



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103930202 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201280047478.9

(22)申请日 2012.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103930202 A

(43)申请公布日 2014.07.16

(30)优先权数据

1116713.7 2011.09.28 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/052306 2012.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/045894 EN 2013.04.04

(73)专利权人 庄信万丰燃料电池有限公司

地址 英国伦敦

专利权人 特密高有限公司

(72)发明人 S·C·鲍 G·A·哈兹

M·罗德勒特 J·D·B·沙曼

M·E·斯帕尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈晰

(51)Int.Cl.

B01J 21/18(2006.01)

B01J 23/40(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

C01B 31/10(2006.01)

C09C 1/56(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

(56)对比文件

US 2009053575 A1,2009.02.26,

EP 2077151 A1,2009.07.08,

US 2006286434 A1,2006.12.21,

US 2003017379 A1,2003.01.23,

US 5240893 A,1993.08.31,

CN 1790783 A,2006.06.21,

CN 1947289 A,2007.04.11,

CN 1792936 A,2006.06.28,

O.V. Cherstiouk, et al. Microstructure effects on the electrochemical corrosion of carbon materials and carbon-supported Pt catalysts.《Electrochimica Acta》.2010, (第55期),第8453-8460页.

审查员 甘雷

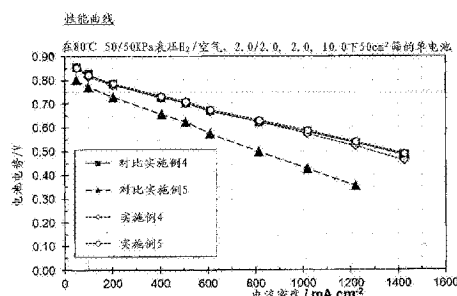
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

碳负载的催化剂

(57)摘要

本发明公开了包含(i)原金属,或包含原金属的合金或混合物,和(ii)用于原金属,或包含原金属的合金或混合物的导电碳载体材料的催化剂,其特征在于所述碳载体材料:(a)具有100-600m²/g的比表面积(BET);(b)具有10-90m²/g的微孔面积。



在50kPa表压, 30%RH阳极/30%RH阴极, 80℃,
空气: 氢化学计量2:2 (O₂:H₂)下的MEA性能。

1. 包含(i)原金属或其氧化物、或包含所述原金属的合金、或包含所述原金属的混合物,和(ii)用于负载原金属或其氧化物、或包含所述原金属的合金、或包含所述原金属的混合物的导电碳载体材料的电催化剂;所述原金属选自铂、钯、铑、钇、铈、钕、金、银、钼、钨、钴、铬、镍、铁和铜,

其特征在于所述碳载体材料:

(a)具有 $100-300\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和 $10-45\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔面积;或

(b)具有 $300-600\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和具有 $25-60\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔面积。

2. 根据权利要求1所述的电催化剂,其中所述碳载体材料在 80°C 、 1.2V 电势下保持24小时的加速测试中损失其质量的20%或更少。

3. 根据权利要求2所述的电催化剂,其中所述碳载体材料具有低于65%的特定腐蚀率,所述特定腐蚀率通过将腐蚀的碳的量表述为表面碳原子数量的百分比来确定。

4. 包含气体扩散层和根据权利要求1至3中任一项所述的电催化剂的电极。

5. 包含固体聚合物膜和根据权利要求1至3中任一项所述的电催化剂的经催化的膜。

6. 包含转移基材和根据权利要求1至3中任一项所述的电催化剂的经催化的转移基材。

7. 包含如权利要求1至3中任一项中所述的电催化剂的膜电极组件。

8. 包含如权利要求7中所述的膜电极组件的燃料电池。

9. 包含如权利要求4中所述的电极的燃料电池。

碳负载的催化剂

[0001] 本发明涉及适合用作燃料电池中的电催化剂的新型抗腐蚀催化剂。

[0002] 燃料电池是包含两个被电解质分开的电极的电化学电池。将燃料(例如氢、醇(如甲醇或乙醇)、氢化物或甲酸)供给阳极;将氧化剂(例如氧或空气,或其它氧化剂(如过氧化氢))供给阴极。在电极处发生电化学反应,并且将燃料和氧化剂的化学能被转化为电能和热。电催化剂被用于促进燃料在阳极处的电氧化反应以及氧化剂在阴极处的电还原反应。

[0003] 通常根据其电解质对燃料电池分类:包括氢(包括重整的烃燃料)燃料电池、直接甲醇燃料电池(DMFC)、直接乙醇燃料电池(DEFC)、甲酸燃料电池和氢化物燃料电池的质子交换膜(PEM)燃料电池;碱性电解质燃料电池;磷酸燃料电池(包括氢或重整的烃燃料);固体氧化物燃料电池(重整的或未重整的烃燃料);以及熔融碳酸盐燃料电池(氢和重整的烃燃料)。

[0004] 在质子交换膜(PEM)燃料电池中,电解质是固体聚合物膜。膜虽是电绝缘的,但是传导离子的。一般使用质子传导膜,在阴极处产生的质子跨膜转移至阳极,在那里它们与氧结合形成水。

[0005] 已知PEM燃料电池的主要组成部分为膜电极组件(MEA)且基本上由五层组成。中心层为固体聚合物膜。在膜的每一侧上存在包含电催化剂的电催化剂层,其针对阳极和阴极的不同要求来设计。最后,在邻近每一电催化剂层处存在气体扩散层。气体扩散层必须能使反应物到达电催化剂层,必须能使产物由电催化剂层移走以及必须能传导电化学反应产生的电流。因此,气体扩散层必须是多孔的和导电的。

[0006] 电催化剂层一般包含金属(如铂族元素(铂、钯、铑、钌、铱和锇),金或银,或贱金属),其或者是以无负载地分散的金属细粉(金属黑)形式,或者是负载在导电载体(如高表面积的材料)上。适合的碳通常包括来自炭黑家族的那些,如油炉法炭黑、超导电炭黑、乙炔黑以及其石墨化的形式。示例性的碳包括Akzo Nobel Ketjen EC300J、Cabot Vulcan XC72R和Denka Acetylene Black。电催化剂层适当地包含其它组分,如离子传导聚合物,其被包含于其中以改进层内离子传导性。电催化剂层还包含一定体积分率的孔隙,其使得反应物进入和产物移出。

[0007] 在常规的PEM燃料电池工作期间,将含氢的气体供给阳极并将空气供给阴极;然而在关闭和启动条件期间,会出现氢的消耗以及空气进入阳极电极,导致两电极处电势的增加。这种所谓的“反向电流衰减机制”会导致阴极电极处超过1.2V的高电势,导致电氧化(腐蚀)和碳载体的损失。该过程导致催化剂层结构的塌陷,活性催化剂金属表面积的损失以及燃料电池性能不可逆的衰减。工作系统在成千小时的寿命期间将经历重复的开/关,并因此重复经历引发腐蚀和相关的性能衰减的高电压。在常规工作条件下,当负载时,在阳极电极处氢燃料的消耗也会导致碳的腐蚀。延长系统的“空转”导致阴极电极暴露于约-0.9V的电势,这会造成碳载体和催化剂劣化。在高达120℃的较高温度下工作是汽车PEM燃料电池系统特别希望的;然而温度升高还促进了碳腐蚀的过程,并因此很可能加速任何所述的衰减机制。

[0008] 由于形成较小的催化剂颗粒(通过在燃料电池测试条件下的非原位气相化学吸附金属面积或者还有原位电化学表面积来测定),因此总表面积(BET)的增加导致催化剂表面金属面积的增加对于用作应用于燃料电池的催化剂载体材料的碳材料而言是一般情况。催化剂表面积的增加通常与燃料电池环境中催化剂活性增加有关。然而,碳载体的总表面积(BET)增加一定对应于在出现高电势的燃料电池工作条件下载体腐蚀的增加。

[0009] 可以通过各种方法(特别是高温石墨化处理)来改进碳载体的抗腐蚀性,但与可比较的未处理的碳负载的催化剂相比,得到的催化剂的催化剂金属面积较小,并因此活性较低。

[0010] 因此,本发明的目的是提供显示为与常规催化剂相比具有相当活性但更抗腐蚀的改进的催化剂。

[0011] 于是,本发明提供包含(i)原金属,或包含原金属的合金或混合物,以及(ii)用于原金属,或包含原金属的合金或混合物的导电碳载体材料的催化剂,其特征在于所述碳载体材料:

[0012] (a)具有 $100\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET),以及

[0013] (b)具有 $10\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔面积。

[0014] 碳载体材料具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$,优选地为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。在可选择的实施方案中,碳载体材料具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$,优选地为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。在另外可选择的实施方案中,碳载体材料具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,优选地为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,最优选地为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。通过以下方法由BET方法确定比表面积:在脱气以形成清洁的固体表面之后,得到氮吸附等温线,从而在恒温(通常在一个大气压下氮沸点处的温度)下测定吸附的气体的量作为气压的函数。然后针对范围在0.05至0.3(或者有时低至0.2)的 P/P_0 值,绘制 $1/[V_a((P_0/P)-1)]$ 相对于 P/P_0 的曲线,其中 V_a 为在压力 P 下吸附的气体的量,和 P_0 为气体的饱和压。根据截距 $1/V_m C$ 和斜率 $(C-1)/V_m C$ 从曲线上拟合出直线得到单层体积(V_m),其中 C 为常数。通过校正单一被吸附物分子占据的面积可以由单层体积确定样品的表面积。更多的细节可以见于“Analytical Methods in Fine Particle Technology”, by Paul A. Webb and Clyde Orr, Micromeritics Instruments Corporation 1997。

[0015] 当通过下文所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积还为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。可选择地,当通过下述所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。在另外的可选择的实施方案中,当通过下文所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $75\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $75\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $75\text{m}^2/\text{g}$ 。在另外的可选择的实施方案中,当通过下文所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。在另外的可选择的实施方案中,当通过下文所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。在另外的可选择的实施方案中,当通过下文所述方法测定时,碳载体材料的微孔面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $45\text{m}^2/\text{g}$,适合地为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至 $45\text{m}^2/\text{g}$,更适合地为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $45\text{m}^2/\text{g}$ 。微孔面积是指与微孔相关的表面积,其中微孔被定义为内部宽度小于 2nm

的孔。微孔面积通过使用由上述氮吸附等温线形成的 t -曲线来确定。 t -曲线具有作为标准多层厚度 t 的函数而绘制的吸附气体的体积 t ,其中使用在厚度公式(在该情况下为Harkins-Jura公式)中吸附等温线的压力值来计算 t 值。介于0.35和0.5nm之间的厚度值处的 t -曲线的线性部分的斜率被用于计算外表面积,也就是说,与除了微孔外所有的孔相关的表面积。然后,通过BET表面积减去外表面积来计算微孔表面积。更多的详细内容可以见于“Analytical Methods in Fine Particle Technology”,by Paul A.Webb and Clyde Orr,Micromeritics Instruments Corporation 1997。

[0016] 在80℃、1.2V电势下保持24小时的加速测试中,碳载体材料也损失其质量的20%或更少,适合地为18%或更少,更适合地为11%或更少。通过本领域技术人员使用的以下普遍接受的测试以及根据Journal of Power Sources,Volume 171,Issue 1,19 September 2007,第18-25页中更详细的描述可以确定碳的损失:将选择的催化剂或碳的电极与可逆氢电极(RHE)对比在1.2 V和80℃下保持在1M H₂SO₄电解液中,并监测腐蚀电流超过24小时。然后整合在实验期间通过的电荷并用于计算移除的碳,假设经4电子法(4 electron process)将碳转换为CO₂气体;测试的第一个1分钟不包括在内,因为在该时间通过的电荷用于电化学双层的充电并因此不归咎于腐蚀过程。然后将在24小时测试期间碳损失的质量表述为电极初始碳含量的百分比。

[0017] 此外,碳载体材料的特定腐蚀率低于65%,适合地低于60%,优选地如低于50%。通过将腐蚀的碳的量表述为表面碳原子数量的百分比来确定特定腐蚀率。假设每平方米 3.79×10^{19} 个碳原子和4电子法,确定除去一个碳单层所需的最大电荷。然后将实验确定的与碳腐蚀相关的电荷表述为在给定特定腐蚀率下单层的百分比。

[0018] 导电的碳载体材料可以通过对事先存在的碳材料进行官能化来获得。碳的官能化或活化已经描述在文献中,并且其在物理活化的情况下被理解为用如氧气或空气、二氧化碳、水蒸汽、臭氧或氮氧化物的气体对碳的后处理;或者其在化学活化的情况下被理解为碳前体与如KOH、ZnCl₂或H₃PO₄的固体或液体试剂在升高温度下的反应。H.Marsch and F.Rodriguez-Reinoso in“Activated Carbon”,Elsevier Chapter 5(2006)描述了这样的官能化或活化的实例。在活化过程中,通过化学反应或烧化损失部分碳。

[0019] 炭黑的活化通常采用如氧、臭氧、过氧化氢或二氧化氮的氧化气体来进行,所述活化使得比表面积增加,还使得表面基团的数量增加。活化还可以通过空气、二氧化碳或蒸汽处理来进行,所述活化主要影响炭黑的孔隙率,例如如“Carbon Black”(J-B.Donnet, R.C.Bansal and M-J Wang(eds.),Taylor&Francis,62-65(1993))中所述。

[0020] 适合地,原金属选自:

[0021] (i)铂族元素(铂、钯、铑、钌、铱和锇),或者

[0022] (ii)金或银,或者

[0023] (iii)贱金属,

[0024] 或者其氧化物。

[0025] 原金属可以与一种或多种其它贵金属(如钌),或者贱金属(如钼、钨、钴、铬、镍、铁、铜),或者贵金属或贱金属的氧化物形成合金或混合。在优选的实施方案中,原金属为铂。

[0026] 在本发明的催化剂中,采用一氧化碳(CO)气相吸附确定的原金属的气相金属面积

为至少 $30\text{m}^2/\text{g}$,适合地为至少 $45\text{m}^2/\text{g}$,更优选地为至少 $60\text{m}^2/\text{g}$,气相CO金属面积是通过在氢中还原催化剂,然后滴定等份的CO气体直至不再吸收来确定的。然后可以将吸收的CO的摩尔数转化为金属表面积,如“Catalysis-Science and Technology”,第6卷,第257页,Eds J.R.Anderson and M.Boudart中所限定的,假设针对Pt而言,每平方米有 1.25×10^{19} 个原子。熟知通过该方法确定的高Pt表面积用以在燃料电池测试条件下转化为高电化学表面积。

[0027] 碳载体材料上的原金属颗粒负载量适合地为5-95wt%,优选为5-75wt%。在碳载体材料上原金属颗粒的实际负载量将取决于催化剂的最终用途。例如,对于在质子交换膜燃料电池中的应用而言,负载量理解地为30-95wt%,优选为35-75wt%;对于在磷酸燃料电池中的应用而言,负载量理想地为5-25wt%。技术人员知晓对于给定的应用而言适合的负载量会是多少。

[0028] 本发明的催化剂用于燃料电池和其它电化学装置。于是,本发明的又一方面提供电极(阳极或阴极),其包含气体扩散层(GDL)和根据本发明的催化剂。在一个实施方案中,电极为阴极并可以提供改进的稳定性;在第二个实施方案中,电极为阳极并可以在电池反转条件下表现出特别的益处。使用熟知的技术(如EP 0 731 520中公开的那些)可以将催化剂沉积到GDL上。催化剂层组分可以被配制成包含水性溶剂和/或有机溶剂、任选的聚合物粘结剂和任选的质子传导聚合物的油墨。使用如喷涂、印刷和刮涂法的技术可以将油墨沉积到导电的GDL上。典型的GDL是由基于碳纸(例如,获自日本Toray Industries的**Toray®**纸,或获自日本Mitsubishi Rayon的U105或U107纸),纺织碳布(例如获自日本Mitsubishi Chemicals的MK系列碳布)或无纺碳纤维网(例如获自加拿大Ballard Power Systems Inc的AvCarb系列;获自德国Freudenberg FCCT KG的H2315系列;或者获自德国SGL Technologies GmbH的**Sigracet®**系列)的基材制成。通常采用颗粒材料或嵌入层内或涂覆在平面上或者两者相结合来改性碳纸、碳布或碳网以形成最终的GDL。颗粒材料通常是炭黑和如聚四氟乙烯(PTFE)的聚合物的混合物。适合地,GDL的厚度为100至 $400\mu\text{m}$ 。优选地,在与催化剂层接触的GDL的表面上存在如炭黑和PTFE的颗粒材料层。

[0029] 可选择地,本发明的催化剂施用于其上的基材可以是预制的气体扩散电极(或是阳极或是阴极),即其已经被施用至催化剂层的GDL(它可以是如上所述的)。预制的气体扩散电极中的催化剂层可以包含根据本发明的催化剂或者可以包含通过常规技术(例如丝网印刷)施用的常规催化剂。

[0030] 在PEM燃料电池中,电解质是固体聚合物膜。电催化剂可以沉积在固体聚合物膜的表面之一或两者之上以形成经催化的膜。在又一方面,本发明提供包含固体聚合物膜和本发明的催化剂的经催化的膜。可以使用熟知的技术将催化剂沉积到膜上。可以将催化剂调制成油墨,并且或直接沉积到膜上,或沉积到用于随后转移至膜的空白贴花纸上。随后可以将一种或多种另外的催化剂(Pt、PtRu)施用至经催化的膜以形成具有两个或更多个催化剂层的经催化的膜。一种或多种另外的催化剂可以包含根据本发明的催化剂或可以包含通过常规技术(例如丝网印刷)施用的常规催化剂。

[0031] 膜可以是任何适合用在燃料电池中的膜,例如膜可以基于全氟化的磺酸材料,如**Nafion®**(DuPont)、**Flemion®**(Asahi Glass)和**Aciplex®**(Asahi Kasei);这些膜可以不经改性来使用,或者可以经过改性(例如通过结合添加剂)以改进性能和耐久性。可

选择地,膜可以是基于磺化烃的膜,如获自Polyfuel、JSR Corporation、FuMA-Tech GmbH等的那些。膜可以是复合膜,包含质子传导材料和其它提供性质(如机械强度)的材料。例如,膜可以包含质子传导膜和二氧化硅纤维基质(如EP 0875524中所述),或者膜可以包含扩展的PTFE基材。可选择地,膜可以基于掺杂磷酸的聚苯并咪唑并且包括来自如BASF Fuel Cell GmbH的开发者的膜,例如在120℃至180℃范围内工作的**Celtec[®]-P**膜。本发明的催化剂层还适合与使用除质子外的电荷载体的膜(例如OH⁻传导膜,如获自Solvay Solexis S.p.A.,FuMA-Tech GmbH的那些)一起使用。

[0032] 在本发明的又一实施方案中,本发明的催化剂施用其上的基材是转移基材。于是,本发明的又一方面提供包含转移基材和本发明的催化剂的经催化的转移基材。尽管转移基材可以是任何本领域技术人员已知的适合的转移基材,但优选为聚合物材料,如聚四氟乙烯(PTFE)或聚丙烯(特别是双轴取向的聚丙烯,BOPP)或聚合物涂覆的纸(如聚氨酯涂覆的纸)。转移基材还可以是硅酮剥离型纸或金属箔(如铝箔)。然后通过本领域技术人员已知的技术将本发明的催化剂转移至GDL、气相扩散电极、膜或经催化的膜。

[0033] 在PEM燃料电池中,固体聚合物膜插在两个催化剂层之间并且每一催化剂层与导电基材接触。这样的五层组件被称为膜电极组件。本发明的又一实施方案提供包含本发明的催化剂的膜电极组件(MEA)。MEA可以以多种方式制成,包括但不限于:

[0034] (i)固体聚合物膜可以夹在两个气体扩散电极(一个阳极和一个阴极)之间,至少其一是根据本发明的电极;

[0035] (ii)仅在一面上涂覆催化剂的经催化的膜可以夹在(i)GDL和气体扩散电极之间,其中GDL接触经催化的膜的经催化的表面,或者(ii)夹在两个气体扩散电极之间,其中经催化的膜和邻近经催化的膜的未经催化的表面的气体扩散电极中的至少一个是根据本发明的;

[0036] (iii)两个表面都涂覆了催化剂的经催化的膜可以夹在(i)两个GDL,(ii)GDL与气体扩散电极或(iii)两个气体扩散电极之间,其中经催化的膜的至少一个表面上的催化剂涂层是根据本发明的。

[0037] MEA还可以包含密封和/或强化MEA边缘区域的组分,例如W02005/020356中所述的。通过本领域技术人员已知的常规方法组装MEA。

[0038] MEA可以用在燃料电池堆中(例如PEM燃料电池)、直接甲醇燃料电池(DMFC)、高温燃料电池(用于在100℃至250℃范围内的温度下使用)或碱性燃料电池。于是,本发明的又一方面提供包含本发明的MEA的燃料电池。可以使用常规方法将MEA结合到燃料电池中。

[0039] 可选择地,本发明的电极可以直接用在燃料电池中,例如磷酸燃料电池,其中电解质是支持基质例如碳化硅中的液体磷酸。于是,本发明的又一方面提供燃料电池,特别是磷酸燃料电池,其包含本发明的电极。这样的燃料电池可以在150℃至210℃的范围内工作。

[0040] 现在将参考以下实施例进一步描述本发明,以下实施例是说明性的而不限制本发明。

[0041] 碳载体材料

[0042] 用在实施例中的碳载体材料如下所述:

[0043] 对比实施例1:获自Timcal Ltd的Ensaco[™] 250G

[0044] 对比实施例2:获自Timcal Ltd的Ensaco[™] 350G

[0045] 对比实施例3:获自Cabot Corporation的Vulcan XC-72R

[0046] 对比实施例4:获自Akzo Nobel的Ketjen EC 300 J

[0047] 对比实施例5:在 $>2000^{\circ}\text{C}$ 的高温下石墨化的Ketjen EC 300 J

[0048] 用于实施例1至7的碳是通过颗粒状高度结构化的传导性炭黑**Ensaco®** 250G(对比实施例1)在流化床反应器中的物理官能化来制备的。在室温下,将碳材料(800-1200g)引入反应室。为了使碳材料流体化,引入惰性气体(氮)流。将室缓慢加热至高达 $800^{\circ}-1100^{\circ}\text{C}$,其在反应气体流动30分钟至4小时的时间范围内保持恒温。使用的反应气体为空气、二氧化碳或蒸汽。在给定气流和反应器设计下,反应时间控制了用单一气体后处理的程度。此后,将具有经后处理的碳材料的反应室在惰性气体流下放置冷却至室温。

[0049] 催化剂的制备

[0050] 通用制备方法

[0051] 使用剪切混合器将碳载体材料(1g)分散在水(150ml)中。将浆料转移至烧杯(如果需要再加入50ml水),所述烧杯配备有温度和pH探头以及两个与pH控制装置连接的进料入口管。加入Pt盐(Pt硝酸盐或 K_2PtCl_4),其量足以得到60wt%Pt(实施例1至5)的标称负载量和50wt%Pt(实施例6和7)的标称负载量。加入NaOH维持pH为5.0至7.0(最终pH)。搅拌浆料,并且一旦水解完成,就加入甲醛以还原Pt。一旦反应完成,就通过过滤回收催化剂并在过滤床上洗涤。在 105°C 下干燥材料过夜。表1中给出了由此制备的碳和催化剂的性质。

[0052] 表1:碳载体和催化剂的性质

[0053]

实施例	碳表面积 (m^2/g)		腐蚀测试 (1.2V, 24 小时, 80°C)		气相金属面 积 (CO) (m^2/g)
	总(BET)	微孔中的 表面积	绝对腐蚀率 wt% 碳损失	特定腐蚀 率% 腐蚀的单层	
对比实施例 1	65	5	2.5	52	29
对比实施例 2	751	117	24	42	70
对比实施例 3	226	96	12	67	65
对比实施例 4	846	169	32	51	90
对比实施例 5	124	7	1	10	28
实施例 1	110	28	5.3	64	34
实施例 2	196	40	7.2	49	36
实施例 3	262	41	9.7	49	45
实施例 4	337	42	9.1	37	43
实施例 5	396	33	9	26	60
实施例 6	541	74	16.6	41	71
实施例 7	466	65	17.8	51	62

[0054] 通过将碳处理方法应用到对比实施例1来制备实施例1-7。通过应用碳处理方法增加了实施例1至7的总BET表面积并且这样使得相关在催化碳载体上的Pt表面积增加。

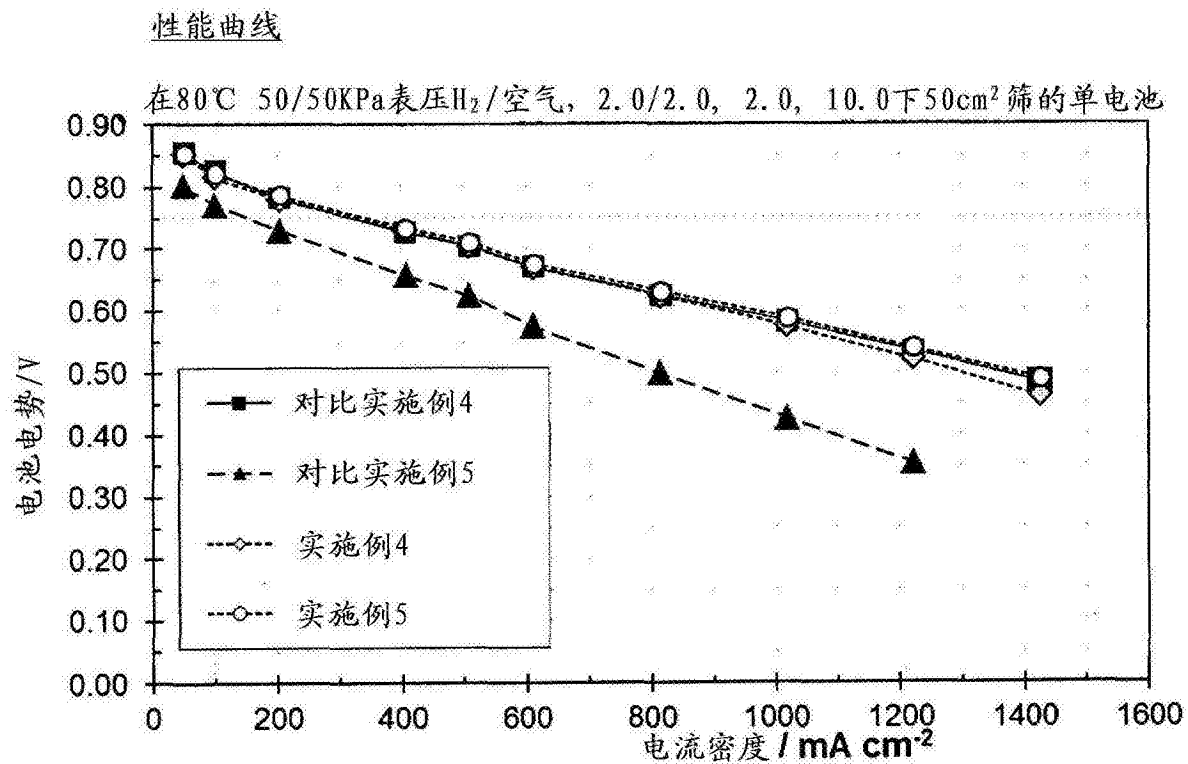
[0055] 由对比实施例1通过处理方法制备实施例1导致总BET面积、微孔面积增加,绝对和特定腐蚀率轻微提高。此后,通过应用处理方法的实施例1-7,总碳BET表面积增加,微孔中的面积比例伴随特定腐蚀率降低而降低。这导致通过wt%碳损失确定的绝对腐蚀达到稳定。因此,应用碳处理方法产生出本质上更不易腐蚀的(表现出较低的特定腐蚀率)载体表面,使得具有较大总(BET)表面积(实施例3、4和5)的碳可以显示出比具有较小BET表面积(如对比实施例3)的商用碳更低的绝对腐蚀率。

[0056] 对比实施例5是通过在 $>2000^\circ\text{C}$ 的高温下热处理将高表面积碳载体石墨化而制备的碳载体的代表。这些通常具有低BET面积和低微孔中的表面积;然而,确切的性质取决于石墨化温度。通常,这样的碳载体的催化导致Pt分散度低,原因在于石墨化的碳载体表面官能度较低。

[0057] 性能数据

[0058] 对比实施例4和5以及实施例4和5制备的催化剂被用于制备电极。使用EP 0 731

520中概述的技术将催化剂(对比实施例和本发明的催化剂)配制成油墨并且以 $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 的总金属负载量用于制备阴极电催化剂层。阳极包含负载量为 $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 的常规Pt/C催化剂。通过向阳极和阴极的任意一侧热压30微米的PFSA膜来制造MEA。将 50cm^2 MEA作为样品进行测试并最初在100%的相对湿度下处理几个小时。然后将阴极和阳极的相对湿度降至30%并且将样品在50kPa表压、 80°C 、针对 $\text{H}_2/\text{空气}$ $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 、化学计量为2:2的 H_2/O_2 下再处理多达8小时,直到达到稳定的性能。然后测定空气极化曲线。图1显示了包含实施例4和5以及对比实施例4和5的电催化剂的阴极催化剂层在 80°C 下的单电池性能数据。包含本发明实施例的电极的性能与对比实施例4的电极性能相当,而本发明的电极中的催化剂在更大程度上抗腐蚀。此外,与对比实施例5的石墨化的碳上的Pt相比,本发明的样品在30% RH的干燥条件下显示出显著增强的性能;与之相关的是腐蚀率由1wt%略微升高至10%wt C(对比实施例5与对比实施例4和5对比)。



在50kPa表压, 30%RH阴极/30%RH阳极, 80℃,
空气: 氢化学计量2:2 (O₂:H₂) 下的MEA性能。

图1