

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510129190.8

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年6月7日

[11] 公开号 CN 1783556A

[22] 申请日 2005.11.9

[21] 申请号 200510129190.8

[30] 优先权

[32] 2004.11.9 [33] KR [31] 90842/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郭 灿 金熙卓 闵明基

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

燃料电池电极和膜电极组件以及燃料电池系统

[57] 摘要

一种燃料电池电极，其包括催化剂层，以及支撑催化剂层并包括导电基底的电极基底。催化剂层包括担载在碳载体上的第一催化剂，及担载在无机氧化物载体上的第二催化剂。第一催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金，第二催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金。

- 1、一种燃料电池电极，包括：
- 催化剂层；及
- 5 - 支撑催化剂层并包括导电基底的电极基底，所述催化剂层包括：
- 担载在碳载体上的第一催化剂，第一催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金，及
 - 担载在无机氧化物载体上的第二催化剂，第二催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金。
- 10 2、根据权利要求 1 的电极，其中 Pt 与所述金属的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。
- 3、根据权利要求 1 的电极，其中所述第一催化剂和第二催化剂的重量比为 1:0.02 到 1:0.4。
- 4、根据权利要求 1 的电极，其中所述无机氧化物载体包括至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。
- 15 5、根据权利要求 1 的电极，其包括阳极。
- 6、一种膜电极组件，包括：
- 聚合物电解质膜；及
 - 分别布置在该聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极，该阴极和阳极包括：
- 20 ● 催化剂层，该催化剂层包括：
- 担载在碳载体上的第一催化剂，第一催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；及
 - 担载在无机氧化物载体上的第二催化剂，第二催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；及
- 25 ● 包括导电基底的电极基底，该电极基底布置在催化剂层不与聚合物电解质膜接触的一侧。
- 7、根据权利要求 6 的膜电极组件，其中 Pt 与所述金属的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。
- 8、根据权利要求 6 的膜电极组件，其中所述第一催化剂和第二催化剂
- 30 的重量比为 1:0.02 到 1:0.4。
- 9、根据权利要求 6 的膜电极组件，其中所述无机氧化物载体包括至少

一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。

10、一种燃料电池系统，包括：

- 至少一个发电单元，其适于通过氢或燃料的氧化及氧化剂的还原而产生电能，所述至少一个发电单元包括膜电极组件，该组件包括：

- 5
- 聚合物电解质膜；及
 - 分别设置在聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极，所述阴极和阳极包括：

■ 催化剂层，催化剂层包括：

- 10
- ◆ 担载在碳载体上的第一催化剂，第一催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；及
 - ◆ 担载在无机氧化物载体上的第二催化剂，第二催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；及
- 包括导电基底的电极基底，该电极基底布置在催化剂层不与聚合物电解质膜接触的一侧；

- 15
- 燃料供应源，其适于将氢或燃料提供给至少一个发电单元；及
 - 氧化剂供应源，其适于将氧化剂提供给至少一个发电单元。

11、根据权利要求 10 的燃料电池系统，其中 Pt 与所述金属的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。

12、根据权利要求 10 的燃料电池系统，其中所述第一催化剂和第二催化剂的重量比为 1:0.02 到 1:0.4。

13、根据权利要求 10 的燃料电池系统，其中所述无机氧化物载体包括至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。

燃料电池电极和膜电极组件以及燃料电池系统

技术领域

本发明涉及一种燃料电池电极，以及包括该电极的膜电极组件和燃料电池系统。更具体地，本发明涉及通过防止催化剂中毒来提高燃料电池寿命的燃料电池电极，以及包括该电极的膜电极组件和燃料电池系统。

背景技术

燃料电池是一种发电系统，其基于诸如甲醇、乙醇、天然气等烃基材料中的氢与氧之间的电化学反应，将化学能转化为电能。

根据电解质的种类，燃料电池分为磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)及碱性燃料电池(AFC)。燃料电池基本上是以相同的原理工作的，但是燃料的种类、工作温度、催化剂和电解质是有区别的。

在燃料电池中，与其它类型的燃料电池相比，近期研制出的聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)除了具有低工作温度的特点之外，还具有优异的输出特性及迅速的启动和响应特性。它还具有一个优点，即应用广泛，这些应用包括用于房屋和公共建筑的分电源，用于电子装置的小型电源，及用于汽车的可移动电源。

PEMFC 需要被称之为电池堆的燃料电池体(在下文中为了方便起见将其称为电池堆)，以及燃料罐和将燃料提供给电池堆的燃料泵。PEMFC 还需要重整装置，以在将储存于燃料罐中的燃料提供给电池堆的同时，通过重整燃料产生氢，并将所产生的氢提供给电池堆。PEMFC 是这样产生电能的：利用燃料泵的将储存于燃料罐中的燃料提供给重整装置，在重整装置中通过燃料的重整产生氢，及令氢气和氧在电池堆中进行电化学氧化和还原。

燃料电池可以采用直接氧化燃料电池(DOFC)方案，以直接向电池堆提供液相甲醇燃料。DOFC 方案的燃料电池并不需要重整装置，这不同于 PEMFC。

在上述燃料电池系统中,产生电能的电池堆包括几个到几十个堆叠成多层的单元电池,每个单元电池均由膜电极组件(MEA)和隔板(也统称为双极板)构成。MEA具有阳极(燃料电极或氧化电极)和阴极(空气电极或还原电极),其与它们之间的电解质膜贴合在一起。隔板的作用是为燃料电池反应所需的氢气和氧提供通道,同时还发挥为串联膜电极组件的阳极和阴极提供导体的作用。通过隔板,氢气被提供给阳极,而氧气被提供给阴极。在该过程中,氢气在阳极进行电化学氧化反应,氧在阴极进行电化学还原反应。由于反应期间的电子转移,在获得电力的同时又产生热和水。

在燃料电池工作期间,产生副产物一氧化碳(CO),燃料电池的寿命因为一氧化碳引起的催化剂中毒而降低。

发明内容

在本发明的一个实施方案中,提供燃料电池的电极,其可以防止催化剂中毒,因而能够提供燃料电池的寿命。

在本发明的另一个实施方案中,提供包括上述电极的燃料电池系统。

根据本发明的一个实施方案,提供一种燃料电池的电极,该电极包括:催化剂层;及支撑催化剂层并包括导电基底的电极基底,该催化剂层包括:担载在碳载体上的第一催化剂,第一催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金,及担载在无机氧化物载体上的第二催化剂,第二催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金。

优选Pt与该金属的重量比为1:0.1到1:0.5。

优选第一催化剂与第二催化剂的重量比为1:0.1到1:0.5。

优选无机氧化物载体包括至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。

优选电极为阳极。

根据本发明的另一个实施方案,提供一种膜电极组件,该膜电极组件包括:聚合物电解质膜;及分别布置在聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极,该阴极和阳极包括:催化剂层,催化剂层包括:担载在碳载体上的第一催化剂,第一催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金,及担载在无机氧化物载体上的第二催化剂,第二催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金;包括导电基底的电极基底,该电极基底布置在催化剂层不与

聚合物电解质膜接触的一侧。

优选 Pt 与该金属的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。

优选第一催化剂和第二催化剂的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。

优选无机氧化物载体包括至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。

根据本发明的再一个实施方案，提供一种燃料电池系统，该燃料电池系统包括：至少一个发电单元，其适于通过氢或燃料的氧化及氧化剂的还原而产生电能，该至少一个发电单元包括：膜电机组件，该膜电机组件包括：聚合物电解质膜；及分别布置在聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极，该阴极和阳极包括：催化剂层，该催化剂层包括：担载在碳载体上的第一催化剂，第一催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；以及担载在无机氧化物载体上的第二催化剂，第二催化剂包括 Pt 与选自 Co、Ni 及其混合物的金属的合金；以及包括导电基底的电极基底，电极基底布置在催化剂层不与聚合物电解质膜接触的一侧；燃料供应源，其适于将氢或燃料提供给至少一个发电单元；以及氧化剂供应源，其适于将氧化剂提供给至少一个发电单元。

优选 Pt 与该金属的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。

优选第一催化剂和第二催化剂的重量比为 1:0.1 到 1:0.5。

优选无机氧化物载体包括至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化锆和氧化钛的氧化物。

附图说明

通过下面的参照附图的详细说明，可以更好地理解和更完整地评价本发明及其所带来的很多优点，在附图中，相同的附图标记表示相同或相似的部分，其中：

图 1 是根据本发明的燃料电池系统的结构图；以及

图 2 是根据实施例 1 和对比例 1 采用转盘式电极(RDE)测量的电流的曲线图。

具体实施方式

下面将参照附图详述本发明的实施方案。

本发明涉及一种燃料电池电极，所述电极用于在燃料电池工作期间，减少由作为副产品生成的一氧化碳(CO)引起的催化剂中毒所导致的燃料电池寿命降低。

用于本发明的燃料电池电极包括催化剂层和电极基底。

催化剂层包括担载在碳载体上的第一催化剂和担载在无机氧化物载体上的第二催化剂。第一催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金，及第二催化剂包括Pt与选自Co、Ni及其混合物的金属的合金。

担载在无机氧化物载体上的第二催化剂优先氧化一氧化碳，因而可以避免一氧化碳造成的催化剂中毒，从而提高了燃料电池的寿命。

优选第一和第二催化剂中Pt与所述金属的重量混合比为1:0.1到1:0.5，更优选为1:0.4到1:0.5。

当所述金属的混合比小于最小重量混合比时，其性能因为金属和铂之间的反应不充分而降低。反之，当所述金属的含量大于最大重量混合比时，其效果不再随着金属的含量的增加而增加。

优选第一催化剂和第二催化剂的重量比为1:0.02到1:0.4，更优选为1:0.02到1:0.2，最优选为1:0.05到1:0.1。当第二催化剂的比例低于最小重量比时，则不能很好地实现优先氧化催化剂的性能，当第二催化剂的比例大于最大重量比时，则电导性降低，进而使电极性能恶化。

可以使用乙炔黑、石墨、Vulcan、活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米线、碳纳米角或碳纳米环作为碳载体。然而，本发明并不限于这些。

可以使用氧化铝、氧化硅、氧化锆或氧化钛作为无机氧化物载体。然而，本发明并不限于这些。

本发明的用于燃料电池催化剂中的第一催化剂制备如下：将含铂的原料、含钴的原料和含镍的原料的混合物加到溶剂中并混合之，得到溶液；将载体颗粒浸渍到溶液中，并将浸渍后的载体颗粒干燥且于氢气中还原。作为选择，可以先将铂担载在载体上，并将担载在载体上的铂浸渍到单独或一起包含含钴的原料和含镍的原料的溶液中。从而使担载在载体上的铂被钴和镍所覆盖，然后将其在氢气氛下加热。

含铂的原料包括氯铂酸盐或硝酸四铵铂(tetraammonium platinum nitrate)。然而，本发明并不限于这些。

含钴的原料包括硝酸钴或醋酸钴。然而，本发明并不限于这些。

含镍的原料包括硝酸镍或醋酸镍。然而，本发明并不限于这些。

溶剂包括水或者醇，例如甲醇、乙醇和异丙醇。然而，本发明并不限于这些。

第二催化剂按与第一催化剂相同的方法制备，只是用无机氧化物载体代替碳载体。

根据本发明，当制备第一催化剂和第二催化剂时，可将Na-金属盐加到载体中，以调节载体，使其具有基本的性能，并使合金化能够容易地进行。

随后，通过混合第一和第二催化剂来制备本发明的催化剂。优选第一催化剂和第二催化剂的重量比为1:0.02到1:0.4，更优选为1:0.02到1:0.2，最优选为1:0.05到1:0.1。

当第二催化剂的比例低于最小重量比时，优先氧化催化剂的性能不良。相反，当第二催化剂的比例大于最大重量比时，催化剂的电导性降低，使电极的性能恶化。

根据本发明的另一个实施方案，第一催化剂和第二催化剂可以采用碳载体和无机氧化物载体的混合物来制备。将含铂的原料、含钴的原料和含镍的原料的混合物加到溶剂中得到溶液。将包括碳载体和无机氧化物载体的混合载体浸渍到溶液中，并将浸渍后的载体干燥且于氢气中还原。作为选择，可以先将铂担载在混合载体上，并将担载在混合载体上的铂浸渍到分别或一起包含含钴的原料和含镍的原料的溶液中。由此，使担载在混合载体上的铂被钴和镍所覆盖，然后将其在氢气氛下加热。

包括本发明的电极的用于燃料电池的膜电极组件包括聚合物电解质膜以及布置在该聚合物电解质膜两侧的阴极和阳极。优选本发明的电极是膜电极组件中的阳极。

聚合物电解质膜包含质子传导的聚合物。质子传导的聚合物可以是侧链具有阳离子交换基团的任何聚合物树脂，所述阳离子交换基团选自磺酰基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及其衍生物。

质子传导的聚合物可以选自全氟基聚合物、苯并咪唑基聚合物、聚醚基聚合物、聚酰亚胺基聚合物、聚醚酰亚胺基聚合物、聚酰胺基聚合物、聚苯硫醚基聚合物、聚砜基聚合物、聚醚砜基聚合物、聚醚酮基聚合物、聚醚-醚酮基聚合物及聚苯基喹啉基聚合物。在示例性的实施方案中，至少一种质子传导的聚合物可以包括但不限于选自下列的聚合物：聚(全氟磺酸)、聚

(全氟羧酸)、含有磺酸基的四氟乙烯和氟乙基醚的共聚物、脱氟的聚醚酮硫化物、芳基酮、聚(2,2'-(间亚苯基)-5,5'-二苯并咪唑)及聚(2,5-苯并咪唑)。根据本发明,燃料电池之聚合物电解质膜中所包含的质子传导聚合物并不限于这些聚合物。聚合物膜的厚度为10~200微米。

根据本发明的另一实施方案,燃料电池系统包括至少一个通过氢和氧的电化学反应产生电能的发电单元,并且包括上述的膜电极组件和布置在膜电极组件两侧的隔板,燃料供应源,及氧化剂供应源。

燃料供应源将燃料提供给发电单元,氧化剂供应源将氧化剂提供给发电单元。燃料是烃基材料如甲醇、乙醇、天然气等,氧化剂的例子是空气和氧气。

图1是本发明的燃料电池系统的示意图,下面将对它进行更详细的说明。

本发明的燃料电池系统100包括电池堆7、燃料供应源1和氧化剂供应源5,所述电池堆7包括至少一个通过燃料和氧化剂的电化学反应产生电能的发电单元19。

此外,供应燃料的燃料供应源1包括储存燃料的燃料罐9及与燃料罐9相连的燃料泵11。燃料泵11用于传送储存在燃料罐9中的燃料。

将氧化剂供应给电池堆7之发电单元19的氧化剂供应源5包括至少一个抽气的气泵13。

发电单元19包括实施燃料和氧化剂的氧化/还原反应的膜电极组件21,及设置在膜电极组件两侧的用于提供燃料和氧化剂的隔板23和25。

下面的实施例进一步详细地说明了本发明。然而,要理解的是本发明并不限于这些实施例。

实施例1

将氯铂酸盐和硝酸钴按Pt与Co的比例为1:0.5的比例混合于水中,得到混合物。将所得混合物担载在氧化铝载体上,干燥,然后在500℃下灼烧,制得第二催化剂。催化剂浆料制备如下:将重量比为1:0.40的第二催化剂和Pt担载在碳载体上的第一催化剂,与四氟乙烯聚合物和异丙醇混合溶液混合。通过将催化剂浆料涂覆在玻璃碳基底的电极基底上,制得用于燃料电池的电极。

对比例 1

按与实施例 1 中相同的方法制备燃料电池的电极，只是以 1:0.5 的重量比使用 Pt 担载在碳载体上的催化剂。

采用转盘电极，测试在实施例 1 和对比例 1 中制造的电极。电化学测量在三电极-一室的玻璃槽中进行。反电极是铂箔，参比电极是 Ag/AgCl。将甲醇加入 0.5M 的 H_2SO_4 电解液中，以人工地制备一氧化碳。随时间以 0.6V(SHE) 的电压测量电流密度，测量结果示于图 2 中。

如图 2 所示，根据本发明实施例 1 的燃料电池电极具有优于对比例 1 的性能，因为在燃料电池工作期间，结合在催化剂上的一氧化碳很容易同催化剂相分离。

尽管已经联系这些给出的被认为是实际应用的具体实施例来描述了本发明，但是要明白本发明并没有被限定在被公开的那些实施例中，而且，相反的，其应该覆盖那些包含在附加的权利要求书的精神和范围之中的各种改变和等价物。

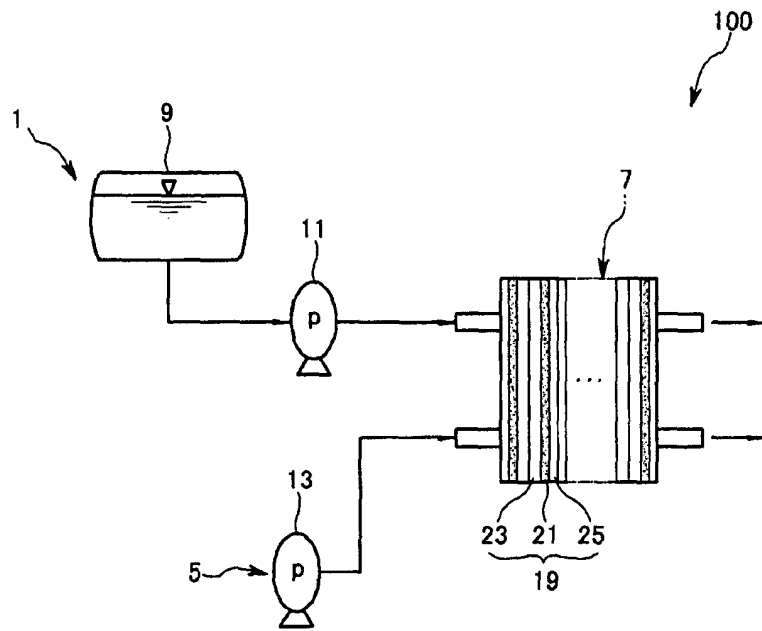


图 1

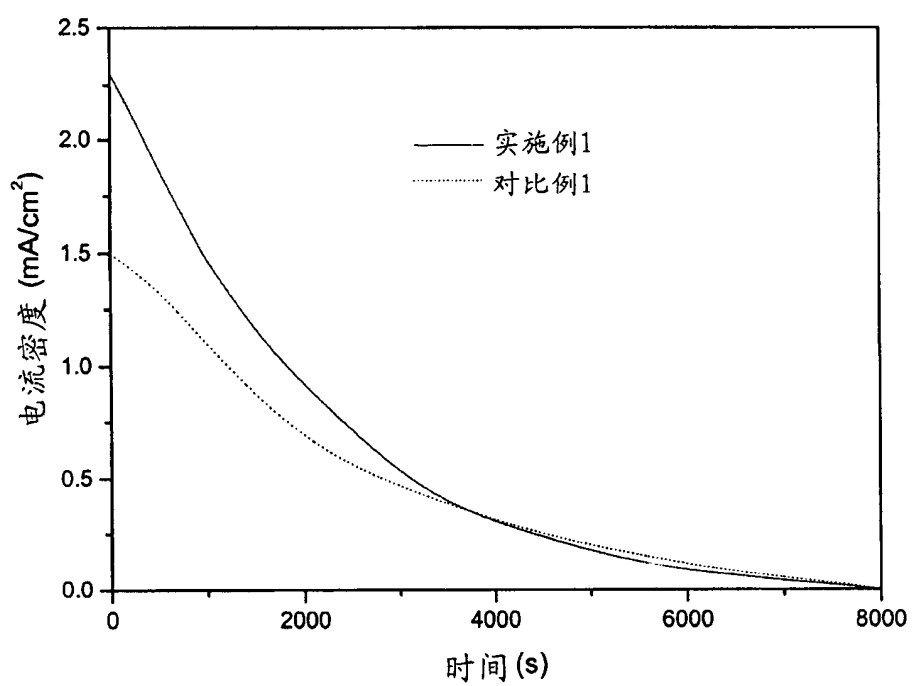


图 2