛底物材料使用 2N 的 HCl 洗涤 30min 接着用 5N 的 HNO₃ 洗涤 30 分钟以进行预处理。该碳-二氧化钛底物在每次酸洗后用水洗然后在真空炉中于 50°C 干燥整夜。这种酸预处理被发现增加复合催化剂载体材料的表面积高达 25% 并对底物表面产生部分氧化。

[0039] 将 1 克经预处理的底物在 200ml 的乙二醇中超声处理 30 分钟。1.8g 六氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 被溶于 50ml 乙二醇中。底物溶液和铂前体溶液被混合并再多搅拌 20 分钟。氢氧化钠被加入到混合溶液中以将 pH 值升高到大约 13 并再搅拌 2 小时。之后溶液在 135°C 下于油浴中回流加热 3 小时。接着,分散物被冷却到室温,加入 150ml 水,用 HCl 将 pH 值调节到 3。分散物再搅拌 2 小时,之后过滤并用去离子水洗。接着将铂化的粉末在真空炉中于 50°C 下干燥整夜,并在 H₂ 中于 500°C 热处理 2 小时。

[0040] 电化学测试

[0041] 用碳-二氧化钛复合物制备的电催化剂在模拟 PEM 燃料电池条件的电化学池中进行测试。电化学测试使用通过氩气脱气的 3 电极电池,在 80°C 的 0.5M H₂SO₄ 水溶液中进行。每个参比电极组成为在玻璃管中密封的氢气泡,与铂丝接触。对电极组成为涂有石墨化碳和 Nafion® 混合物的超高纯 (99.999%) 碳棒。每个工作电极的制备是将 1mm 直径的金丝焊接到 12mm 直径的金圆盘上,再在该金圆盘上于室温下以 1 千公斤的压力压上 9mm 直径的活性材料圆盘。每个电极涂层均通过辊-糊 (roll-and-paste) 技术使用 10wt% 重量的 Teflon 作为粘结剂来制成。

[0042] 在一组评价测试中,活性材料为本发明的复合碳-二氧化钛载体材料。铂沉积在所述载体材料上以使铂粒子占催化剂-复合物载体总重的约 40wt%。同样的循环实验也在市售的碳载铂催化剂 Vulcan® TKK 上进行,其含有约 47.6wt% 的铂。用该市售催化剂的实验是为了对比。

[0043] 电位循环实验提供了起动-停止过程和燃料电池负载循环过程中与腐蚀有关的信息,该实验在 1000 次循环过程中以 10mV/s 进行。两种伏安图谱均记录了以 2mV/s 起动的一次循环,并包括之后的第 10, 20, 50, 100, 200, 500, 以及 1000 次循环,以测定其氢吸附-脱附 (HAD) 面积。该 HAD 面积是循环次数的函数,接着由慢速电位扫描的阴极 (减少电压) 部分时,通过 0.05V 到 0.35V 之间的累积电荷进行测定。质量变化通过在电位循环前和后用分析天平称量获得。在电位循环后称量样品需要进行冲洗并用去离子水浸泡工作电极 1 小时,换两次浸泡用水过程并周期性搅拌,接着在炉中于 100°C 真空干燥 1 小时,跟着用分析天平称量样品的重量。

[0044] 表 1 示出了催化剂载体在 1000 次循环后的质量损失,可见 Pt/(C+TiO₂) 电催化剂的损失远低于基于碳的商售催化剂。附图也显示在循环进行时 Pt/(C+TiO₂) 电催化剂中 Pt 电活性表面积损失的速率较之 Pt/ 碳商售电催化剂要低的多。

[0045] 表 1 催化剂载体的质量损失

[0046]

Pt 含量 (wt%)	催化剂载体类型	质量损失, %
47.6	Vulcan 碳 (商售)	-15.5
40	C-TiO ₂ 复合物	-0.5

[0047] 底物的电导率通过用测试夹具在两电极间压制底物粉末到 5000psi 进行测定。在粉末间通过电流并测量以预定距离分开的两点的电压。将测得的电压用于计算底物的电阻率,单位是 $\Omega\text{-cm}$ 。

[0048] 表 2 示出了复合底物的相对电阻率。结果被归一化为在没有钛氧化物存在下制备的碳底物。底物显示电导率随碳含量的增加而提高(较低的电阻率)。基于表面积分析,优化的底物 TiO_xC_{2.6} 的电阻率比制备的碳底物的小 2.5 倍,比 Vulcan XC-72 基准材料要高了一个数量级。这样,碳和钛氧化物的混合物在电位循环测试中提供了电导率和低质量损失的良好组合。

[0049] 表 2

[0050] C-Ti 复合底物的相对电阻率单位 $\Omega\text{-cm}$

[0051]

碳	TiO _x C _{0.65}	TiO _x C _{1.3}	TiO _x C _{2.6}	TiO _x	Vulcan
1	1.7	0.9	0.4	3.3	0.03

[0052] 优选实施方式用于对本发明的实施进行示例性描述而不是限定本发明的范围。

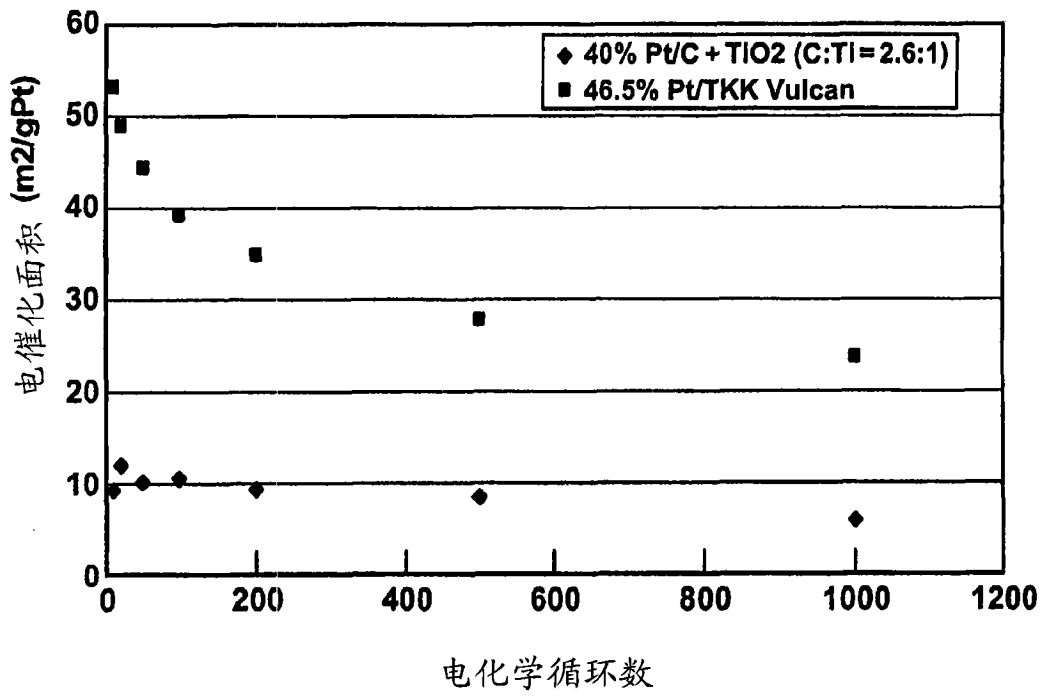


图 1