

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

H01M 4/88

H01M 4/92 B01J 23/40

B01J 21/18



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03148600.2

[43] 公开日 2003 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 1461069A

[22] 申请日 2003.7.7 [21] 申请号 03148600.2

[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 5625 号

[72] 发明人 邢 巍 薛新忠 刘长鹏 陆天虹

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制备方法。本发明分别以水溶性的铂的氯化物、钌的氯化物或溴化物，非水溶性的铂和钌烯烃络合物为原料，其中铂/钌摩尔比为 1:0.5-1 有机溶剂为丙酮、乙醇或二氯甲烷，有机溶剂与离子液体的体积比为 0.5-2:1；采用的离子液体为水溶性的或非水溶性的，有机溶液中贵金属的含量为 2~10g/L，加入活性炭进行吸附。搅拌；然后通入纯氢气或氢气和氮气的混合气还原，离心，用有机溶剂丙酮或二氯甲烷进行洗涤，在减压下干燥，得到 3±0.5 的活性炭载贵金属电催化剂。

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

1.一种直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制备方法，其特征在于以水溶性的铂的氯化物、钌的氯化物或/和溴化物，非水溶性的铂和钌烯烃络合物为二氯-1,5-环辛二烯铂，1,5-环辛二烯溴化铂，二氯环辛-1,5-二烯铂，二碘-1,5-环辛二烯铂，二氯-1,5-环辛二烯钌或/和二氯环辛-1,5-二烯钌为原料，其中铂/钌摩尔比为 1: 0.5-1；有机溶剂为丙酮、乙醇或二氯甲烷，有机溶剂与离子液体的体积比为 0.5-2:1；采用的离子液体为水溶性的或非水溶性的，水溶性的离子液体为：1-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼或 1-乙基-3-甲基咪唑四氟化硼；非水溶性的离子液体为：1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷或 1-乙基-3-甲基咪唑六氟化磷；有机溶液中贵金属的含量为 2~10g/L，加入活性炭进行吸附，搅拌；然后通入纯氢气或氢气和氮气的混合气还原，混合气的体积比为氢气/氮气 10~90: 90~10，还原温度为 0~100℃；温度降低至室温，离心，用有机溶剂丙酮和二氯甲烷进行洗涤，在减压下干燥，得到 3±0.5 纳米的活性炭载贵金属电催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法，其特征在于所述铂的氯化物为氯铂酸、氯铂酸钾、氯铂酸钠或四氯化铂。

3.如权利要求 1 所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法，其特征在于所述钌的氯化物为水溶性三氯化钌。

---

4. 如权利要求 1 所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法，其特征在于所述溴化物为三溴化钌。

## 直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制备方法

### 技术领域

本发明属于直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制备方法。

### 背景技术

直接甲醇燃料电池（DMFC）是一种新型的直接将化学能转化为电能的环保型的发电装置。它的突出优点是甲醇来源丰富，价格便宜，其水溶液易于携带和贮存。因此直接甲醇燃料电池特别适宜于作为各种用途的可移动电源。目前，炭载贵金属催化剂制备方法主要分为以下几种：（1）浸渍法[J. B. Goodenough, A. Hamnett, B. J. Kemmedy, et al. *Electrochimica Acta*, 15(1990)199-207]，是制备载体金属催化剂的最常用的方法，即直接以金属盐溶液为浸渍液，采用不同方法还原制备铂/炭催化剂。基本过程为，将载体放入金属盐溶液中充分浸渍，然后加入还原剂还原金属离子或金属配合物，得到分散的金属-载体颗粒。该方法主要是依靠毛细作用使金属盐溶液渗透到载体内部的空隙中，使液体中的活性组分充分在载体上吸附。并且稳定存在，因此，液体中的活性组分在载体上的吸附能力显著影响最后催化剂的性能。当加入还原剂进行还原，由于扩散阻力的影响，本体溶液中的活性组分首先被还原，又由于吸附平衡的存在，随着反应的进行，溶液中活性组分的浓度逐渐降低，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活性组分脱附回到溶液中参与还原反应,因此,最后必然会导致载体催化剂中金属粒子聚集,粒径较大且分布不均一,在载体中的分散度低等,影响了催化剂的最佳催化性能。(2)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 / 碳电催化剂

[H. bonnemann, 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。(3)金属离子配合物氧化还原法 [Masahiro Watanabe, Makoto Uchida, Satoshi Motoo, J. Electroanal. Chem. 229(1987)395-406]是将金属离子与还原态配位离子形成配合物,然后加入氧化剂,氧化配体和金属离子,形成亚稳态溶液。在一定条件下,加入载体,金属在载体上沉积,形成金属分散度较好,颗粒大小均一的催化剂。但是该方法繁琐,对温度、溶液浓度、pH 值、反应时间等条件要求比较严格。(4)金属簇合成法 [Schmidt, M. Noeske, 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。以上制备方法制备催化剂对环境均会造成一定的污染。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种直接甲醇燃料电池纳米电催化剂的制

备方法。

用离子液体作为化学反应系统的溶剂有前所未有的好处：首先为反应提供了从前没有过的分子环境，有可能改变反应机理，使催化剂活性及稳定性更好。该方法中采用的离子液体能从静电学和原子的空间排列保护纳米粒子催化剂在溶液中的形成与稳定，离子液体的存在，可以使还原后的纳米离子稳定的存在，而在还原时不发生聚集现象，增大催化剂的活性。该方法通过在绿色溶剂、室温和空气中稳定的、亲水性和憎水性离子液体，又称室温离子液体(room temperature ionic liquid) 或室温熔融盐(room temperature molten salt) 环境下控制氢气和氮气的比例对吸附在活性炭上的金属离子或者络合物进行还原。然后进行离心分离，在不同温度下还原。获得了铂、铂钌粒子在活性碳内部已经表面分布均匀、粒径均一的铂/碳、铂钌/碳电催化剂，粒径为  $3 \pm 0.5$  纳米。分散均匀且含有部分活性晶体结构的铂/碳催化剂，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。该离子液体能够为纳米粒子的形成和稳定纳米粒子的存在提供有利的条件，且分离后的离子液体可以在制备催化剂过程中循环使用。不会对环境造成任何污染。有利于环境保护。

本发明分别以水溶性的铂的氯化物、钌的氯化物或溴化物，氯化物为氯铂酸、氯铂酸钾、氯铂酸钠或四氯化铂，钌的氯化物为水溶性三氯化钌，溴化物为三溴化钌。非水溶性的铂和钌烯烃络合物为二氯-1,5-环辛二烯铂 ( $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ )，1,5-环辛二烯溴化铂 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PtBr}_2$ )，二氯环辛-1,5-二烯铂，二碘-1,5 环辛二烯铂，二氯-1,5 环辛二烯钌

或二氯环辛-1,5-二烯钌为原料，其中铂/钌摩尔比为 1: 0.5-1 有机溶剂为丙酮、乙醇或二氯甲烷，有机溶剂与离子液体的体积比为 0.5-2:1；采用的离子液体为水溶性的或非水溶性的，水溶性的为：1-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼（[BMI]BF<sub>4</sub>）或 1-乙基-3-甲基咪唑四氟化硼（[EMI]BF<sub>4</sub>）；非水溶性的为：1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷（[BMI]PF<sub>6</sub>）或 1-乙基-3-甲基咪唑六氟化磷（[EMI]PF<sub>6</sub>）；有机溶液中贵金属的含量为 2~10g/L，加入活性炭进行吸附。搅拌；然后通入纯氢气或氢气和氮气的混合气还原，混合气的体积比为氢气/氮气 10~90: 90~10，还原温度为 0~100℃；温度降低至室温，离心，用有机溶剂丙酮或二氯甲烷进行洗涤，在减压下干燥，得到 3±0.5 的活性炭载贵金属电催化剂。

#### 具体实施方式

实施例 1：将氯铂酸加入到 50ml 体积比为 0.5: 1 的二氯甲烷/[BMI]BF<sub>4</sub> 的混合溶剂中，使铂含量为 2g/L，在室温下搅拌 0.5 小时，取 0.1g 活性炭加入到混合液中。继续搅拌 2 小时，然后在 75℃, 0.1bar 压力下抽一小时，将挥发性的溶剂抽掉。以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为 75℃。将温度降低至室温，离心，分离，沉淀物用丙酮和二氯甲烷洗涤；在减压下干燥，得到粒径 3±0.5 纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 2：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 1: 1 的乙醇/[BMI]BF<sub>4</sub> 的混合溶剂中，加入氯铂酸钾，使铂含量为 4g/L。以连续

通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 80: 20，还原温度为 85℃，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 3：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 2: 1 的二氯甲烷/[EMI]BF<sub>4</sub> 的混合溶剂中，加入氯铂酸钠，使铂含量为 5g/L。以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 90: 10，还原温度为 100℃，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 4：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 1: 1 的乙醚/[BMI]BF<sub>4</sub> 的混合溶剂中，加入四氯化铂，使铂含量为 4g/L。以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 80: 20，还原温度为 85℃，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 5：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 1: 1 的丙酮/[EMI]BF<sub>4</sub> 的混合溶剂中，加入四氯化铂，使铂含量为 6g/L。以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为 85℃，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 6：其它条件同实施例 1，仅改变有机溶剂为 1: 1 的二氯



甲烷/[BMI]BF<sub>4</sub>的混合溶剂中,采用氯铂酸/三氯化钨,使铂、钨含量为6g/L。其中铂/钨摩尔比为1:0.5,以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂,混合气的体积比为:氢气/氮气80:10,还原温度为65℃,得到粒径3±0.5纳米的,对甲醇的氧化反应的高催化活性的二元铂-钨/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明,其性能优于E-TEK公司相应的电催化剂。

实施例7:其它条件同实施例1,仅改变有机溶剂为1:1的二氯甲烷/[BMI]BF<sub>4</sub>的混合溶剂中,采用氯铂酸/氯钨酸水溶液,使铂、钨含量为5g/L,其中铂/钨摩尔比为1:0.8。以连续通入的氢气为还原剂,还原温度为85℃,得到粒径3±0.5纳米的,对甲醇的氧化反应的高催化活性的二元铂-钨/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明,其性能优于E-TEK公司相应的电催化剂。

实施例8:其它条件同实施例1,仅改变有机溶剂为2:1的二氯甲烷/[EMI]BF<sub>4</sub>的混合溶剂中,采用氯铂酸/溴钨酸水溶液,使铂、钨含量为10g/L,其中铂/钨摩尔比为1:1。以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂,混合气的体积比为:氢气/氮气70:30,还原温度为60℃,得到粒径3±0.5纳米的,对甲醇的氧化反应的,高催化活性的二元铂-钨/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明,其性能优于E-TEK公司相应的电催化剂。

实施例9:将[Pt(cod)Cl<sub>2</sub>]加入到50ml体积比为1:1的二氯甲烷/[BMI]PF<sub>6</sub>的混合液中,使铂含量为2g/L,取0.1g活性炭加入混合液中,在室温N<sub>2</sub>气保护下搅拌2小时,使碳粉吸附前躯体,温度75℃

下，减压下抽 2 小时，抽掉挥发性的物质，以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为 75℃。将温度降低至室温，离心，分离，沉淀物用丙酮和二氯甲烷洗涤；在减压下干燥，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 10：其它条件同实施例 9，仅改变体积比为 1.5: 1 的二氯甲烷/[BMI] PF<sub>6</sub> 的混合液，将 [Pt(cod)Br<sub>2</sub>] 加入其中，使铂的含量为 4g/L，以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 90: 10，还原温度为 65℃，将温度降低至室温，离心，分离，沉淀物用丙酮和二氯甲烷洗涤；在减压下干燥，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 11：其它条件同实施例 9，采用的离子液体为：[EMI]PF<sub>6</sub> 将 [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] 加入混合有机溶液中，使铂的含量为 6g/L，以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 80: 20，还原温度为 55℃，将温度降低至室温，离心，分离，沉淀物用丙酮和二氯甲烷洗涤；在减压下干燥，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 12：将 [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] 和 [Ru(cod)Cl<sub>2</sub>] 加入到 25ml 的二氯甲烷中，使铂、钌含量为 4g/L，其中铂/钌摩尔比为 1: 1，然后将其加入到 25ml 的 [BMI] PF<sub>6</sub> 的混合液中，取 0.1g 活性炭加入混合液中，

在室温  $N_2$  气保护下搅拌 2 小时，使碳粉吸附前躯体，温度  $75^\circ C$  下，减压下抽 2 小时，以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为  $75^\circ C$ 。将温度降低至室温，离心，分离，沉淀物用丙酮和二氯甲烷洗涤；在减压下干燥，得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 13：其它条件同实施例 12，采用的离子液体为： $[EMI]PF_6$  仅改变铂、钌含量为  $6g/L$ ，其中铂/钌摩尔比为 1: 0.8，以连续通入的氢气和氮气的混合气为还原剂，混合气的体积比为：氢气/氮气 90: 10，还原温度为  $85^\circ C$ 。得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 14：其它条件同实施例 12，采用  $Pt(cod)I_2$ ，仅改变铂、钌含量为  $5g/L$ ，其中铂/钌摩尔比为 1: 0.5，以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为  $65^\circ C$ 。得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 15：其它条件同实施例 12，采用二氯环辛-1,5-二烯铂，仅改变铂、钌含量为  $8g/L$ ，其中铂/钌摩尔比为 1: 0.9，以连续通入的氢气为还原剂，还原温度为  $75^\circ C$ 。得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明，其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 16: 其它条件同实施例 12, 采用  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Br}_2]$  和  $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  为含铂和钌化合物, 使铂、钌含量为 6g/L, 铂/钌摩尔比为 1: 0.5。得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明, 其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。

实施例 17: 其它条件同实施例 12, 采用  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Br}_2]$  和二氯环辛-1,5-二烯钌为含铂和钌化合物, 仅改变铂、钌含量为 8g/L, 其中铂/钌摩尔比为 1: 1, 以连续通入的氢气为还原剂, 还原温度为  $85^\circ\text{C}$ 。得到粒径  $3 \pm 0.5$  纳米的铂钌/碳电催化剂。由半电池测得的甲醇氧化极化曲线表明, 其性能优于 E-TEK 公司相应的电催化剂。