

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105215.X

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100380723C

[22] 申请日 2003.10.17

[21] 申请号 200380105215.X

[30] 优先权

[32] 2002.12.10 [33] US [31] 10/315,589

[86] 国际申请 PCT/US2003/033133 2003.10.17

[87] 国际公布 WO2004/054021 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.6

[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 B·V·韦拉马卡尼

D·R·梅卡拉 E·J·汉森

[56] 参考文献

US6344428B1 2002.2.5

JP2001-273907A 2001.10.5

US2002/0136940A1 2002.9.26

JP2001-160401A 2001.6.12

JP2000-353528A 2000.12.19

审查员 朱 科

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

催化剂浆料

[57] 摘要

提供一种催化剂浆料，包含：a) 25-95 重量% 水；b) 1-50 重量% 至少一种固体催化剂；c) 1-50 重量% 至少一种酸(H⁺)形式的聚合物电解质；d) 1-50 重量% 至少一种极性质子惰性有机溶剂。所述催化剂浆料的粘度为 1 秒⁻¹下 10Passec 或更小，所述催化剂浆料在空气中，在 80℃或更高温度下干燥时不会自燃。该催化剂浆料可用来制备燃料电池中使用的膜电极。

1. 催化剂浆料, 包含: a) 25-95 重量%水; b) 1-50 重量%至少一种固体催化剂; c) 1-50 重量%至少一种酸(H⁺)形式的聚合物电解质; d) 1-50 重量%至少一种极性质子惰性有机溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述固体催化剂是细粒铂催化剂。

3. 如权利要求 2 所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述极性质子惰性有机溶剂的标准沸点为至少 80°C。

4. 如权利要求 2 所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述极性质子惰性有机溶剂选自: 二甲基亚砷 (DMSO), N,N-二甲基乙酰胺 (DMA), 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基咪唑啉酮, 乙腈, 丁内酯, 六甲基磷酰三胺, 异丁基甲基酮和环丁砜。

5. 催化剂浆料, 包含: a) 25-95 重量%水; b) 1-50 重量%至少一种细粒铂催化剂; c) 1-50 重量%至少一种酸(H⁺)形式的聚合物电解质; d) 1-50 重量%至少一种极性质子惰性有机溶剂; 所述催化剂浆料的粘度为 1 秒⁻¹下 10 Pa sec 或更小, 所述催化剂浆料在空气中, 在 80°C 或更高温度下干燥时不会自燃。

6. 如权利要求 5 所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述极性质子惰性有机溶剂的标准沸点为至少 80°C。

7. 如权利要求 5 所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述极性质子惰性有机溶剂选自: 二甲基亚砷 (DMSO), N,N-二甲基乙酰胺 (DMA), 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基咪唑啉酮, 乙腈, 丁内酯, 六甲基磷酰三胺, 异丁基甲基酮和环丁砜。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂浆料, 其特征在于, 所述聚合物电解质为高氟化的, 且在其主链中不含亚芳基单元。

催化剂浆料

发明领域

本发明涉及催化剂浆料组合物，通常用来制造燃料电池中用的膜电极组合。

发明背景

欧洲专利申请 EP 0 955 687 A2 公开了一种用来形成 PEM 燃料电池电极的催化剂层的浆料的制备方法。在公开的这种方法中，MOH 加入到全氟磺酸酯离聚物 (PFSI) (如 NafionTM) 的水/醇溶液中，将 PFSI 转变为 M⁺形式。加入有机极性溶剂如二甲基亚砜，N,N-二甲基乙酰胺或乙二醇('687 的第 24 段，第 27 段和权利要求 6)。然后加热该混合物驱除醇，加入催化剂，形成浆料。将浆料施加到背衬层上再干燥形成催化剂层后，催化剂层用酸处理，将 PFSI 从 M⁺形式转变为 H⁺形式。('687，第 44 段和权利要求 5)。

美国专利申请公报 US2002/0045081 公开了使用溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP，一种极性质子惰性溶剂) 中的磺酸酯 PEEK 聚合物('081，实施例 1)。

美国专利 No.5,906,716 揭示了一种金属化阳离子交换膜，较好由可溶于极性质子惰性溶剂 (如 NMP) 的阳离子交换聚合物构成 (该聚合物主链上有亚芳基)，如磺酸化 PEEK 聚合物 ('716，实施例 1)。

美国专利申请公报 US2002/0019308 公开了一种复合催化剂。

日本未审查专利公报 2000-353528 公开了一种多孔电极催化剂层以及制造多孔电极催化剂层的方法。其实实施例揭示了使用 NafionTM 在 NMP 中的溶液，通过 NafionTM 原料溶液的溶剂交换获得。

日本未审查专利公报 2001-273907A 公开了一种多孔电极催化剂层和制造这种多孔电极催化剂层的相分离方法。共实施例公开了施加催化剂在 NafionTM 溶液的悬浮液，随后干燥，然后施加 PVdF/NMP 溶液，随后通过溶剂与水交换，形成多孔 PVdF 层。

国际专利申请 WO 01/71835 A2 公开了制造膜/电极复合物的方法。

英国专利申请 GB 2 316 802 A 公开了基于聚醚砜碳混合物的气体扩散电极。

美国专利 No.5,716,437 公开了一种用于电极制造的水性浆料。

WO 99/21239 公开了一种制备金属胶体溶液的方法，通过在阳离子交换聚合物存在下还原溶解的催化剂金属。

发明概述

简单地说，本发明提供一种催化剂浆料，包含：25-95 重量%水；1-50 重量%至少一种固体催化剂，它通常是细粒的铂催化剂；1-50 重量%至少一种酸(H⁺)形式的聚合物电解质；1-50 重量%至少一种极性质子惰性有机溶剂。此催化剂浆料的粘度通常为 1 秒⁻¹下 10 帕秒或更小。催化剂浆料在 80℃或更高温度空气中完全干燥时通常不会自燃。

在此申请中：

“细粒铂催化剂”指含铂催化剂，其比表面积大于 100 m²/g，更好大于 500 m²/g，最好大于 900 m²/g，如分散在粉末碳载体上的催化剂；“高氟化的”指氟含量为 40 重量%或更高，通常 50 重量%或更高，更典型 60 重量%或更高；“完全干燥”指进行干燥直到水含量基本与环境空气平衡，或更低；“标准沸点”指在标准参考书中报道的沸点。

本发明的一个优点是提供了一种催化剂浆料，特别是用于燃料电池制造的催化剂浆料，这种浆料在施加时具有有利的流变性，并且在升高温度下在空气中完全干燥时不会自燃。

较好实施方式的详细描述

本发明提供了一种催化剂浆料，包含：25-95 重量%水；1-50 重量%至少一种固体催化剂，通常是细粒的铂催化剂；1-50 重量%至少一种酸(H⁺)形式的聚合物电解质；和 1-50 重量%至少一种极性质子惰性有机溶剂。催化剂浆料的粘度通常为 1 秒⁻¹下 10 帕秒或更小。催化剂浆料在 80℃或更高温度空气中完全干燥时通常不会自燃。

本发明的催化剂浆料可用来制造燃料电池中的膜电极组合(MEA)。MEA 是质子交换膜燃料电池如氢燃料电池的中心元件。燃料电池是一种电化学电池，通过燃料如氢和氧化剂如氧的催化结合产生可用的电。通常的 MEA 包含聚合物电解质膜(PEM)(也称作离子导电膜(ICM))，用作固体电解质。PEM 的一面与阳极电极层接触，另一面与阴极电极层接触。各电极层包含电化学催化剂，通常包含铂金属。

阳极电极层和阴极电极层可以催化剂浆料形式施加到 PEM 上, 形成催化剂涂覆膜 (CCM)。

流体输送层 (FTL) 使气体从阳极输送到达并离开阳极和阴极电极材料并传导电流。典型 PEM 燃料电池中, 质子通过氢的氧化在阳极上形成并输送到阴极, 与氧反应, 使电流在连接电极的内电路内流动。FTL 也称作气体扩散层 (GDL) 或扩散体/集电器 (DCC)。在另一种制造方法中, 阳极电极层和阴极电极层可以催化剂浆料形式施加到 FTL, 而不是 PEM 上, 涂布后的 FTL 与 PEM 叠加形成 MEA。

任何合适的催化剂可用于实施本发明。催化剂通常是细粒铂催化剂, 比表面积大于 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 更典型大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 最典型大于 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 。通常使用, 碳负载的催化剂颗粒。典型的碳负载的催化剂颗粒为 50-90 重量% 碳和 10-50 重量% 催化剂金属, 该催化剂金属通常是 Pt 用于阴极, 对阳极为 Pt 和 Ru 重量比为 2: 1 的混合物。

任何合适的聚合物电解质可用于实施本发明。聚合物电解质通常是高氟化或全氟化的。

聚合物电解质通常是酸功能氟聚合物, 如 Nafion® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 和 Flemion (Asahi Glass Co.Ltd., Tokyo, Japan)。对用于本发明的浆料有用的聚合物电解质通常是四氟乙烯与一种或多种氟化酸功能共聚单体的共聚物。聚合物电解质通常有磺酸酯官能基。聚合物电解质在聚合物主链中通常不含亚芳基单元。最典型的聚合物电解质是 Nafion®。聚合物电解质的当量重量通常为 1200 或更小, 更典型 1100 或更小, 更典型 1050 或更小, 最典型约 1000。本发明浆料中, 聚合物电解质基本上是质子化形式或酸 (H^+) 形式, 而不是盐形式。

极性质子惰性有机溶剂的标准沸点通常至少 80°C , 更典型至少 100°C , 更典型至少 160°C , 最典型至少 200°C 。极性质子惰性有机溶剂通常选自: 二甲基亚砷 (DMSO), N,N-二甲基乙酰胺 (DMA), 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基咪唑啉酮, 乙腈, 丁内酯, 六甲基磷酰三胺, 异丁基甲基酮和环丁砜; 更典型的选自: N-甲基吡咯烷酮 (NMP), N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺, 二甲基亚砷 (DMSO) 和乙腈。最典型的极性质子惰性有机溶剂是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。

催化剂浆料通常含有 25-95% 水, 更典型 50-80% 水, 更典型 60-75% 水。催化剂浆料通常含有 1-50% 固体催化剂, 更典型 5-25% 固体催化剂, 更典型 10-20% 固体催化剂。

催化剂浆料通常含有 1-50%聚合物电解质, 较典型 1-20%聚合物电解质, 更典型 1-10%聚合物电解质, 尤其典型是 3-8%聚合物电解质。催化剂浆料通常含有 1-50%第二溶剂, 通常是极性质子惰性有机溶剂, 较典型 3-25% 极性质子惰性有机溶剂, 更典型 5-15% 极性质子惰性有机溶剂, 尤其典型是 8-14%极性质子惰性有机溶剂。催化剂浆料通常含有 5-30%固体(即聚合物和催化剂)。

浆料可采用任何合适的方法混合。浆料通常采用下面方法制备, 加热搅拌, 随后稀释至可涂布的稠度。浆料的粘度通常为 1 秒^{-1} 的 10 帕秒或更小, 较典型 6 帕秒或更小, 更典型 2 帕秒或更小, 最典型 1.0 帕秒或更小。

浆料可用来制造燃料电池中使用的 CCM 或 MEA。浆料可采用任何合适的方式施涂到 PEM 或 FTL 上, 包括手工方法和机械方法, 包括手刷涂, 凹槽涂布, 承载流体口模式涂布, 绕线棒式涂布, 承载流体式涂布(fluid bearing coating), 槽输入刮涂, 三辊涂布, 或贴花转印。在贴花转印法中, 浆料首先施加到转移基材并干燥, 之后作为贴花施加到 PEM 上。可以一次施加或多次施加获得涂层。涂布后, 浆料可在烘箱等中, 在空气中, 在高于 80°C , 较典型超过 110°C , 更典型超过 140°C 下干燥。本发明的浆料在这些条件下完全干燥时不会自燃。通常, 干燥期间不会自燃的浆料对制造、加工和使用也更安全。

本发明对制造燃料电池中使用的膜电极组合有用。

由下面的实施例中将进一步说明本发明目的和优点, 但这些实施例中列举的具体材料和其量, 以及其他条件和详细不构成对本发明的限制。

实施例

除非另外说明, 所有试剂均来自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 或通过已知方法制备。

浆料配制

参见表 I, 制备了一些催化剂浆料, 包括对比催化剂浆料和本发明催化剂浆料。制备阳极催化剂浆料(实施例 1C(对比), 2C(对比), 和 3-6)和阴极催化剂浆料(实施例 7C(对比), 8C(对比), 9 和 10)。

阳极催化剂浆料按如下所述制备: 称取 30g 催化剂粉(SA27-13RC, 27% Pt 和 13% Ru 在 60%碳上, 来自 N.E.Chemcat Corp., Tokyo, Japan)到一个(16 盎司)玻璃瓶 (直径 8.9cm, 高 8.9cm)中。然后, 将 112.2g NafionTM 溶液(SE-10172, 水中

10%，CAS#31175-20-9, DuPont Fluoroproducts, Wilmington, DE, USA) 逐渐加到玻璃瓶中的催化剂粉中，并用小勺均匀分散，确保混合物中没有催化剂粉的干块。然后将玻璃瓶置于冰浴中，使溶剂蒸发量最小，用转子-定子高剪切混合器(Ultra-Turrax T25, IKA Works, Wilmington, NC)以 16,000 rpm 解聚 1 分钟。然后加入 20.4 g 表 I 列出的另外的溶剂，并以 16,000 rpm 高剪切再混合 10 分钟。此另外的溶剂选自：水(沸点 100℃)，乙二醇(沸点 197℃，CAS#107-21-1)，N-甲基吡咯烷酮 (NMP) (沸点 202℃，CAS#872-50-4)，N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) (沸点 153℃ CAS#68-12-2)，N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) (沸点 165℃，CAS#127-19-5)和二甲基亚砷 (DMSO) (沸点 189℃，CAS#67-68-5)。高剪切解聚后，用橡胶小勺从转子-定子 混合头以及玻璃瓶壁上刮下催化剂分散液，玻璃瓶密封，防止溶剂从催化剂分散液损失。

阴极催化剂浆料按如下所述制备：称取 30 g 催化剂粉(SA50BK, 50% Pt 在 50%碳上，来自 N.E.Chemcat Corp., Tokyo, Japan)到(16 盎司)玻璃瓶 (直径 8.9cm, 高 8.9cm)中。然后，将 84g NafionTM 溶液(SE-10172, 水中 10%，CAS#31175-20-9, DuPont Fluoroproducts, Wilmington, DE, USA)逐渐加到玻璃瓶中的催化剂粉中，并用小勺均匀分散，确保混合物中没有催化剂粉的干块。再加入 80.1g 水。然后将玻璃瓶置于冰浴中，使溶剂蒸发量最小，用转子-定子高剪切混合器(Ultra-Turrax T25, IKA Works, Wilmington, NC)以 16,000 rpm 解聚 1 分钟。然后加入 22.5g 表 I 列出的另外的溶剂并以 16,000 rpm 继续搅拌 10 分钟。此另外的溶剂选自：水(沸点 100℃)，乙二醇(沸点 197℃，CAS#107-21-1)，N-甲基吡咯烷酮 (NMP) (沸点 202℃，CAS#872-50-4)和乙腈 (沸点 81.6℃，CAS#75-05-8)。高剪切解聚后，用橡胶小勺从转子-定子 混合头以及玻璃瓶壁上刮下催化剂分散液，玻璃瓶密封，防止溶剂从催化剂分散液损失。对实施例 10，上述重量减少到 1/3，即，使用 10 g 阳极催化剂粉，28 g NafionTM 溶液，26.7g 另加的水和 7.5 g 另外的溶剂(乙腈)。

浆料性能

检测各实施例浆料的絮凝情况，测定粘度，并测试干燥条件下的焚化。

肉眼检测各实施例浆料的絮凝情况，分类为大量絮凝或少量絮凝。结果列于表 I。

使用 Bohlin 恒应力流变仪(从 Bohlin Instruments Inc., East Brunswick, New Jersey 购得)，连续测定催化剂分散液粘度随剪切速率的变化。恒定应力条件下的

流动性能采用 C14 杯-浮子几何形状以 $1-800 \text{ 秒}^{-1}$ 的剪切速率测定。

绘制剪切粘度与剪切速率的图。剪切速率(S)和剪切粘度(V)由下面称作“幂定律流体”的公式关联：

$$V=k S^{(n-1)}$$

式中，“k”是一常数，指在 1 秒^{-1} 下的粘度，“n”是幂定律指数(PLI)，定指剪切对粘度的作用。如果材料的剪切粘度对剪切速率不敏感，即，该流体是牛顿流体，PLI 为 1.0。其粘度随剪切速率减小的那些分散液是非牛顿流体，称作触变的。触变流体的 PLI 范围为 0-1。幂律指数在 C.W.Macosko, “Rheology: Principles, Measurements, and Applications”，ISBN #1-56081-579-5，第 85 页描述。

焚化试验用的是通过凹口棒涂布在一剥离衬料上的 3 英寸(7.6cm)宽×3 密尔(76 微米)厚的催化剂浆料层，该剥离衬料包含 1-密尔厚的涂覆硅的微结构聚丙烯，具有约 50 微米深的微细特征。涂布后，立刻将涂层与衬料放入铝盘上并且置于 140°C 的空气对流烘箱。使涂层干燥 10 分钟。之后，检测催化剂涂层是完全干燥还是焚化。

表 I

	实施例 1C	实施例 2C	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7C	实施例 8C	实施例 9	实施例 10
浆料类型	阳极	阳极	阳极	阳极	阳极	阳极	阴极	阴极	阴极	阴极
另外的溶剂	水	乙二醇	NMP	NMP	DMA	DMSO	水	乙二醇	NMP	乙腈
溶剂类型	无机	质子 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂	无机	质子 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂	质子惰性 有机溶剂
固体总量	25.4%	25.4%	25.4%	25.4%	25.4%	25.4%	17.7%	17.7%	17.7%	17.7%
絮凝 ng/gk	大量	少量	少量	少量	少量	少量	大量	大量	少量	少量
在1秒 ¹ 下 粘度 (帕秒)	14.5	0.92	0.9	1.67	5.79	1.86	14.6	12.62	0.45	0.95
幂 pg 律指数	0.3956	0.6622	0.6604	0.6155	0.5016	0.6014	0.2509	0.2414	0.6823	0.6361
焚化	否	是	否	否	否	否	否	是	否	否

在不偏离本发明范围和精神下本发明的各种修改和变动对本领域技术人员而言是显而易见的，并且应 iv 理解,本发明不受在此说明的实施方式的限制。