

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050374.9

[51] Int. Cl.
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101318131A

[22] 申请日 2008.2.4

[21] 申请号 200810050374.9

[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 邢巍 黄云杰 周小春 廖建辉
刘长鹏

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

直接甲酸燃料电池碳载钨纳米催化剂制备方法

[57] 摘要

本发明属于直接甲酸燃料电池碳载钨纳米催化剂制备方法，以 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{MoO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为胶体源，与 PdCl_2 形成金属胶体，利用 NaBH_4 进行还原，得到了碳载钨催化剂。该催化剂中钨粒子分布均一，平均粒径小。采用该方法制备的催化剂对甲酸催化氧化的性能，高于没有胶体源的传统浸渍法制备的同载量碳载钨催化剂对甲酸催化氧化的性能。该方法简单易行，不需要保护剂，而且胶体源通过简单的洗涤就可以被除去，适合批量制备碳载钨催化剂。

1、直接甲酸燃料电池碳载钯纳米催化剂制备方法，其特征在于，制备步骤和条件如下：采用体积比为 1：1 的水和异丙醇的混合溶液分散活性炭，超声震荡 2 小时，得到活性炭的悬浊液，其中活性炭与水的质量比为 1：1057；加入溶于盐酸的 PdCl_2 水溶液为贵金属前驱体，该前驱体水溶液中盐酸和 PdCl_2 的摩尔浓度分别为 7.2mM 和 6mM，加入的 PdCl_2 质量为活性炭质量的 56.1%；再加入钨酸钠或钼酸钠的水溶液，搅拌 2 小时，其中钨酸钠或钼酸钠水溶液的摩尔浓度为 1—4mM，加入的钨酸钠或钼酸钠的摩尔数是钯摩尔数的 0.16—0.67 倍；然后加入还原剂 NaBH_4 水溶液进行还原，其中 NaBH_4 的摩尔数为钯摩尔数的 8 倍，搅拌 8 小时，将得到的混合物过滤并用水洗涤，在 80℃ 真空干燥 10 小时，得到直接甲酸燃料电池阳极碳载钯催化剂。

直接甲酸燃料电池碳载钨纳米催化剂制备方法

技术领域

本发明属于直接甲酸燃料电池碳载钨纳米催化剂制备方法。

背景技术

与直接甲醇燃料电池比较，直接甲酸燃料电池有很多的优点。甲酸无毒，它是一种无污染的环境友好物质，甲酸不易燃，存储和运输安全方便。甲酸是一种较强的电解质，因而能够促进电子和质子的传输，特别有利于增加阳极室内溶液的质子电导率，而且甲酸对Nafion膜的渗透率只有甲醇的1/5。虽然甲酸的能量密度较低，不到甲醇的1/3，但甲酸的最佳工作浓度为10mol/L，而甲醇的最佳工作浓度只有2mol/L。因此，直接甲酸燃料电池的能量密度比直接甲醇燃料电池的高，而且高浓度的甲酸冰点较低，所以直接甲酸燃料电池低温工作性能好。直接甲酸燃料越来越受研究人员的青睐，有替代直接甲醇燃料电池的潜力，为质子交换膜燃料电池的发展带来了新的希望和挑战。研究表明[R.S. Jayashree, J.S. Spendelow, J. Yeom, C. Rastogi, M.A. Shannon, P.J.A. Kenis, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4674]，甲酸在钨上是直接氧化途径，其产物为二氧化碳和水，而没有中间毒化物种CO，因此钨和钨基催化剂是直接甲酸燃料电池首选催化剂。

催化剂制备方法对催化剂分散度、粒径大小和分布、活性表面积、催化剂的利用率等方面都有很大的影响，从而影响到催化剂的电催化活性和稳定性。选择一个合适的制备方法对质子交换膜燃料电池的性

能至关重要。目前碳载贵金属催化剂的制备研究较多的主要分以下几种方法：（一）浸渍-液相还原法[J. B. Goodenough, A. Hamnett, B. J. Kennedy, R. Manoharan, S. A. Weeks, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 199] 将载体在一定的溶剂，如水、乙醇、异丙醇及其混合物等中分散均匀，选择加入一定的贵金属前驱体，如 H_2PtCl_6 、 RuCl_3 等浸渍到碳载体表面或者孔内，调节合适的pH 值，在一定的温度下滴加过量的还原剂 NaBH_4 、甲醛、甲酸钠、肼或氢气，得到所需的碳载金属催化剂。该方法的优点是操作简便，缺点是制得的催化剂的分散性差，金属粒子的粒径大小和分布不易控制。（二）微乳法[X. Zhang, K. Chan, *Chem. Mater.* 15 (2003) 451.] 是在一个水-油相里通过微乳反应形成金属纳米体系，然后进行还原，最后再沉积在碳载体上得到催化剂。进行还原反应时，可以通过加入一种还原剂 NaBH_4 ，甲醛，肼，或加入另一种具有还原性的微乳体系。这种方法可以通过控制制备条件而控制其粒径大小。不足之处在于该方法通常需要一些表面活性剂和分离纯化过程，不适合大量生产。（三）胶体法[H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1344]，通常情况下胶体法包括如下过程：（1）把催化剂的贵金属前驱体制备成金属胶体；（2）将胶体载至碳载体上，或形成特定的贵金属氧化物胶体；（3）上述混合物的化学还原。在用胶体法制备催化剂时，常加入有机大分子或其他基质作保护剂，以稳定高度分散的金属纳米胶体粒子并控制金属颗粒尺寸。采用胶体法一般可以获得粒径均一的贵金属纳米颗粒，但往往制备过程比较复杂，成本较高。例如，一些

有机分子保护剂需要被除去，有时需要很高温度的热处理。

发明内容

本发明的目的在于提供直接甲酸燃料电池碳载钯纳米催化剂制备方法。其步骤和条件如下：

采用体积比为 1：1 的水和异丙醇的混合溶液分散活性炭，超声震荡 2 小时，得到活性炭的悬浊液，其中活性炭与水的质量比为 1：1057；加入溶于盐酸的 PdCl_2 水溶液为贵金属前驱体，该前驱体水溶液中盐酸和 PdCl_2 的摩尔浓度分别为 7.2mM 和 6mM，加入的 PdCl_2 质量为活性炭质量的 56.1%；再加入钨酸钠或钼酸钠的水溶液，搅拌 2 小时，其中钨酸钠或钼酸钠水溶液的摩尔浓度为 1—4mM，加入的钨酸钠或钼酸钠的摩尔数是钯摩尔数的 0.16—0.67 倍；然后加入还原剂 NaBH_4 水溶液进行还原，其中 NaBH_4 的摩尔数为钯摩尔数的 8 倍，搅拌 8 小时，将得到的混合物过滤并用水洗涤，在 80℃ 真空干燥 10 小时，得到直接甲酸燃料电池阳极碳载钯催化剂。

有益效果：本发明提供的方法，以 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{MoO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为胶体源，与钯的前驱体 PdCl_2 形成金属胶体，然后通过 NaBH_4 还原，获得钯粒径尺寸较小，粒径分布较窄的碳载钯纳米催化剂。在制备过程中，胶体源可通过简单的洗涤办法而除去，与没有胶体源的传统浸渍法制备的同载量催化剂相比，该催化剂钯粒子分布均一，粒径小，具有更大的比表面积，该催化剂对甲酸催化氧化的性能，高于没有胶体源的传统浸渍法制备的同载量碳载钯催化剂对甲酸催化氧化的性能。该方法简单易行，不需要保护剂，而且胶体源通过洗涤就可以被

除去，适合批量制备碳载钨催化剂，而且在其他贵金属催化剂的制备上也有很大应用潜力。

附图说明

图 1 碳载钨催化剂的 X 射线电子能谱图。

图 2a 碳载钨催化剂的透射电子显微镜图。

图 2b 图 2a 中钨粒子的粒径分布图。

图 3 碳载钨催化剂对甲酸氧化的线性伏安扫描图

图 4 碳载钨催化剂对甲酸氧化的电化学计时电流图。

具体实施方式

实施例 1

将 47.3mg 活性炭分散于 100ml 体积比为 1:1 的水和异丙醇混合溶液中，分散超声震荡 2 小时，得到活性炭的悬浊液，加入 25ml 溶于盐酸的 PdCl_2 水溶液，该前驱体水溶液中盐酸和 PdCl_2 的摩尔浓度分别为 7.2mM 和 6mM；再加入 25ml 2mM 钨酸钠水溶液，搅拌两小时；然后加入 50ml NaBH_4 水溶液进行还原，其中 NaBH_4 的摩尔数为钨摩尔数的 8 倍，搅拌 8 小时，将得到的混合物过滤并用水洗涤，在 80°C 真空干燥 10 小时，得到直接甲酸燃料电池阳极碳载钨催化剂。

从图 1 的光电子能谱图中可以看到，在 30 到 45 eV 范围内，没有出现 W_{4f} 的特征峰，说明催化剂中的 W 物种已经被清洗干净。加入钨酸钠后，体系 pH 值为 2.86，W 物种表现为 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [T. Nanba, Y. Nishiyama, I. Yasui, J. Mater. Res. 6 (1991) 1324.]，这就是本发明中的胶体源，过滤前体系的 pH 值为 9.25，W 物种表现为可溶性 WO_4^{2-}

离子,从而可以被清洗掉。采用透射电镜观察该碳载钯纳米催化剂,图 2a 显示钯粒子均匀的分布在活性炭上,图 2b 的钯粒子粒径分布图表明 Pd 粒子粒径分布很窄,其平均粒径为 3.1 纳米。将该催化剂与没有采用 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 胶体源的普通浸渍法制备的催化剂,进行甲酸催化氧化的电化学性能比较。结果表明:图 3a 中显示的前者对甲酸催化氧化的峰电流,是图 3e 中显示的后者对甲酸催化氧化峰电流的 2.24 倍;图 4a 显示的前者对甲酸催化氧化的稳定性,优于图 4d 中显示的后者对甲酸催化氧化的稳定性。

实施例 2

其它条件同实施例 1,仅改变钨酸钠水溶液的摩尔浓度为 1mM。将该催化剂与没有采用 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 胶体源的普通浸渍法制备的催化剂,进行甲酸氧化的电化学性能比较。结果表明:图 3b 中显示的前者对甲酸催化氧化峰电流,是图 3e 中显示的后者对甲酸催化氧化峰电流的 1.80 倍;图 4c 显示的前者对甲酸催化氧化的稳定性,优于图 4d 中显示的后者对甲酸催化氧化的稳定性。

实施例 3

其它条件同实施例 1,仅改变钨酸钠水溶液的摩尔浓度为 4mM。将该催化剂与没有采用 $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 胶体源的普通浸渍法制备的催化剂,进行甲酸氧化的电化学性能比较。结果表明:图 3c 中显示的前者对甲酸催化氧化峰电流,是图 3e 中显示的后者对甲酸催化氧化峰电流的 1.75 倍;图 4b 显示的前者对甲酸催化氧化的稳定性,优于图 4d 中显示的后者对甲酸催化氧化的稳定性。

实施例 4

其它条件同实施例 1, 仅把 25ml 2mM 钨酸钠水溶液, 改变为 25ml 2mM 的钼酸钠水溶液。将该催化剂与没有采用 $(\text{MoO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 胶体源的普通浸渍法制备的催化剂, 进行甲酸氧化的电化学性能比较。结果表明: 图 3d 中显示的前者对甲酸催化氧化峰电流, 是图 3e 中显示的后者对甲酸催化氧化峰电流的 1.74 倍。

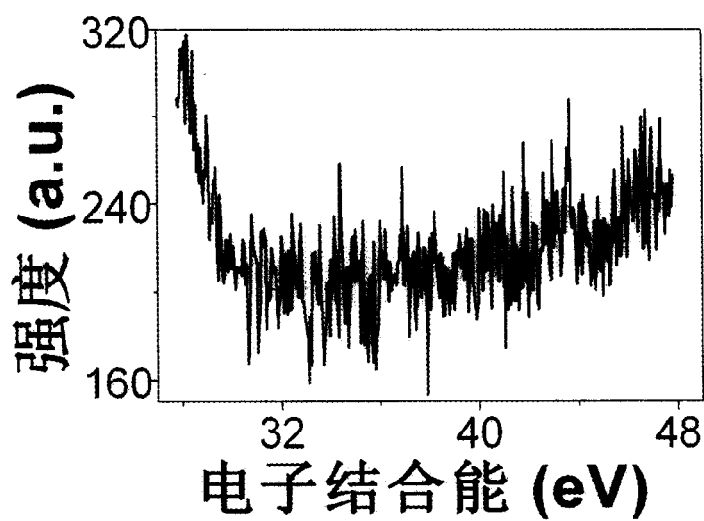


图 1

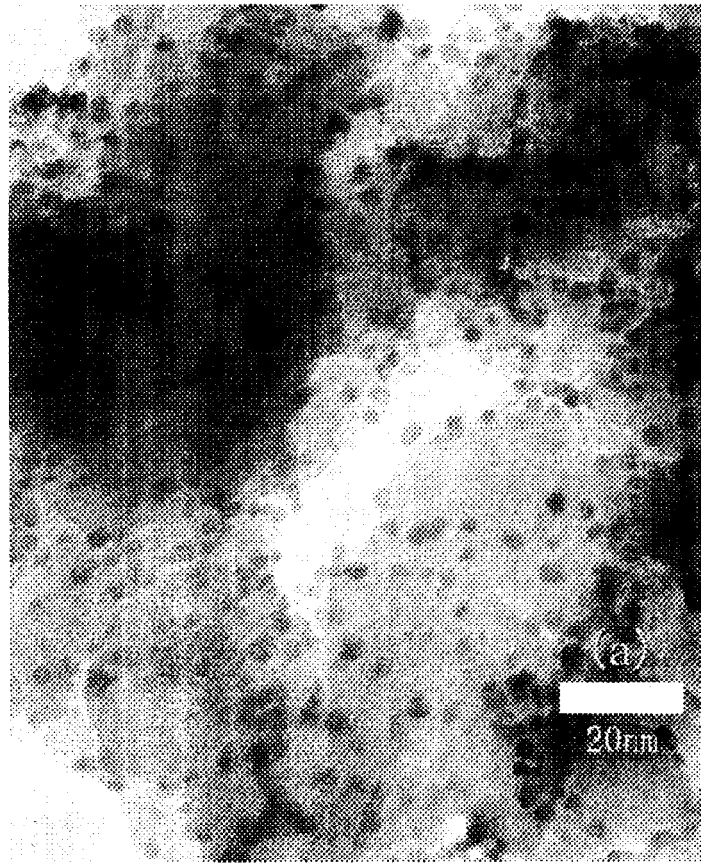


图 2a

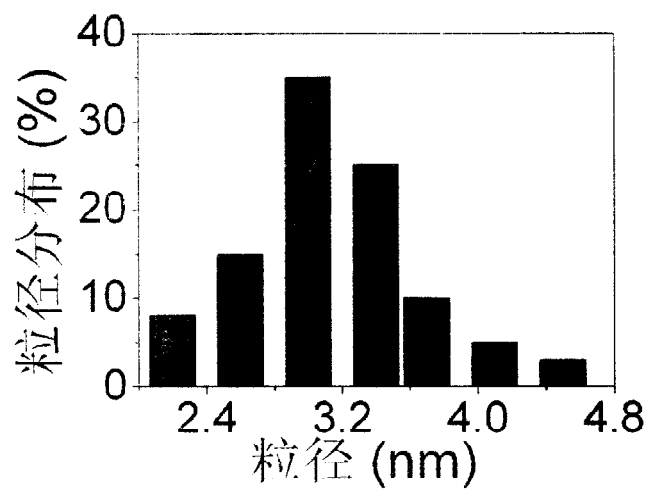


图 2b

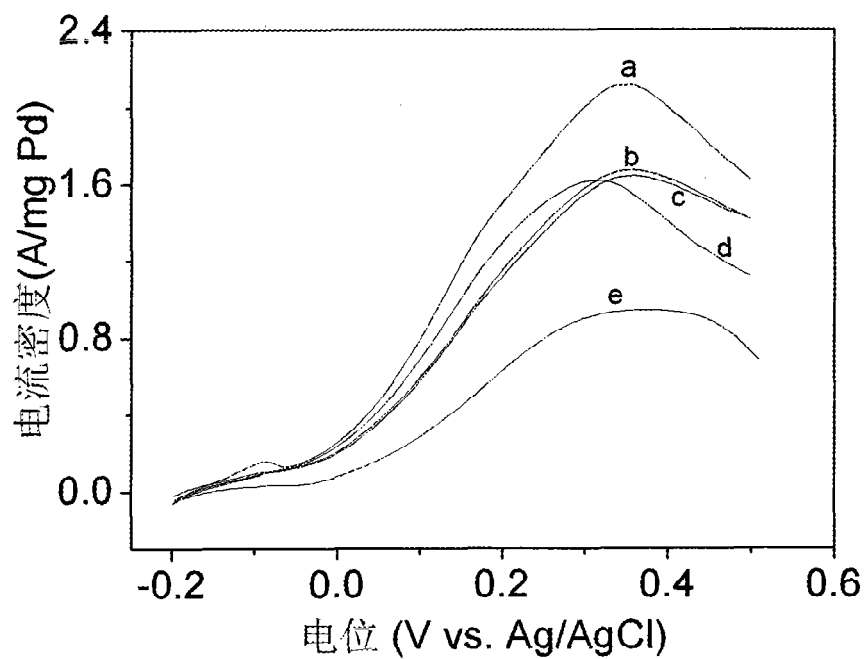


图 3

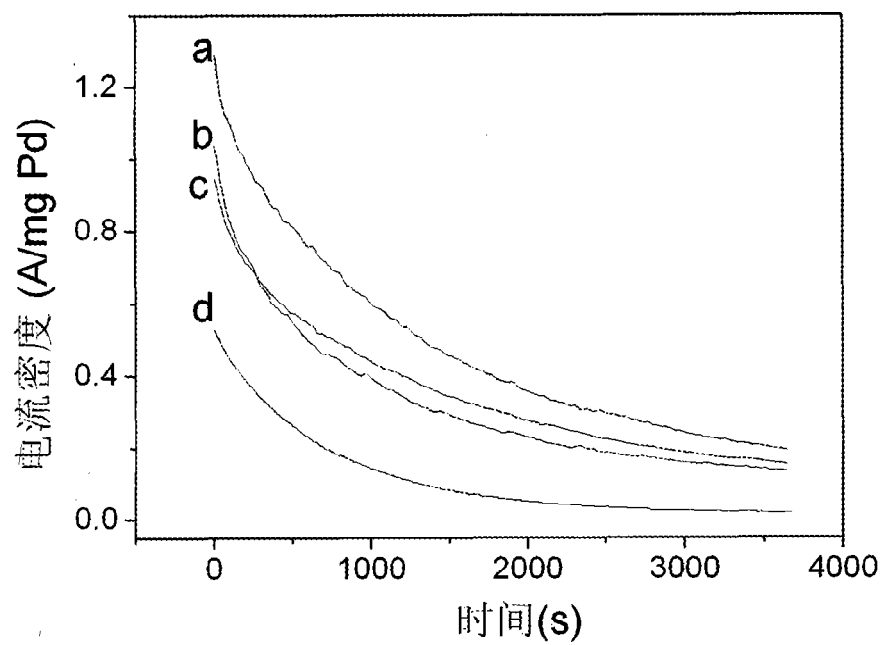


图 4