(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109802145 A
(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201711129113.1

(22)申请日 2017.11.15

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457-41号

(72)发明人 侯明 高燕燕 姜永燚 艾军 郑利民 邵志刚

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002
代理人 马驰

(51)Int.Cl.
*H01M 4/88*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种高稳定性低铂电极的制备方法

(57)摘要

本发明涉及质子交换膜燃料电池领域，公开了一种高稳定性低铂膜电极的制备方法。本发明基于静电纺丝技术，采用聚乙酸(PAA)作粘合剂、CeO2为自由基淬灭剂，通过优化催化剂浆料的配比，制备出较低担量的纺丝电极(或催化层)。采用静电纺丝技术构筑出高稳定的催化层结构，水溶性且具有COOH侧链的PAA可以保证电极内催化剂表面较好的亲水性及较高的质子浓度，CeO2能够降低电池运行过程中产生的自由基导致的高聚物衰减，提高电极结构稳定性。电池测试证实了该纺丝电极具有高稳定性的特性，具备工程化放大的潜力，有助于推进燃料电池的商业化。

CN 109802145 A

1.一种高稳定性低铂电极的制备方法，其特征在于：所述的制备方法包括以下步骤：

a)配制催化剂浆料，其中浆料含Pt/C催化剂、Nafion溶液、聚乙酸(PAA)和$CeO_2$纳米颗粒，按一定比例混合，配成催化剂浆料；

b)利用静电纺丝技术制备纺丝催化层；

c)将纺丝催化层转印到211质子交换膜上制备CCM。

2.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：a)中配制催化剂浆料中所用的PAA质量分数为8％～20％(干重)，$CeO_2$质量分数为5％～60％(干重)；浆料中Nafion与Pt/C催化剂中炭载体的质量之比(I/C)为0.5-0.8(干重)，Nafion含量占整体催化剂浆料的质量分数为17％-24％(干重)，去离子水的质量分数为1％～20％，异丙醇的质量分数为1％～25％。

3.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：所述a)中配制催化剂浆料时，用超声处理时间为2～8h，搅拌时间为12～48h。

4.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：b)中静电纺丝技术的条件参数控制为，环境温度为室温，环境湿度为20～40％RH，纺丝电位9～11kV，进料速度为0.7～1.1mL $h^{-1}$。

5.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：步骤b)中制备得到的纺丝催化层需要在60～90℃烘箱中干燥1～4h。

6.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：纺丝催化层的Pt担量为0.07-1.5mg/$cm^2$，纺丝电极厚度为，1～15μm。

7.按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：c)中转印过程的热压条件参数范围是：温度120～160℃，热压机压力为0.1～0.5MPa，处理时间为2～10min。

# 一种高稳定性低铂电极的制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及质子交换膜燃料电池领域，具体地说一种高稳定性低铂电极的制备方法。

## 背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)因具有功率密度高、转换效率高、零排放等优点，被认为是解决环境污染和能源紧缺问题的理想方案。但是，当前PEMFC技术仍面临着成本、寿命、和性能等三大挑战。其中，在开发高稳定性的电极(或催化层)结构的方面，研究者一直没有取得较出色的进展，在电池运行过程中，由于自由基对催化层Nafion的化学破坏所造成的电极结构稳定性的降低问题依然存在，耐久性及稳定性仍是制约PEMFC商业化的瓶颈。通过静电纺丝技术优化电极结构是降低Pt担量的有效手段之一，在本单位(中国专利“一种质子交换膜燃料电池用低铂催化层的制备方法”，专利申请号：201410624103.5)中公开了一种通过静电纺丝技术制备低铂催化层的制备方法，在该专利中指出，采用Pt/C-Nafion催化层，粘结剂可以选为PAA、PVA等聚合物高分子，其厚度为1-4μm。静电纺丝制备的催化层阴极Pt担量为0.2mg $cm^{-2}$的单池最大功率密度为680mw $cm^{-2}$(H2-Air)优于商业化阴极担量为0.54mg $cm^{-2}$的气体扩散电极。

[0003] 本发明在该专利基础上进一步优化了催化层电极结构和催化剂浆料组成，制备了具有更高质子传导稳定性以及化学稳定性的新型电极。其中，根据催化层中质子传导机理针对性采用具有醋酸根侧链的聚丙烯酸(PAA)为高聚物，通过静电纺丝技术将催化剂浆料均匀的包覆在PAA纳米纤维表面；为了进一步提高该电极的化学稳定性，在催化剂浆料中添加合适配比的自由基淬灭剂$CeO_2$，使得纺丝电极仍具有可纺性以及原有的质子传导稳定性。

[0004] 本发明在优化电极结构、提高低Pt电极稳定性以及耐久性方面具有较重要的意义，电池测试证实了该纺丝电极具有高稳定性的特性，具备工程化放大的潜力，有助于推进燃料电池技术的商业化。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有高质子传导稳定性以及化学稳定性低铂电极的制备方法。

[0006] 本发明采用的技术方案是：

[0007] a)配制催化剂浆料。其中浆料含Pt/C催化剂、Nafion溶液、聚乙酸(PAA)、和$CeO_2$纳米颗粒，按一定比例超声使催化剂混合均匀，并搅拌一定时间，配成催化剂浆料。

[0008] b)利用静电纺丝技术制备纺丝催化层；

[0009] c)将纺丝催化层转印到211膜上制备单侧CCM。

[0010] 本发明所述的步骤a)中配制催化剂浆料中所用的PAA质量分数为8％～20％(干重)，$CeO_2$质量分数为5％～60％(干重)；浆料中Nafion与碳载体质量之比(I/C)为0.5-0.8

(干重),并且,Nafion含量占整体催化剂浆料的质量分数为17%-24%(干重),去离子水的质量分数为1%～20%,异丙醇的质量分数为1%～25%。

[0011] 干重是指催化剂浆料中水和有机溶剂完全挥发后的重量。

[0012] 本发明所述的步骤a)配制催化剂浆料时,所用的超声处理时间为2～8h,搅拌时间为12～48h。

[0013] 此外,本发明所述的步骤a)中静电纺丝技术的条件参数控制为,环境温度为室温,环境湿度为20～40%RH,电位9～11kV,进料速度为0.7～1.1mL $h^{-1}$,60～90℃烘箱中干燥1～4h。

[0014] 本实验制备的纺丝催化层经热压(120～160℃,压力0.1～0.5MPa,2～10min)后,测得纺丝电极厚度为1～15μm,Pt担量为0.07-1.5mg/$cm^2$。

[0015] 本发明的原理是:通过采用静电纺丝技术以及合适的高聚物选择,构筑稳定的催化剂结构骨架以及均匀的质子传导网络。同时添加适量的自由基淬灭剂$CeO_2$,在不影响电极性能且使催化剂浆料仍具有可纺性的同时,使得电极具备更高的化学稳定性。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0017] 1)与传统电极相比,具有更加优异的质子传导稳定性、更高的电池性能。

[0018] 2)添加适量的自由基淬灭剂,使得电极具有更高的化学稳定性。

## 附图说明

[0019] 图1为实施例1中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极单电池性能对比。

[0020] 图2为实施例1中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极化学稳定性对比。

[0021] 图3为实施例2中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极催化层质子传导电阻变化对比。

[0022] 图4为实施例2中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极单电池性能对比。

[0023] 图5为实施例2中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极化学稳定性对比。

[0024] 图6为实施例1中制备的静电纺丝电极与传统纺丝电极催化层质子传导电阻变化对比。

## 具体实施方式

[0025] 实施例1:

[0026] 通过静电纺丝技术制备担量为0.07mg $cm^{-2}$、PAA质量分数为8%(干重),$CeO_2$质量分数为5%(干重),I/C=0.7(干重),去离子水的质量分数为1%,异丙醇的质量分数为1%的电极:称取0.1g商业化Pt/C催化剂(40%,Johnson Matthey,JM),0.84g Nafion溶液(5wt.%,Sigma Aldrich,USA),0.013g PAA,0.017mg $CeO_2$,0.13g $H_2O$,0.3g异丙醇,超声混合4h后搅拌48h。在9kV、催化剂进料速度为0.7mL/h室温条件下进行纺丝,制备催化层。之后采用热压的方法(120℃,0.01MPa,10min)将所制备的催化层转印到单侧211质子交换膜上,并再次采用热压的方法制备膜电极,进行全电池测试。

[0027] 全电池测试表明,在AST加速衰减过程中,该实施例1中电极与传统纺丝电极相比表现出良好的单电池性能(图1)、化学稳定性(图2)、质子传导稳定性(图3)。

[0028] 实施例2:

[0029] 通过静电纺丝技术制备担量为1.5mg $cm^{-2}$、PAA质量分数为20％(干重)，$CeO_2$质量分数为60％(干重)，I/C＝0.7，去离子水的质量分数为30％，异丙醇的质量分数为1％的电极：称取0.1g Pt/C催化剂(40％，Johnson Matthey，JM)，0.85g Nafion溶液(5wt.％，Sigma Aldrich，USA)，0.024g PAA，0.140g $CeO_2$，0.45g $H_2O$，0.015g异丙醇，超声混合4h后搅拌48h。在11kV、催化剂进料速度为1.1mL/h室温条件下进行纺丝，制备催化层。之后采用热压的方法(160℃，0.5MPa，2min)将所制备的催化层转印到单侧211质子交换膜上，并再次采用热压的方法制备膜电极，进行全电池测试。

[0030] 全电池测试表明，在AST加速衰减过程中，该实施例2中电极与传统纺丝电极相比表现出良好的单电池性能(图4)、化学稳定性(图5)、质子传导稳定性(图6)。

[0031] 对比例

[0032] 对比例1：传统喷涂电极的制备方法

[0033] 采用喷涂方法制备传统喷涂电极：称取0.1g Pt/C催化剂(40％)，0.85g Nafion溶液(5wt.％)，0.4g异丙醇，超声混合0.5h后将催化剂浆料喷涂在气体扩散层上制备电极(GDE)。之后采用热压的方式制备膜电极，并进行全电池测试。

[0034] 对比例2：传统纺丝电极的制备方法

[0035] 称取0.1g Pt/C催化剂(40％)，0.85g Nafion溶液(5wt.％)，0.020g PAA，0.3g $H_2O$，0.3g异丙醇，超声混合4h后搅拌48h。在11kV、催化剂进料速度为1.1mL/h室温条件下进行纺丝，制备催化层。之后采用热压的方法(160℃，0.5MPa，2min)将所制备的催化层转印到单侧211质子交换膜上，并再次采用热压的方法制备膜电极，进行全电池测试。

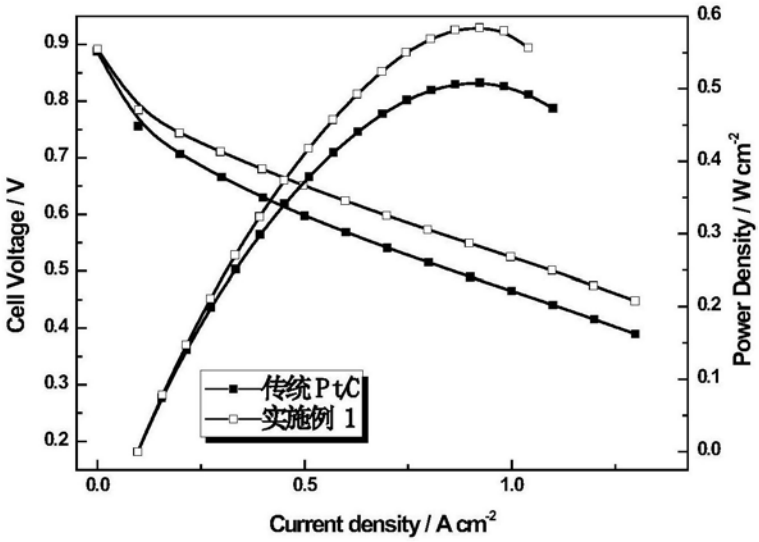
Cell Voltage / V
Power Density / W cm-2
Current density / A cm-2
传统PtC
实施例 1
0.0
0.5
1.0
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

图1

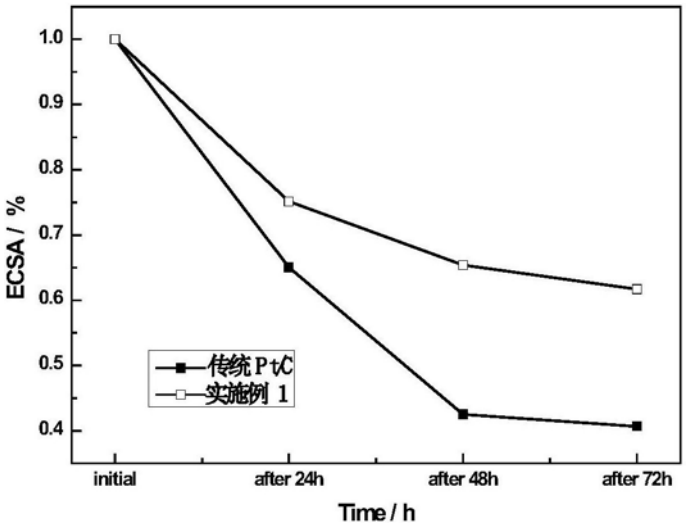
ECSA / %
Time / h
initial
after 24h
after 48h
after 72h
传统PtC
实施例 1
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0

图2

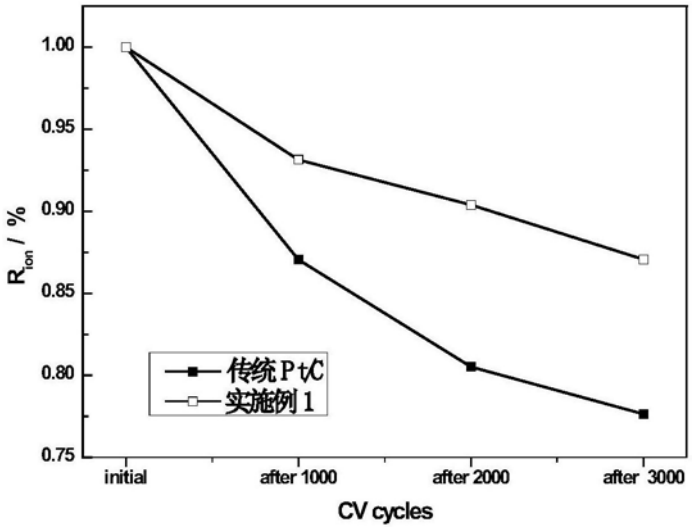
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
$R_{ion}$ / %
传统PtC
实施例1
initial
after 1000
after 2000
after 3000
CV cycles

图3

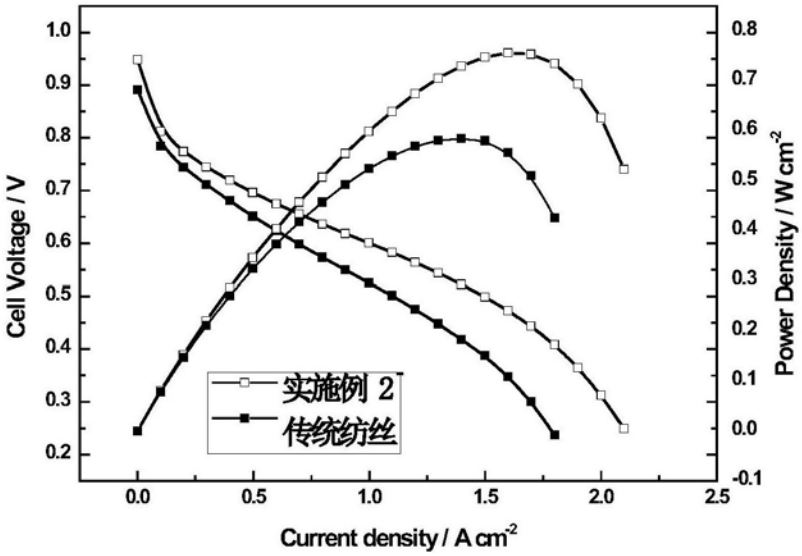
Cell Voltage / V
Power Density / W cm$^{-2}$
Current density / A cm$^{-2}$
实施例 2
传统纺丝

图4

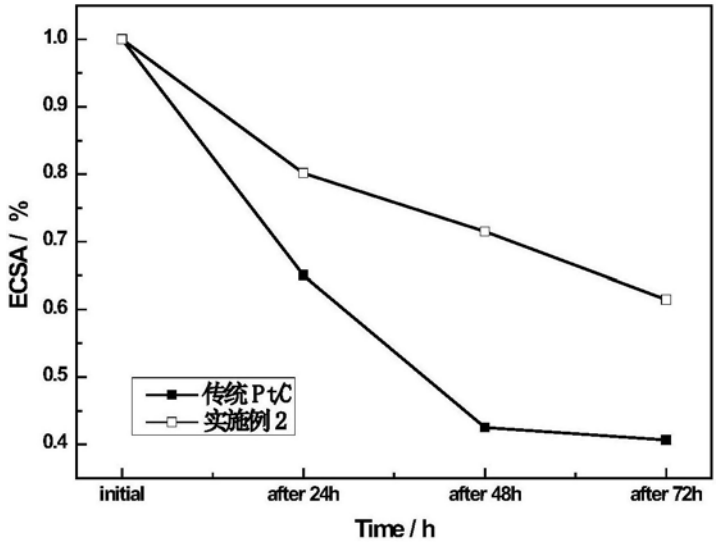
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
ECSA / %
传统PtC
实施例2
initial
after 24h
after 48h
after 72h
Time / h

图5

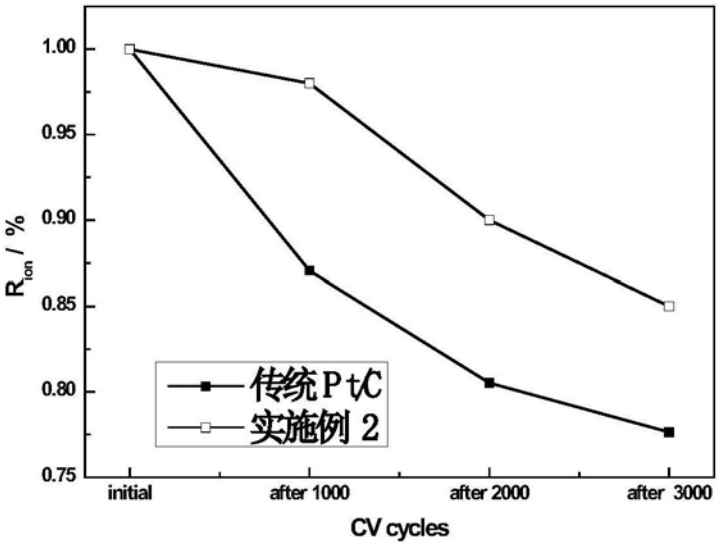
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
R_ion / %
传统PtC
实施例 2
initial
after 1000
after 2000
after 3000
CV cycles

图6