

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011112.3

H01M 4/88

H01M 4/92

H01M 4/90

B01J 23/40

B01J 21/18

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1601788A

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200410011112.3

[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 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 直接甲醇燃料电池阳极电催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明直接甲醇燃料电池纳米阳极电催化剂铂钉/碳的制备方法。本发明利用喷雾热解以及载气还原的方法，实现了氯铂酸和三氯化钨还原所得的铂钉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 3 ± 0.5 纳米，是一种操作简单、无需各种液相法中后续得过滤，洗涤，干燥，可连续操作得制备纳米铂钉/碳电催化剂的新方法。该电催化剂对甲醇的氧化催化性能优于 E-TEK 公司的相应铂钉/碳电催化剂。

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

1. 一种直接甲醇燃料电池阳极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、柠檬酸或聚乙二醇，混合溶剂中有机溶剂与去离子水的体积比为 1-5:10，搅拌；

(2) 加入氯铂酸溶液，溶液中铂的含量为 0.1-1g/L，搅拌；

(3) 加入氢氧化钠或氢氧化钾溶液，调节 pH 值为 4.5-10.5，搅拌；

(4) 加入还原剂甲醛、甲酸或硼氢化钾，其摩尔数为铂摩尔数的 3-6 倍，热解温度为 100-220℃；

(5) 通入的载气为氮气或者是氮气与氢气的混合气，体积比为氮气：氢气=8：2；

(6) 热解温度为 100-220℃，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的铂钉/碳电催化剂；

(7) 催化剂的处理温度为 400-800℃，处理时间为 2-4 小时。

2. 如权利要求 1 所述的一种直接甲醇燃料电池阳极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。

直接甲醇燃料电池阳极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阳极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. Kennedy, 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阳极电催化剂的制

备方法。

相对于其它方法，喷雾热解法具有操作简单、所制备的催化剂在活性炭载体上分散均匀、粒径均一、高催化活性和可控的粒径尺寸、很好的化学组份均匀性以及可连续操作等优点。制备过程为一连续过程，无需各种液相法中后续的过滤，洗涤，干燥，粉碎过程，操作简单，因而有利于工业放大。喷雾热解法制备直接甲醇燃料电池阳极催化剂的过程如下：先以水、乙醇或其他溶剂将反应原料配成溶液，再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中，在那里将前驱体溶液的雾流干燥，反应物发生热分解，或同时发生燃烧和其他化学反应，从而得到与初始反应物完全不同的具有全新化学组成的铂钌粒子在活性炭内部以及表面分布均匀、粒径均一的铂-钌/碳电催化剂，铂钌粒径主要为 3 ± 0.5 纳米，其催化甲醇的性能优于 E-TEK 公司的相应电催化剂。

本发明选择的活性炭在混合溶剂中的含量为 $0.1 - 1\text{g/L}$ ，混合溶剂中有机溶剂与去离子水的体积比为 $1 - 5: 10$ ，有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、柠檬酸或聚乙二醇；搅拌，加入氯铂酸溶液，溶液中铂的含量为 $0.1 - 1\text{g/L}$ ，加入三氯化钌溶液，溶液中钌的含量为 $0 - 0.5\text{g/L}$ ，搅拌；还原剂为甲醛、甲酸、氮气与氢气的混合气，体积比为氮气：氢气 = $5 - 10: 1 - 5$ ，然后通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中进行喷雾热解反应，采用的载气为氮气与氢气的混合气，氮气：氢气 = $8: 2$ ，热解温度为 $100^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ ，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。

具体实施方式

实施例 1：将 400mg 活性炭加入到 200mL 体积比为 1:5 的乙醇/去离子水混合溶剂中，搅拌 1 小时，缓慢滴加氯铂酸溶液，铂含量为 0.2g/L，搅拌，缓慢滴加散氯化钌溶液，钌含量为 0.1g/L，缓慢滴加 100mg 甲醛，搅拌，然后通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中进行喷雾热解反应，热解温度为 120℃，采用的载气为氮气与氢气的混合气，体积比为氮气：氢气=8：2。得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。催化剂中铂钌的粒径为 3 ± 0.5 纳米，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，仅改变活性炭的质量为 600mg，加入到 300mL 体积比为 1:10 的乙醇/去离子水混合溶剂中，铂含量为 1g/L，还原剂为 250mg 甲醛。催化剂中铂的粒径为 3 ± 0.5 纳米，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，仅改变活性炭的质量为 748mg，铂含量为 0.8g/L，钌的含量为 0.2g/L，还原剂为 58mg 甲酸。催化剂中铂的粒径为 3 ± 0.5 纳米，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，混合溶剂为 200ml 体积比为 5:1 的异丙醇/去离子水，采用的载气为氮气与氢气的混合气，体积比为氮气：氢气=7：3，热解温度为 160℃，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, 仅改变铂的含量为 0.4g/L, 钌的含量为 0.3g/L, 采用的载气为氮气与氢气的混合气, 体积比为氮气: 氢气=9: 1。热解温度为 200℃, 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, 仅改变活性碳为 300mg, 混合溶剂为 200mL 体积比为 1:10 的甲醇/去离子水混合溶剂。钌的含量为 0.2g/L, 还原剂为 150mg 甲醛, 热解温度为 160℃。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, 仅改变铂的含量为 0.4g/L, 采用的还原剂为 450mg 的甲醛, 热解温度为 180℃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: 将 450mg 活性炭加入到 200mL 体积比为 1:5 的乙醇/去离子水混合溶剂中, 搅拌 1 小时, 缓慢滴加氯铂酸溶液, 铂含量为 0.62g/L, 搅拌, 缓慢滴加三氯化钌溶液, 钌含量为 0.35g/L, 加入 25ml 的柠檬酸, 用氢氧化钾调节 pH=6, 缓慢加入 20ml 的聚乙二醇, 搅拌, 然后通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中进行喷雾热解反应, 热解温度为 180℃, 采用的载气氮气与氢气的混合气, 体积比为氮气: 氢气=8: 2, 得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。催化剂中铂钌的粒径为 3 ± 0.5 纳米, 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: 其它条件同实施例 8, 体积比为 1:5 的异丙醇/去离子水混合溶剂中仅改变铂的含量为 0.85g/L, 加入 30ml 的柠檬酸, 缓慢

加入 40ml 的聚乙二醇，搅拌，然后通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中进行喷雾热解反应，热解温度为 220℃，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。催化剂中铂钉的粒径为 3 ± 0.5 纳米，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 8，仅改变钉的含量为 0.5g/L，加入 30ml 的聚乙二醇溶液，热解温度为 160℃，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。然后将其在氮气保护下 400℃处理 2 小时。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 8，仅改变活性碳的含量为 600mg 加入 15ml 柠檬酸溶液，加入 30ml 的聚乙二醇溶液，热解温度为 200℃，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。然后将其在氮气保护下 600℃处理 2 小时。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：其它条件同实施例 8，仅改变活性碳的含量为 300mg，铂的含量为 0.5g/L，钉的含量为 0.15g/L，加入 15ml 柠檬酸溶液，加入 30ml 的聚乙二醇溶液，热解温度为 200℃，得到粒径 3 ± 0.5 纳米的 PtRu/C 电催化剂。然后将其在氮气保护下 400℃处理 2 小时。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。