

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/88

H01M 4/90 B01J 37/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02118282.5

[43] 公开日 2002 年 11 月 20 日

[11] 公开号 CN 1380711A

[22] 申请日 2002.4.30 [21] 申请号 02118282.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 陆天虹 李旭光 邢 巍

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 0 页

[54] 发明名称 聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法。本发明利用氯化铵、氯化钾、溴化氨、溴化钾、碘化氨或碘化钾作为氯铂酸的锚定物,实现了氯铂酸还原所得的铂粒子在活性炭孔隙内与表面上的均匀分布,并且铂的粒径均一,直径为 4 ± 0.5 纳米,是一种简便的制备纳米铂/炭电催化剂的新方法。该电催化剂对氧还原的催化性能与 E-TEK 公司的相应铂/炭电催化剂相当。

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

1. 一种聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法, 其特征在于制备步骤如下:

(1) 将活性炭加入到有机溶剂和去离子水的混合溶剂中, 活性炭在混合溶剂中的含量为 0.1-1g/L, 有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、乙醚或丙酮, 混合溶剂中有机溶剂与去离子水的体积比为 1-10: 10-1, 搅拌;

(2) 加入锚定剂溶液, 锚定剂为氯化铵、氯化钾、溴化氨、溴化钾、碘化氨或碘化钾, 其水溶液的质量百分比浓度为 10-60%, 锚定剂的摩尔数为将要加入的氯铂酸中铂的摩尔数的 3-6 倍, 搅拌;

(3) 加入氯铂酸溶液, 溶液中铂的含量为 0.1-1g/L, 搅拌;

(4) 加入氨水或氢氧化钾溶液, 调节 pH 值为 5.5-10.5, 搅拌;

(5) 加入还原剂, 还原剂为甲醛、甲酸、水合肼、硼氢化钠或硼氢化钾, 其摩尔数为铂摩尔数的 3-6 倍, 还原温度为 0-80°C;

(6) 温度降低到室温, 过滤, 洗涤; 在 80-100°C 下真空干燥, 得到粒径 4 ± 0.5 纳米的铂/炭电催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的一种聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法, 其特征在于省略第 4 步, 直接进行第 5 步。

3. 如权利要求 1 所述的一种聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法, 其特征在于选择的有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、乙醚或丙酮。

4. 如权利要求 1 所述的一种聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法, 其特征在于选择的锚定剂为氯化铵、氯化钾、溴化氨、溴化钾、碘化氨或碘化钾。

聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法

技术领域：本发明属于聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法。

背景技术：聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 具有能量转换效率高、环境污染小、工作条件温和以及体积小、重量轻、安全耐用等特点，它比较适合作为交通器用动力电源和便携式电源。目前，PEMFC 的研制越来越受到各国的重视。氧还原作为 PEMFC 的阴极反应，其性能直接影响到整个电池的电压与输出功率。而阴极的性能主要取决于阴极电催化剂的催化性能。迄今为止，人们已经研究过的阴极电催化剂主要有：(1) 铂及其合金；(2) 过渡金属大环化合物，尤其是 Fe 及 Co 的卟啉和酞菁化合物；(3) 具有钙钛矿、烧绿石等结构的过渡金属氧化物；(4) 过渡金属原子簇合物。但是，后三种催化剂的内在催化活性和稳定性与铂及其合金相比，还有明显的差距，因此目前实际应用在 PEMFC 上的阴极电催化剂仍主要为铂/炭。在铂/炭电催化剂中，铂的粒径是影响其催化氧还原活性的主要因素，Peukert 等研究表明，铂粒径为 3-5nm 的铂/炭电催化剂的质量比活性最高 [M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla Betta and M. Boudart, J. Electrochem. Soc. 113(1986)944-947]，铂的粒径是由铂/炭催化剂的制备方法决定的。目前，铂/炭电催化剂的制备方法主要有两类，

一类是胶体法，即先将氯铂酸转化为铂的络合物，再由该络合物进一步制备铂/炭电催化剂[如 H. bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkman, E. Dinjus, T. Jousen and B. Korall, *Angew. Chem.* 103(1991)1344]，该类方法对温度、溶液浓度、pH 值、反应时间等条件要求比较严格；另一类方法是浸渍法，即直接由氯铂酸出发，采用不同方法制备铂/炭电催化剂[如 J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, et al. *Electrochimica Acta*, 15(1990)199-207]，该类方法主要依靠毛细管作用使氯铂酸溶液进入活性炭的孔隙，吸附在活性炭上，然后用还原剂进行还原，因此，氯铂酸的吸附能力显著影响最后催化剂的性能。当加入还原剂以后，由于扩散阻力的存在，本体溶液中的氯铂酸先被还原，又由于吸附平衡的存在，吸附平衡向本体溶液方向移动，吸附在活性炭孔隙内的部分氯铂酸就会脱附进入到本体溶液，因此实际上大部分氯铂酸的还原是在本体溶液中进行的，这样还原得到的催化剂必然产生铂粒子的聚集、铂粒径的均一性下降和活性炭承载不佳。一般很难制备铂微粒在活性炭孔隙中与表面上的分布状态均匀的纳米催化剂。

发明内容：本发明的目的是提供一种聚合物电解质膜燃料电池阴极纳米铂/炭电催化剂的制备方法，通过加入锚定剂来控制活性炭对氯铂酸的吸附，使进入到活性炭孔隙内的氯铂酸以氯铂酸铵或氯铂酸钾的形式沉淀下来，防止了因为吸附平衡使得活性炭孔隙内的氯铂酸脱附并进入到本体溶液，获得了铂粒子在活性炭内部以及表面分布均匀、粒径均一的铂/炭电催化剂，铂粒径主要为 4 ± 0.5 纳米，其催化

氧还原的性能与 E-TEK 公司的相应电催化剂相当。

本发明选择的活性炭在混合溶剂中的含量为 0.1—1g/L，混合溶剂中有机溶剂与去离子水的体积比为 1—10: 10—1，有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、乙醚或丙酮；加入锚定剂，锚定剂为氯化铵、氯化钾、溴化氨、溴化钾、碘化氨或碘化钾，其水溶液的质量百分比浓度为 10—60%，锚定剂的摩尔数为加入的氯铂酸中铂的摩尔数的 3—6 倍，搅拌；加入氯铂酸溶液，溶液中铂的含量为 0.1—1g/L，搅拌；加入氨水或氢氧化钾溶液，调节 pH 值为 5.5—10.5；或直接加入过量还原剂，还原剂为甲醛、甲酸、水合肼、硼氢化钠或硼氢化钾，还原剂的量为铂的摩尔数的 3—6 倍，还原温度为 0—80℃；温度降低到室温，过滤，洗涤，在 80—100℃ 下真空干燥，得到粒径 4 ± 0.5 纳米的铂/炭电催化剂。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：将 400mg 活性炭加入到 500mL 体积比为 1:1 的乙醇/去离子水混合溶剂中，搅拌 1 小时，加入 610mg 质量百分比浓度为 27% 的氯化铵水溶液，搅拌 1 小时，缓慢滴加氯铂酸溶液，铂含量为 0.2g/L，搅拌，用氨水调节 pH=9，缓慢滴加 92mg 甲醛，搅拌，在 80℃ 还原 1 小时，将温度降低到室温，过滤，沉淀物用去离子水洗涤；在 80℃ 下真空干燥，得到粒径 4 ± 0.5 纳米的铂/炭电催化剂。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 2：其它条件同实施例 1，仅改变活性炭的质量为 500mg，

锚定剂为 2060mg 质量百分比浓度为 20% 的氯化铵水溶液, 铂含量为 1g/L, 调节 pH=8, 还原剂为 230mg 甲醛。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 3: 其它条件同实施例 1, 仅改变锚定剂为 670mg 质量百分比浓度为 10% 的氯化铵水溶液, 铂含量为 0.1g/L, 还原剂为 47mg 甲酸, 不调节 pH 值, 还原温度为 60°C 。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 4: 其它条件同实施例 1, 仅改变乙醇和去离子水的体积比为 10:1, 氯化铵水溶液的质量为 1020mg, 铂含量为 0.5g/L, 还原剂为 192mg 甲醛。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 5: 其它条件同实施例 1, 仅改变混合溶剂为体积比为 3:1 的异丙醇和去离子水, 锚定剂为 460mg 质量百分比浓度为 25% 的氯化钾溶液, 用氢氧化钾调节 pH=10.5, 还原温度为 40°C 。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 6: 其它条件同实施例 1, 仅改变活性炭的质量为 50mg, 混合溶剂为体积比为 5:1 的乙醚和去离子水, 还原剂为 59mg 甲酸, 还原温度为 20°C 。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 7：其它条件同实施例 1，仅改变混合溶剂为体积比为 1:2 的甲醇和去离子水，还原剂为 58mg 硼氢化钠，还原温度为 0℃。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 8：其它条件同实施例 1，仅改变乙醇和去离子水的体积比为 1:3，活性炭的质量为 200mg，铂含量为 0.3g/L，还原剂为 208mg 硼氢化钾。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 9：其它条件同实施例 1，仅改变活性炭的质量为 300mg，乙醇和去离子水的体积比为 1:5，锚定剂为 580mg 质量百分比浓度为 59% 的碘化钾水溶液，用氢氧化钾调节 $\text{pH}=10$ ，还原温度为 30℃。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 10：其它条件同实施例 1，仅改变混合溶剂为体积比为 1:7 的丙酮和去离子水，锚定剂为 670mg 质量百分比浓度为 30% 的溴化铵水溶液，不调节 pH 值。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。

实施例 11：其它条件同实施例 1，仅改变混合溶剂为体积比为 1:8 的乙醚和去离子水，锚定剂为 625mg 质量百分比浓度为 39% 的溴化钾水溶液，不调节 pH 值。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米，由半电池测得的氧还原极化曲线表明，其性能与 E-TEK 公司相应的电催

化剂相当。

实施例 12: 其它条件同实施例 1, 仅改变混合溶剂的体积比为 1:10 的异丙醇和去离子水, 锚定剂为 470mg 质量百分比浓度为 60% 的碘化铵水溶液, 还原剂为 51mg 水合肼。催化剂中铂的粒径为 4 ± 0.5 纳米, 由半电池测得的氧还原极化曲线表明, 其性能与 E-TEK 公司相应的电催化剂相当。