



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972178 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710007006.5

H01M 4/92(2006.01)

(22)申请日 2017.01.05

H01M 8/10(2016.01)

### (30)优先权数据

14/991,366 2016.01.08 US

(71)申请人 福特全球技术公司

地址 美国密歇根州迪尔伯恩市

(72)发明人 马克·S·苏莱克

凯文·詹姆斯·洛兹

詹姆斯·A·亚当斯

詹姆斯·瓦尔德克

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限

公司 11286

代理人 王秀君 鲁恭诚

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

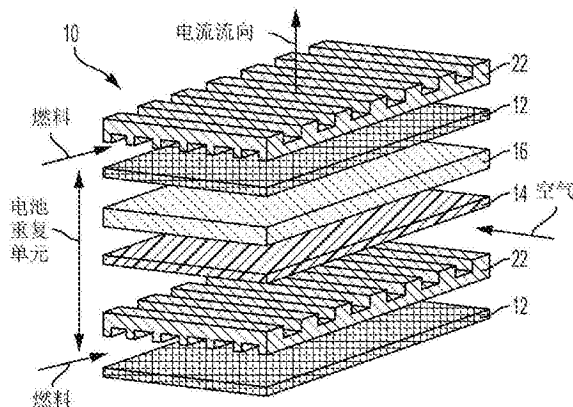
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

### (54)发明名称

燃料电池催化剂层及其形成方法和包括其的燃料电池

### (57)摘要

公开了燃料电池催化剂层和制备燃料电池催化剂层的方法和包括其的燃料电池。燃料电池催化剂层可包括具有碳纳米纤维的无纺毡的催化剂基体,每根碳纳米纤维具有表面部分和由表面部分界定的体部分。多个催化剂颗粒可包含在催化剂层中,所述多个催化剂颗粒中的至少第一部分完成地嵌入在每根碳纳米纤维的体部分内。所述方法可包括:将包括基体聚合物、溶剂和催化剂前驱体的组合物纺丝成嵌入有催化剂前驱体的无纺纤维毡。然后可将无纺纤维毡碳化以形成碳纤维基体,并可对催化剂前驱体进行反应以形成嵌入在基体中的催化剂颗粒。嵌入催化剂颗粒的步骤可将催化剂颗粒锚定在基体内并抑制它们在燃料电池操作期间迁移。



1. 一种燃料电池催化剂层,包括:  
催化剂基体,包括碳纳米纤维的无纺毡,每根碳纳米纤维具有表面部分和由表面部分界定的体部分;以及  
多个催化剂颗粒,所述多个催化剂颗粒的至少第一部分完全地嵌入在每根碳纳米纤维的体部分内。
2. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,还包括所述多个催化剂颗粒的第二部分,所述多个催化剂颗粒的第二部分嵌入在每根碳纳米纤维的表面部分内。
3. 如权利要求2所述的燃料电池催化剂层,其中,所述多个催化剂颗粒的第一部分与所述多个催化剂颗粒的第二部分之比为至少1:3。
4. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,其中,所述多个催化剂颗粒包括具有1nm至20nm的平均直径的纳米颗粒。
5. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,其中,所述多个催化剂颗粒包括金属铂。
6. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,其中,碳纳米纤维具有至多300nm的直径,且催化剂基体具有5 $\mu$ m至12 $\mu$ m的厚度。
7. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,其中,所述多个催化剂颗粒包括铂,且催化剂层具有至少0.5mA/cm<sup>2</sup>的比活性和至少200A/g (Pt) 的质量活性。
8. 如权利要求1所述的燃料电池催化剂层,其中,碳纳米纤维具有形成在其中的多个孔。
9. 如权利要求8所述的燃料电池催化剂层,其中,所述多个孔中的至少一部分是相互连接的开孔。
10. 一种形成燃料电池催化剂层的方法,包括:  
将包括基体聚合物、溶剂和催化剂前驱体的组合物纺丝成嵌入有所述催化剂前驱体的无纺纤维毡;  
将所述无纺纤维毡碳化以形成碳纤维基体;以及  
使所述催化剂前驱体反应以形成嵌入在碳纤维基体中的催化剂颗粒。
11. 一种燃料电池,包括:  
阳极、阴极和质子交换膜;  
阳极和阴极中的至少一个包括催化剂层,所述催化剂层包括:  
催化剂基体,包括多根电纺丝碳纳米纤维,每根电纺丝碳纳米纤维具有表面部分和由表面部分界定的体部分;  
多个铂纳米颗粒,分布在每根碳纳米纤维的整个体部分中。

## 燃料电池催化剂层及其形成方法和包括其的燃料电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及例如用于质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的碳纳米纤维催化剂基体。

### 背景技术

[0002] 燃料电池 (例如, 氢燃料电池) 是用于驱动车辆的可行的可替代能源。通常, 燃料电池包括负极 (阳极)、电解质和正极 (阴极)。在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 中, 电解质是电绝缘但允许质子穿过的固体的质子传导膜。通常, 在阳极处使用双极板或流场板引入燃料源 (诸如, 氢), 燃料源在阳极处与催化剂反应并分裂成电子和质子。质子通过电解质行进至阴极, 电子穿过外电路并随后至阴极。在阴极处, 从另一双极板引入的空气中的氧在另一催化剂处与这些电子和质子反应以形成水。这些催化剂中的一种或两种通常由贵金属或贵金属合金 (通常为铂或铂合金) 形成。

### 发明内容

[0003] 在至少一个实施例中, 提供一种燃料电池催化剂层, 所述燃料电池催化剂层包括: 催化剂基体, 包括碳纳米纤维的无纺毡, 每根碳纳米纤维具有表面部分和由表面部分界定的体部分; 多个催化剂颗粒, 所述多个催化剂颗粒的至少第一部分完全地嵌入在每根碳纳米纤维的体部分内。

[0004] 在一个实施例中, 催化剂层还包括催化剂颗粒的第二部分, 催化剂颗粒的第二部分嵌入在每根碳纳米纤维的表面部分内。催化剂颗粒的第一部分与催化剂颗粒的第二部分之比可以为至少 1:3。催化剂颗粒可包括具有 1nm 至 20nm 的平均直径的纳米颗粒。催化剂颗粒可包括金属铂。碳纳米纤维可具有至多 300nm 的直径, 且催化剂基体可具有 5 $\mu$ m 至 12 $\mu$ m 的厚度。在一个实施例中, 催化剂颗粒包括铂, 且催化剂层具有至少 0.5mA/cm<sup>2</sup> 的比活性和至少 200A/g (Pt) 的质量活性。碳纳米纤维可具有形成在其中的多个孔。在一个实施例中, 所述多个孔中的至少一部分是相互连接的开孔 (open pores)。

[0005] 在至少一个实施例中, 提供一种形成燃料电池催化剂层的方法。所述方法可包括: 将包括基体聚合物、溶剂和催化剂前驱体的组合物纺丝成嵌入有催化剂前驱体的无纺纤维毡; 将无纺纤维毡碳化以形成碳纤维基体; 使催化剂前驱体反应以形成嵌入在碳纤维基体中的催化剂颗粒。

[0006] 纺丝步骤可包括电纺出具有小于 300nm 的平均直径的纳米纤维。基体聚合物可包括聚丙烯腈 (PAN)、PAN 共聚物或 PAN 衍生物, 溶剂包括二甲基甲酰胺 (DMF)。催化剂前驱体可包括氯铂酸, 反应步骤可形成金属铂催化剂颗粒。反应步骤可包括使催化剂前驱体还原以形成具有 1nm 至 20nm 的平均直径的催化剂颗粒。组合物还可包括与溶剂不互溶的液体, 纺丝步骤可包括将所述组合物纺丝成具有多孔纤维的无纺纤维毡。在一个实施例中, 溶剂与不互溶液体的混合物包括 0.5wt% 至 20wt% 的不互溶液体。

[0007] 在至少一个实施例中, 提供一种燃料电池, 所述燃料电池包括阳极、阴极和质子交换膜。阳极和阴极中的至少一个可包括催化剂层, 所述催化剂层包括: 催化剂基体, 包括多

根电纺丝碳纳米纤维,每根电纺丝碳纳米纤维具有表面部分和由表面部分界定的体部分;以及多个铂纳米颗粒,分布在每根碳纳米纤维的整个体部分中。

[0008] 铂纳米颗粒可以是金属铂且具有1nm至20nm的平均直径。在一个实施例中,碳纳米纤维具有形成在其中的多个互相连接的开孔。所述多个铂纳米颗粒可均匀地分布在每根碳纳米纤维的整个体部分中。

### 附图说明

[0009] 图1是根据实施例的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的分解视图;

[0010] 图2是根据实施例的示出阳极、阴极和质子交换膜的组件的PEMFC的截面图;

[0011] 图3是根据实施例的电纺丝系统的示意图;

[0012] 图4是根据实施例的电纺丝纤维催化剂基体的示意图;

[0013] 图5是根据实施例的形成纺丝燃料电池催化剂层的方法的流程图;

[0014] 图6是其上沉积有铂颗粒的电纺丝碳纳米纤维 (CNF) 催化剂基体的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图;

[0015] 图7是其中嵌入有铂颗粒的电纺丝碳纳米纤维 (CNF) 催化剂基体的STEM图;

[0016] 图8是示出标准的催化剂、非嵌入式催化剂和嵌入式催化剂在寿命开始 (BOL)、7500次循环和15000次循环处旋转盘电极 (RDE) 比活性数据的图;以及

[0017] 图9是示出标准的催化剂、非嵌入式催化剂和嵌入式催化剂在BOL、7500次循环和15000次循环处RDE质量活性 (mass activity) 数据的图。

### 具体实施方式

[0018] 根据需要,在此公开了本发明的详细实施例;然而,应理解的是,所公开的实施例仅是本发明的示例,本发明的示例可以以各种和替代的形式实施。附图不一定按比例绘制;可夸大一些特征或使其最小化以显示特定部件的细节。因此,在此公开的具体结构和功能细节不应被解释为限制,而仅作为用于教导本领域技术人员以各种方式利用本发明的代表性基础。

[0019] 参照图1和图2,示出了质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 10的示例。PEMFC10总体上包括由质子交换膜 (PEM) 16 (还可以称为聚合物电解质膜) 分隔开的负极 (阳极) 12和正极 (阴极) 14。阳极12和阴极14可均包括气体扩散层 (GDL) 18、催化剂层20和形成气体通道24的双极板或流场板22。催化剂层20对于阳极12和阴极14可以是相同的,然而,阳极12可具有催化剂层20',阴极14可具有不同的催化剂层20"。催化剂层20'可促进氢原子分裂成氢离子和电子,而催化剂层20"促进氧气、氢离子和电子的反应以形成水。此外,阳极12和阴极14可均包括设置在GDL 18和催化剂层20之间的微孔层 (MPL) 26。

[0020] PEM 16可以是现有技术中已知的任何适合的PEM (诸如以Nafion (磺化四氟乙烯类含氟聚合物-共聚物) 为例的含氟聚合物)。GDL 18可以由现有技术中已知的材料和方法形成。例如,GDL 18可以由碳纤维类的纸和/或布形成。GDL材料通常是高孔隙度的 (具有大约80%的孔隙率),以允许反应气体输送到催化剂层 (其通常具有大约10 $\mu$ m-15 $\mu$ m的厚度) 并允许从催化剂层输送液态水。可利用非润湿性聚合物 (诸如聚四氟乙烯 (PTFE, 以商品名Teflon公知)) 将GDL处理成疏水的。可将微孔层 (MPL) 覆盖到GDL的面向催化剂层的一侧以

有助于传质。MPL可以由现有技术中已知的材料和方法形成,例如,碳粉末和粘结剂(例如,PTFE颗粒)。催化剂层20可包括贵金属或贵金属合金(诸如,铂或铂合金)。催化剂层可包括催化剂载体,催化剂载体可承载催化剂材料或在所述催化剂载体上已经沉积有催化剂材料。

[0021] 双极板22可具有限定在其中的用于传输气体的通道24。通道24可传输空气或燃料(例如,氢)。如图1和图2中所示,可使板22和通道24相对于彼此旋转90度。可选择地,可使板22和通道以相同的方向定向。双极板材料需要在质子交换膜燃料电池(PEMFC)操作条件下是导电的和耐腐蚀的,以确保双极板执行它的功能,即将反应气体供应至膜电极组件(MEA)并收集来自MEA的电流。

[0022] 在传统的PEMFC中,催化剂层通常包括承载在碳颗粒(诸如,炭黑)上的铂。已经发现,碳载铂催化剂至少部分地由于碳腐蚀和铂结块而经受耐久性困难。一种减少碳腐蚀的方法可以在于使用具有较低的表面积和不易受碳腐蚀影响的石墨碳。然而,较低的表面积会减少燃料电池中的气体向催化剂的进入。此外,石墨碳会更容易受到铂结块的影响,这降低了铂的表面积并由此降低催化剂的活性。

[0023] 因此,为了使石墨碳成为高效的催化剂基体,可能需要改善铂颗粒的结块(agglomeration)或聚集(coalescence)。已经发现,一种防止或减少Pt聚集的方法可以改善铂与碳结构的锚定强度。也已经发现,对碳进行官能团化可改善Pt纳米颗粒的Pt锚定和分散。一种官能团化的方法可以是将氧或含氮官能团结合到石墨表面上以改善界面粘合。

[0024] 已经发现,纺丝(例如,电纺丝)的催化剂载体或基体材料可提供包封或嵌入催化剂材料(例如,Pt、Pd或其合金)的能力,并由此防止或减少催化剂材料结块或聚集并改善催化剂材料的锚定和分散。随后可将纺丝的催化剂载体稳定化和碳化成碳纳米纤维(例如,被包裹成堆叠的锥体、杯、板或圆筒的石墨烯)。纺丝的碳纳米纤维(CNF)催化剂基体可因此提供石墨碳的益处,诸如,减少碳腐蚀但不增加催化剂材料的结块。

[0025] 因此,关于图3至图5,公开了制备电纺丝催化剂基体的方法和由此制备的催化剂基体。电纺丝的一般过程在现有技术中是已知的,将不详细描述。简而言之,电纺丝包括将高电压(例如,5kV-50kV)施加到聚合物溶液或熔体的液滴,从而对流体产生强的荷电效应。在一定的电荷量下,静电斥力克服液体的表面张力,并且液滴被拉伸直到液体流从液滴喷射出。喷射点称为泰勒锥。分子内聚力使液体流保持在一起,使得形成带电的液体射流。液体射流在空气中开始固化,此时液体中的电荷迁移到成形纤维的表面。纤维中的小弯曲导致由静电斥力引起的鞭动过程。鞭动过程使纤维变长和变细。得到的纤维可具有几十纳米到几百纳米(诸如,10nm至500nm、10nm至300nm、50nm至300nm或100nm至300nm)的平均直径(例如,均匀的纤维直径)。纤维直径可基于纺丝参数/变量(诸如,电压、流体粘度、溶剂组分、环境温度和湿度、纺丝喷头至收集器的距离)而改变。

[0026] 图3是大体上描述电纺丝过程和装置的示意图。电纺丝系统30通常包括电源32(可以是高电压DC电源(例如,5kV至50kV))、纺丝喷头34、注射器36和收集器38。纺丝喷头34可以是皮下注射器针头或其它窄的空心管结构。纺丝喷头34可以直接附连到注射器36或者可以通过导管或软管40连接。纺丝喷头可以由支架42支撑,支架42可被构造为将纺丝喷头34相对于收集器38保持在特定位置处(例如,高度、水平距离、角度)。纺丝喷头34或支架42可通过导线46电连接到电源32的正极端子44,收集器38可通过导线50电连接到电源32的负极

端子48。可选择地,收集器38可以接地。收集器38可采用多种形式(诸如,静止板、旋转鼓或传送带)。

[0027] 在电纺丝过程期间,可将聚合物溶液、溶胶-凝胶、颗粒悬浮液或熔体装入注射器36中,然后注射器36可由泵52致动以迫使聚合物液体54(通常以恒定速率)进入并通过纺丝喷头34。可选择地,可在恒定压力下将聚合物液体54从罐供应到纺丝喷头。如上所述,所述液体在纺丝喷头34处被荷电并形成射流56。随着射流56的固化,射流56鞭动成纤维58并被收集在收集器38上。电纺丝过程的结果可以是纳米纤维的无纺网或网状物。多个因素或参数可影响所得纤维58的尺寸和特性,所述多个因素或参数包括聚合物的分子量、多分散性指数和类型、溶液浓度、液体特性(例如,粘度、电导率和表面张力)、电势和流量、纺丝喷头34和收集器38之间的距离、环境条件(例如,温度和湿度)、收集器38的运动和/或尺寸以及纺丝喷头34中的针头或管的规格。

[0028] 在至少一个实施例中,装入系统30的组合物或材料可包括催化剂基体材料。催化剂基体材料可包括基体聚合物和能够溶解该基体聚合物的溶剂。在一个实施例中,基体聚合物是聚丙烯腈(PAN)、PAN共聚物或PAN衍生物。适用于PAN的溶剂可包括二甲基甲酰胺(DMF)。除了PAN以外,可以使用可被热处理以形成稳定的碳纤维而不熔化的其它基体材料。非限制性示例可包括纤维素、聚乙烯醇、聚氯乙烯和聚苯乙烯。DMF或其它适合的溶剂可用于这些基体材料。

[0029] 在一个实施例中,除了溶剂之外,催化剂基体材料中还可包括与所述溶剂不互溶的另一液体组分(诸如水)。不互溶液体的添加可使电纺丝纤维本身具有多孔结构(例如,与整个高孔隙的基体不同)。所述多孔结构可以是具有互相连接的孔的开孔结构。开孔结构可进一步增加气体向催化剂颗粒的进入。在不受任何特定理论的束缚的情况下,可以相信溶剂和另一不互溶液体(例如水)的混合物可使得在电纺丝过程期间在电纺丝纤维中形成孔。所述孔可以是因溶剂和水(或其它不互溶液体)之间的相转化而形成的。

[0030] 可以改变溶剂和不互溶液体混合物的组成以调节电纺丝纤维中形成的孔的平均尺寸和/或纤维的总孔隙率。在一个实施例中,溶剂可包括混合物的大部分(例如,按重量计>50%)。在另一个实施例中,不互溶液体可包括混合物的0.5wt%至25wt%(或其中的任何子范围),其余为溶剂。例如,不互溶液体可包括0.5wt%至20wt%、0.5wt%至15wt%、1wt%至15wt%、2至15wt.%或2wt%至12wt%,其余为溶剂。通常,电纺丝纤维的总孔隙率可随着混合物中不互溶液体的量的变大而增加。基于不互溶液体的量对孔尺寸的影响可取决于使用的溶剂和不互溶液体。

[0031] 在完成纺丝过程并形成纺丝纤维的无纺网或网状物之后,可将纤维制成碳纳米纤维(CNF)。纺丝纤维至CNF的转换可以是包括稳定化和碳化的两步工艺。这些步骤是本领域普通技术人员所已知的,将不详细描述。稳定化工艺通常包括将纤维加热到200℃至300℃(例如,大约280℃)的温度维持几分钟至几小时(例如,0.2小时至4小时)。可以在空气中执行稳定化工艺。碳化工艺通常包括将稳定后的纤维加热到至少800℃(例如,至少850℃、900℃或1000℃)的温度。所述热处理可以维持至少一分钟至几分钟(例如,1分钟至60分钟)。通常在惰性(诸如,氮气或氩气)环境下执行碳化工艺。在碳化工艺期间,非碳原子从纤维中除去,碳原子以结构化图案(例如,石墨烯)排列。虽然纺丝纤维至CNF的转换被描述为两步工艺,但可以使用现有技术中已知的其它适合的转换方法。例如,一步工艺或具有三个或更多

个步骤(例如,包括两步碳化步骤)的工艺。

[0032] 可在纺丝过程之前和/或之后将催化剂材料(诸如,铂、钯或其它贵金属、它们的合金或者增强活性或耐久性的金属氧化物)结合到电纺丝纤维中或上。在至少一个实施例中,可将催化剂材料(例如,与催化剂基体材料一起)包含在装入纺丝系统30中的溶液或材料中。可以以催化剂材料的最终形式(例如,纳米颗粒)或作为前驱体包括催化剂材料。在一个实施例中,催化剂材料为铂(例如,纯铂或金属铂)。在催化剂材料作为前驱体包括在纺丝溶液中的实施例中,前驱体可包括通过之后的反应(例如,氧化或还原)而容易转化成最终催化剂的化合物。在一个实施例中,氯铂酸( $H_2PtCl_6$ )可用作铂催化剂前驱体。因此,在一个示例中,氯铂酸可以与基体聚合物(例如,PAN)、溶剂(例如,DMF)、可选的不互溶液体(例如,水)或任何其它组分一起包含在催化剂基体材料中。

[0033] 在纺丝过程中,催化剂前驱体(诸如,氯铂酸)可转为嵌入在纺丝纤维中和/或附着到纺丝纤维。为了将催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料(诸如,纳米颗粒),可将反应物引入或施用到纺丝纤维以与催化剂前驱体反应。可以使用将使催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料(例如,金属铂)的任何适合的反应物。反应物可将前驱体还原或氧化以形成最终的催化剂材料。在一个实施例中,反应物可将前驱体还原。反应物的一个示例可以是氢。例如,可使用氢来还原氯铂酸以形成金属铂。可以在稳定化/碳化工艺之前或之后执行前驱体至最终的催化剂材料的转化。在一个实施例中,在稳定化/碳化工艺之后执行所述转化。

[0034] 图4中示出了包括嵌入有催化剂颗粒64的电纺丝CNF纤维基体62的催化剂层60的示例。催化剂基体62可以是无纺网、毡或网状物。如在放大视图中所示,催化剂基体62可具有嵌入在其中的催化剂颗粒64。催化剂基体62可具有外表面部分66和由外表面部分66界定的体部分或内部部分68。因此,除了位于纤维的表面66上的一部分颗粒之外,颗粒64的至少一部分还可完全地设置在或嵌入在基体62的体部分68内。在至少一个实施例中,颗粒64的大部分可嵌入在体部分68内。在一个实施例中,嵌入在体部分68内的颗粒64可以质量超过和/或数量超过嵌入或设置在表面部分66上的颗粒64。体部分颗粒与表面部分颗粒的质量或数量的比可以为至少1:3,例如至少1:2、1:1或2:1(例如,体部分颗粒的质量或数量可以为颗粒的总质量或数量的至少25%、33.3%、50%或66.7%)。颗粒64可以是间隔开的,例如,它们可以均匀地分布在基体62的整个体部分68中。因此,可将嵌入的颗粒64锚定在基体62内并且可防止或抑制嵌入的颗粒64在燃料电池操作期间迁移。这可防止或减少催化剂材料结块的量,从而保持高的催化剂表面积和活性。在将不互溶液体添加到电纺丝混合物的实施例中,可增加基体62中的孔隙率。这些孔可促进增加至嵌入的颗粒64的气体扩散,这可增加催化剂层60的催化活性。

[0035] 在一些实施例中,可在纺丝过程之后将催化剂材料沉积在催化剂基体上。可将催化剂材料以其最终形式(例如,金属铂)或使用前驱体直接沉积到催化剂基体上。与嵌入式实施例类似,前驱体可包括通过反应(例如,氧化或还原)容易转化成最终的催化剂材料的化合物,该反应可以与沉积基本同时地发生或在后续步骤中发生。在一个实施例中,可使用氯铂酸( $H_2PtCl_6$ )作为铂催化剂前驱体。在一个实施例中,可将氯铂酸沉积在催化剂基体表面上。例如,可沉积氯铂酸并且通过湿化学技术使用还原剂(诸如,氢或乙二醇)来将其还原。

[0036] 为了将催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料(诸如,纳米颗粒),可将反应物引

入或施用到催化剂基体以与催化剂前驱体反应。可将反应物与沉积物或催化剂前驱体基本同时地引入,或者在后续步骤中引入反应物。可使用将使催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料(例如,金属铂)的任何适合的反应物。反应物可将前驱体还原或氧化以形成最终的催化剂材料。在一个实施例中,反应物可将前驱体还原。反应物的一个示例可以是氢。例如,可使用氢来还原氯铂酸以形成金属铂。可在稳定化/碳化工艺之前或之后执行沉积和前驱体至最终的催化剂材料的转化。在一个实施例中,可在稳定化/碳化工艺之后执行所述转化。

[0037] 催化剂颗粒(不管是嵌入的还是在表面上的)可形成为纳米颗粒(例如,具有小于100nm的宽度/直径)。在一个实施例中,纳米颗粒可具有小于50nm或小于25nm的平均宽度或直径。例如,纳米颗粒可具有1nm至20nm的平均宽度/直径,或其任何子范围,诸如1nm至15nm、1nm至12nm、2nm至12nm、2nm至10nm、4nm至10nm、5nm至10nm、6nm至10nm、2nm至8nm或2nm至6nm。

[0038] 在至少一个实施例中,催化剂颗粒由铂、钯或其它贵金属或其合金形成。在一个实施例中,纳米颗粒是纯金属或金属元素(诸如,铂)。催化剂材料(例如,纳米颗粒)可包括催化剂层的5wt%至50wt%,或其任何子范围。例如,催化剂材料可包括催化剂层的10wt%至40wt%、15wt%至40wt%、15wt%至35wt%、20wt%至35wt%、15wt%至30wt%或20wt%至30wt%。

[0039] 催化剂层可以是阳极侧催化剂层和/或阴极侧催化剂层。在任一层上使用可具有优于当前的催化剂层的益处。例如,催化剂层可在阴极上利用其活性对氧还原是有益的,而在阳极侧上催化剂层在诸如氢缺乏的条件下可增加纳米纤维对腐蚀的抵抗性。催化剂层可具有2 $\mu$ m至20 $\mu$ m(或其任何子范围)的厚度。例如,催化剂层可具有3 $\mu$ m至15 $\mu$ m、5 $\mu$ m至12 $\mu$ m、5 $\mu$ m至10 $\mu$ m或大约8 $\mu$ m(例如, $\pm 2\mu$ m)的厚度。相比于传统的炭黑和铂催化剂层(例如,TKK-EA50E),公开的催化剂层(例如,嵌入的纳米颗粒或表面的纳米颗粒)可具有更大的比活性和/或质量活性。比活性测量催化剂的每单位面积(例如,Pt)的催化剂的催化活性,而质量活性测量催化剂的每单位质量的催化剂的催化活性。

[0040] 在一个实施例中,公开的催化剂层在燃料电池的寿命开始(beginning of life, BOL)处可具有至少0.4mA/cm<sup>2</sup>的比活性。例如,催化剂层在BOL处可具有至少0.5mA/cm<sup>2</sup>、0.7mA/cm<sup>2</sup>、0.9mA/cm<sup>2</sup>或1.0mA/cm<sup>2</sup>的比活性。在一些实施例中,比活性可随着燃料电池的寿命(例如,在7500次循环或15000次循环处)而增加。比活性在7500次循环或15000次循环处可增加至至少1.3mA/cm<sup>2</sup>。在另一个实施例中,公开的催化剂层在燃料电池的寿命开始(BOL)处可具有至少200A/g(Pt)的质量活性。例如,催化剂层在BOL处可具有至少250A/g(Pt)或300A/g(Pt)的质量活性。

[0041] 参照图5,示出了形成包括催化剂纳米颗粒的催化剂层的方法的实施例的流程图100。在步骤102中,准备待纺丝的材料。如上所述,待纺丝的材料可包括基体聚合物和能够溶解该基体聚合物的溶剂。基体聚合物可以是PAN、PAN共聚物或PAN衍生物或者能够被热处理以形成稳定的碳纤维的其它基体材料。溶剂可以是DMF或另一适合的溶剂。如上所述,可将额外的不互溶液体添加到溶剂,以在纺丝纤维中产生多孔。在催化剂材料被嵌入的实施例中,纺丝材料还可包括催化剂前驱体,诸如氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)。

[0042] 在步骤104中,可将纺丝材料纺丝成纤维催化剂基体。纤维可以是纳米纤维。纺丝

可以是电纺丝并且可形成无纺网、网状物或毡。在步骤106中,可将基体进行热处理以使纤维稳定化,并在步骤108中,以另一更高的温度对基体进行热处理以使纤维碳化。根据热处理计划,可将步骤106和步骤108组合到单个步骤中,或者可将步骤106和/或108分成额外的步骤。

[0043] 在步骤110中,可根据形成催化剂基体的类型,将催化剂前驱体进行沉积或者进行沉积并反应。在催化剂前驱体包含在纺丝材料的实施例中,步骤110可仅包括反应步骤,以将催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料(例如,纳米颗粒)。在催化剂前驱体不包含在纺丝材料的实施例中,步骤110可包括将前驱体沉积到基体上以及将催化剂前驱体转化成最终的催化剂材料的反应步骤。如上所述,在后面的实施例中,沉积工艺和反应工艺可以同时进行或几乎同时进行。在任一实施例中的反应步骤可包括使前驱体氧化或还原。例如,可使用氢来还原前驱体(例如,氯铂酸)以形成催化剂纳米颗粒。如果纺丝材料中包含前驱体,则反应步骤可在纤维基体内形成嵌入的催化剂颗粒。如果在纺丝步骤之后对前驱体进行沉积并反应,则催化剂颗粒可附着到纤维基体的表面。

[0044] 在步骤112中,可将包括纤维催化剂基体和催化剂材料的催化剂层结合到燃料电池中。如上所述,催化剂层可包含在燃料电池的阳极和/或阴极中。如果催化剂层被包含在阳极和阴极两者中,则对于每个电极可重复步骤102至步骤110。在上面描述了燃料电池的其它部件,并且燃料电池的组件对于本领域普通技术人员是已知的,将不详细描述。虽然已经在PEMFC(例如,氢基的)的背景下描述了催化剂层,但所述催化剂层还可用于其它类型的燃料电池或者用于具有嵌入在和/或沉积在其上的催化剂材料的纤维基体是有益的其它应用。例如,所述催化剂层可用于电池(例如,可再充电电池)或电容器。如上所述,催化剂基体可以呈无纺毡的形式。然而,在另一实施例中,催化剂基体可被研磨成小块并被用在催化剂油墨中。在这种实施例中,CNF仍可具有相同的嵌入的和/或表面的催化剂颗粒,但可以处于短于最初的纺丝纤维的离散长度。

[0045] 参照图6和图7,示出了嵌入式催化剂基体和沉积式催化剂基体的图片的示例。图6示出了其上沉积有铂的电纺丝CNF的扫描透射电子显微镜(STEM)图。在纺丝材料不具有铂前驱体的情况下从PAN和DMF电纺出纤维。然后,先将纤维进行稳定化和碳化,再沉积氯铂酸,同时使用氢对氯铂酸进行还原以在纤维表面形成铂纳米颗粒。Pt颗粒具有6.54nm的平均直径,并且Pt颗粒包括催化剂基体的大约20wt%。图7示出了其中嵌入有铂的电纺丝CNF的STEM图。在纺丝材料中包含氯铂酸铂前驱体的情况下从PAN和DMF电纺出纤维。然后,先对纤维进行稳定化和碳化,再使用氢对氯铂酸进行还原以形成嵌入在纤维中的铂纳米颗粒。Pt颗粒具有8.46nm的平均直径,并且Pt颗粒包括催化剂基体的大约15wt%。如所示出的,Pt颗粒均匀地分布在整个纤维中。

[0046] 参照图8和图9,示出了用于图6和图7中的催化剂基体的实验数据。使用旋转盘电极(rotating disk electrode,RDE)在寿命开始(BOL)处、7500次循环处、15000次循环处将嵌入式Pt催化剂层和非嵌入式Pt催化剂层的性能与工业标准的催化剂(TKK-EA50E)的性能进行比较。标准的催化剂具有47wt%的Pt负载量,而非嵌入式催化剂层具有20wt%的Pt负载量,嵌入式催化剂层具有15wt%的Pt负载量。在所有的循环处,嵌入式催化剂层和非嵌入式催化剂层在比活性和质量活性方面均优于标准的催化剂。如图8中所示,嵌入式催化剂层比非嵌入式催化剂层显示出极大增加的比活性,而非嵌入式催化剂层比标准的催化剂具有

极大增加的比活性。虽然标准的催化剂的比活性随着时间而减小,但非嵌入式催化剂层的比活性在每个阶段都略微增加。嵌入式催化剂层的比活性从BOL到7500次循环有明显增加,然后从7500次循环到15000次循环有略微减小(但仍显著大于BOL时的比活性)。三种催化剂层的质量活性均随着时间而减小,活性级别依次为非嵌入式催化剂层、嵌入式催化剂层到标准的催化剂。

[0047] 公开了具有增加的活性和减少的催化剂结块的纺丝催化剂基体。在一些实施例中,可将催化剂材料(例如,Pt)的前驱体纺丝到基体的纤维中,并随后使其反应以在催化剂基体纤维中形成嵌入的催化剂颗粒(例如,纳米颗粒)。嵌入的颗粒可抑制随时间而迁移,从而减少或防止催化剂材料在燃料电池的持续循环期间结块。嵌入式催化剂层提供非常高的比活性,尤其是相比于标准的碳黑基体。可在纺丝纤维中引入多孔,以进一步促进气体传输和向嵌入在纤维中的催化剂材料的进入。

[0048] 虽然以上描述了示例性实施例,但并不意味着这些实施例描述了本发明的所有可能的形式。相反,说明书中使用的词语是描述性词语而不是限制性词语,并且应理解的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以作出各种改变。此外,各个实施的实施例的特征可以组合以形成本发明的进一步的实施例。

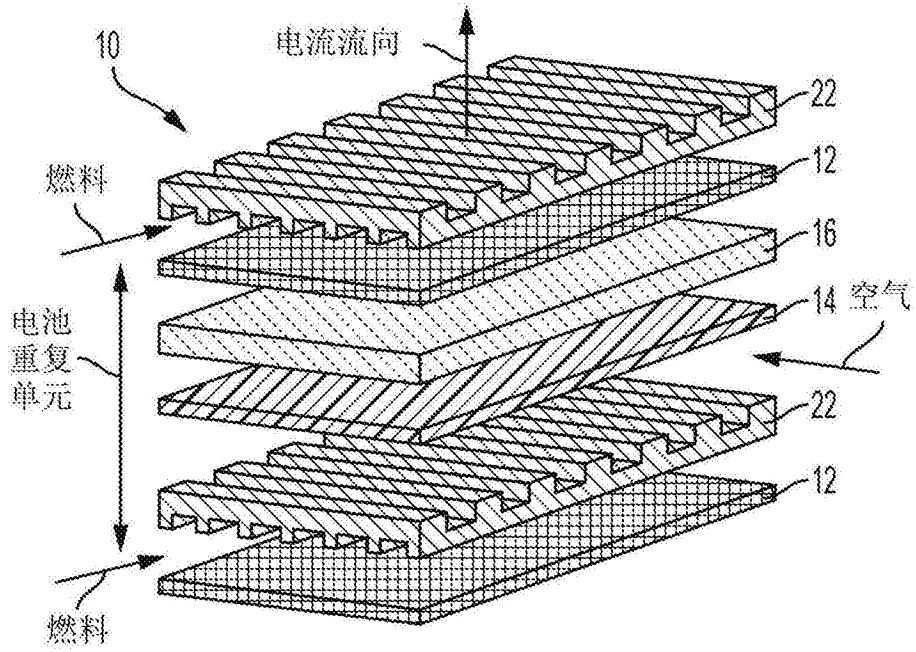


图1

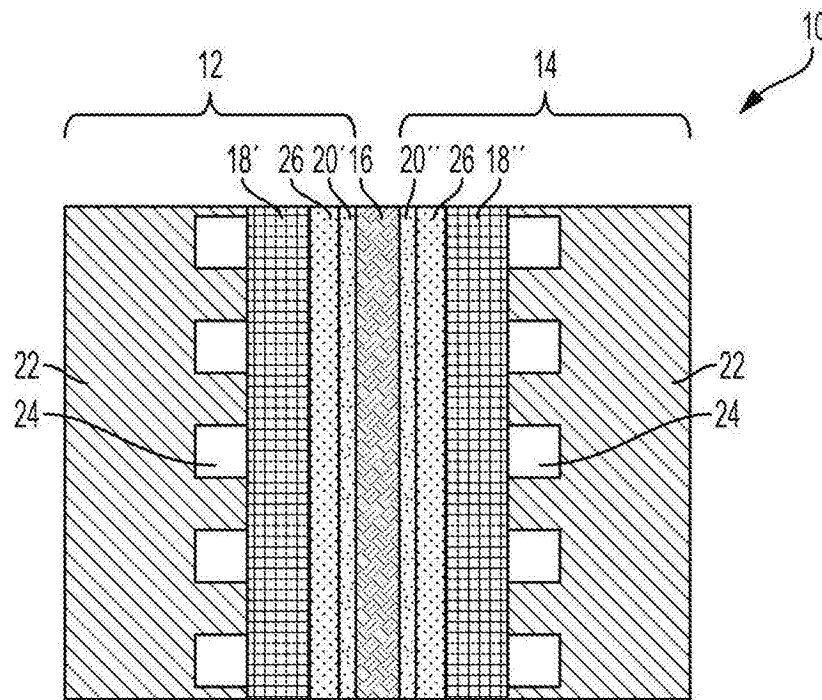


图2

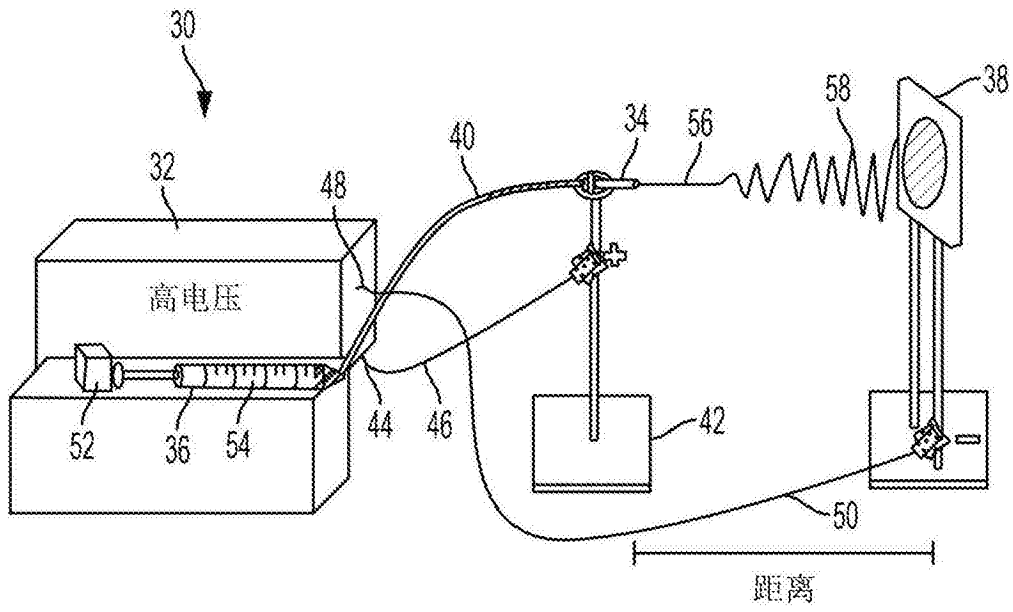


图3

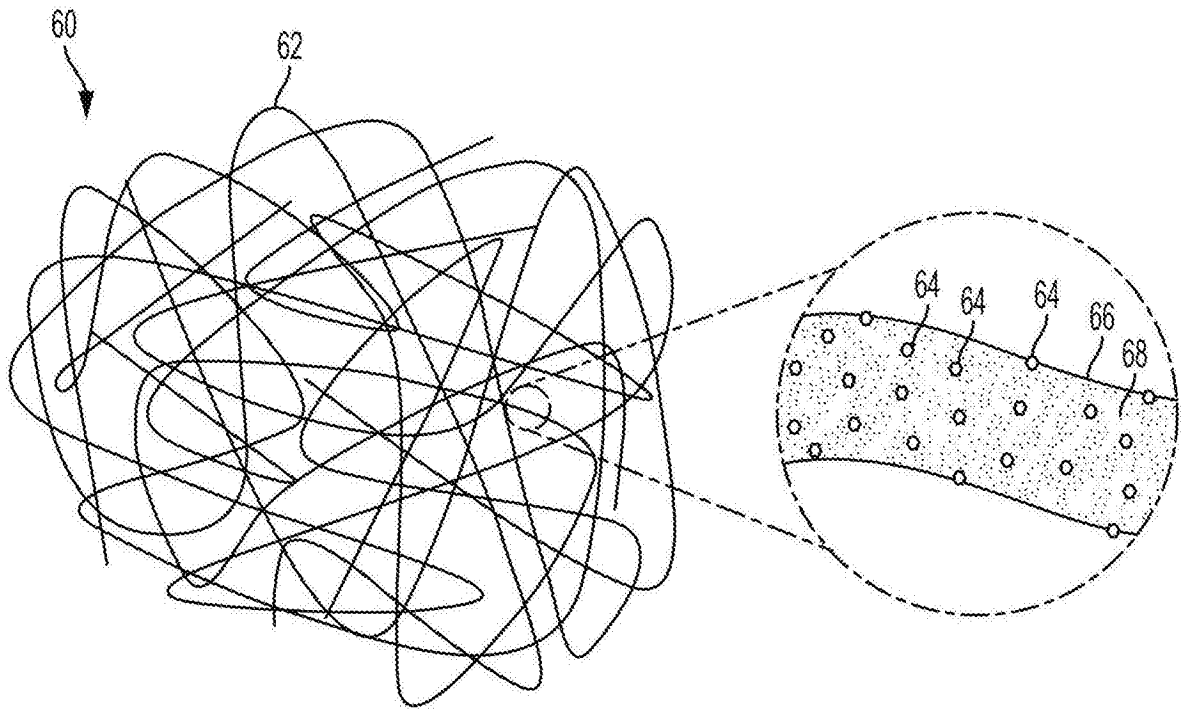


图4

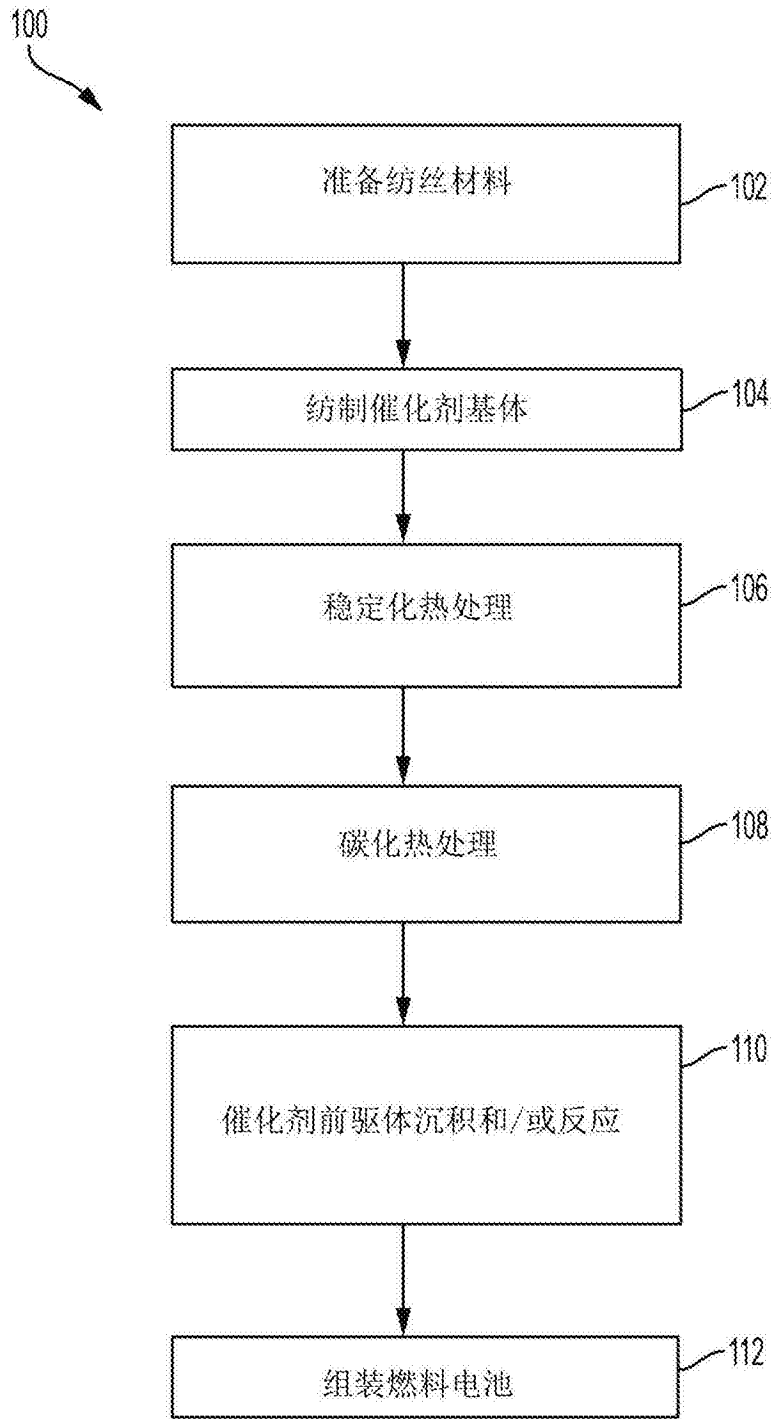


图5

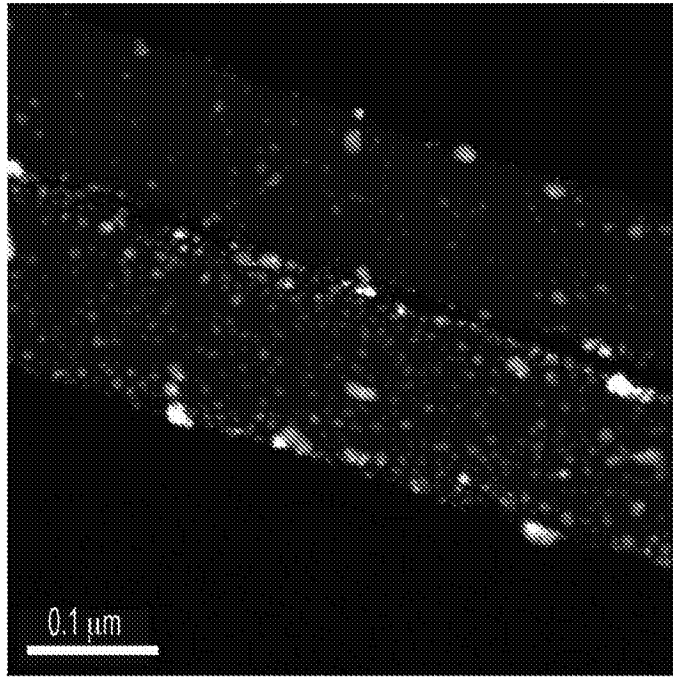


图6

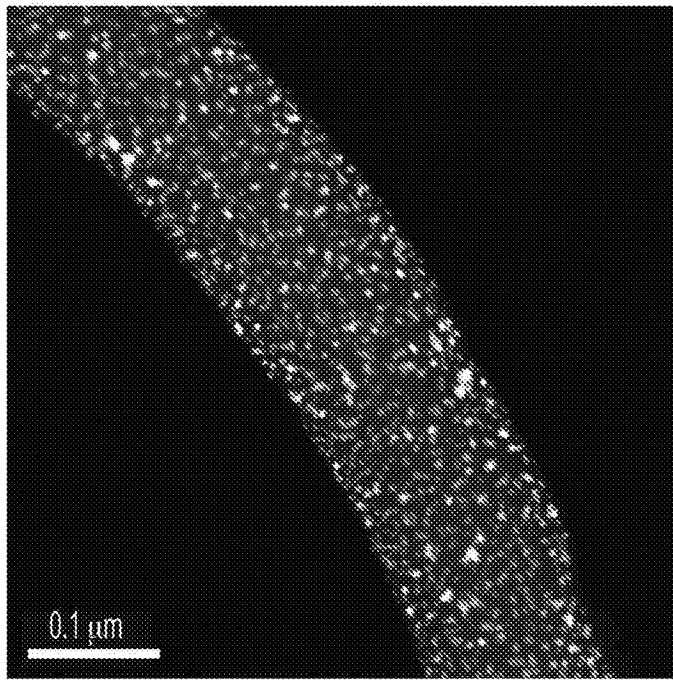


图7

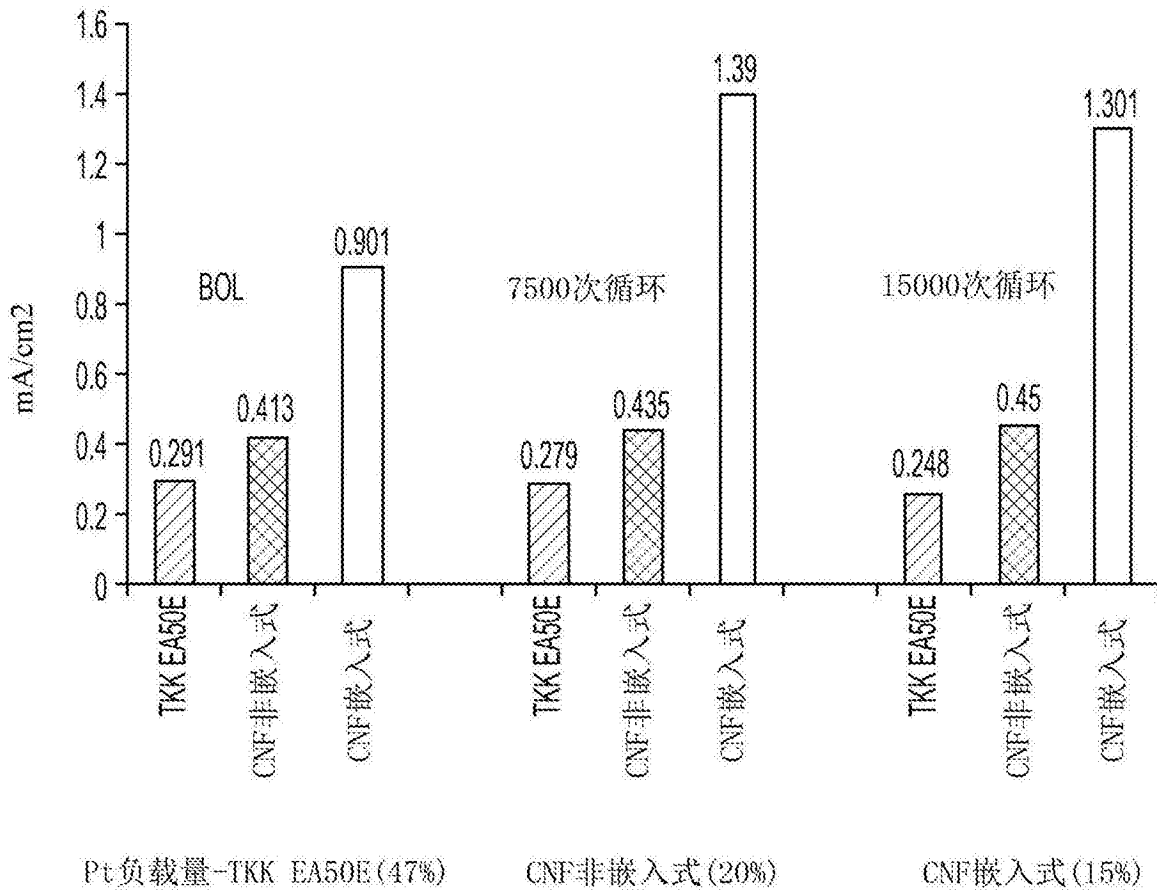


图8

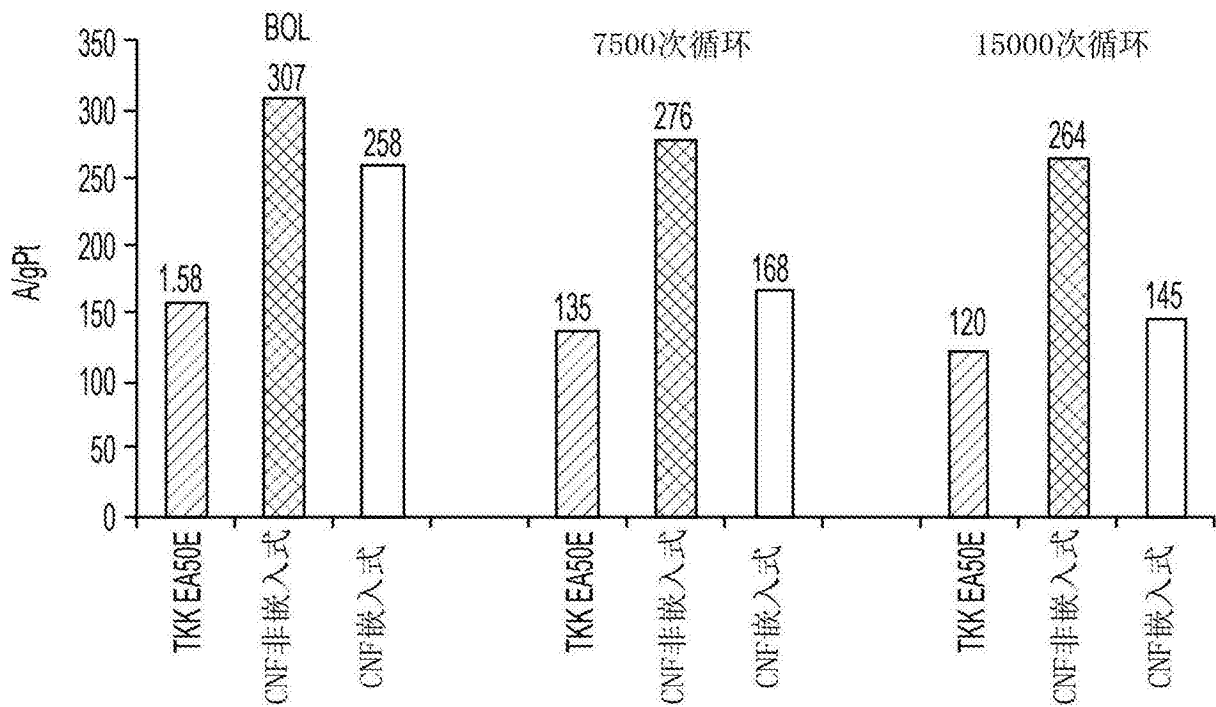


图9