

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510076158.8

**H01M 4/86**

H01M 4/90

H01M 4/92

H01M 4/62

H01M 8/00

H01M 4/88

[43] 公开日 2005 年 12 月 28 日

[11] 公开号 CN 1713423A

[22] 申请日 2005.6.8

[21] 申请号 200510076158.8

[30] 优先权

[32] 2004.6.23 [33] KR [31] 47053/04

[32] 2004.6.30 [33] KR [31] 50773/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 卢亨坤 金熙卓 李钟基 权镐真

[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 4 页 说明书 12 页 附图 6 页

[54] 发明名称 燃料电池的电极及其制备方法以及包含它的膜电极组件和燃料电池系统

[57] 摘要

本发明的燃料电池的电极包括：电极基材；及催化剂层，所述催化剂层具有形成在电极基材表面上的填料层和涂布所述填料层的催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于燃料电池的电极，包括：  
电极基材；及
- 5 催化剂层，所述催化剂层包括形成在电极基材表面上的填料层和涂布在所述填料层上的催化剂。
  2. 根据权利要求1的电极，其中所述填料层包括纳米碳。
  3. 根据权利要求2的电极，其中所述填料层厚度为0.05~10 $\mu\text{m}$ 。
  4. 根据权利要求2的电极，其中所述纳米碳选自：碳纳米管，碳纳米
  - 10 纤维，碳纳米线，碳纳米突，碳纳米环，及其组合。
    5. 根据权利要求2的电极，其中所述纳米碳的直径为1~500nm。
    6. 根据权利要求2的电极，其中所述纳米碳的长度为50~5000nm。
    7. 根据权利要求2的电极，其中所述催化剂层包括含纳米碳的填料层和沉积在所述填料层上的催化剂。
  - 15 8. 根据权利要求2的电极，其中所述催化剂的提供量为每单位面积0.001~0.5 mg/cm<sup>2</sup>。
    9. 根据权利要求2的电极，其中所述催化剂层包括选自下列的催化剂：铂；钌；钨；铂-钌合金；铂-钨合金；铂-钨合金；铂-M合金；及其组合，其中M是选自下列的过渡金属：Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,
    - 20 Zn，及其组合。
      10. 一种用于燃料电池的电极，所述电极包括电极基材和催化剂层，所述催化剂层包括：  
填料颗粒，该填料颗粒形成在电极基材的表面上；  
位于该填料颗粒表面上的聚合物网络，该聚合物网络限定多个间隙；及
      - 25 催化剂颗粒，该催化剂颗粒位于聚合物网络的至少一些间隙中。
        11. 根据权利要求10的电极，其中所述催化剂颗粒包括选自下列的催化剂：铂；钌；钨；铂-钌合金；铂-钨合金；铂-钨合金；铂-M合金；及其组合，其中M是选自下列的过渡金属：Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn，及其组合。
        - 30 12. 根据权利要求10的电极，其中所述催化剂颗粒的平均直径为1~1000 nm。

13. 根据权利要求 10 的电极, 其中所述催化剂层包括数量为每单位表面积  $0.0001\sim 0.4\text{ mg/cm}^2$  的催化剂颗粒。
14. 根据权利要求 10 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的颗粒: 碳颗粒, 无机颗粒, 及其组合。
- 5 15. 根据权利要求 14 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的碳颗粒: 石墨, 纳米碳, 及其组合。
16. 根据权利要求 14 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的无机颗粒: 氧化铝, 氧化硅, 及其组合。
17. 根据权利要求 10 的电极, 其中所述聚合物网络包括选自下列的粘  
10 合剂树脂: 氟基粘合剂树脂, 苯并咪唑基粘合剂树脂, 酮基粘合剂树脂, 酯基粘合剂树脂, 酰胺基粘合剂树脂, 及酰亚胺基粘合剂树脂。
18. 根据权利要求 17 的电极, 其中所述聚合物网络包括选自下列的物质: 聚(全氟磺酸), 聚(全氟羧酸), 四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物, 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),  
15 聚(2,5-苯并咪唑), 及其组合。
19. 一种膜电机组件, 包括:  
聚合物电解液膜; 及  
一对电极, 其布置在聚合物电解液膜的每一侧, 每个电极包括电极基材和催化剂层, 所述催化剂层包括邻近电极基材的填料层和涂布所述填料层的  
20 催化剂。
20. 一种燃料电池系统, 包括:  
燃料供应单元;  
氧化剂供应单元; 及  
发电单元, 该发电单元接受来自燃料供应单元的燃料和来自氧化剂供应  
25 单元的氧化剂而发电, 该发电单元包括至少一个膜电机组件和隔板, 所述膜电机组件包括聚合物电解液膜, 及一对布置在所述聚合物电解液膜侧面的电极, 其中所述电极中的至少一个包括电极基材和催化剂层, 所述催化剂层包括邻近电极基材的填料层和涂布所述填料层的催化剂。
21. 一种制备燃料电池的电极的方法, 包括:  
30 用纳米碳湿法涂布电极基材的表面, 形成填料层; 及  
用催化剂涂布所述填料层, 形成催化剂层。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述填料层厚度为 0.05~10 $\mu\text{m}$ 。
23. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述纳米碳选自: 碳纳米管, 碳纳米纤维, 碳纳米线, 碳纳米突, 碳纳米环, 及其组合。
24. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述催化剂的提供量为每单位表面  
5 积 0.001~0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
25. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述催化剂层是利用选自下列的沉积方法形成的: 溅射法, 物理气相沉积(PVD)法, 热化学气相沉积(CVD)法, 等离子体增强的 CVD(PECVD)法, 热蒸发法, 电化学沉积法, 及电子束蒸发法。
- 10 26. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述催化剂选自: 铂; 钌; 钨; 铂-钌合金; 铂-钨合金; 铂-钼合金; 铂-M 合金; 及其组合, 其中 M 是选自下列的过渡金属: Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 及其组合。
27. 一种制备燃料电池的电极的方法, 包括:  
在电极基材上形成限定多个间隙的聚合物网络, 办法是通过混合多个填  
15 料颗粒与粘合剂树脂形成混合物, 用该混合物涂布电极基材的一侧形成涂布的电极基材, 干燥所涂布的电极基材, 及热处理所涂布的电极基材; 及  
用催化剂颗粒填充所述聚合物网络的至少一些间隙, 以在电极基材上形成催化剂层。
28. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述聚合物网络包括选自下列的粘合剂树脂: 氟基粘合剂树脂, 苯并咪唑基粘合剂树脂, 酮基粘合剂树脂, 酯基粘合剂树脂, 酰胺基粘合剂树脂, 酰亚胺基粘合剂树脂, 及其组合。
29. 根据权利要求 28 的方法, 其中所述聚合物网络包括选自下列的物质: 聚(全氟磺酸), 聚(全氟羧酸), 四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物, 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),  
25 聚(2,5-苯并咪唑), 及其组合。
30. 根据权利要求 27 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的物质: 碳颗粒, 无机颗粒, 及其组合。
31. 根据权利要求 30 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的碳颗粒: 石墨, 纳米碳, 及其组合。
- 30 32. 根据权利要求 30 的电极, 其中所述填料颗粒包括选自下列的无机颗粒: 氧化铝, 氧化硅, 及其组合。

33. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述催化剂选自: 铂; 钌; 铑; 铂-钌合金; 铂-铑合金; 铂-钯合金; 铂-M 合金; 及其组合, 其中 M 是选自下列的过渡金属: Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 及其组合。

34. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述催化剂颗粒的提供量为每单位  
5 表面积  $0.0001\sim 0.4\text{ mg/cm}^2$ 。

35. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述催化剂颗粒的平均直径为  $1\sim 1000\text{ nm}$ 。

## 燃料电池的电极及其制备方法以及 包含它的膜电极组件和燃料电池系统

5

### 技术领域

本发明涉及一种燃料电池的电极，包括它的燃料电池的膜电极组件，包括它的燃料电池系统，及一种制备所述燃料电池的电极的方法。更具体地，本发明涉及一种燃料电池的电极，所述电极包括具有大的表面积的催化层，包括所述电极的燃料电池的膜电极组件，包括所述电极的燃料电池系统，及一种制备燃料电池的电极的方法。

### 背景技术

燃料电池为直接由氧气与氢气或者在碳氢化合物物质如甲醇，乙醇或天然气中的氢的电化学反应发电的设备。

依据所使用的电解液的种类，燃料电池可以分为下列类型中的一种：磷酸型、熔融碳酸盐型、固体氧化物型、聚合物电解液型或碱性。虽然每种燃料电池基本上根据同样的基本原理运行，但是燃料电池类型可以确定所利用的燃料的种类，运行温度、催化剂及电解液。

20 近来，已经开发出聚合物电解液膜燃料电池(PEMFC)，其与常规的燃料电池相比，具有更好的功率特性、更低的操作温度及更快的启动和反应特性。这种技术有优点，因为其可以应用于广阔的领域，如用于汽车的可移动电源，例如用于家庭和公共建筑的分散电源，及用于电子设备的小型电源。

25 PEMFC基本上是由发电机，重整器，燃料罐及燃料泵组成。燃料泵将储存在燃料罐中的燃料供应到重整器中。重整器重整燃料产生氢气，并将氢气供应到发电机中，用电化学方法使氢与氧反应产生电能。

燃料电池的另一种类型为直接氧化燃料电池(DOFC)，如直接甲醇燃料电池(DMFC)，其中将液体甲醇燃料直接引入到发电机中。DMFC可以省去重整器，这是聚合物电解液燃料电池所必需的。

30 根据上述的燃料电池系统，燃料电池系统中的发电机发电，并具有分层结构(称为电池组)，其由几个到几十个单元电池组成。每个单元电池由膜电

极组件(MEA)和两个隔板(或双极板)组成。所述 MEA 的结构中, 聚合物电解液膜置于阳极(称为燃料电池或氧化电极)和阴极(称为空气电极或还原电极)之间。

在 MEA 中, 隔板不但充当将反应所需的燃料供应到阳极和将氧供应到  
5 阴极的通路, 而且作为连续地连接阳极和阴极的导体。燃料的电化学氧化反应发生在阳极, 氧的电化学还原反应发生在阴极, 由于在该过程中所产生的电子的迁移, 从而产生电、热和水。

一般, 燃料电池的阳极和阴极包含铂(Pt)催化剂。然而, 因为铂为昂贵的贵金属, 大量使用成本很高。因此, 已经使用由碳担载的铂, 以减少所使  
10 用的铂量。

然而, 碳载铂催化剂使得所述催化剂层变厚, 并具有有限的存储容量。而且, 催化剂层和电解液膜之间的不良接触降低了燃料电池的性能。

同时, 使用碳载铂催化剂可能带来一些问题, 因为在电极制备过程中, 碳载铂催化剂部分浸入到粘合剂树脂中, 而这种浸入的催化剂不能参与所希  
15 望的催化反应。

因此, 开发出电极中催化剂的用量减少但仍具有优良的电池性能的燃料电池的电极是有益的。

### 发明内容

20 根据本发明的一个实施方案, 提供一种用于燃料电池的电极, 所述电极包括具有高比面积的催化剂。

在本发明的另一个实施方案中, 提供一种用于燃料电池的电极, 所述电极具有优良的反应性, 同时包括少量的金属催化剂。

在本发明的又一个实施方案中, 提供一种用于燃料电池的膜电极组件,  
25 所述膜电极组件包括上述的电极。

在本发明的再一个实施方案中, 提供一种燃料电池, 所述电池包括上述的电极。

在本发明的还一个实施方案中, 提供一种制备燃料电池的电极的方法。

30 根据本发明的一个实施方案, 提供一种用于燃料电池的电极, 所述电极包括电极基材和催化剂层, 所述催化剂层包括形成在电极基材表面上的填料层和涂布在该填料层上的催化剂。

根据本发明实施方案的膜电极组件包括聚合物电解质膜和一对如上所述的电极，所述电极布置在聚合物电解质膜的两侧。根据本发明实施方案的燃料电池系统包括燃料供应单元，氧化剂供应单元，及发电单元，所述发电单元接收来自燃料供应单元的燃料和来自氧化剂供应单元的氧化剂，从而发电，所述发电单元包括至少一个膜电极组件和隔板，所述膜电极组件包括聚合物电解质膜，及一对布置在所述聚合物电解质膜两侧的电极，其中至少一个电极包括电极基材和催化剂层，所述催化剂层包括邻近电极基材的填料层和涂布所述填料层的催化剂。

根据本发明实施方案的制备燃料电池的电极的方法包括如下步骤：(a)用纳米碳湿法涂布电极基材的表面，以形成填料层；及(b)用催化剂涂布所述填料层，以形成催化剂层。

根据本发明实施方案的制备燃料电池的电极的方法包括如下步骤：(a)在填料颗粒的表面上形成聚合物网络，办法是通过混合填料颗粒与粘合剂树脂形成混合物，用该混合物涂布电极基材的一侧，干燥涂有该混合物的电极基材，并进行热处理；及(b)制备具有催化剂层的催化剂电极，办法是将金属催化剂颗粒填充在所述聚合物网络的间隙中。

#### 附图说明

引入并构成说明书的一部分的附图，图解说明本发明的实施方案，并与说明部分一起，用来解释本发明的原理，附图中：

图 1A 为在沉积催化剂之前的电极基材的剖视示意图；

图 1B 为根据本发明第一实施方案的带有沉积在其上的催化剂的燃料电池的电极的剖视示意图；

图 2 为根据本发明第二实施方案的燃料电池的电极的催化剂层的剖视示意图；

图 3 为根据本发明的一个实施方案的包括燃料电池的电极的膜电极组件的剖视示意图；

图 4 为根据本发明的一个实施方案的燃料电池系统的示意图；

图 5 为根据本发明的一个实施方案的包括燃料电池的电极的发电单元的分解透视图；

图 6 为根据实施例 1 和对比例 1~3 制备的燃料电池中电压与单位重量催



化剂的电流(CPW)的关系图; 及

图 7 为根据实施例 2 和对比例 4 制备的燃料电池的电压与电流密度关系图。

5

### 具体实施方式

在下面的详细描述中, 描述了本发明的某些实施方案。将会认识到, 本发明能够在各个方面进行修改, 完全不脱离本发明。因此, 附图和说明书在本质上是说明性的, 而不是限制性的。

在大多数情况下, 使用昂贵的贵金属作为燃料电池的膜电极组件的金属催化剂。其中, 最广泛地使用铂。然而, 由于它的费用, 希望减少金属催化剂的量, 而保持燃料电池的性能。

减少所使用的金属催化剂量量的一个方法是将催化剂沉积在基材上, 从而形成催化剂层。然而, 所述催化剂层的表面积随沉积催化剂的基材的表面积而定。如果所述催化剂层具有小的表面积, 那么燃料电池的输出特性下降。

15 本发明的第一实施方案的电极, 包括电极基材与催化剂层, 所述催化剂层具有形成在所述电极基材的表面上的填料层和涂布所述填料层的催化剂。

根据本发明的一个实施方案, 通过在电极基材上形成纳米碳层, 接着在其上沉积催化剂, 使燃料电池的电极的表面积最大化。结果得到具有高比表面积的薄催化剂层。

20 图 1A 为具有最大的表面积的电极基材的剖视示意图。图 1B 为根据本发明的第一实施方案带有沉积在表面上的催化剂具有最大表面积的燃料电池的电极的剖视示意图。

参考图 1A 和 1B, 燃料电池的电极 100 包括电极基材 101 与形成在所述电极基材 101 的表面上的纳米碳层 102, 及涂布所述纳米碳层 102 的催化剂 103, 其中所述纳米碳层 102 和催化剂 103 一起形成催化剂层 105。

25 电极基材 101 为电极 100 的支撑体, 同时, 提供迁移燃料和氧气到催化剂 105 的路径。用于所述电极基材 101 的物质的实例包括炭纸或炭布。由炭纸或炭布构成的电极基材 101 一般称为气体扩散层。

30 包括含炭纸或炭布的气体扩散层的电极基材 101, 不但包括气体扩散层, 而且还可以包括多微孔层。所述多微孔层散布经所述气体扩散层迁移的燃料和氧气, 并帮助气体接触催化剂。多微孔层的适宜的材料为带有微孔的碳,

示例性的碳材料包括石墨、富勒烯(C60)、活性炭及炭黑。

在本发明的一个实施方案中，电极基材的气体扩散层的厚度为 10~1000  $\mu\text{m}$ ，多微孔层的厚度为 1~100  $\mu\text{m}$ 。当所述气体扩散层的厚度低于 10  $\mu\text{m}$  时，其不能充当支撑体。当其厚度大于 1000  $\mu\text{m}$  时，不能平稳地供应燃料和氧气。

5 同时，当所述多微孔层的厚度低于 1  $\mu\text{m}$  时，燃料和气体不能充分地扩散，并且不能均匀地接触所述催化剂层。当其厚度大于 100  $\mu\text{m}$  时，不能平稳地供应燃料和氧气。

在本发明的一个实施方案中，形成在所述电极基材上的纳米碳层的厚度为 0.05~10  $\mu\text{m}$ 。当其厚度低于 0.05 $\mu\text{m}$  时，表面积增加的效果可以忽略。当  
10 其厚度大于 10 $\mu\text{m}$  时，不能带来进一步的表面积增加的效果，并且电极变厚，这是所不希望的。

纳米碳层的适宜的纳米碳材料包括选自下列的碳材料：碳纳米管，碳纳米纤维，碳纳米线，碳纳米突(nanohorn)及碳纳米环。

在一个实施方案中，优选的纳米碳的直径为 1~500nm，长度为 50~5000  
15 nm。一般，更小直径的纳米碳提供更好的结果。然而，当直径小于 1 nm 时，制造困难。当直径大于 500 nm 时，表面积增加效果小。当纳米碳的长度短于 50 nm 时，由于纳米碳的稠密排列，孔隙率降低，这使得难以供应燃料。当纳米碳长度长于 500 nm，制备浆料的时候，难于分散纳米碳。

在一个实施方案中，在所述催化剂层中催化剂的提供量为每单位面积  
20 0.001~0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ，优选地，为 0.01~0.05  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当在所述催化剂层中催化剂的量低于 0.001  $\text{mg}/\text{cm}^2$  时，燃料电池没有足够效率。当催化剂含量超过 0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  时，得不到本发明的有益效果。

在一个实施方案中，在所述催化剂层中每单位重量的催化剂的优选比表面积为 10~500  $\text{m}^2/\text{g}$ 。因为燃料电池的氧化/还原反应发生在催化剂的表面，  
25 所以当其每单位重量具有高的比表面积时，燃料电池具有优良的效率。相比之下，当每单位重量的比表面积小于 10  $\text{m}^2/\text{g}$  时，燃料电池的效率差。然而，当每单位重量的比表面积大于 500  $\text{m}^2/\text{g}$  时，制备燃料电池会有一些问题。

所述催化剂层的适宜的催化剂包括选自下列的催化剂：铂；钌；钨；铂-钌合金；铂-钨合金；铂-钨合金及铂-M 合金，其中 M 是选自下列的过渡金属：  
30 属：Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 及其组合。优选的催化剂包括选自下列的催化剂：铂，钌，钨，铂-钌合金，铂-钨合金，铂-钨合金，

铂-钴合金及铂-镍合金。

根据如图 2 所示的本发明的第二实施方案，燃料电池的电极包括催化层 205，所述催化层由多个填料颗粒 104 与聚合物网络 106 构成，所述聚合物网络 106 形成在每个填料颗粒 104 的表面上，并限定在聚合物网络 106 中的间隙 107。催化剂颗粒 108 位于所述聚合物网络的某些间隙 107 中。

因为所述催化剂颗粒 108 位于所述聚合物网络 106 的间隙 107 中，用少量的催化剂可以获得优良的反应性。

对于本发明的第二实施方案，所述催化剂颗粒的适宜的催化剂为在第一实施方案中所述的催化剂。

对于本发明的第二实施方案，催化剂颗粒的平均直径可以为 1~1000 nm，优选地，催化剂颗粒的平均颗粒直径为 1~100 nm。当平均颗粒直径小于 1 nm 时，催化剂颗粒的制备困难。当平均颗粒直径大于 1000nm 时，燃料电池的性能可能下降。

对于第二实施方案，在所述催化层中催化剂颗粒的优选的量为每单位面积 0.0001~0.4 mg/cm<sup>2</sup>，更优选为 0.01~0.3 mg/cm<sup>2</sup>。当金属催化剂颗粒的量低于 0.0001 mg/cm<sup>2</sup> 时，燃料电池的反应性降低。当金属催化剂颗粒的量大于 0.4 mg/cm<sup>2</sup> 时，获得不多的有益效果。

根据本发明的第二实施方案，包含在燃料电池电极的催化层中的填料颗粒适宜的物质，包括碳颗粒，无机颗粒，及其组合。示例性的碳颗粒选自：石墨，纳米碳，及其组合。适宜的无机颗粒选自：氧化铝，氧化硅，及其组合。

形成在填料颗粒的表面的聚合物网络可以由选自下列的粘合剂树脂构成：氟基粘合剂树脂，苯并咪唑基粘合剂树脂，酮基粘合剂树脂，酯基粘合剂树脂，酰胺基粘合剂树脂及酰亚胺基粘合剂树脂。在本发明的某些实施方案中，所述粘合剂树脂可以包括至少一种选自下列的质子导电的聚合物：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物，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)。然而，这种粘合剂树脂仅仅是示例性的，并不是限制性的。

参考图 3，膜电极组件 10 的剖视示意图，根据本发明的第一和第二实施方案的燃料电池的阳极 100 和阴极 100' 布置在聚合物电解液膜 110 的两侧，从而形成膜电极组件。所述电极 100 和 100' 分别包括电极基材 101 和 101' 与

各自的催化剂层 105 和 105'。

在阳极，发生燃料的氧化反应，产生质子  $H^+$  和电子  $e^-$ 。所述聚合物电解液膜 110 迁移所产生的质子到阴极。在阴极，用电化学方法使所迁移的质子与供应的氧发生反应，生成水。

5 所述聚合物电解液膜 110 包括至少一种质子导电的聚合物。适宜的质子导电的聚合物选自：全氟基聚合物，苯并咪唑基聚合物，聚酰亚胺基聚合物，聚醚酰亚胺基聚合物，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，及聚苯喹喔啉基聚合物。优选的质子导电的聚合物包括选自下列的那些聚合物：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，  
10 四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物，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)。然而，根据本发明，包含在燃料电池的聚合物电解液膜中的质子导电的聚合物不限于这些聚合物。

膜电极组件可以用于各种类型的燃料电池，包括聚合物电解液膜燃料电池(PEMFC)和直接氧化燃料电池(DOFC)。因为这种膜电极组件具有高比表面  
15 积，所以它们提供优良的性能。

图 4 为根据本发明的一个实施方案的燃料电池系统的示意图，图 5 为根据本发明的一个实施方案的包括燃料电池电极的发电单元的分解透视图。

参考图 4 和 5，本发明的燃料电池系统包括燃料供应单元 2，所述燃料  
20 供应单元 2 供应包括氢的燃料，和氧化剂供应单元 3，所述氧化剂供应单元 3 供应氧化剂如含氧的空气到发电单元 1 中，所述发电单元 1 通过燃料和氧化剂之间的电化学反应发电。

本发明的发电单元 1 包括至少一个单元电池 30，所述单元电池 30 包括  
25 膜电极组件 10 和隔板 20，所述膜电极组件 10 包括聚合物电解液膜，及布置在所述聚合物电解液膜的侧面的阳极和阴极。并且，阴极和阳极的至少一个包括电极基材和催化剂层，所述催化剂层包括邻近电极基材的填料层和涂布所述填料层的催化剂。

根据本发明的第一实施方案，一种制备燃料电池的电极的方法，包括下列步骤：(a) 通过用纳米碳湿法涂布电极基材的表面，形成纳米碳层；及(b) 通  
30 过用催化剂涂布所述纳米碳层，形成催化剂层。

至于电极基材，可以使用选自炭纸和炭布的气体扩散层(GDL)。如果必

要，电极基材还可以包括形成在所述气体扩散层的表面上的多微孔层。

根据一个实施方案，气体扩散层的厚度为 10~1000  $\mu\text{m}$ ，多微孔层的厚度为 1~100  $\mu\text{m}$ 。

多微孔层可以是带有微孔的碳层，所述多微孔层的优选的物质包括选自  
5 下列的物质：石墨，富勒烯(C60)，活性炭，炭黑，及其组合。

采用湿法涂布方法，用纳米碳层涂布电极基材的表面，涂有纳米碳层的  
电极基材的剖面示于图 1A 中。湿法涂布方法的实例为浆料方法，其中将纳  
米碳与有机溶剂和粘合剂混合，并用所述纳米碳混合物涂布基材；丝网印刷  
方法；刮片方法及喷涂方法。然而，在本发明中，形成纳米碳层的方法不限  
10 于上述的方法。

因为所述湿法涂布方法是众所周知的技术，所以这里就不提供其详细描  
述。如果使用粘合剂，那么适宜的粘合剂为质子导电的聚合物。质子导电的  
聚合物的实例在上面描述聚合物电解液膜中提到。然而，可以使用其它不是  
质子导电的聚合物的常规的粘合剂，如聚四氟乙烯，聚偏二氟乙烯，聚乙烯  
15 醇，聚氯乙烯，聚苯乙烯-丁二烯共聚物及纤维素。然而，用在本发明的湿  
法涂布中的粘合剂不限于上述的实例。

用在湿法涂布方法中的溶剂没有具体的限制。适宜的溶剂包括水，醇如  
甲醇，乙醇或异丙醇，芳香醇如萜品醇，醚，酮，苯，酰胺及酯。

在一个实施方案中，优选形成的纳米碳层的厚度为 0.05~10  $\mu\text{m}$ 。

20 包含在所述纳米碳层中的适宜的纳米碳选自：碳纳米管(CNT)，碳纳米  
纤维，碳纳米线，碳纳米突及碳纳米环。

在一个实施方案中，所述纳米碳的直径为 1~500 nm，长度为 50~5000  
nm。

通过沉积催化剂在如上制备的电极基材的纳米碳层上，可以形成所述催  
25 化剂层。在一个实施方案中，优选的催化剂的含量为每单位面积 0.01~0.5  
 $\text{mg}/\text{cm}^2$ ，更优选为，每单位面积 0.01~0.05  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在该实施方案中，还优  
选包含在所述催化剂层中的催化剂每单位重量的比表面积为 10~500  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

所述催化剂层可以通过使用常规的沉积方法形成。适宜的沉积方法选  
自：溅射法，物理气相沉积(PVD)方法，热化学气相沉积(CVD)方法，等离  
30 子体增强 CVD(PECVD)方法，热蒸发方法，电化学沉积方法及电子束蒸发  
方法。然而，用在本发明的沉积方法不限于上述的沉积方法，如果必要，可

能混合使用两种以上的方法。

适宜的催化剂选自：铂；钌；铱；铂-钌合金；铂-铱合金；铂-钨合金；及铂-M合金，其中M是选自下列的过渡金属：Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 及其组合。优选的催化剂选自：铂，钌，铱，铂-钌合金，  
5 铂-铱合金，铂-钨合金，铂-钴合金及铂-镍合金。

根据本发明的第二实施方案，一种制备燃料电池的电极的方法，包括下列步骤：(a)通过混合填料颗粒与粘合剂树脂，在填料颗粒的表面上形成聚合物网络，用所述混合物涂布电极基材的一侧，干燥涂有所述混合物的电极基  
10 材并进行热处理；及(b)通过填充金属催化剂颗粒在所述聚合物网络的间隙中，制备带有催化剂层的催化剂电极。

聚合物网络可以通过下列方法制备：在溶剂中溶解所述填料颗粒和粘合剂树脂，从而制得混合物，用所述混合物涂布电极基材的一侧，干燥涂有混合物的电极基材，及进行热处理。经上述过程制得的聚合物网络具有形成在其中的良好的间隙。

15 用在催化剂层形成的适宜的填料颗粒，包括碳颗粒，无机颗粒，及其组合。适宜的碳颗粒选自：石墨，碳，纳米碳，及其组合。适宜的无机颗粒选自：氧化铝，氧化硅，及其组合。

使用选自下列的至少一种粘合剂树脂：氟基粘合剂树脂，苯并咪唑基粘合剂树脂，酮基粘合剂树脂，酯基粘合剂树脂，酰胺基粘合剂树脂及酰亚胺  
20 基粘合剂树脂，可以制得形成在填料颗粒的表面的聚合物网络。所述粘合剂树脂还可以是选自下列的质子导电的聚合物：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物，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)。然而，根据本发明，所述粘合剂树脂不限于这些。

25 因为电极基材的实例与第一实施方案的实例相同，这里就不提供对它们的详述。

根据本发明的第二实施方案，燃料电池的电极的聚合物网络具有间隙，并通过填充催化剂颗粒在所述间隙中，形成催化剂层。所述催化剂电极可以通过下列方法形成：直接撒催化剂颗粒；通过沉积方法，或使用分散催化剂  
30 分散溶液的方法，所述催化剂分散溶液包括在有机溶剂中的催化剂，用催化剂颗粒涂布所述聚合物网络；用所述催化剂分散溶液浸渍聚合物网络，及蒸

发所述溶剂。用于所述催化剂分散溶液的适宜的有机溶剂不限于具体种类的溶剂，可以使用任何溶剂，只要它能分散所述金属催化剂。

用于形成所述催化剂层的催化剂的实例与在第一实施方案中的实例相同，将省略其详细描述。

- 5 在一个实施方案中，优选的催化剂为带有平均颗粒直径为 1~1000 nm 的颗粒的金属催化剂，更优选为，1~100 nm。当催化剂颗粒的平均颗粒直径小于 1 nm 时，难于制得所述催化剂。当平均颗粒直径大于 1000 nm 时，催化性能可能下降。

- 10 在另一个实施方案中，在所述聚合物网络的间隙中的催化剂颗粒的量为每单位面积 0.0001~0.4 mg/cm<sup>2</sup>，优选为 0.1~0.3 mg/cm<sup>2</sup>。当催化剂颗粒的量低于每单位面积 0.0001 mg/cm<sup>2</sup> 时，燃料电池的反应性下降。当金属催化剂颗粒的量大于 0.4 mg/cm<sup>2</sup> 时，催化性能下降。

通过布置并连接燃料电池的电极于聚合物电解液膜的两侧，可以制得膜电极组件。

- 15 用于膜电极组件的聚合物电解液膜可以包括任何质子导电的聚合物。适宜的质子导电的聚合物选自：全氟基聚合物，苯并咪唑基聚合物，聚酰亚胺基聚合物，聚醚酰亚胺基聚合物，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，及聚苯喹啉基聚合物。在一个实施方案中，所述质子导电的聚合物可以包括，但不限于，选自下列
- 20 的聚合物：聚(全氟磺酸)，聚(全氟羧酸)，四氟乙烯和含磺酸基的氟乙烯醚的共聚物，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)。然而，根据本发明，所述质子导电的聚合物不限于这些聚合物。

- 25 下面的实施例更详细地说明本发明。然而，应该理解本发明并不受这些实施例限制。

### 实施例 1

- 通过混合平均直径为 30 nm、平均长度为 1000 nm 的碳纳米管(CNT)与聚(全氟磺酸)溶液(由 DuPont 公司生产的 Nafion<sup>TM</sup> 溶液)，制得碳纳米管浆料。
- 30 接着，制得带有在 280 μm 厚的炭布的表面上的 20 μm 厚的活性炭层的电极基材。用碳纳米管浆料涂布所述电极基材的活性炭层的表面，然后干燥，从

而形成纳米碳层。接着，通过溅射每单位面积  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  的铂在所述电极基材的纳米碳层的表面上，制得根据本发明的第一实施方案的燃料电池的电极。随后，通过布置并连接燃料电池的电极在 Nafion<sup>TM</sup> 聚(全氟磺酸)膜的侧面，制得膜电极组件。通过布置隔板在膜电极组件的两侧，制得燃料电池。

5

#### 对比例 1

按照如在实施例 1 中同样的方法，制得燃料电池，所不同的是，通过溅射每单位面积  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  的铂在  $280 \mu\text{m}$  厚的炭布的表面上，制备燃料电池的电极。

10

#### 对比例 2

按照如在实施例 1 中同样的方法，制得燃料电池，所不同的是，通过溅射每单位面积  $0.05 \text{ mg/cm}^2$  的铂在电极基材的活性炭层的表面上，所述电极基材包括形成在  $280 \mu\text{m}$  厚的炭布上的  $20 \mu\text{m}$  厚的活性炭层，制得燃料电池的电极。

15

#### 对比例 3

通过混合  $3\text{g}$  由碳负载的铂催化剂(其铂含量为  $20 \text{ wt}\%$ )和  $1\text{g}$  的 Nafion<sup>TM</sup> 聚(全氟磺酸)溶液，制得浆料。按照如在实施例 1 中同样的方法，制得燃料电池，所不同的是，通过用所述浆料涂布电极基材的活性炭层的表面，所述电极基材包括形成在  $280 \mu\text{m}$  厚的炭布上的  $20 \mu\text{m}$  厚的活性炭层，并干燥涂有浆料的电极基材，制得燃料电池的电极。这里，包含在所述催化剂层中的铂催化剂的含量为每单位面积  $0.4 \text{ mg/cm}^2$ 。对于根据实施例 1 和对比例 1~3 制备的燃料电池，测量电压和单位重量的催化剂的电流(CPW)，结果示于图 6 中。

25

如图 6 所示，根据本发明的实施例 1 制备的燃料电池提供优良的性能，而仅含有包含在根据对比例 3 制备的燃料电池中的催化剂的八分之一，并表现出优于对比例 1 和 2 的燃料电池的性能，对比例 1 和 2 不包含纳米碳层并且没有沉积在其上的催化剂。在本发明的第一实施方案中提出的燃料电池的电极具有催化剂的高比表面积，因而有优点，即用少量的催化剂就可以改善燃料电池的性能。

30



## 实施例 2

通过在 100 重量份的异丙醇中,混合 30 重量份的平均颗粒直径为 100nm 的碳与 10 重量份聚四氟乙烯,制得形成催化剂层的浆料。用所述浆料涂布  
5 一片炭纸,然后干燥并热处理涂有所述浆料的炭纸,从而在碳颗粒的表面上形成聚合物网络。

接着,通过分散 1 重量份铂在 100 重量份丁醇中,制得铂分散溶液。用所述铂分散溶液浸渍所制得的催化剂电极,并干燥,从而用铂颗粒填充所述  
10 聚合物网络的间隙并制得根据本发明的第二实施方案的催化剂电极。包含在催化剂电极的催化剂层中的催化剂的含量为每单位面积  $0.05 \text{ mg/cm}^2$ 。

通过连接两个如前所述制得的催化剂电极与聚(全氟磺酸)电解液膜,制得膜电机组件。这里,布置催化剂电极的催化剂层,使其接触电解液膜的两  
15 侧。在上面制得的膜电机组件的两侧,附着分别具有流道的隔板,从而制得燃料电池。

15

## 对比例 4

通过在 100 重量份异丙醇中,混合 40 重量份的由 Johnson Matthey 公司生产并包括 10 wt%铂的碳载铂催化剂(Pt/C),与 10 重量份聚四氟乙烯,制得  
20 形成催化剂层的浆料。用所述浆料涂布一片炭纸,然后干燥并热处理涂有所述浆料的炭纸,从而形成催化剂电极。包含在所述催化剂电极的催化剂层中的催化剂的含量为每单位面积  $0.05 \text{ mg/cm}^2$ 。

通过连接两个如上所述制得的催化剂电极与聚(全氟磺酸)电解液膜,制得膜电机组件。这里,布置所述催化剂电极的催化剂层,使其接触电解液膜  
25 的两侧。

在上面制备的膜电机组件的两侧,附着具有流道的隔板,从而制得燃料电池。

至于根据实施例 2 和对比例 4 制备的燃料电池,测量电压和电流密度,结果在图 7 中给出。从结果中可以看出,即使用少量的催化剂,包括根据第  
30 二实施方案制备的燃料电池的电极的膜电机组件也具有优良的反应性。

30

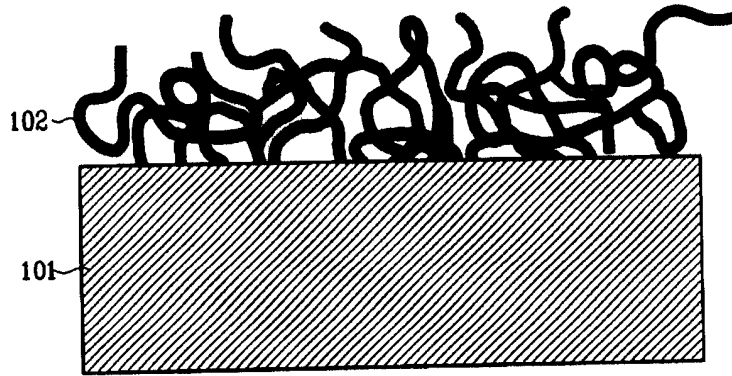


图 1A

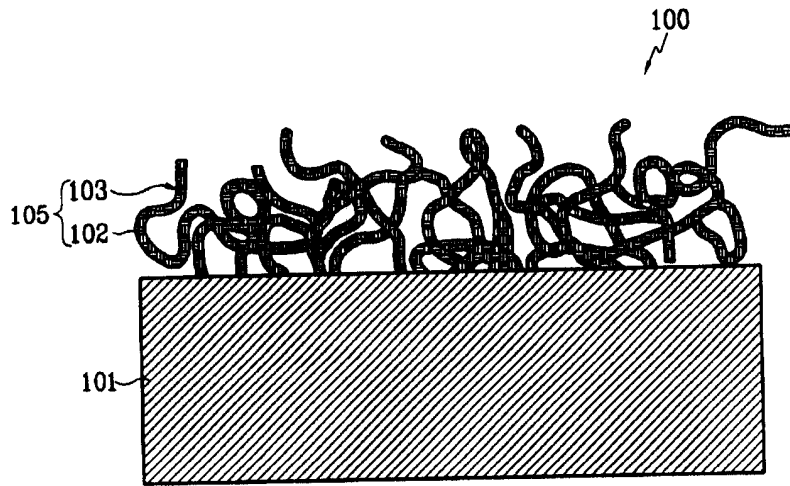


图 1B

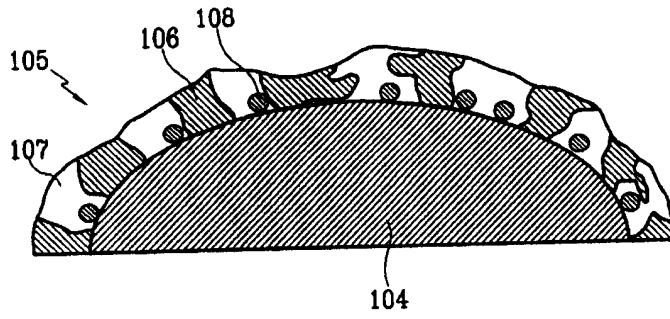


图 2

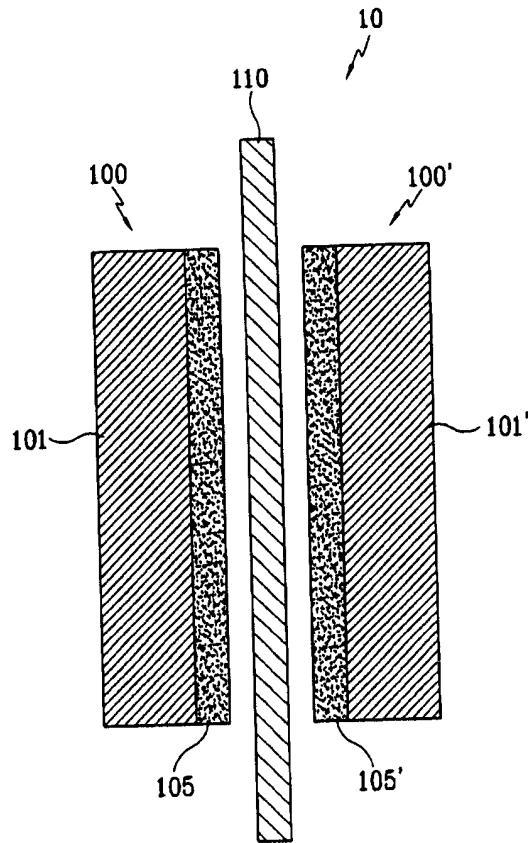


图 3

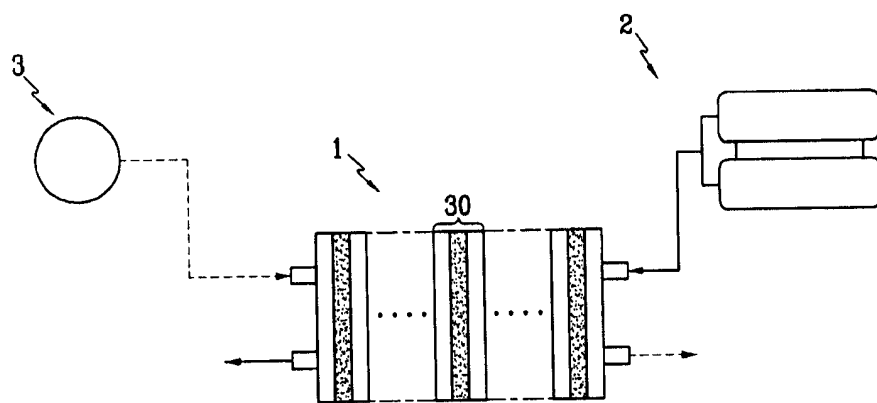


图 4

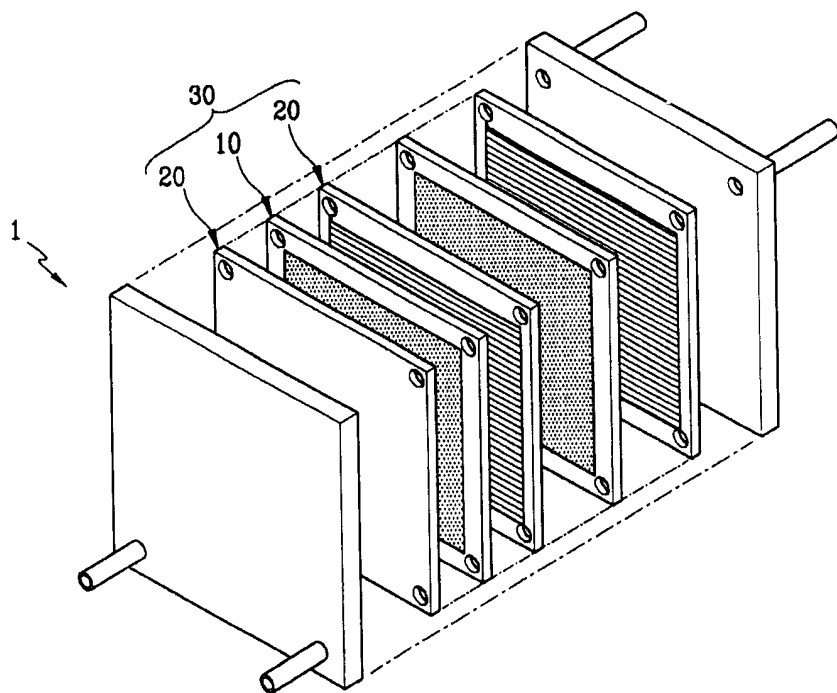


图 5

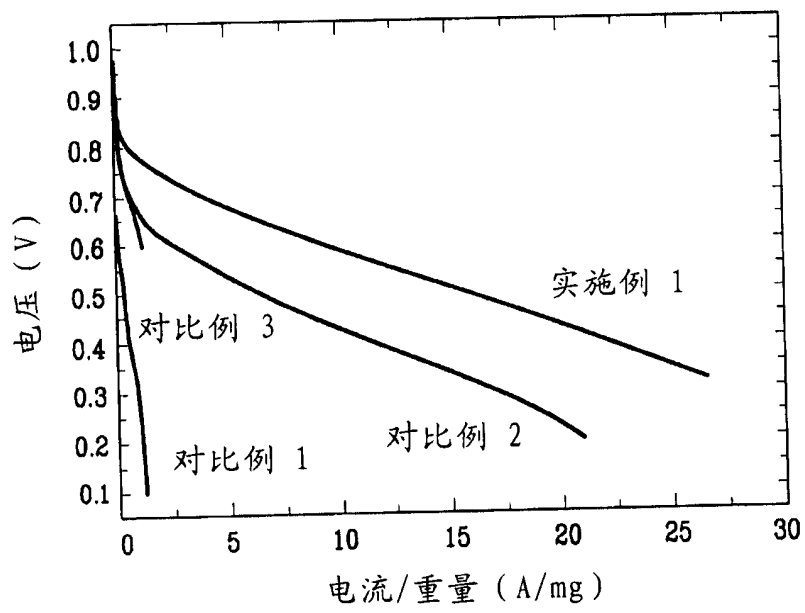


图 6

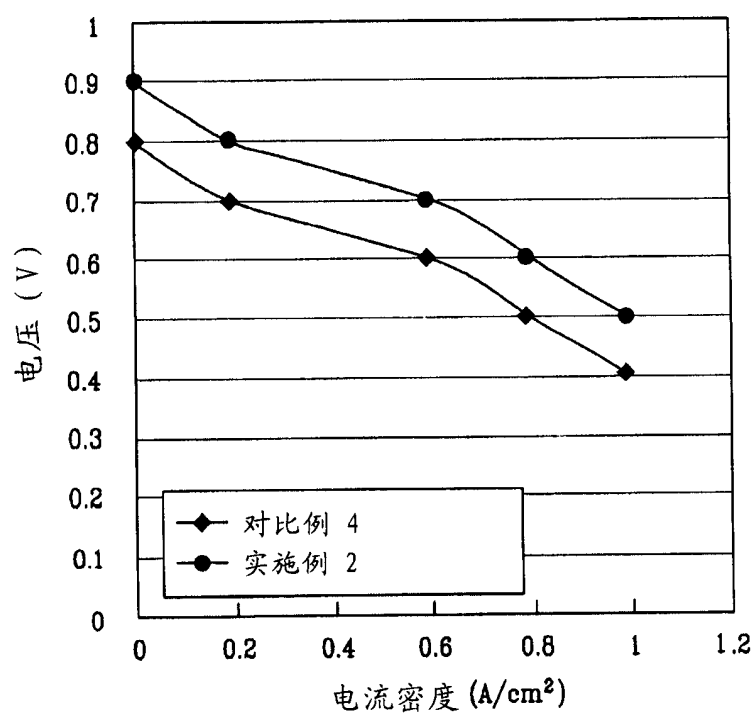


图 7