



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102593475 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210044417. 9

(22) 申请日 2012. 02. 24

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 冯立纲 刘长鹏 孙秀娟 廖建辉
邢巍

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006. 01)

B01J 31/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种改性 Pt 基燃料电池催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种改性 Pt 基燃料电池催化剂,其特征在於,包括 :Pt 基催化剂 ;杂多酸修饰剂,通过电化学法或物理吸附法吸附在所述 Pt 基催化剂表面。本发明提供的催化剂具有很好的抗 CO 等反应中间产物毒化的性能,以及很好的对甲醇催化氧化的性能。本发明还提供了两种所述改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,均制备了性能良好的改性 Pt 基燃料电池催化剂,制备方法简单易操作,制备时间短,不使用有机溶剂,环保安全。

1. 一种改性 Pt 基燃料电池催化剂,其特征在于,包括:
Pt 基催化剂;
杂多酸修饰剂,通过电化学法或物理吸附法吸附在所述 Pt 基催化剂表面。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述杂多酸的通式为 $H_mXY_{12}O_{40}$;其中 $m = 3, 4, 5$, X 为中心配位原子, Y 为多酸原子。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含 Pt 的催化剂为碳材料负载的 Pt 基催化剂,所述碳材料包括:碳纳米管,活性碳或碳纤维;所述 Pt 基催化剂为 Pt 或 Pt 与其它金属形成的合金。
4. 一种权利要求 1 所述的改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
将含 Pt 基催化剂分散在杂多酸溶液中,得到悬浮液;
将所述悬浮液过滤,除去滤液,将滤饼干燥后得到改性 Pt 基燃料电池催化剂。
5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,在得到悬浮液之后还包括,将所述悬浮液继续搅拌 5 ~ 48h。
6. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述杂多酸溶液的浓度为 5-100mg ml^{-1} 。
7. 一种权利要求 1 所述的改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
将 Pt 基催化剂以玻碳电极为基底制成催化剂电极;
将所述催化剂电极在杂多酸溶液里进行电化学循环伏安扫描,至电化学行为稳定,在所述电极表面得到改性 Pt 基催化剂。
8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述扫描的电动势为 -0.2 ~ 1.0V。
9. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述杂多酸溶液的浓度为 5-100mg ml^{-1} 。

一种改性 Pt 基燃料电池催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学领域,尤其涉及一种改性 Pt 基燃料电池催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是通过电化学反应将化学能直接转化为电能的一种装置。1839 年,Gove 首次提出了燃料电池的概念。它作为一种高效无污染的能量转换装置近年来得到了越来越多的关注。目前,投入生产和使用的燃料电池主要有以下几类:质子交换膜燃料电池(PEMFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)。而其中又以质子交换膜燃料电池的应用最为广泛。

[0003] 目前,在质子交换膜燃料电池领域中,除了使用氢氧燃料的质子交换膜燃料电池得到广泛研究和使用的以外,研究者还将目光转向了有机小分子比如甲醇、甲酸等作为燃料的质子交换膜燃料电池。直接甲醇燃料电池(DMFCs)是非常有应用前景的电化学能量转换器。直接甲醇燃料电池构造系统简单,对环境污染小,具有很高的比能量。目前,直接甲醇燃料电池的实际应用依然是个问题。因为传统阳极催化剂会发生 CO 中间产物中毒从而导致其催化活性降低,甲醇氧化的动力学很差。

[0004] 杂多酸因其特殊的分子结构和电子多样性,得到了广泛的应用如在工业催化领域有相应的专利报道 02100237.1,03108171.1,02123293.8,95106375.8。在电化学催化领域;本发明人考虑用杂多酸修饰的 Pt 基催化剂在催化甲醇电氧化时具有大的交换电流密度和很好的循环性能。因此,将杂多酸和 Pt 基催化剂相结合也非常有利于促进 CO 在低电位下的电氧化,从而提高 Pt 基催化剂对甲醇的电催化氧化性能。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于提供一种改性 Pt 基燃料电池催化剂及其制备方法,该制备方法简单易操作,制备过程条件可控,节能环保。制备的催化剂能够降低氧化反应中间产物对 Pt 基催化剂的毒化从而提高对甲醇的电催化氧化性能。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供了一种改性 Pt 基燃料电池催化剂,包括:

[0007] Pt 基催化剂;

[0008] 杂多酸修饰剂,通过电化学法或物理吸附法吸附在所述 Pt 基催化剂表面。

[0009] 优选的,所述杂多酸的通式为 $H_mXY_{12}O_{40}$;其中 $m = 3, 4, 5$, X 为中心配位原子, Y 为多酸原子。

[0010] 优选的,所述含 Pt 的催化剂为负载在碳材料上的 Pt 基催化剂,所述碳材料包括:碳纳米管,活性碳或碳纤维;所述 Pt 基催化剂为 Pt 或 Pt 与其它金属形成的合金。

[0011] 本发明还提供了一种所述的改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,包括:

[0012] 将含 Pt 基催化剂分散在杂多酸溶液中,得到悬浮液;

[0013] 将所述悬浮液过滤,除去滤液,将滤饼干燥后得到改性 Pt 基燃料电池催化剂。

[0014] 优选的,在得到悬浮液之后还包括,将所述悬浮液继续搅拌 5 ~ 48h。

- [0015] 优选的,所述杂多酸溶液的浓度为 $5-100\text{mg ml}^{-1}$ 。
- [0016] 本发明还提供了一种所述的改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
- [0017] 将 Pt 基催化剂以玻碳电极为基底制成催化剂电极;
- [0018] 将所述催化剂电极在杂多酸溶液里进行电化学循环伏安扫描,至电化学行为稳定,在所述电极表面得到改性 Pt 基催化剂。
- [0019] 优选的,所述扫描的电动势为 $-0.2 \sim 1.0\text{V}$ 。
- [0020] 优选的,所述杂多酸溶液的浓度为 $5-100\text{mg ml}^{-1}$ 。
- [0021] 本发明提供的改性 Pt 基燃料电池催化剂,包括:Pt 基催化剂;杂多酸修饰剂,通过电化学法或物理吸附法吸附在所述 Pt 基催化剂表面。由于在所述 Pt 基催化剂表面修饰了杂多酸,而杂多酸具有很强的催化能力,能够催化燃料电池反应过程中产生的 CO 等中间产物继续反应,从而避免了 CO 等中间产物毒化催化剂。另外,由于杂多酸中含有多种金属原子,能够提高催化剂的催化性能,提高 Pt 基催化剂对甲醇的催化氧化效率。
- [0022] 本发明提供了改性 Pt 基燃料电池催化剂的制备方法,第一种是物理吸附法,将 Pt 基催化剂分散在杂多酸溶液中,通过催化剂本身的多孔性质进行吸附杂多酸分子,经过充分浸渍后,过滤,除去滤液,将滤饼干燥得到改性催化剂;另一种是将 Pt 基催化剂制成催化剂墨水,然后滴加在玻碳电极上,制备成催化剂电极,然后将所述电极在杂多酸溶液中进行电化学扫描,通过电荷的作用,使杂多酸分子吸附在电极表面,从而得到改性催化剂电极。本发明提供的两种制备方法操作简单,过程不适用有机溶剂等有害物质,环保安全。

附图说明

- [0023] 图 1 本发明实施例 1 提供的杂多酸 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 修饰的 Pt/C 催化剂的 EDX 图;
- [0024] 图 2 实施例 1 提供的杂多酸 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 修饰的 Pt/C 催化剂 (A) 比未修饰的 Pt/C 催化剂 (B) 对甲醇电催化氧化的循环伏安图;
- [0025] 图 3 本发明实施例 1 提供的催化剂、实施例 2 提供的催化剂和未经修饰的催化剂的循环伏安图。附图说明不用这么详细,我已经在实施例中详细的介绍了。

具体实施方式

- [0026] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。
- [0027] 本发明提供了一种改性 Pt 基燃料电池催化剂,包括:
- [0028] Pt 基催化剂;
- [0029] 杂多酸修饰剂,通过电化学法或物理吸附法吸附在所述 Pt 基催化剂表面。
- [0030] 本发明使用液体杂多酸溶液作为 Pt 基催化剂的修饰剂,更优选将所述杂多酸溶液与所述载体基材混合,然后再将 Pt 基催化剂负载在所述载体上或将杂多酸修饰在已经负载 Pt 基催化剂的载体上。杂多酸是由杂原子和多原子按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸,其中中心配位原子可为 P(V)、As(V)、Si(IV)、Ge(IV)、Sn(IV)、Ti(IV)、Zr(IV)、B(III)、Ce(IV)、Th(IV)、U(IV) 中的一种,多酸原子的配位

基团主要为 Mo(VI)、W(VI) 和 V(V) 中的一种或多种。以十二系列杂多酸为例,通式为 $H_mXY_{12}O_{40}$; 其中 $m = 3, 4, 5$, X 为中心配位原子, Y 为多酸原子。按照本发明,所述杂多酸优选为 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 或 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 。

[0031] 按照本发明,所述含 Pt 的催化剂为负载在碳材料上的 Pt 基催化剂,所述碳材料包括:碳纳米管,活性碳或碳纤维;所述 Pt 基催化剂为 Pt 或 Pt 与其它金属形成的合金。所述碳材料上具有若干微孔,具有较大的比表面积,能够充分有效的吸附更多的杂多酸,从而在所述载体基材上复合更多的金属氧化物。本发明中载体基材的用量取决于最终需要制备的复合载体中碳的含量。所述 Pt 与其他金属形成的合金可以为二元、三元或四元合金,按照本发明,所述 Pt 基催化剂更优选为 Pt、PtRu、PtSn、PtPd、PtMo 或 PtW 合金。

[0032] 在制备改性 Pt 基催化剂之前,首先将杂多酸配置成水溶液,浓度优选为 10-100mg/mL,更优选为 20 ~ 80mg/mL,最优选为 40 ~ 60mg/mL。

[0033] 本发明专利目的在于提出一种促进 Pt 基催化剂电催化甲醇氧化的方法。该方法与没有添加杂多酸的催化剂相比, Pt 基催化剂电催化甲醇氧化的能力大大提高,且稳定性有所提高。按照本发明,所述改性 Pt 基催化剂具有以下两种制备方法:

[0034] 物理吸附法:

[0035] 将含 Pt 基催化剂分散在杂多酸溶液中,得到悬浮液;

[0036] 将所述悬浮液过滤,除去滤液,将滤饼干燥后得到改性 Pt 基燃料电池催化剂。

[0037] 更优选的,制备过程优选为:将 Pt 基催化剂分散于浓度优选为 10-100mg ml^{-1} 的杂多酸里,使杂多酸与 Pt 基催化剂充分浸渍一定时间。优选浸渍 5 ~ 48h。然后将该混合液过滤,将滤饼进行干燥就得到杂多酸吸附的 Pt 基催化剂。

[0038] 将所述改性的催化剂用于甲醇的电催化氧化。具体方法不做要求可以参考如下:取所述 5mg 催化剂分散于乙醇 (1mL) 和质量分数为 5% 的 Nafion 溶液 (50 μ L) 的混合液里,进行超声分散制成催化剂墨水;取所述催化剂墨水 10 μ L,滴于玻碳电极表面上制备催化剂电极用于甲醇的电催化氧化。测试过程在传统三电极电解槽里进行。

[0039] 电化学法:

[0040] 将 Pt 基催化剂 5mg 催化剂分散于乙醇 (1mL) 和质量分数为 5% 的 Nafion 溶液 (50 μ L) 的混合液里,进行超声分散制成催化剂墨水;取所述催化剂墨水 10 μ L,滴于玻碳电极表面,制备催化剂电极;

[0041] 将该电极置于一定浓度的杂多酸溶液里进行电化学循环伏安扫描,扫描电势为优选为 -0.2-1.0V。在一定扫速下进行连续扫描至电化学行为稳定,最后得到杂多酸修饰的 Pt 基催化剂电极。

[0042] 按照本发明,所述将该电极在杂多酸溶液里进行电化学循环伏安扫描,其中杂多酸的浓度优选为 5-100mg ml^{-1} ;进行连续扫描至电化学行为稳定,扫速为该范围优选为 10mv s^{-1} 到 100mv s^{-1} 。

[0043] 本发明提供的改性 Pt 基燃料电池催化剂具有很好的抗毒性,对甲醇具有良好的催化氧化性能。

[0044] 以下为本发明提供的具体实施例,详细阐述本发明方案。

[0045] 实施例 1:

[0046] 采用物理吸附法修饰 Pt 基催化剂:催化剂采用商业 E-teck 公司的 Pt/C 催化

剂 (Pt 质量含量 20%), 杂多酸为 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 。将 50mgPt/C 催化剂分散于 $20mg\text{ml}^{-1}$ 的 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 溶液里, 在机械搅拌下充分浸渍 12 个小时。然后将该混合液过滤, 将固体物质进行干燥就得到 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 修饰的 Pt/C 催化剂。图 1 为 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 修饰的 Pt/C 催化剂的 EDX 图, 从图中可以看到明显的 Pt, Mo, V 峰, 证明了 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 吸附到了 Pt/C 催化剂上。取 5mg 该催化剂分散于 1mL 乙醇和 50 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液的混合液里, 进行超声分散制成催化剂墨水; 取 10 μL 催化剂墨水, 滴于玻碳电极表面上制备催化剂电极用于甲醇的电催化氧化。图 2 是该催化剂与未修饰的 Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的循环伏安图, 其中, 扫速 20mv s^{-1} , 电解质为 0.5M H_2SO_4 和 0.5M CH_3O 。可以看出采用杂多酸 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 修饰的 Pt/C 催化剂 (A) 比未修饰的 Pt/C 催化剂 (B) 具有更高的催化性能。

[0047] 实施例 2:

[0048] 采用电化学法修饰 Pt 基催化剂: 取上面商业 Pt/C 催化剂 5mg 分散于 1mL 乙醇和 50 μL 的混合液里, 进行超声分散制成催化剂墨水; 取 10 μL 催化剂墨水, 滴于玻碳电极表面上制成催化剂电极。将该电极置于 10mg ml^{-1} 的 $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 杂多酸溶液里进行电化学循环伏安扫描, 扫描电势为 $-0.2-1.0\text{V}$, 在 20mv s^{-1} 下进行连续扫描至电化学行为稳定, 最后得到杂多酸修饰的 Pt 基催化剂电极。将该催化剂电极用于甲醇的电催化氧化, 图 3 为该修饰的催化剂 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (A), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (B) 和未修饰的 Pt/C 催化剂 (C) 对甲醇电催化氧化的循环伏安图, 其中, 电解质为 0.5M H_2SO_4 和 0.5M CH_3OH 。从图中可以看出采用杂多酸 $H_4PMo_{11}V_1O_4$ 修饰的 Pt/C 催化剂 (A) 和采用 $H_3PMo_{12}O_{40}$ (B), 的修饰的 Pt/C 催化剂均比未修饰的 Pt/C 催化剂 (C) 具有更高的电催化性能。

[0049] 以上对本发明提供的一种改性 Pt 基燃料电池催化剂及其制备方法进行了详细的介绍, 本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述, 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

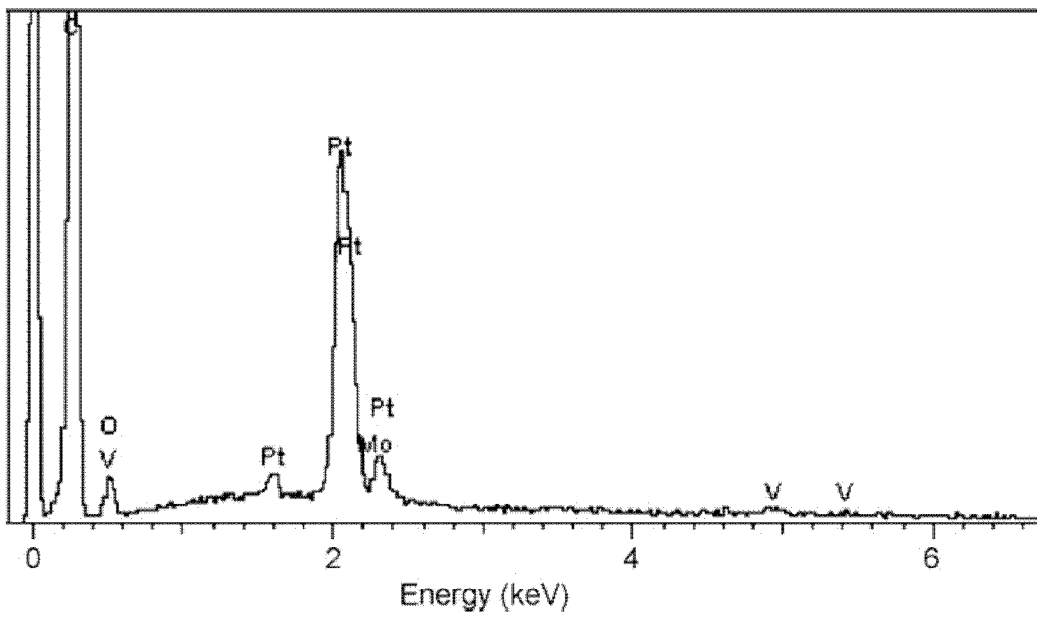


图 1

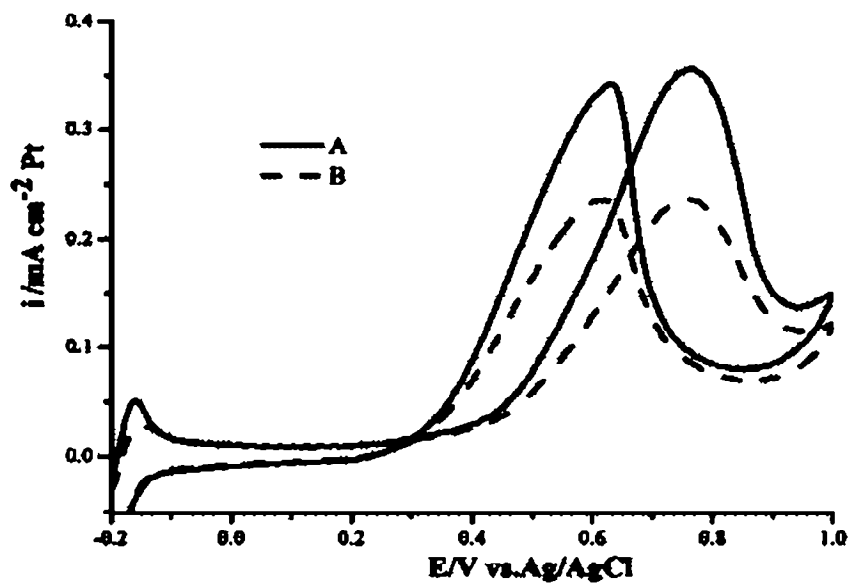


图 2

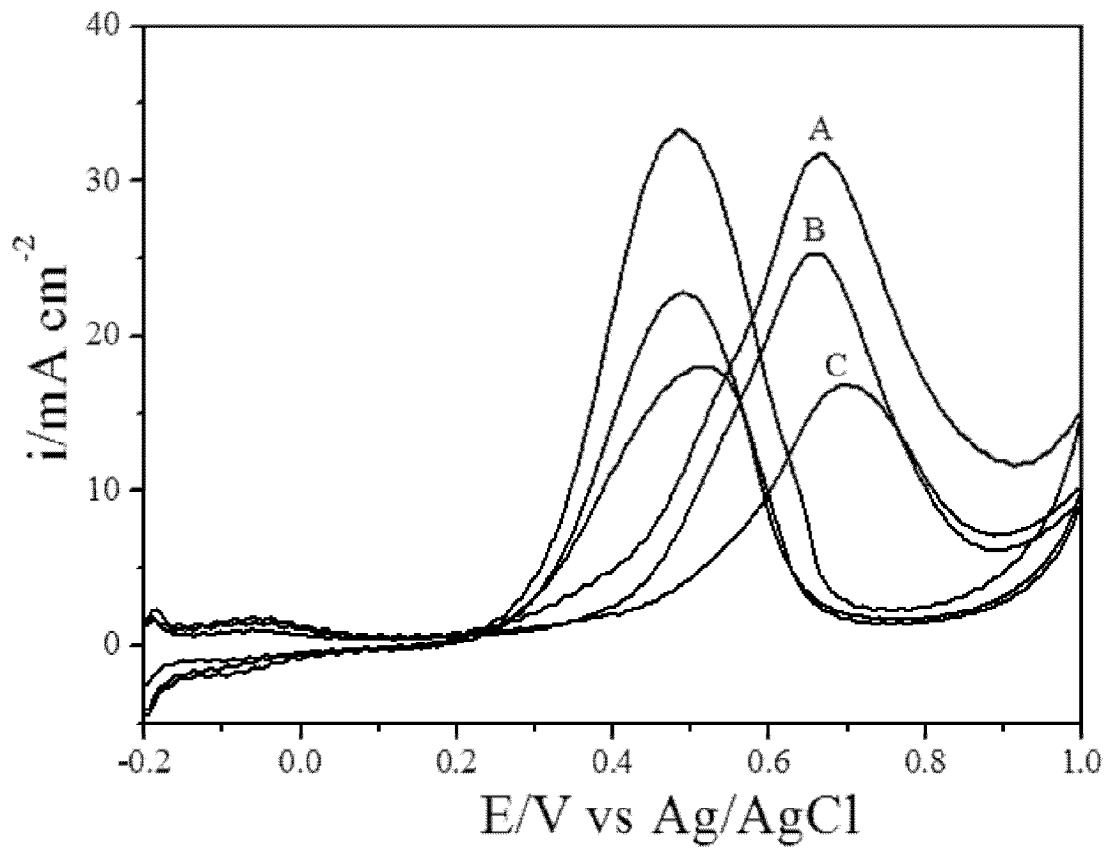


图 3