

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/86
H01M 4/88 H01M 4/90

[21] 申请号 97117889.5

[43]公开日 1998年4月29日

[11] 公开号 CN 1180249A

[22]申请日 97.8.26

[30]优先权

[32]96.8.27 [33]US[31]08 / 697,583

[71]申请人 纽约州立大学研究基金会

地址 美国纽约州

[72]发明人 I·卡巴索 Y·袁

X·徐

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文育

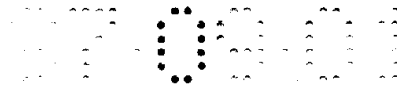
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 以聚醚砜与碳的混合物为基础的气体扩散电极

[57]摘要

本发明涉及燃料电池所有的电催化气体扩散电极及其制备。电极包括一各向异性的气体扩散层和一催化层。气体扩散层由多孔的碳基片制成，其中碳颗粒和聚醚砜的分布使得基片在气体流动的侧向上孔均一，在气体流动方向上孔不对称。气体扩散层的孔率沿着气体流动方向减少。催化层由含有催化性能的碳颗粒和一热塑性聚合物的墨汁悬浮液凝结制成，所述热塑性聚合物从聚醚砜，聚偏二氟乙烯、磺化聚砜中选出。催化层覆盖在有小孔的气体扩散层表面上。气体扩散层的厚度在 50 μm 至 300 μm 之间。催化层的厚度在 7 μm 至 50 μm 之间，金属催化剂载量在约 0.2mg/cm² 至约 0.5mg/cm² 之间。

(BJ)第 1456 号



权 利 要 求 书

1. 燃料电池的电催化气体扩散电极包括:

一个由多孔碳基片组成的各向异性的气体扩散层, 其碳颗粒和聚醚砜的分布使得基片在气体流动的侧向上的孔均匀, 在气体流动方向上的孔不对称, 所述气体扩散层的孔率随气体流动方向降低, 气体扩散层的厚度在 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 之间, 及

由含有催化作用的碳颗粒和热塑性的聚合物的“墨汁”悬浮液凝结制成的催化层, 将其涂在有小孔的气体扩散层表面, 所述催化层的厚度为 $7\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$, 金属催化剂载量为约 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 至约 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述催化层按重量计为 5 至 25 % 的所述聚醚砜聚合物, 其余为所述碳颗粒。

3. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述气体扩散层的聚合物与碳之比为 20: 80 至 45: 65。

4. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述碳颗粒从活性炭, 碳黑和乙炔碳黑中选出, 碳颗粒的 B.E.T. 表面积为 50 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述气体扩散层还包括聚偏二氟乙烯。

6. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中催化层的热塑性聚合物从聚偏二氟乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜和磺化聚酚氧化物 (phenol oxide) 中选出。

7. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中催化碳颗粒包括有催化性能的金属颗粒, 其粘附在有高表面积的 B.E.T. 表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 碳载体颗粒上。

8. 根据权利要求 7 所述的电极, 其中所述催化金属颗粒包括均匀地沉积在所述碳载体颗粒上的贵金属颗粒, 所述贵金属颗粒从铂, 钯, 铑和铱中选出, 按重量计, 10 至 20 % 存在于所述碳载体颗粒上。

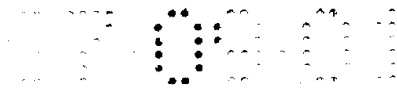
9. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述气体扩散层厚度为 $75\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述催化层厚度为 $7\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$, 铂催化剂载量为 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

11. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述催化层包括铂合金与 5 - 30 % 的 PVF2 和 70 - 95 % 的碳颗粒混合而成。

12. 制备燃料电池所适用的气体扩散电极的方法, 这种方法包括:

a. 制备一个由多孔碳基片组成的各向异性的气体扩散层, 其碳颗粒和聚醚砜的分布使得基片在气体流动的侧向上的孔均匀, 在气体流动方向上的孔不对称, 所述气体扩散层的孔率随气体流动方向降低, 气体扩散层的厚度在 $50\mu\text{m}$ 至



300 μm 之间，所述气体扩散层的制备通过 1) 用刮刀将聚醚砜和碳颗粒混合物溶解在聚醚砜的溶剂中浇铸在碳基片上形成一层薄层，至少部分混合物渗入碳基片； 2) 在聚醚砜非溶剂的凝结溶剂中凝结薄片； 3) 除去凝结溶剂；以及

b. 将由含有催化作用的碳颗粒和热塑性的聚合物的“墨汁”悬浮液制成的催化层涂在有小孔的气体扩散层表面，所述悬浮液含 0.5% 至 2% 的热塑性聚合物，所述热塑性聚合物从聚醚砜，聚偏二氟乙烯和磺化的聚砜中选出，催化层覆盖所述有小孔的气体扩散层表面，所述催化层的厚度为 7 μm 至 50 μm ，金属催化剂载量为约 0.2 mg/cm^2 至约 0.5 mg/cm^2 。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中步骤 a (1)，所述气体扩散层由含 PESF，按重量计，5 - 25 % 的 N,N 二甲基甲酰胺溶液制成。

14. 根据权利要求 12 所述的方法，其中步骤 (a) (1)，所述的碳颗粒从活性炭，碳黑，乙炔碳黑及它们的混合物中选出，碳颗粒的 B.E.T. 表面积为 50 m^2/g 至 2000 m^2/g 。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中步骤 (a) (1)，将聚醚砜和碳颗粒的混合物溶解在聚醚砜的溶剂中用超声破碎处理足够长的时间，使聚醚砜可以和碳颗粒均匀混合。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中步骤 (a) (1)，聚醚砜的溶剂是从 N，N - 二甲基甲酰胺，N，N - 二甲基乙酰胺，N - 甲基吡咯烷酮和二甲基亚砜中选出。

17. 根据权利要求 12 所述的方法，其中步骤 (a) (2)，所述气体扩散层所用凝结液体从水，己烷，乙醇，水/N,N-二甲基甲酰胺，水/乙醇，水/甲醇，水/异丙醇，四氢呋喃，及其它们的混合物中选出。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中步骤 (a) (2)，所述凝结液体的温度在室温至 - 30 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

19. 根据权利要求 12 所述的方法，其中步骤 (b)，所述催化层包括非离子表面活性剂。

20. 根据权利要求 12 所述的方法，还包括步骤 (c)，电极在 200 $^{\circ}\text{C}$ 至 300 $^{\circ}\text{C}$ 之间烧结 15 分钟至 2 小时。

21. 根据权利要求 12 所述的方法，其中步骤 (b)，所述涂布采用喷枪涂布技术。

说明书

以聚醚砜与碳的混合物为基础的气体扩散电极

本发明涉及用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极的制备，它包括与碳共混的聚醚砜及金属铂电催化剂。

燃料电池是将化学反应的部分能量直接转化成直流电能的电化学装置。这种直接将能量转化成直流电能的过程消除了能量转化成热能的必要性，因此避免了生产电能的常规方法中卡诺循环效率的限制。因此，由于没有卡诺循环的限制，燃料电池技术提供了比传统的动力装置，如内燃机，高二到三倍的燃料效率潜力。燃料电池的另一些优点是安静，清洁（无空气污染）以及减少甚至消除了活动部件。

通常，燃料电池有两个多孔的带电终端称为电极，电解质分布其间。在操作典型的燃料电池时，还原性气体透过气体扩散电极至催化层发生反应形成两个质子和两个电子。质子通过电解质传到阴极。电子通过外部电阻从阳极传到阴极并产生电能。氧化剂渗入到阴极与阴极催化层上的电子结合。根据它们受电子和给电子的特点，燃料电池的反应剂可分为氧化剂和还原剂。氧化剂包括纯氧，含氧气体（如空气）以及卤素（如氯气）。还原剂包括氢气，一氧化碳，天然气，甲烷，乙烷，甲醛和甲醇。

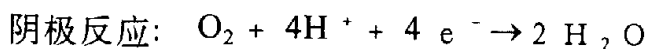
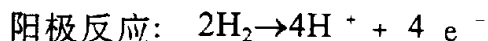
燃料电池内的电解质在电极之间起电化学连接作用，在回路中提供离子流的通道，而由碳或金属制成的电极则提供电路。而且，电解质阻止了反应剂从各自的电极的转移从而防止具有爆炸性的混合物生成。所用的电解质应绝对不能与反应物或燃料电池运行时所形成的反应产物直接发生相当程度的反应。而且，电解质必须允许燃料电池运行时所生成离子的迁移。所用的电解质有强碱，如碱金属氢氧化物水溶液，有酸性水溶液如硫酸和盐酸，盐类水溶液电解质如海水，熔融盐电解质和离子交换聚合膜。

一种燃料电池是以质子交换聚合膜为基础的聚合物电解质（PEM）燃料电池。这种 PEM 燃料电池含有一固体聚合物膜，是一种起电解质作用的离子交换膜。离子交换膜夹在阳极和阴极两个气体扩散电极之间，每个电极通常都含有载在导电材料上的金属催化剂。气体扩散电极暴露在各自的反应气体即氧化性气体和还原性气体中。在两个结合处（三相界面），即一个电极与电解质聚合物膜和反应气体的界面，分别发生电化学反应。

例如，当氧气为氧化性气体，氢气为还原性气体，阳极上供以氢气，阴极



上供以氧气时，此过程的总化学反应是： $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 。电极的金属催化剂位置上发生的电化学反应如下：



燃料电池操作时，氢气渗入阳极与金属催化剂相互作用，产生了质子和电子。电子由导电材料，及外部电路组成的电子途径传递到阴极，同时质子通过电解质聚合物膜的离子途径传递到阴极。同时，氧气渗入到阴极的催化剂位置获得电子并与质子反应生成水。结果，PEM燃料电池的产物是水和电。在PEM燃料电池中，电流同时在离子途径和电子途径中传导。PEM燃料电池的效率很大程度上取决于其减少离子和电子途径中对电流的电阻率能力。

气体扩散电极在燃料电池中起重要作用。燃料电池操作时，燃料气体与燃料电池电极相互作用，在电极的催化剂位置上发生非均相反应。为使这些反应进行，电极催化剂必须同时与导电的碳，电解质和燃料气体相互接触。因此，电极必须满足下列标准：1) 气体扩散至反应位置的阻力低；2) 高导电率；3) 机械强度能长期操作；4) 亲水性和疏水性适当的平衡；和5) 稳定性。

燃料电池的气体扩散电极通常是用载在碳黑和聚合物基片上的金属铂制成的。聚合物是作为碳黑颗粒的粘合剂，用以保证其物理的一体性，即电极的机械强度。碳用来减少电极对电子的电阻而铂作为电化学反应的催化剂。

大多数燃料电池的气体扩散电极用聚四氟乙烯作为粘合剂。这种聚合物热稳定性高，不易发生化学降解。然而，聚四氟乙烯不溶于任何所知的溶剂，因此必须以悬浮液状态使用。这使得制造电极的方法变得复杂。更具体地说，当聚四氟乙烯用作碳的聚合物粘合剂时，很难控制电极的结构、电极的孔率和孔径大小。

特氟隆型燃料电池气体扩散电极通常是将聚四氟乙烯与碳或石墨粉混合后压成片状，其中聚四氟乙烯作为粘合剂。将片状物加热至烧结温度，如在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时处理，此时粘合剂部分降解形成气体能够通过并与碳相互作用的多孔基片。美国专利 No.4,847,173 描述了通过将聚四氟乙烯与其它聚合物混合或和其它聚合物的粘合剂混合来制备碳和聚合物基片的方法。美国专利 No.3,899,354 描述了另一种制备碳和聚四氟乙烯或其它聚合物粘合剂的基片的方法，它是将碳和聚四氟乙烯的混合物悬浮液喷洒在碳纸上直到得到一厚层形成电极基片，然后按前法加热至烧结温度。

Cabasso 和 Manassen 在 1990 年的动力来源国际讨论进展中 (Proceedings,

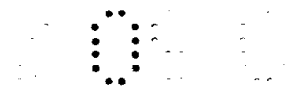


Int. Power Source Symposium) 描述了另一种制备燃料电池电极的方法。它不是将聚合物粘合剂和碳喷洒或压制成基片后, 将其烧结形成气体扩散层, 而是将含铂催化剂的碳与聚偏二氟乙烯溶液混合浇铸, 然后浸入聚偏二氟乙烯的非溶剂二甲基甲酰胺中, 使聚偏二氟乙烯沉淀下来。Cabasso 等也指出存在其它许多可溶的聚合物, 它们能承受燃料电池所采用的条件, 如低至 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的操作电流, 相当低的操作温度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $35\text{ }^\circ\text{C}$) 和略高于大气压的压力。实际上, 大多数聚合物由于膜的高度酸性, 高达 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的操作温度和通过基片的电流达几个 A/cm^2 而降解。

Cabasso 等在论文集中报道了两种制备含有铂催化剂的电极基片的方法。一种方法是将铂催化剂, 碳, 聚偏二氟乙烯, 和溶剂的混合溶液均一地浇铸在玻璃板上制备电极基片。通过这种方法, 铂催化剂均匀地分布在电极基片中。在另一种方法中, 将含有碳, 铂催化剂, 聚合物和溶剂的混合溶液浇铸在玻璃板上, 小心地将石墨织物复在混合物膜上, 然后在这上面浇铸上不含铂催化剂的碳聚合物混合物。将其浸入水中, 它有三层结构, 碳催化剂聚合物层粘在碳层的一侧, 碳层的另一侧是碳聚合物层。

在过去的几十年中, 大多数研究都用聚四氟乙烯作为气体扩散电极 (特氟隆型电极) 中碳基片的粘合剂, 并集中研究电极中催化剂的最大用量。氢气/氧气型燃料电池中, 载铂的碳即电解质 - 聚四氟乙烯与碳的混合物作为气体扩散电极的一个组成部分, 其功能是人所熟知的。载铂的碳与聚四氟乙烯混合物的制备方法通常是将铂黑或载铂的碳与带负电荷的, 水性胶体聚四氟乙烯颗粒疏水分散体仔细混合, 再将这混合物沉积在碳织物箔基片上 (报道 No. AFML-TR-77-68)。美国专利 No. 3,912,538 指出, 防水的多孔薄碳纸可代替碳织物作为基片来制备气体扩散电极。这种电极克服了燃料电池操作时的液泛问题。

有人开发若干技术以提高铂催化剂的利用率。新墨西哥和德克萨斯 A&M 大学 (New Mexico and Texas A&M University, College Station, Texas) 的 Los Alamos 国家实验室 (Los Alamos National Laboratory) (Gothesfield 等, 应用电化学杂志, 22, 1992 年, 第一页) (Gothesfield et al., J. Applied Electrochemistry, 22, (1992), p.1) 根据原形技术 (Prototech) 的电极 (美国专利 No.4,826,724) 开发了用改进的电极结构以使催化剂用量减少 10 倍的方法。在他们的方法中, 用原形技术 (Prototech) 生产的电极铂载量为 $0.4\text{ mg}/\text{cm}^2$, 用铂溅镀, 在电极的前表面形成一薄层铂 ($0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$)。装备这



些电极和 Nafion 112 型膜的燃料电池用氢气 - 氧气作为反应气体, 在 0.5V 时电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$, 甚至运行 50 天后, 其性能没有显著降低。Gothesfield 等描述一种可将铂载量降低至 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方法。这种方法是将有机溶剂, 铂 - 碳和 Nafion 溶液组成的墨汁涂在聚四氟乙烯膜上。

燃料电池电极必须有合适的形态和催化剂分布才能有好的性能。燃料电池电极要求多孔结构为气体的渗入提供自由的传输通道, 并将渗入的气体分布到电极催化剂的整个表面积上。燃料气体分配到电极催化剂上的效率很大程度取决于电极的孔率, 它是决定电极效率的一个主要参数。

因此, 本发明的目的是生产一种用于燃料电池及其它电化学应用的廉价, 易制造, 具有良好的化学和电性质的气体扩散电极。

本发明的另一个目的是提供一种气体扩散电极, 其电极结构, 孔率和孔径大小可以控制。

本发明的一个目的是提供一种制备可以控制孔率和孔径大小的气体扩散电极的方法, 将活性炭与溶于有机溶剂的聚醚砜的混合物, 于低温下在非溶剂中以相倒转模式凝结形成多孔的膜。

本发明还有一个目的是提供一种制备气体扩散电极的方法, 电极气体扩散层和催化剂层是分别制造的, 这样使每个结构的性质都最适应其功能。

而本发明的另一目的是提供一种简单的一步转相技术制造气体扩散电极的方法。

通过实施本发明来达到上述气体扩散电极的目的和标准。一方面, 本发明中涉及的燃料电池的电催化气体扩散电极包括:

一个各向异性的气体扩散层, 其由多孔碳基片组成, 碳颗粒和聚醚砜在其上的分布使得基片在气体流动方向的侧向上的孔均匀, 在气体流动方向上的孔不对称, 气体扩散层的孔率在气体流动方向上降低, 气体扩散层的厚度在 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 之间, 和

催化层是由有催化作用的碳颗粒和热塑性聚合物墨汁悬浮液凝结后制成。该催化层覆盖在气体扩散层小孔表面, 其厚度为 $7\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$, 金属催化剂载量为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

另一方面, 本发明涉及制备适用于燃料电池的气体扩散电极的方法, 该方法包括:

a. 制备一个各向异性的气体扩散层, 其由多孔碳基片组成。碳颗粒和聚醚砜在其上的分布使得基片在气体流动方向的侧向上的孔均匀, 在气体流动

方向上的孔不对称，所述气体扩散层的孔率随气体流动方向降低，气体扩散层的厚度在 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 之间，气体扩散层的制备通过 1) 用刮刀将溶解了聚醚砜的溶剂和碳颗粒混合物浇铸到碳基片上形成一层薄层，至少部分混合物渗入到碳基片中； 2) 在不溶解聚醚砜和碳颗粒的凝结剂中凝结薄片； 3) 除去凝结溶剂；以及

b. 将催化层涂在气体扩散层小孔径的表面上，催化层由含有催化性的碳颗粒和热塑性聚合物的水性“墨汁”悬浮液制成，所述悬浮液含 0.5% 至 2% 的热塑性聚合物，所述热塑性聚合物从聚醚砜，聚偏二氟乙烯和磺化聚醚砜中选出，催化层覆盖所述气体扩散层的小孔径表面，其厚度为 $7\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，金属催化剂载量为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

图 1 是扫描电子显微镜 (SEM) 的照片，其表明本发明的聚醚砜 - 碳型气体扩散电极的截面 (a) 放大 200 倍和 (b) 放大 500 倍。

图 2 是扫描电子显微镜 (SEM) 的照片，其表明本发明的聚醚砜 - 碳型气体扩散电极放大 400 倍时的截面 (a) 二次成象和 (b) 铂的 X 光绘图。

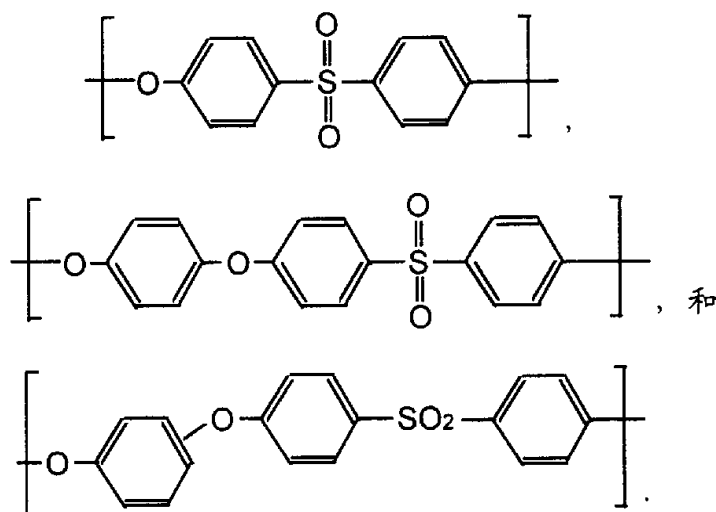
图 3 是燃料电池的电池电势 (电池电压 (V)) 对电流密度 (A/cm^2) 的作图，其气体扩散电极按实施例 1 的方法用 Nafion112 膜在 80°C ，30psig 的条件下制成。

图 4 是当燃料电池在不同的氢气 - 氧气压力下 (o) 10psig (•) 20psig 以及 (▼) 30psig 的条件下电池电势 (电池电压 (V)) 对电流密度 (A/cm^2) 的作图，其气体扩散电极按实施例 1 的方法用 Nafion112 膜制成。

聚合材料在燃料电池的气体扩散电极中起很多作用。它作为粘合剂，将碳催化剂粘在一起使电极成为整体，并给以疏水性。当金属铂催化剂同时与碳，电解质，反应气体相互接触时它最有效。铂的高利用率，低电阻损失和无液泛是电极基片结构必须提供的条件。其结构应使离子和电子通道最短，弯曲最少，而催化剂的暴露面积应最大，能充分利用反应气体而不被淹没和渗出。由于铂是一种昂贵的催化剂，它必须以最小的用量来获得最大的效率。因此，铂处于电极的表面紧靠反应气体的位置对电极性能最有利。Bacon 的电极双层结构模型 (见英国专利 No.667,298) 被广泛采用。它有不对称的各向异性的结构，在面对气体的一侧有一层开口的孔，而另一侧面对电解质的孔则相对较小。前者有利于气体的传输，后者将充满电解质，因而，阻止了气体的进一步扩散所引起的气体跨越问题。

申请者发现一种廉价的热塑性聚合物聚醚砜能用于制成适用于电子基片

材料的聚醚砜和碳颗粒的混合物。聚醚砜是一种疏水的，不定形的聚合物，其玻璃化转变温度高。它能抗氧化及还原性环境。而且，它耐久度好，在低 pH 下能保持工作性能。聚醚砜已经被证实可用作气体分离和超滤的各种多孔膜的优秀的标准组件。（I. Cabasso 在“聚合物科学和工程大全”第二版，John Wiley & Sons, Inc. 9,509(1987)）（I. Cabasso in “Encyclopedia Polymer Science and Engineering”, 2nd Em., John Wiley & Sons, Inc. 9,509(1987)）。本发明中涉及的合适的聚醚砜的分子量为 25,000 到 100,000，有下列的重复单元：



本发明中，当聚醚砜与碳粒按聚合物/碳为 20:80 至 45:65 的重量比进行混合时，聚醚砜本身在混合物中可作为碳颗粒很好的粘合剂，因此，聚醚砜可成功地被用作气体扩散电极的粘合剂和基片组份以取代较贵的聚四氟乙烯。混合物中的聚醚砜聚合物为电极结构提供了生产高重量燃料电池所必须的性质。

本发明的气体扩散电极由两步法制备。

本申请人的发明中，第一步采用转相方法来备各向异性的气体扩散层，其厚度应高于 50 μm ，最好高于 70 μm ，但应低于 300 μm ，最好低于 150 μm 。转相方法包括下列步骤：1) 用刮刀将溶解在溶剂中的聚醚砜和碳颗粒的混合物浇铸在碳基片或玻璃板上形成一薄层；2) 在不溶解聚醚砜的凝结剂中凝结薄片；3) 对薄片进行干燥以除去凝结溶剂。

第二步是制备催化层。用喷枪将催化剂 - 碳 - 聚合物“墨汁”涂布在碳 - 聚合物气体扩散层上，催化“墨汁”层厚度应大于 7 μm ，低于 50 μm ，最好低于 10 μm 。“墨汁”中载金属催化剂的碳与聚合物之重量比为 25:75 至 40:60。本发明涉及的电极的气体扩散层孔率更高，催化剂载量更低，催化剂的利用率

更高。装有这一电极的燃料电池的性能很好。

导电的碳基片是纤维状或有孔的薄片，其厚度应高于 $7\mu\text{m}$ ，最好高于 $10\mu\text{m}$ ，但应低于 $35\mu\text{m}$ ，最好低于 $25\mu\text{m}$ 。合适的导电碳基片包括碳纸，高度导电的碳织物，高度导电的碳垫圈，碳带等等。

颗粒碳，如碳黑，用 B.E.T.方法测得其表面积为 50 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。合适的颗粒碳包括活性炭或碳黑，即处于高度分散状态的碳粉末。本发明所用工业碳黑粉末用 B.E.T.方法测得其表面积为 50 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。这些粉末包括炉黑，灯黑，乙炔碳黑，槽法碳黑和热法碳黑。炉黑的 B.E.T.表面积最好为 200 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。这些活性炭材料颗粒的直径在 5 至 1000 纳米之间，最好其平均直径小于 300 纳米。

BET 方法指的是测量表面积的 Brunaver-Emmett-Teller 方法。

关于“碳黑”，在 Solomon 的美国专利 No.4,440,167 中已有定义。

用 B.E.T.方法测得表面积为 50 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的工业碳黑如需要可用蒸汽活化，使其表面积增加到 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

不同碳黑的表面特性可以不同。有些碳黑有表面官能团，如表面羧基基团（及其它含氧类型）或含氟基团。其理化性质和灰分含量也不同。而且，碳黑也可石墨化（有时碳黑粉末需要部分石墨的结构特性）或先石墨化然后进行还原处理或提高表面功能。

优选的工业碳黑包括 BLACK PEARLS（商品名）如 BLACK PEARL 2000，VULCAN（商品名如 VulcanVX-72），KETJEN BLACK EC 300J（商品名，Akzo Chemie Americo of Burt，New York），活性木炭，乙炔碳黑 C-100，或它们的混合物。KETJEN BLACK 是一种油炉黑，其 B.E.T.表面积为 900 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，特别是 EC 300，其表面积为 $950\text{m}^2/\text{g}$ 。KETJEN BLACK EC 300J 含有相当大分率的中间相的碳，因此有很长的有序区域。这些区域使碳更具抗腐蚀性，这在阴极应用上很重要。

根据 Klinedienst 的美国专利 No.4,461,814，KETJEN BLACK 油炉黑不仅有大的表面积（大于 $900\text{m}^2/\text{g}$ ），且对双丁基邻苯二甲酸有高的吸附数。Klinedienst 指出当用 ASTM 的 D-2414-70 方法测定双丁基邻苯二甲酸吸附数时，吸附数最好大于 $125\text{cm}^3/100\text{g}$ 碳黑（如大于 $230\text{cm}^3/100\text{g}$ ），表面积应大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，这样才能使得碳黑阴极收集器具有最优性质。Klinedienst 报道 KETJEN BLACK 对双丁基邻苯二甲酸吸附数为 $340\text{cm}^3/100\text{g}$ 。乙炔碳黑有高的双丁基邻苯二甲酸吸附数，但其 B.E.T.表面积却很低。相反，Lurgi 碳黑（来

自 Lurgi Umivett 和 Chemotechnik GmbH) 有非常高的 B.E.T.表面积 (大于 $1200\text{m}^2/\text{g}$) 和低双丁基邻苯二甲酸吸附量 (小于 100) 。也有报道 “ CSX ” 碳黑 (从 MA, Billerica 的 Cabot Corporation 获得) 有高的 B.E.T.表面积和高的双丁基邻苯二甲酸吸附量。

合适的聚醚砜和碳的混合物的溶剂是从 N, N - 二甲基甲酰胺, N, N - 二甲基乙酰胺, N - 甲基吡咯烷酮和二甲基亚砜中挑选出来的。溶解聚醚砜, 不同溶剂所需的量不同。例如, 在二甲基甲酰胺中, 可溶解 10 - 20 % (重量) 的聚醚砜。

合适的凝结液体是聚醚砜和碳颗粒混合物的非溶剂, 可从水, 异丙醇, 己烷及水和异丙醇的混合物中选出。

多孔性碳材料如 VulcanXC-72, 乙炔碳黑 C - 100, 和 BLACK PEARL 2000 可用本发明涉及的方法来制备气体扩散电极而不会导致这些碳在燃料电池电极应用时常常会发生的液泛问题。如果用这些碳的混合物烧铸, 由于这些碳吸附大量液体导致气体电极液泛。而如果用低表面积的碳如 VulcanXC-72 等, 它们不会吸附很多液体, 和需要大量的液体以形成可浇铸成薄膜的混合物。因此这种方法制成的即使有几百微米厚的薄片也不会含有电极所需的足够的活性炭。而且, 碳材料如木炭, 电阻高, 且由于它们颗粒的大小, 所形成的高度多孔基片不能承受标准燃料电池组所处的高压力, 即 20psig 至 100psig 的压力。因此, 木炭不能被用于生产燃料电池电极。

申请者意外地发现这种碳在溶剂中经过高频声处理可以烧铸并解决液泛问题。因此, 对如 VulcanXC-72 这种通常用于燃料电池电极制备的碳为了解决其大量吸附液体的问题, 将有机溶剂 (DMF) 二甲基甲酰胺、聚醚砜和碳一起用超声破碎仪处理, 得到充分混合的悬浮液。高频声处理得到了一种可在碳织物基片上浇铸成任意厚度的糊状物。申请者认为声处理可防止碳吸附大量的液体从而阻碍了用浇铸方法制造的电极的问题。申请者发现当对聚醚砜, 铂催化剂和碳的混合物进行声破碎处理, 得到的糊状物能浇铸成更薄的薄片, 且溶剂量少对浇铸的干扰小。因此, 申请者的本发明允许那些用于燃料电池电极的普通的碳。

好的气体扩散电极要求反应气体能均匀地分散在气体扩散电极基片内。气体是流体, 行为也象流体, 沿着阻力最小的通道流动。在燃料电池中, 反应气体流至催化层并被消耗。燃料电池中, 特别是电极中的一个问题是通道的均一性。如果电极基片在一个区域较致密而在另一个区域较疏松, 则大部分气流会

流向较疏松的区域。其结果是催化剂不能充分利用。申请者气体扩散电极的电极基片在气体流动的侧向是均一的，而在气体流动方向上是不对称的。这就意味着当气体进入电极时，气体透过气体扩散电极的开口的阻力较小的表面，随着气体向表面的扩散，电极基片逐渐地变致密，孔变小。因此，本发明涉及的电极基片是有各向异性的多孔结构，有两个不对称的表面层，如图 1 所示。

申请者也发现如 Cabasso 等 1990 年的文章所述，当聚偏二氟乙烯，碳和铂催化剂的混合物不作声破碎处理而以溶液烧铸在玻璃基片上时，由于玻璃与聚合物碳混合物的作用形成倍密的表面。申请者惊奇地发现经声破碎处理的糊状物必须在碳织物或碳纸上浇铸才能保证电极的各向异性结构，有利于气体渗入。将经声破碎处理的糊状物浇铸在碳织物上，然后浸没在水中，才保证其各向异性的结构。

气体在基片中的扩散和分布对于电极的性能很重要。对于碳织物上的气体层的计算进行过广泛的研究。申请者也发现浇铸成的糊状物在低温下用非溶剂作凝结液体凝结后，产生各向异性而侧向均一孔结构，质量高得多的气体扩散电极。

合适的凝结浴温度为室温至 -30°C 。当凝结液体中含有水、酒精的混合物，最好采用低于 0°C ，高于 -20°C 的温度。当凝结液体是水时，最好采用 25°C 至 4°C 的温度。

合适的浇铸糊状物非溶剂凝结液体是水和酒精混合物和/或水与无机盐体积比为 99:1 至 1:99。最好用水作凝结液体。当凝结液体是混合物时，最好用水和酒精的混合物或水与无机盐，按体积比为 90:10 至 10:90。合适的醇类包括乙醇，异丙醇和甲醇。合适的盐有氯化锂，硝酸锂和硝酸钠。

如上指出，催化层中合适的热塑性聚合物是聚醚砜，聚偏二氟乙烯和磺化聚醚砜。认为磺化聚醚砜和磺化聚酚氧化物 (phenol oxide) 是催化层合适的热塑性聚合物。

下列实施例用来说明申请者的发明，但并不应误解为本发明的限制。

实施例 1

用高表面积 (DP - 5, 200) 的碳黑 (工业上如 Cabot 公司的 Vulcon VX-72R) 和聚醚砜通过湿法转相技术制备气体扩散电极。碳黑分散在含 12 - 15% (重量) 聚醚砜的 N,N - 二甲基甲酰胺溶液中形成悬浮液。这一悬浮液用超声破碎仪充分混合 10 分钟形成糊状物。用刮刀将糊状物浇铸到 0.015" 厚，疏水的碳织物基片 (工业上为 Zoltek 公司的 Panex PWB-3) 上，直到上面

形成 $0.50\mu\text{m}$ 厚的一层薄膜。在浇铸过程中要小心，确保糊状物部分渗入碳织物。然后将这薄片浸入去离子水浴中浸泡，使其凝结。用去离子水彻底洗涤凝结的薄片，然后放在干燥箱内至少干燥 24 小时。经干燥的薄片即作为气体扩散电极的气体扩散层，其表面有小孔（见 TEM 图）。然后，将这气体扩散层在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 小时。

催化层的水性“墨汁”悬浮液按下列步骤制备：将 0.06 克聚偏二氟乙烯用超声破碎仪悬浮于 4 克 2 - 丙醇和 6 克水中。然后在聚偏二氟乙烯胶体溶液中加入 0.05 克非离子表面活性剂（Triton-X-100）和 0.3 克为 20 %（重量）的铂载在 Vulcan VX-72 碳黑上。再用超声破碎仪处理混合物使成“墨汁”悬浮液。然后，用喷枪将“墨汁”均匀地涂在气体扩散电极的表面。涂布步骤是将 7.0 克“墨汁”悬浮液涂布在 88cm^2 的气体扩散层上。得到的电极如图 2 所示铂载量为 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ ，催化层厚度为 $20\mu\text{m}$ 。铂颗粒的直径为 20 埃至 40 埃。电极在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下再加热至少 2 小时。

这种方法制备的气体扩散电极在氢气/氧气燃料电池中对其评价。电极催化剂一侧用 0.5 %（重量）的质子化的 117Nafion 溶液涂刷，热压成 Nafion112 或 Nafion117 膜。测得其开路电压为 1.0V。图 3 表示的燃料电池的极化曲线是使用实施例 1 和 Nafion112 膜制成的气体扩散电极。图 4 表示在不同反应压力下的燃料电池的极化曲线是使用实施例 1 和 Nafion112 膜制成的电极。在 0.5V 时如电流密度达到 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 时则证明此电极性能良好。

实施例 2

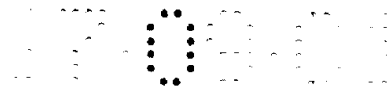
重复实施例 1 的方法，除气体扩散层是用干式转相法制备的。将聚醚砜和乙炔碳黑 C - 100 溶解在二甲基甲酰胺中形成浆状物。将浆状物浇铸在碳织物基片上，在空气中干燥使溶剂完全蒸发，形成一层薄片。在室温下将薄片在两个滚筒中挤下压成电极的气体扩散层。用这种电极和 Nafion112 膜制成的燃料电池开路电压为 1.0V，在 0.5V 下，电流密度为 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

实施例 3

重复实施例 1 的方法，除了用水和二甲基甲酰胺的混合物作为凝结溶剂来制备气体扩散层。用碘化聚砜代替聚偏二氟乙烯作为催化层“墨汁”悬浮液中的聚合物。用这种电极和 Nafion112 膜制成的燃料电池的铂催化剂利用率约为 35 %。在 0.5V 时，测得燃料电池的电流密度为 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实施例 4

将 0.5 克载铂的活性炭（铂 10 %（重量），Fluka 化学试剂公司）悬浮



在 1.6 克二甲基甲酰胺中，与 1.6 克含 15 %（重量）的 PESF 的二甲基甲酰胺用超声破碎仪混合。将这悬浮液浇铸在碳织物基片上用刮刀制成一层薄片。将薄片浸在去离子水浴中 30 秒钟使其凝结。从水溶液中取出薄片，彻底洗涤后放置在干燥箱中干燥 24 小时。催化层的铂载量为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。制成的气体扩散电极的厚度大约为 $150\mu\text{m}$ 。用这种气体扩散电极和 Nafion117 膜制成的燃料电池的过电阻为 $0.69\ \Omega/\text{cm}^2$ ，Tafel 斜率为 $110\text{mv}/10$ 单位。最大电流密度为 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

实施例 5

重复实施例 4 的方法，除了加入高疏水，低表面积，表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的碳黑（5 至 20 %）和乙炔碳黑 C - 100（Chevron 化学公司）。本实施例中催化层的表面铂浓度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当第二种碳的含量从 0 增加到 10 %，最大电流密度从 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实施例 6

重复实施例 4 的方法，除用聚乙烯吡咯烷酮 PVP 作为孔过滤剂以控制气体扩散层的孔率，获得所必须的开口孔结构。在浇铸气体扩散层前将聚乙烯吡咯烷酮与聚合物溶液混合。然后用水冲洗电极三天除去聚乙烯吡咯烷酮。用这种气体扩散电极和 Nafion117 膜制成的燃料电池的电池总电压大约增加至大约 200mV 。

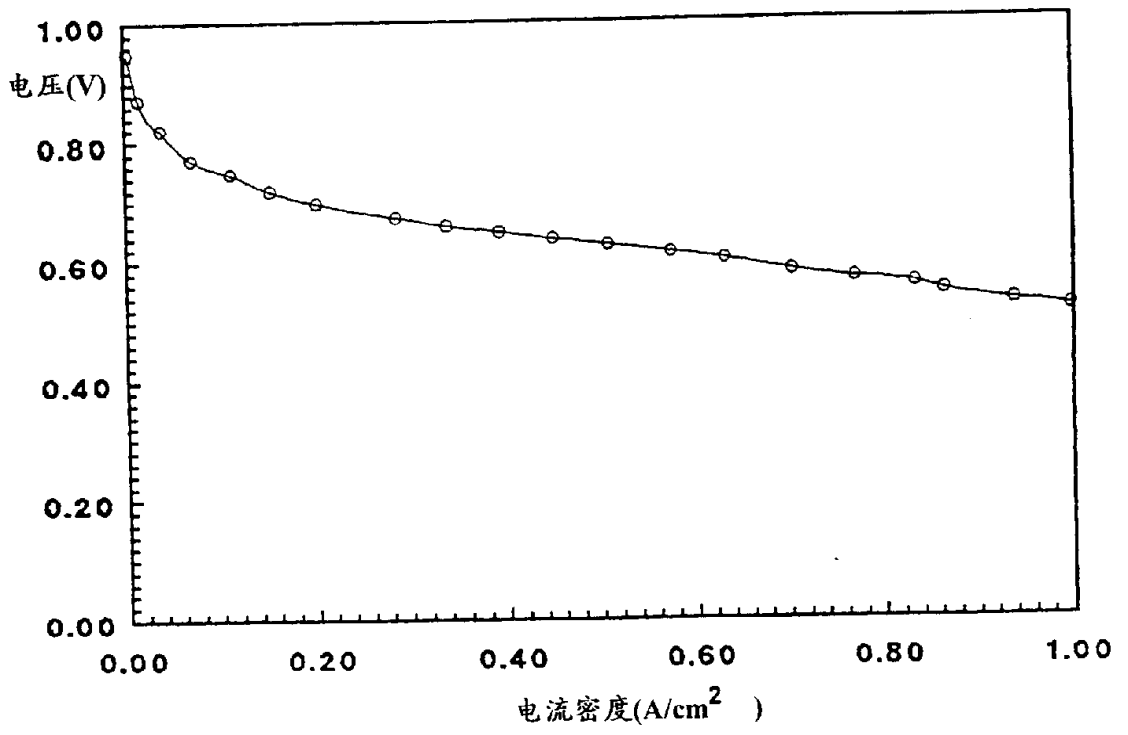


图 3

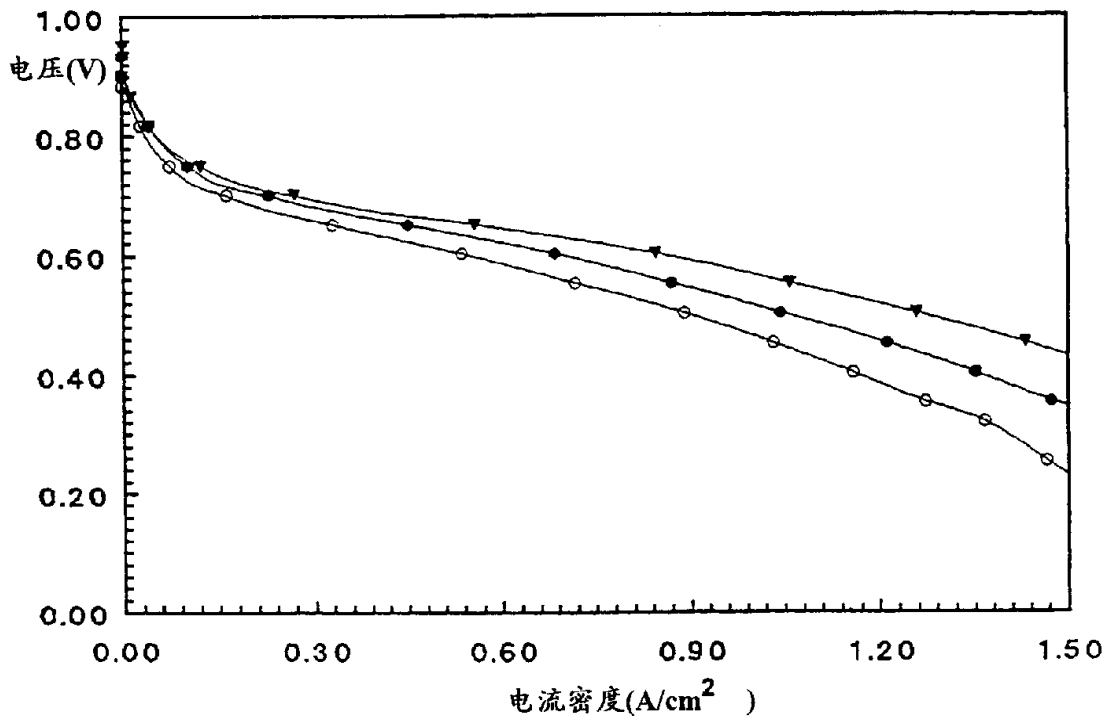


图 4