

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



# [12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/88

H01M 4/92

B01J 23/40

B01J 21/18

[21] 申请号 200410011111.9

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1601787A

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200410011111.9

[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 刘长鹏 薛新忠 邢 巍 陆天虹

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 质子交换膜燃料电池纳米催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于质子交换膜燃料电池纳米电催化剂的制备方法。以含有氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾水溶液或氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾和氯化钌水溶液为原料，将活性炭加入到该原料中，让贵金属在活性炭载体上吸附，加入乙醇、丙醇或异丙醇进行分散，用一种碱性溶液调节混合溶液的 pH 值，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠或硼氢化钾用去离子水配成溶液，获得还原液。将原料液用喷绘笔在氮气或氩气载流下喷到还原液中，将贵金属离子还原，过滤，洗涤，干燥。

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

1. 一种质子交换膜燃料电池纳米电催化剂的制备方法，其特征在于选择氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾水溶液或氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾和氯化钌水溶液为原料，溶液中铂或铂和钌的含量为 2-20g/L，将活性炭加入到铂氯化物水溶液或铂和钌氯化物水溶液中，催化剂中铂的重量比为 20-100%，钌和铂的摩尔比为 0-1: 1-3，活性炭的重量比为 0-80%，超声振荡 5 分钟然后进行机械搅拌 15-60 分钟，之后向其中加入乙醇、丙醇或异丙醇，有机溶剂与铂卤化合物水溶液或铂和钌卤化合物水溶液的体积比为 0.5~10:1，超声振荡 5 分钟，然后进行机械搅拌 15-60 分钟，之后用浓度为 0.5mol/L 的氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 2.5-10.5，获得原料液；将作为还原剂的硼氢化钠或硼氢化钾用去离子水配成溶液，浓度为 1-20g/L，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 2.5-10 倍，获得还原液；将原料液用喷绘笔在氮气或氩气载流下喷到还原液中，喷完原料液后继续机械搅拌 10-60 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无  $\text{Cl}^-$  时为止；在 25-110℃ 下真空干燥，得到粒径  $4 \pm 0.5$  纳米的活性炭载贵金属催化剂；操作过程中所有使用的溶液温度为 25-80℃。

## 质子交换膜燃料电池纳米催化剂的制备方法

### 技术领域

本发明是关于质子交换膜燃料电池纳米催化剂的制备方法。

### 背景技术

质子交换膜燃料电池是一种新型的直接将化学能转化为电能的装置。由于无转动部件的内能消耗、不经过燃烧，能量转化效率不受卡诺循环限制；采用清洁能源，如氢气、甲醇等，无硫氧化物和氮氧化物排放，对环境无危害；适合于移动电源的应用领域，是发展电动车的首选电源。目前，由于技术的不断提高，其工业化和实用化日益明朗。它的关键材料之一是电催化剂，其活性直接影响电池性能。ELECTROCHEM 公司出品的催化剂，是电催化活性和贵金属用量比最佳的商业化催化剂。在实验室中人们通常用化学还原法制备催化剂，催化剂性能随不同方法有很大区别。(1) 浸渍法是制备载体金属催化剂的最常用方法[J.B.Goodenough, A.Hamnett, B.J.Kemmedy, ETC. *Electrochimica Acta*, Vol 15, No.1 pp.199-207,1990]。其基本操作过程为，将载体放入金属盐的溶液中充分浸渍，然后加入还原剂还原金属离子。该法主要依靠毛细管作用使液体渗透到载体内部空隙中，使液体中的活性组分在载体上吸附。因此，液体中活性组分在载体上的吸附特性对催化剂的性能有很大影响。(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. Brijioux, 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) 金属蒸汽法[吴世华, 杨树军, 王序昆等, *石油化工*, 18 (6), 361, 1989]是先将金属汽化, 再使金属凝聚到载体表面上, 这样可以制备出金属分散度更高, 活性更好的催化剂。但该法对设备的要求较高, 不易大量制备。(4) 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。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, 颗粒大小较均一的催化剂。但该法较为繁琐。(5) 纳米金属簇合成法是一种全新的方法[Schmidt, M.Noeske, H.A.Gasteiger, R.J.Behm, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No.3, March 1998], 在合适的有机相中, 金属离子和还原剂反应, 在稳定剂存在条件下, 生成纳米金属簇。然后加入载体吸附金属簇, 用该法制得的金属催化剂粒径较小, 但该法反应条件过于苛刻。一般认为铂微粒应在 4 纳米范围, 呈非晶体状态, 催化剂表现的电化学活性最好[Masahiro Watanabe, Makoto Uchida, Satoshi Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395-406]。但制备时由于条件控制很苛刻, 常规方法一般很难制备微观状态均匀的催化剂。通常由于吸附平衡存在, 溶液中的贵金属先被还原, 吸附平衡向液相移动, 被吸附的贵金属脱附, 实际上大部分贵

金属的还原是在液相中进行的，这样还原得到的催化剂必然产生金属粒子的聚集、均匀度下降和活性炭承载不佳。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种质子交换膜燃料电池纳米催化剂的制备方法。

本发明通过将吸附在活性炭载体上的贵金属溶液以喷雾的方式分散到还原剂中，控制液滴的尺寸，在还原剂的溶液中将贵金属溶液的小液滴包围还原，有效抑制催化剂的聚集，获得贵金属催化剂最佳粒径和晶态，解决了上述方法中的缺陷，在同等条件下进行电化学测试，性能超过 Electrochem 公司同类商品。

本发明以含有氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾水溶液或氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾和氯化钌水溶液为原料，将活性炭加入到该原料中，让贵金属在活性炭载体上吸附，加入乙醇、丙醇或异丙醇进行分散，用一种碱性溶液调节混合溶液的 pH 值，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠或硼氢化钾用去离子水配成溶液，获得还原液。将原料液用喷绘笔在氮气或氩气载流下喷到还原液中，将贵金属离子还原，过滤，洗涤，干燥。

本发明选择氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾水溶液或氯铂酸及其盐氯铂酸钠、氯铂酸钾和氯化钌水溶液为原料，溶液中铂或铂和钌的含量为 2-20g/L，将活性炭加入到铂卤化合物水溶液或铂和钌卤化合物水溶液中，催化剂中铂的重量比为 20-100%，钌和铂的摩尔比为 0-1: 1-3，活性炭的重量比为 0-80%，超声振荡 5 分钟然后进行机械

搅拌 15-60 分钟，之后向其中加入乙醇、丙醇或异丙醇，有机溶剂与铂氯化物水溶液或铂和钨氯化物水溶液的体积比为 0.5~10:1，超声振荡 5 分钟，然后进行机械搅拌 15-60 分钟，之后用浓度为 0.5mol/L 的氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 2.5-10.5，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠或硼氢化钾用去离子水配成溶液，浓度为 1-20g/L，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 2.5-10 倍，获得还原液。将原料液用喷绘笔在氮气或氩气载流下喷到还原液中，喷的过程中，对还原液进行机械搅拌，喷完原料液后继续机械搅拌 10-60 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无 Cl<sup>-</sup> 时为止；在 25-110℃ 下真空干燥，得到粒径 4±0.5 纳米的活性炭载贵金属催化剂。操作过程中所有使用的溶液温度为 25-80℃。

本方法制备的催化剂与 Electrochem 催化剂相比，对甲醇和氢的氧化反应的催化活性具有明显的提高。氧化极化曲线测试得知：在相同氧化反应电流密度下，对甲醇氧化的起始电势 E 负移约 50mV，表明本发明催化剂对甲醇氧化反应的活化能大大降低，为提高电池总工作电压提供了 50mV 的潜力。实际用此催化剂组装的 DMFC 在同样电流密度下工作，电压比用 Electrochem 催化剂组装的电池高 100mV。催化剂晶体结构 X-衍射图表明，采用本方法制备的催化剂和 Electrochem 催化剂相比中金属铂的结晶度较小，铂的衍射峰更矮、更宽。表明催化剂中铂的结晶度较低，以晶体形式存在的铂较少。铂表面的活性位多，所以其催化活性更好。高分辨电子显微镜像图表明

本发明制备的纳米催化剂粒径均匀，尺度分布在 4~0.5 纳米，呈非晶态。

#### 具体实施方式

实施例 1：称取 1.6g 活性炭加入到 200mL 铂含量为 2g/L 的氯铂酸溶液中，进行超声振荡然后进行机械搅拌 15 分钟，之后向其中加入 100mL 乙醇，超声振荡 5 分钟然后进行机械搅拌 15 分钟，之后用氢氧化钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 2.5，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠用去离子水配成溶液，浓度为 1g/L，获得还原液，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 2.5 倍。将原料液用喷绘笔在氮气载流下喷到还原液中，喷的过程中，对还原液进行机械搅拌，喷完原料液后继续机械搅拌 10 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无 Cl<sup>-</sup> 时为止；在 110℃ 下真空干燥，得到粒径 4±0.5 纳米的活性炭载贵金属催化剂。操作过程中所有使用的溶液温度为 80℃。催化剂中铂的重量比为 20%。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，组装成氢/氧燃料电池，在工作电流密度为 500mA/cm<sup>2</sup> 时，工作电压提高 60mV。

实施例 2：称取 1.2g 活性炭加入到 200mL 铂含量为 4g/L 的氯铂酸溶液中，进行超声振荡然后进行机械搅拌 25 分钟，之后向其中加入 400mL 乙醇，超声振荡 5 分钟然后进行机械搅拌 25 分钟，之后用氢氧化钾的水溶液调整混合液的 pH 值为 5，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钾用去离子水配成溶液，浓度为 2g/L，获得还原液，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 5 倍。将原料液用喷绘笔在氮气

载流下喷到还原液中，喷的过程中，对还原液进行机械搅拌，喷完原料液后继续机械搅拌 25 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无  $\text{Cl}^-$  时为止；在  $25^\circ\text{C}$  下真空干燥，得到粒径  $4\pm 0.5$  纳米的活性炭载贵金属催化剂。操作过程中所有使用的溶液温度为  $60^\circ\text{C}$ 。催化剂中铂的重量比为 40%。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，组装成氢/氧燃料电池，在工作电流密度为  $500\text{mA}/\text{cm}^2$  时，工作电压提高 90mV。

实施例 3：称取 0.8g 活性炭加入到 100mL 铂含量为 12g/L 的氯铂酸钾溶液中，进行超声振荡然后进行机械搅拌 45 分钟，之后向其中加入 500mL 丙醇，超声振荡 5 分钟然后进行机械搅拌 45 分钟，之后用碳酸钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 7，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠用去离子水配成溶液，浓度为 5g/L，获得还原液，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 10 倍。将原料液用喷绘笔在氮气载流下喷到还原液中，喷的过程中，对还原液进行机械搅拌，喷完原料液后继续机械搅拌 45 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无  $\text{Cl}^-$  时为止；在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥，得到粒径  $4\pm 0.5$  纳米的活性炭载贵金属催化剂。操作过程中所有使用的溶液温度为  $60^\circ\text{C}$ 。催化剂中铂的重量比为 60%。得对甲醇的氧化反应的一元催化剂，催化剂中铂粒径为  $4\pm 0.5$  纳米，呈非晶态。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，组装成氢/氧燃料电池，在工作电流密度为  $500\text{mA}/\text{cm}^2$  时，工作电压提高 105mV。

实施例 4：称取 0.2g 活性炭加入到 40mL 铂含量为 20g/L 的氯



铂酸钠溶液中，进行超声振荡然后进行机械搅拌 60 分钟，之后向其中加入 400mL 异丙醇，超声振荡 5 分钟然后进行机械搅拌 60 分钟，之后用氢氧化钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 10.5，获得原料液。将作为还原剂的硼氢化钠用去离子水配成溶液，浓度为 10g/L，获得还原液，还原剂的用量为相对贵金属摩尔数过量 10 倍。将原料液用喷绘笔在氩气载流下喷到还原液中，喷的过程中，对还原液进行机械搅拌，喷完原料液后继续机械搅拌 60 分钟，然后对还原后的溶液进行过滤，洗涤，直到其中无  $\text{Cl}^-$  时为止；在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥，得到粒径  $4 \pm 0.5$  纳米的活性炭载贵金属催化剂。操作过程中所有使用的溶液温度为  $25^\circ\text{C}$ 。催化剂中铂的重量比为 80%。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 30 %。

实施例 5：其他条件同实施例 4，仅改变称取 2.8g 活性炭加入到 200mL 铂含量为 4g/L 的氯铂酸钠溶液与 200mL 钌含量为 2g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，用氢氧化钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 5，得到对甲醇的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 20% 中钌和铂的摩尔比为 1:1。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 25 %。

实施例 6：其他条件同实施例 4，仅改变称取 7.5g 活性炭加入到 200mL 铂含量为 10g/L 的氯铂酸钠溶液与 100mL 钌含量为 5g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，向其中加入 600mL 异丙醇，用氢氧化钠

的水溶液调整混合液的 pH 值为 5，得到对甲醇氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 20%，钌和铂的摩尔比为 1: 2。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 18%。

实施例 7：其他条件同实施例 4，仅改变称取 11.5g 活性炭加入到 150mL 铂含量为 20g/L 的氯铂酸钠溶液与 50mL 钌含量为 10g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，向其中加入 600mL 乙醇，用碳酸钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 5。得对 H<sub>2</sub> 的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 20%，钌和铂的摩尔比为 1: 3。与 ELECTROCHEM 催化剂相比，在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 21%。

实施例 8：其他条件同实施例 7，仅改变称取 2g 活性炭加入到 100mL 铂含量为 20g/L 的氯铂酸钠溶液与 50mL 钌含量为 20g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，向其中加入 600mL 异丙醇，用碳酸钠的水溶液调整混合液的 pH 值为 2.5。得对 H<sub>2</sub> 的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 40%，钌和铂的摩尔比为 1: 1。得到对氢的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，与 ELECTROCHEM 催化剂相比，组装成氢/氧燃料电池，在相同工作电流密度下，工作电压提高 90mV。

实施例 9：其他条件同实施例 7，仅改变称取 0.5g 活性炭加入到 150mL 铂含量为 20g/L 的氯铂酸钠溶液与 100mL 钌含量为 15g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，向其中加入 600mL 异丙醇，用氢氧化钠的

水溶液调整混合液的 pH 值为 5。得对 H<sub>2</sub> 的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 60%，钌和铂的摩尔比为 1:1。得到对氢的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，组装成氢/氧燃料电池，与 ELECTROCHEM 催化剂相比，在相同工作电流密度下，工作电压提高 78mV。

实施例 10：其他条件同实施例 9，仅改变不向原料液中加入活性炭，原料液为 200mL 铂含量为 20g/L 的氯铂酸钠溶液与 100mL 钌含量为 20g/L 的氯化钌溶液混合溶液中，得到对氢的氧化反应的高催化活性的二元催化剂，催化剂中铂的重量比为 80%，钌和铂的摩尔比为 1:1。在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 23%。

实施例 11：其他条件同实施例 10，仅改变原料液为 200mL 铂含量为 20g/L 的氯铂酸钠溶液，得到对氢的氧化反应的高催化活性催化剂，在相同氧化反应电位下，对甲醇氧化的电流密度高出 25%。