

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

H01M 4/92

H01M 4/88 B01J 23/40

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00112136.7

[43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280398A

[22] 申请日 2000.3.14 [21] 申请号 00112136.7

[71] 申请人 南京师范大学

地址 210097 江苏省南京市宁海路 122 号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 杨 辉 刘长鹏 陆天虹 唐亚文

[74] 专利代理机构 南京师范大学专利事务所

代理人 柯惟中 王东升

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一类燃料电池阳极催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一类燃料电池阳极催化剂的制备方法。该法将通过化学还原法制得的碳负载的纳米级铂或铂钌粒子等和溶胶-凝胶法制得的钛氧化物按一定摩尔比混合,然后在一定的气氛中进行热处理,得到碳负载的铂-氧化钛或铂-钌-氧化钛或铂-钌-氧化钛或铂-钌-氧化钛等催化剂。这类催化剂对于甲醇、氢气和 CO 的电化学氧化呈现了很高的催化活性和较好的稳定性,优于美国 E-TEK 公司催化剂,同时还具有很强的抗 CO 中毒的能力。

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

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一类主要用于质子交换膜燃料电池的阳极催化剂的制备方法, 采用化学还原法制备碳负载的纳米贵金属粒子和用溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  纳米粒子混合后进行热处理, 其特征是称取碳粉, 用二次蒸馏水配成悬浮液, 加热到  $30 \sim 100^\circ\text{C}$  保持  $10 \sim 180$  分钟以上, 一边搅拌一边加入  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  或  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  的稀溶液,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  或  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  加入的量一般控制铂占载体碳粉量的  $10 \sim 35\%$ , 然后再向其中加入一定量的  $\text{RuCl}_3$  (或钌、铱的盐溶液), 并将悬浮液搅拌  $30 \sim 300$  分钟。然后慢慢滴加过量的还原剂, 在  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  的条件下继续搅拌  $30 \sim 300$  分钟, 接着将悬浮液过滤, 并用  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  热水多次洗涤, 直到固体中不含有  $\text{Cl}^-$  时为止, 最后在一定的气氛( $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、空气等)下在  $60 \sim 150^\circ\text{C}$  将得到的固体粉末烘干。
2. 由权利要求 1 所述的燃料电池的阳极催化剂的制备方法, 其特征是配制乙醇水溶液(乙醇与水的体积比为  $1:5 \sim 5:1$ ), 然后超声搅拌, 并向其中加入含  $20\%$  钛酸四丁酯的无水乙醇溶液, 得到的混合物用少量  $\text{HNO}_3$  调节溶液  $\text{pH}$  维持在酸性, 在高纯氮气或氩气保护下维持  $10 \sim 300$  分钟, 即制得粒子直径为  $4 \sim 80\text{nm}$  的  $\text{TiO}_2$  溶胶-凝胶。
3. 由权利要求 1 和由权利要求 2 所述的燃料电池的阳极催化剂的制备方法, 其特征是将步骤 1 制得的固体粉末以一定摩尔比在超声搅拌下加入到步骤 2 制得的  $\text{TiO}_2$  溶胶-凝胶溶液中混合均匀(Pt 在整个贵金属中的含量为  $20\%$  以上), 然后通过液氮中冷冻-干燥或过滤或室温自然晾干的方法得到 Pt(或 Pt-Ru 或 Pt-Ru-Os 或 Pt-Ru-Os-Ir)与  $\text{TiO}_2$  混合均匀的催化剂前驱物, 在不同气氛下(氮气、氩气、氢气等)在  $400 \sim 1300^\circ\text{C}$  温度下热  $0.5 \sim 12$  小时或更长时间, 然后通过淬火或退火的方法使该前驱物冷却到室温, 即得到本发明的催化剂。

## 一类燃料电池阳极催化剂的制备方法

本发明涉及到燃料电池的阳极催化剂的制备方法，属于用化学化工方法生产催化剂的技术领域。

燃料电池由于具有能量转换效率高、对环境污染小等优点，日益受到人们的关注。特别是质子交换膜燃料电池已可用作电动车辆的动力电源而在近年来受到广泛重视。现在的燃料电池(如质子交换膜燃料电池)一般都以氢作燃料。以氢为燃料时，阳极催化剂的性能还有待进一步提高，且催化剂易被氢气中含有的少量 CO 所毒化，因此迫切需要研制出新的能抗 CO 毒化的高性能催化剂。

由于氢的储存、运输和使用的安全性有一定的问题，特别是当质子交换膜燃料电池大规模在汽车上使用时，如用氢作燃料，现有的加油站设备要完全改变，这要耗费巨大的资金，因此，人们迫切希望能用液体燃料来代替氢作为质子交换膜燃料电池的燃料。用液体燃料的一种方法是先把液体燃料在燃料电池外进行重整，重整得到的氢用作燃料电池燃料。但这种质子交换膜燃料电池如用作汽车的动力源也有许多问题，如重整设备增加了燃料电池的体积，重整一般在高温下进行，因此快速的起动较难做到，同时重整气含有较多的 CO，而 CO 易使燃料电池的阳极铂催化剂中毒，故重整气必须彻底除去 CO。因此，近年来开始提出用甲醇直接作质子交换膜燃料电池的燃料，并称这种燃料电池为直接甲醇质子交换膜燃料电池。

直接甲醇质子交换膜燃料电池目前有的问题是甲醇氧化的电催化剂的性能差，甲醇能透过离子交换膜到达阴极而使阴极性能大大降低等。以前一般用铂作甲醇氧化的电催化剂，由于单一的铂催化剂存在着电催化活性不高，易被甲醇解离-吸附产生的中间产物毒化等缺点，因此妨碍了直接甲醇质子交换膜燃料电池的实际应用。近年来，报道了一些新的复合催化剂，如 Pt-Ru、Pt-Sn、Pt-WO<sub>3</sub>、Pt-Ru-WO<sub>3</sub>。其中 Pt-WO<sub>3</sub> 和 Pt-Ru-WO<sub>3</sub> 催化剂对甲醇氧化的电催化活性要远高于 Pt、Pt-Sn 和 Pt-Ru 等催化剂，但这类催化剂在酸性介质中还不够稳定。因此，提供具有高的电催化活性和能抗毒化的甲醇阳极氧化催化剂是十分必要的。

钛氧化物由于在酸、碱介质中高的稳定性而被用作为贵金属催化剂的载体。Hamnett 等曾报道了用化学方法制备的 Pt 微粒修饰的氧化钛电极作为甲醇氧化的电催化剂，但其催化活性较低，而 Pt 微粒修饰的氧化钛电极对氢气的电催化氧化还未检索到有关报导。本发明的目的就是提供了一类主要用于质子交换膜燃料电池的高性能的阳极催化剂的制备方法。该催化剂对甲醇、氢气和 CO 气体以及 H<sub>2</sub> 和 CO 混合气体的电催化氧化呈现了很高的催化性能，远高于 Hamnett 方法制得的催化剂，也比美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂性能优越。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的，通过化学还原法制得的碳负载的纳米级铂或铂-钨或铂-钼或铂-铌等粒子和溶胶-凝胶法制得的钛氧化物按一定摩尔比混合，然后在一定的气氛中进行热处理，得到碳负载的铂-钛氧化物或铂-钨-钛氧化物或

铂-铱-氧化钛或铂-铱-氧化钛等催化剂。

现将技术方案各步骤分述如下：

- 1、化学还原法制备碳负载的纳米铂或铂-钌或铂-铱或铂-铱粒子：称取一定量的碳粉（碳粉为 Cabot 公司的 Vulcan XC-72R 碳黑或上海松木碳），用二次蒸馏水配成悬浮液，并加热到 30~100℃ 保持 10~180 分钟以上。一边搅拌（机械搅拌或超声波搅拌）一边加入一定比例的  $H_2PtCl_6$  或  $K_2PtCl_6$  的稀溶液， $H_2PtCl_6$  或  $K_2PtCl_6$  加入的量一般控制铂占载体碳粉量的 10~35%，然后再向其中加入一定量的  $RuCl_3$ （或铱、铱的盐溶液）。并将悬浮液搅拌 30~300 分钟。然后慢慢滴加过量的还原剂（如  $NaBH_4$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $HCHO$ 、 $HCOOH$ ），在 60~100℃ 的条件下继续搅拌 30~300 分钟。接着将悬浮液过滤，并用 60~100℃ 热水多次洗涤，直到固体中不含有 Cl 时为止。最后在一定的气氛（Ar、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、空气等）下在 60~150℃ 将得到的固体粉末烘干，即得到碳粉负载的 Pt/C 或 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru-Os/C 或 Pt-Ru-Os-Ir/C 前驱体，其中贵金属粒子的直径大小为 2~30nm。
- 2、溶胶-凝胶法制备  $TiO_2$  纳米粒子：配制一定体积比的乙醇水溶液（乙醇与水的体积比为 1:5~5:1），然后超声搅拌，并向其中加入一定量的含 20% 钛酸四丁酯的无水乙醇溶液。得到的混合物用少量  $HNO_3$  调节溶液 pH 维持在酸性，在高纯氮气或氩气保护下维持 10~300 分钟，即制得粒子直径为 4~80nm 的  $TiO_2$  溶胶-凝胶。
- 3、Pt/C 或 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru-Os/C 或 Pt-Ru-Os-Ir/C 与  $TiO_2$  溶胶-凝胶的混合：将 1 制得的 Pt/C 或 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru-Os/C 或 Pt-Ru-Os-Ir/C 以一定摩尔比在超声搅拌下加入到 2 制得的  $TiO_2$  溶胶-凝胶溶液中混合均匀（Pt 在整个贵金属中的含量为 20% 以上），然后通过液氮中冷冻-干燥或过滤或室温自然晾干的方法得到 Pt（或 Pt-Ru 或 Pt-Ru-Os 或 Pt-Ru-Os-Ir）与  $TiO_2$  混合均匀的催化剂前驱物。
- 4、催化剂前驱物的处理：3 得到的催化剂前驱物在不同气氛下（氮气、氩气、氢气等）在 400~1300℃ 温度下热 0.5~12 小时或更长时间，然后通过淬火或退火的方法使催化剂冷却到室温，即得到本发明的催化剂，保存在氩气中备用。

制备方法实施例：

称取 1g Cabot 公司的 Vulcan XC-72R 碳粉加入到 25ml 二次蒸馏水配成悬浮液，并加热到 100℃ 保持 120 分钟以上。一边机械搅拌一边滴加 20.50ml 的 5mM  $H_2PtCl_6$  稀溶液，并将溶液搅拌 60 分钟。然后向上述溶液中慢慢滴加过量的还原剂  $NaBH_4$ ，在 100℃ 的条件下继续搅拌 30 分钟。接着将悬浮液过滤，并用热水多次洗涤，用  $AgNO_3$  检验滤液中 Cl<sup>-</sup>，直到固体中不含有 Cl<sup>-</sup> 时为止。最后在空气中将得到的固体膏状物在 110℃ 烘干，即得到碳粉负载的 Pt/C 前驱体（组分 A），其中 Pt 占碳粉重量的 20%。

配制乙醇与水的体积比为 5:1 的溶液 50ml，然后超声搅拌，并向其中加入 1.1481g 含 20% 钛酸四丁酯的无水乙醇溶液，得到的混合物在氩气保护下在 30℃ 维持 60 分钟，即制得  $TiO_2$  溶胶-凝胶（组分 B）。

将组分 A 在超声搅拌下加入到温度为 70℃ 的组分 B 中，并超声搅拌 30 分钟使混合均匀（Pt 与 Ti 的摩尔比为 2:1），然后对溶液进行过滤处理得到 Pt 与  $TiO_2$  混合均匀的催化剂前驱物（组分 C）。

将组分 C 在氩气保护下分别加热到 500、900、1100℃，并保持 10 小时，然后在

氩气保护下退火使催化剂冷却到室温，即得到本发明的不同热处理温度下的 Pt-TiO<sub>2</sub>/C 催化剂(组分 D)。

称取组分 D0.0248g，将其超声分散在含聚四氟乙烯 0.0827g 的 5ml 水和异丙醇(水和异丙醇体积比为 1: 1)乳液中，搅拌 30 分钟使催化剂和乳液充分混合。然后将混合物均匀分布在 4cm<sup>2</sup> 的美国 E-TEK 公司生产的碳纸上，晾干后在空气中于 340℃ 热处理 30 分钟，接着将 0.08g5% Nafion 溶液浇铸在冷却后的催化剂层上。最后将电极在 130℃、100atm 压力下热压 90 秒，即制得催化电极。该催化电极中 Pt 含量 1mg · cm<sup>-2</sup>，Pt 与 TiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 2:1。附图为本发明制备的催化剂与美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂稳态极化曲线比较图，显示的是 Pt 与 TiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 2:1 时，组分 C 在不同热处理温度下最终得到的催化电极在 1MCH<sub>3</sub>OH + 2.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中在 60℃ 时的稳态极化曲线，热处理温度显示在图上，图中的 un 表示催化剂未经热处理。实验中对电极为镀铂黑的铂电极，参比电极为 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(MSE)。作为比较，图中还呈现了美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂在同样实验条件下的稳态极化曲线，Pt 载量为 1mg · cm<sup>-2</sup>。依图可见，任意热处理温度下制得的催化剂制成催化电极后对甲醇电化学氧化的催化性能均要较美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂的要好。同时，实验还表明本发明制备的催化剂对氢气和 CO 的电化学氧化均显示了很高的电催化性能。

说明书附图

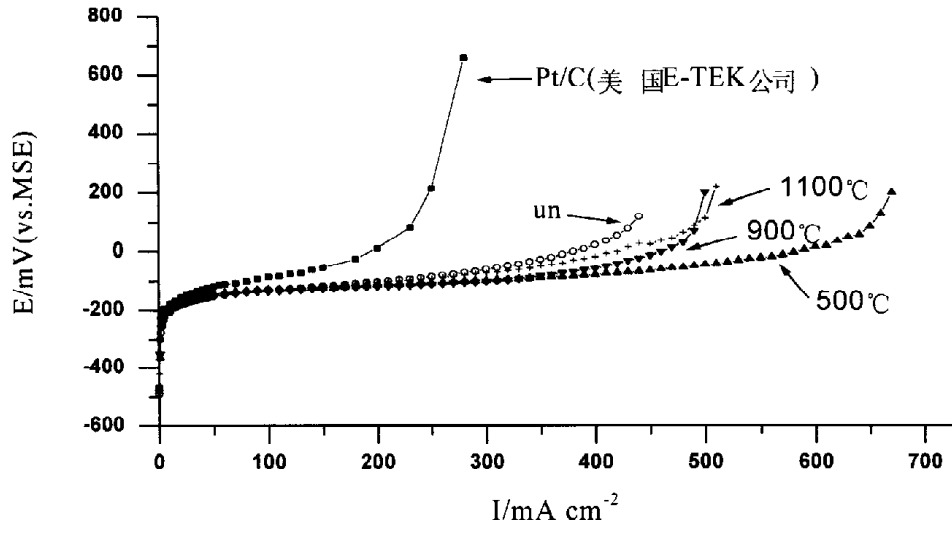


图 1