

[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 23/42

B01J 21/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03131076.1

[43] 公开日 2003 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1452261A

[22] 申请日 2003.5.15 [21] 申请号 03131076.1

[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 邢巍 杜秉忱 刘长鹏 苏怡
陆天虹

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚合物电解质膜燃料电池铂/炭电催化剂的制备方法

[57] 摘要

一种聚合物电解质膜燃料电池铂/炭电催化剂的制备方法，通过加入无机盐溶液将氯铂酸固定在炭载体颗粒的孔隙和表面，或者直接将氯铂酸在保护气下控温烘干，使其均匀沉积在炭载体颗粒的孔隙和表面，然后进行程序升温处理，得到粒径较小，3.5-4.5mm，分散均匀且活性晶体结构含量可控的铂/炭催化剂，电化学测试表明，相同条件下，该催化剂性能等同或优于 E-TEK 催化剂。

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铂/炭电催化剂的制备方法，其主要步骤为：

5 a) 将活性炭加入到去离子水与有机溶剂的混合溶剂中，其中活性炭含量为 0.1-5.0g/L，去离子水与有机溶剂的体积比例为 1:0.2-5；

b) 滴加铂卤化合物水溶液，搅拌并加热至 40-80℃，保持温度 1-5 小时，配制成铂含量为 0.1-1.0g/L 的混合溶液；

c) 混合溶液在 80-200℃ 下真空或者氩气或者氮气保护下烘干；

10 d) 烘干得到的物质在氩气或者氮气气氛下采用程序升温方法进行焙烧：

i) 在 300-400℃ 下恒温焙烧 1-4 小时；

ii) 在 450-560℃ 下恒温焙烧 2-4 小时；

iii) 在 630-750℃ 下恒温焙烧 3-6 小时；

15 e) 收集经步骤 d 焙烧后的固体物质，去离子水过滤洗涤至无 Cl^- ；

f) 80-110℃ 下真空干燥，得到粒径为 3.5-4.5 纳米的铂/炭电催化剂。

2、如权利要求 1 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其特征在于，所述步骤 b 制备的含铂混合溶液中还加入无机铵或钾盐水溶液，其中无机铵或钾盐溶液的质量百分比浓度为 5-70%，与铂的摩尔比为

20 5-100:1。

3、如权利要求 2 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其特征在于，所述无机铵或钾盐为氯化钾、溴化钾、碘化钾、氯化铵、溴化

铵或碘化铵。

4、如权利要求 1 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其特征在于，所述步骤 d 在氩气或氮气气氛下采用程序升温进行焙烧后，还在氩气或者氮气气氛中 10-50 分钟内降至常温。

5 5、如权利要求 1 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其特征在于，步骤 a 中所述有机溶剂为丙酮、乙醇、异丙醇或者乙醚。

6、如权利要求 1 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其特征在于，步骤 b 中所述的铂卤化合物为氯化物、溴化物或碘化物。

7、如权利要求 1 所述的聚合物电解质膜纳米电催化剂制备方法，其
10 特征在于，所述活性炭由碳纳米管取代作为催化剂载体。

聚合物电解质膜燃料电池铂/炭电催化剂的制备方法

技术领域

- 5 本发明属于聚合物电解质膜燃料电池铂/炭电催化剂的制备方法。

背景技术

聚合物电解质燃料电池(PEMFC)是一种新型的直接将化学能转化为电能的发电装置。具有 1)能量转换效率高； 2)由于无转动部件，电池内
10 部无机械磨损，系统更加安全可靠； 3)无大量废水排出，无含硫，含氮化合物生成，工作环境无噪音； 4)组装模块化，发电容量调节便捷等优点，非常适合于移动电源的应用领域如手机、笔记本电脑、军用便携电源以及电动车、航天飞机等。目前，随着相关科研和技术工作的不断进展，聚合物电解质燃料电池的实用化前景已经日渐明朗；但是同时仍然面临一些技
15 术问题，其中的关键之一就是高性能电催化剂的研发。因为电催化剂的催化活性、抗中毒能力和使用寿命等在很大程度上决定了电池的整体性能。当前已经商品化的催化剂当中，E-TEK 公司的产品是费效比最好的之一。总结以往的研究工作，炭载贵金属催化剂制备方法主要分为以下几种：(1)载体浸渍法，即直接以氯铂酸为原料，采用不同方法还原制备铂/炭催化剂
20 [J.B.Goodenough,A.Hamnett,B.J. Kemmedy, et al. Electrochimica Acta, 15(1990)199-207]。基本过程为，将载体浸入金属盐溶液中充分吸附，然后

还原得到分散的金属-载体颗粒。该方法主要是依靠毛细作用使氯铂酸溶液进入活性炭颗粒的空隙中，并且稳定吸附，因此，氯铂酸在载体中的吸附状况决定着催化剂的最终性能。在还原过程中，由于扩散阻力的影响，溶液中的氯铂酸首先被还原，随着反应的进行，溶液中氯铂酸浓度逐渐降低，

5 本体溶液和载体间存在的吸附平衡向溶液方向移动，吸附在炭载体颗粒孔隙间的部分氯铂酸脱附回到溶液中参与还原反应，因此，最后必然会导致催化剂中铂粒子聚集，粒径较大且分布不均一，在载体中的分散度低等，影响了催化性能的发挥。(2)胶体法和金属离子配合法，即先将氯铂酸转化为铂的络合物或配合物，再由该络合物或配合物进一步制备铂/炭催化剂[H.

10 bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkman, E.Dinjus, T. Jousen and B.Korall,Angew. Chem.103(1991)1344; Masahiro Watanabe, Makoto Uchida, Satoshi Motoo,J.Electroanal. Chem. 229(1987)395-406]。这类方法得到的催化剂金属分散性较好，颗粒大小均一。但是方法繁琐，对温度、溶液浓度、pH值、反应时间等条件要求比较严格。(3)金属簇合成法[Schmidt, M.Noeske,

15 H.A. Gasteiger, R.J.Behm, J.Electrochem. Soc., Vol.145, No.3, March 1998]，即金属和还原剂在适当的有机相中反应得到金属簇，然后用载体加以吸附，该方法可以得到粒径较小的催化剂颗粒，但是反应条件苛刻，而且有机相的去除也比较复杂。

20 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电催化剂的制备方法，该方法可以得到粒径较小 3.5-4.5nm，分散均匀且活性晶体结构含

量可控的铂/炭催化剂，电化学测试表明，相同条件下，该催化剂性能等同或优于 E-TEK 催化剂。

为实现上述目的，本发明提供的聚合物电解质膜燃料电池电催化剂的制备方法，其主要步骤为：

5 1) 先将活性炭加入到去离子水与有机溶剂的混合溶剂中，其中活性炭含量为 0.1-5.0g/L，去离子水与有机溶剂的体积比例为 1:0.2-5；本发明所述的活性炭可以用碳纳米管取代，所述的有机溶剂为丙酮、乙醇、异丙醇或者乙醚。

10 2) 然后滴加铂卤化合物水溶液，搅拌并加热至 40-80℃，保持温度 1-5 小时，配制成铂含量为 0.1-1.0g/L 的混合溶液。本发明以铂卤化合物的水溶液为原料，其中铂以二价或者四价形式存在于铂卤化合物或者相应的盐中，可以是氯化物、溴化物或碘化物。

3) 混合溶液在 80-200℃ 下真空或者氩气或者氮气保护下烘干。

15 4) 烘干得到的物质在氩气或者氮气气氛下采用程序升温方法进行焙烧：

i) 在 300-400℃ 下恒温焙烧 1-4 小时；

ii) 在 450-560℃ 下恒温焙烧 2-4 小时；

iii) 在 630-750℃ 下恒温焙烧 3-6 小时。

5) 收集经步骤 4) 焙烧后的固体物质，去离子水过滤洗涤至无 Cl^- ；

20 6) 80-110℃ 下真空干燥，得到粒径为 3.5-4.5 纳米的铂/炭电催化剂。

本发明还可以在步骤 2) 制备的含铂混合溶液中加入无机铵或钾盐水溶液后再进行步骤 3)，其中无机铵或钾盐溶液的质量百分比浓度为 5-70%，

与铂的摩尔比为 5-100:1。本发明所述的无机铵或钾盐为氯化钾、溴化钾、碘化钾、氯化铵、溴化铵或碘化铵。

本发明所述经步骤 4)焙烧后，还可以在氩气或者氮气气氛中 10-50 分钟内急速降至常温。

5

具体实施方式

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：将 500mg 活性炭加入到 600mL 体积比为 1:1 的异丙醇/去离子水混合溶剂中，搅拌 2 小时，加入 550ml 质量百分比为 35%的氯化铵水溶液，搅拌 2 小时，缓慢滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.25g/L，
10 加热溶液至 80℃，搅拌 1 小时，将混合溶液在氩气保护下 100℃烘干，在氩气或者氮气保护下采用程序升温方法进行焙烧：1)在 350℃下恒温焙烧 2 小时；2)在 490℃下恒温焙烧 2 小时；3)在 680℃下恒温焙烧 1 小时，氩气或者氮气保护下 10 分钟内降至常温。收集焙烧后的固体物质，用去离子
15 水进行过滤，洗涤至无 Cl^- 为止；在 80℃下真空干燥，得到粒径为 3.5-4.5 纳米的铂/炭电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

实施例 2：其它条件同实施例 1，仅改变活性炭为 400mg,异丙醇/去离子水配比为 2:1，滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.1g/L。催化剂中铂
20 的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

实施例 3：其它条件同实施例 1，仅改变氯铂酸水溶液质量百分比为

50%，滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.8g/L，加热溶液至 50℃。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

5 实施例 4：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 1:1 的乙醇/去离子水混合液，氯化铵水溶液为 1000ml。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

10 实施例 5：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 3:1 的乙醇/去离子水混合液，滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.5g/L。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

实施例 6：其它条件同实施例 1，仅改变异丙醇/去离子水混合液的配比为 1:5，取消氯化铵水溶液的加入，滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.3g/L，加热混合液温度为 60℃。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

15 实施例 7：其它条件同实施例 1，仅改变活性炭为 600mg，异丙醇/去离子水配比为 4:1，体积为 830ml，烘干和焙烧过程中通氮气保护。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK 催化剂。

20 实施例 8：其它条件同实施例 1，仅改变加入的氯化铵水溶液的质量百分比为 10%，体积为 850ml，滴加氯铂酸水溶液，最终铂含量为 0.2g/L，程序升温过程中第一步焙烧温度为 350℃。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm，由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能相当于 E-TEK

催化剂。

5 实施例 9: 其它条件同实施例 1, 仅改变混合溶液烘干过程中的保护
气为氮气, 烘干温度为 150°C, 程序升温过程中第一步焙烧时间为 1 小时,
焙烧温度为 400°C。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm, 由半电池测得的甲醇
氧化极化曲线表明, 其性能相当于 E-TEK 催化剂。

实施例 10: 其它条件同实施例 1, 仅改变活性炭的加入量为 380mg,
程序升温过程中第二步焙烧时间为 3 小时, 温度为 450°C。催化剂中铂的
粒径为 3.5-4.5nm, 由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明, 其性能相当
于 E-TEK 催化剂。

10 实施例 11: 其它条件同实施例 1, 仅改变氯铂酸的加入量为 0.4g/L,
取消氯化铵溶液的加入, 程序升温过程中第三步焙烧时间为 3 小时, 温度
为 750°C。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm, 由半电池测得的甲醇氧化极化
曲线表明, 其性能相当于 E-TEK 催化剂。

15 实施例 12: 其它条件同实施例 1, 仅改变活性炭载体为碳纳米管载体,
取消焙烧完成后的急速降温过程。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm, 由半
电池测得的甲醇氧化极化曲线表明, 其性能略优于 E-TEK 催化剂。

实施例 13: 其它条件同实施例 1, 仅改变丙酮/去离子水混合液的配比为
1:5, 滴加氯铂酸水溶液, 最终铂含量为 0.6g/L, 焙烧后产物 30 分钟冷
却至常温。催化剂中铂的粒径为 3.5-4.5nm, 由半电池测得的甲醇氧化极
化曲线表明, 其性能相当于 E-TEK 催化剂。