



(21) 申请号 202111554095.8

(22) 申请日 2021.12.17

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114243035 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(73) 专利权人 厦门大学  
地址 361000 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 李剑锋 阿尧林

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所  
有限公司 35204  
专利代理师 张松亭 游学明

(51) Int. Cl.  
H01M 4/88 (2006.01)  
H01M 4/92 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101380584 A, 2009.03.11

审查员 李莹

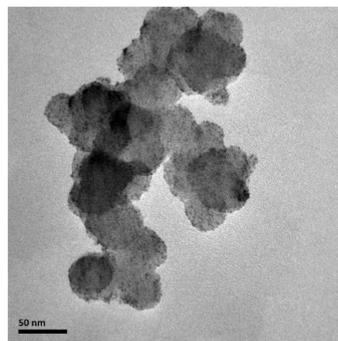
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,具体包括如下步骤:(1) 配制碳载体乙二醇溶液;(2) 配制氯铂酸乙二醇溶液;(3) 配制氢氧化钠乙二醇溶液;(4) 将氯铂酸乙二醇溶液或含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中,加入氢氧化钠乙二醇溶液,调节pH值至8-12;(5) 向混合溶液中加入还原剂;(6) 将上述混合溶液置于油浴锅中在保护气氛中反应,反应结束后经过滤、洗涤、真空干燥;(7) 将真空干燥后的粉末研磨后置于管式炉中,在还原气氛中退火。本发明制备的Pt/C或PtM/C催化剂在保持高金属含量的条件下同时可以保持优异的ORR催化活性;本发明提供的制备方法可以解决Pt/C或PtM/C催化剂中Pt或PtM团聚或烧结现象。



1. 一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其中M=Co、Ni、Fe、Zn,其特征在於,包括如下步骤:

(1) 配制碳载体乙二醇溶液:将碳载体加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

(2) 配制氯铂酸乙二醇溶液:将氯铂酸晶体溶解于分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

(3) 配制氢氧化钠乙二醇溶液:将氢氧化钠加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

(4) 按照体积比为2-5:10将氯铂酸乙二醇溶液或含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中,超声分散20-40min;缓慢加入氢氧化钠乙二醇溶液调节溶液pH值至11-12,超声分散40-80min;

(5) 向步骤(4)所得混合溶液中加入还原剂,还原剂与碳载体的质量比为1:8-12,还原剂为葡萄糖,超声分散20-40min;

(6) 将步骤(5)所得混合溶液置于油浴锅中在保护气氛中反应,温度为100-200℃,保护气氛为氩气,反应时间为3-5h,反应结束后进行过滤、洗涤、真空干燥;

(7) 将步骤(6)真空干燥后的粉末研磨后置于管式炉中,在还原气氛中退火;退火后需要进行后处理,后处理的具体过程为:将催化剂样品浸渍于含有0.05M的 $H_2SO_4$ 和10mg/mL的氯亚铂酸钾混合溶液中,再经超声、搅拌、过滤、洗涤、真空干燥。

2. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(1)中碳载体为XC-72R,碳载体与乙二醇溶液的配比为100-300mg:100mL。

3. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(2)中氯铂酸晶体与乙二醇溶液的配比为1-5g:100mL。

4. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(3)中氢氧化钠乙二醇溶液的浓度为0.5-5M。

5. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(4)中氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备Pt/C,含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备PtM/C。

6. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(4)中含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液中铂与过渡金属M前驱体的物质质量比为3-8:1,过渡金属M前驱体为乙酰丙酮钴、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铁或者乙酰丙酮锌中的一种。

7. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(7)中还原气氛为纯氢气或者含有5%的氨气的氩气。

8. 如权利要求1所述的一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其特征在於,所述步骤(7)中退火工艺为:退火需要分段进行,先从室温升至120-180℃,升温速率为5-20℃/min,保温2h;继续升温至520-580℃,升温速率仍然为5-20℃/min,保温3h。

## 一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池催化剂技术领域,具体涉及一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法。

### 背景技术

[0002] 燃料电池一般是指将氢或者富氢燃料(如天然气、汽油、甲醇等)的化学能直接以电化学反应方式转换为电能的装置,作为燃料的氢气和作为氧化剂的氧气(或空气中的氧)源源不断输送到燃料电池的两个电极表面,发生电化学反应输出电能。金属燃料电池也称金属空气电池,是用金属燃料代替氢而形成的一种新概念的燃料电池,将锌、铝等金属像燃料氢一样提供到电池中的反应位置,它们与氧一起构成一个连续的电能产生装置,金属燃料电池具有低成本、无毒、无污染、放电电压平稳、高比能量和高比功率等优点,又有丰富的资源,还能再生利用,而且比氢燃料电池结构简单,是很有发展和应用前景的新能源。

[0003] 催化剂作为燃料电池电堆的核心材料,其综合性能直接关系到燃料电池技术的核心竞争力及其产业化前景。由于Pt具有良好的分子吸附、离解特性,因此碳负载的Pt及Pt基催化剂被认为是目前燃料电池及金属-空气电池的最佳阴极催化剂。考虑到燃料电池与金属-空气电池中存在的气体、水、电子等的传递现象,燃料电池和金属-空气电池的膜电极都应该是越薄越好,这样更有利于电池性能的提升。但是,随着Pt或者PtM(M=Co、Ni、Fe、Zn)在负载型催化剂中含量的上升,会导致Pt或者PtM位点的团聚或者烧结,严重的影响催化剂的ORR(氧还原反应)表现,这也阻碍了燃料电池和金属-空气电池技术的发展。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺陷,提供一种高金属含量的Pt/C及PtM/C(M=Co、Ni、Fe、Zn)催化剂制备方法,解决Pt或者PtM位点的团聚或者烧结,严重影响催化剂的ORR(氧还原反应)表现的问题。

[0005] 为了实现以上目的,本发明的技术方案之一为:一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其中M=Co、Ni、Fe、Zn具体包括如下步骤:

[0006] (1) 配制碳载体乙二醇溶液:将碳载体加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0007] (2) 配制氯铂酸乙二醇溶液:将氯铂酸晶体溶解于分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0008] (3) 配制氢氧化钠乙二醇溶液:将氢氧化钠加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0009] (4) 按照体积比为2-5:10将氯铂酸乙二醇溶液或含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中,超声分散20-40min;然后缓慢加入氢氧化钠乙二醇溶液,调节溶液pH值至8-12,超声分散40-80min;

[0010] (5) 向步骤(4)所得混合溶液中加入还原剂,还原剂与碳载体的质量比为1:8-12,

还原剂为葡萄糖,超声分散20-40min;

[0011] (6)将步骤(5)所得混合溶液置于油浴锅中在保护气氛中反应,反应结束后进行过滤、洗涤、真空干燥;

[0012] (7)将步骤(6)真空干燥后的粉末研磨后置于管式炉中,在还原气氛中退火。

[0013] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(1)中XC-72R的碳载体与乙二醇溶液的配比为100-300mg:100mL。

[0014] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(2)中氯铂酸晶体与乙二醇溶液的配比为1-5g:100mL。

[0015] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(3)中氢氧化钠乙二醇溶液的浓度为0.5-5M。

[0016] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(4)中氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备Pt/C,含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备PtM/C。

[0017] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(4)中含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液中铂与过渡金属M前驱体的物质质量比为3-8:1;过渡金属M前驱体为乙酰丙酮钴、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铁或者乙酰丙酮锌中的一种。

[0018] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(6)中油浴锅的温度为100-200℃,保护气氛为氩气,反应时间为3-5h。

[0019] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(7)中还原气氛为纯氢气或者含有5%的氨气的氩气。

[0020] 在本发明一较佳实施例中,所述步骤(7)中退火工艺为:退火需要分段进行,先从室温升至120-180℃,升温速率为5-20℃/min,保温2h;继续升温至520-580℃,升温速率仍然为5-20℃/min,保温3h。

[0021] 在本发明一较佳实施例中,制备PtM/C催化剂还包括经步骤(7)退火后需要进行后处理,后处理的具体过程为:将催化剂样品浸渍于含有0.05M的 $H_2SO_4$ 和10mg/mL的氯亚铂酸钾混合溶液中,再经超声、搅拌、过滤、洗涤、真空干燥。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0023] 1.本发明制备的Pt/C或PtM/C催化剂的金属含量可高达40-50%,催化性能优于目前性能最佳的商业Pt/C。

[0024] 2.本发明制备的Pt/C或PtM/C催化剂中Pt或PtM无明显团聚或者烧结的现象;

[0025] 3.本发明制备的Pt/C或PtM/C催化剂在保持高金属含量的条件下同时可以保持优异的ORR催化活性。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1制备的Pt/C催化剂的TEM图。

[0027] 图2为本发明实施例2制备的PtM/C催化剂的TEM图。

[0028] 图3为本发明实施例1制备的Pt/C催化剂与JM公司商业化Pt/C催化剂在0.1M氧气饱和的 $HClO_4$ 溶液中的极化曲线对比图。

[0029] 图4为本发明实施例2制备的PtM/C催化剂与JM公司商业化Pt/C催化剂在0.1M氧气饱和的 $HClO_4$ 溶液中的极化曲线对比图。

## 具体实施方式

[0030] 一种高金属含量的Pt/C及PtM/C催化剂制备方法,其中M=Co、Ni、Fe、Zn,具体包括如下步骤:

[0031] (1) 配制碳载体乙二醇溶液:将碳载体加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0032] (2) 配制氯铂酸乙二醇溶液:将氯铂酸晶体溶解于分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0033] (3) 配制氢氧化钠乙二醇溶液:将氢氧化钠加入到分析纯的乙二醇溶液中,超声分散20-40min;

[0034] (4) 按照体积比为2-5:10将氯铂酸乙二醇溶液或含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中,超声分散20-40min;然后缓慢加入氢氧化钠乙二醇溶液,调节溶液pH值至8-12,超声分散40-80min;

[0035] (5) 向步骤(4)所得混合溶液中加入还原剂,还原剂与碳载体的质量比为1:8-12,还原剂为葡萄糖,超声分散20-40min;

[0036] (6) 将步骤(5)所得混合溶液置于油浴锅中在保护气氛中反应,反应结束后进行过滤、洗涤、真空干燥;

[0037] (7) 将步骤(6)真空干燥后的粉末研磨后置于管式炉中,在还原气氛中退火。

[0038] 所述步骤(1)中碳载体为XC-72R,碳载体与乙二醇溶液的配比为100-300mg:100mL。

[0039] 所述步骤(2)中氯铂酸晶体与乙二醇溶液的配比为1-5g:100mL。

[0040] 所述步骤(3)中氢氧化钠乙二醇溶液的浓度为0.5-5M。

[0041] 所述步骤(4)中氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备Pt/C,含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液滴加入碳载体乙二醇溶液中用于制备PtM/C。

[0042] 所述步骤(4)中含有过渡金属M前驱体的氯铂酸乙二醇溶液中铂与过渡金属M前驱体的物质质量比为3-8:1;过渡金属M前驱体为乙酰丙酮钴、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铁或者乙酰丙酮锌中的一种。

[0043] 所述步骤(6)中油浴锅的温度为100-200℃,保护气氛为氩气,反应时间为3-5h。

[0044] 所述步骤(7)中还原气氛为纯氢气或者含有5%的氨气的氩气。

[0045] 所述步骤(7)中退火工艺为:退火需要分段进行,先从室温升至120-180℃,升温速率为5-20℃/min,保温2h;继续升温至520-580℃,升温速率仍然为5-20℃/min,保温3h。

[0046] 制备PtM/C催化剂还包括经步骤(7)退火后需要进行后处理,后处理的具体过程为:将催化剂样品浸渍于含有0.05M的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和10mg/mL的氯亚铂酸钾混合溶液中,再经超声、搅拌、过滤、洗涤、真空干燥。

[0047] 以下结合附图和具体实施例对本发明做进一步解释。

[0048] 实施例1

[0049] 制备一种高金属含量的Pt/C催化剂,具体制备方法如下:

[0050] (1) 取180mg苏州晟尔诺科技有限公司生产的卡博特XC-72R的碳载体加入100mL乙二醇溶液中,超声分散半小时;

[0051] (2) 取31.8mL已经配制好的0.01g/ml氯铂酸的分析纯乙二醇溶液,滴加入步骤1)

溶液中,继续超声分散半小时;

[0052] (3)取1M的NaOH的乙二醇溶液,调节步骤2)溶液的pH值至11;

[0053] (4)将步骤(3)的混合溶液超声1小时;

[0054] (5)向步骤4)中的溶液中加入葡萄糖作为还原剂,加入的葡萄糖与碳载体的质量比为1:10;

[0055] (6)将步骤(5)中的溶液继续超声分散半小时;

[0056] (7)将步骤(6)中的溶液置于150℃的油浴锅中,在氩气氛围中,反应4小时;

[0057] (8)将步骤(7)的溶液,过滤、洗涤、真空干燥;

[0058] (9)将步骤(8)中样品置于管式炉中退火,在氢气氛围中,从室温升至150℃,在该温度保温2小时,升温速率为10℃/min;再将温度继续升至550℃,在该温度下保温3小时,升温速率为10℃/min,从而制得Pt/C催化剂,Pt/C催化剂的TEM图如图1所示。

[0059] 从图1可以看出,Pt/C催化剂颗粒分散均匀,没有明显的团聚现象。

[0060] 将制得的Pt/C催化剂分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声1小时,待其均匀分散后,滴在玻碳电极上;在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的 $\text{HClO}_4$ 溶液,先在氩气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中,在0.05V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化;然后在氧气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在1600rpm下的半波电位,扫描速率为10mV/s,测得极化曲线。

[0061] 实施例2

[0062] 制备一种高金属含量的PtM/C催化剂,具体方法如下:

[0063] (1)取180mg苏州晟尔诺科技有限公司生产的卡博特XC-72R的碳载体加入100mL乙二醇溶液中,超声分散半小时;

[0064] (2)取31.8mL已经配制好的0.01g/ml氯铂酸的分析纯乙二醇溶液,缓慢加入铂的物质质量5倍的乙酰丙酮镍,超声分散;然后将该混合液缓慢加入到步骤(1)中的溶液中,继续超声分散半小时;

[0065] (3)取1M的NaOH的乙二醇溶液,调节步骤(2)溶液的pH值至11;

[0066] (4)将步骤(3)的混合溶液超声1小时;

[0067] (5)向步骤(4)中的溶液中加入葡萄糖作为还原剂,加入的葡萄糖与碳载体的质量比为1:10;

[0068] (6)将步骤(5)中的溶液继续超声分散半小时;

[0069] (7)将步骤(6)中的溶液置于150℃的油浴锅中,在氩气氛围中,反应4小时;

[0070] (8)将步骤(7)的溶液,过滤、洗涤、真空干燥;

[0071] (9)将步骤(8)中样品置于管式炉中退火,在氢气氛围中,从室温升至150℃,在该温度保温2小时,升温速率为10℃/min;再将温度继续上升至550℃,在该温度下保温3小时,升温速率为10℃/min;

[0072] (10)将步骤(9)退火制得的样品置于含有0.05M的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和10mg/mL的氯亚铂酸钾混合溶液中进行后处理,经超声、搅拌、过滤、洗涤、真空干燥,最终制得PtM/C催化剂。

[0073] PtM/C催化剂的TEM图如图2所示,从图2可以看出:该催化剂颗粒分散良好,粒径均一,且无明显的团聚现象。

[0074] 将上述后处理后的PtM/C催化剂分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声1小时,待

其均匀分散后,滴在玻碳电极上;在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的 $\text{HClO}_4$ 溶液,先在氩气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中,在0.05V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化;然后在氧气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在1600rpm下的半波电位,扫描速率为10mV/s,测得极化曲线。

[0075] 对比例1

[0076] 以JM公司商业化的Pt/C催化剂(20%铂碳)作为对比例。

[0077] 将JM公司商业化的Pt/C催化剂分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声1小时,待其均匀分散后,滴在玻碳电极上;在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的 $\text{HClO}_4$ 溶液,先在氩气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中,在0.05V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化;然后在氧气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在1600rpm下的半波电位,扫描速率为10mV/s,测得极化曲线。

[0078] 将实施例1制备的Pt/C催化剂与JM公司商业化Pt/C催化剂分别在0.1M氧气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中的极化曲线做对比,对比结果如图3所示,从图3可知:Pt/C催化剂的半波电位明显高于商业Pt/C催化剂,拥有优异的催化活性。

[0079] 将实施例2制备的PtM/C催化剂与JM公司商业化Pt/C催化剂分别在0.1M氧气饱和的 $\text{HClO}_4$ 溶液中的极化曲线作对比,对比结果如图4所示,从图4可知:PtM/C催化剂的半波电位明显高于商业Pt/C催化剂,拥有优异的催化活性。

[0080] 上述实施例仅是本发明的优化实施方法,用以例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。应当指出,对于任何熟习此项技艺的人士在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修改,这些修改也应视为本发明的保护范畴。

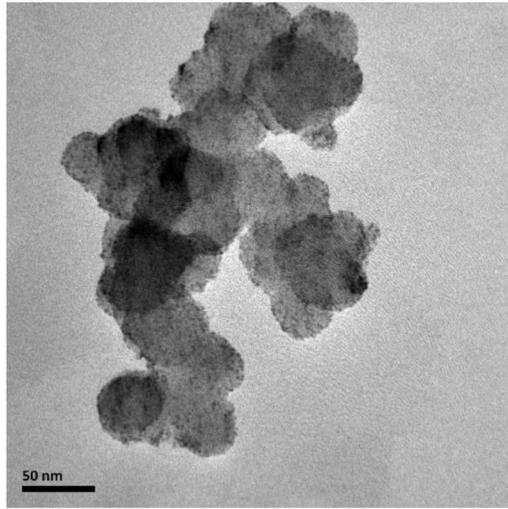


图1

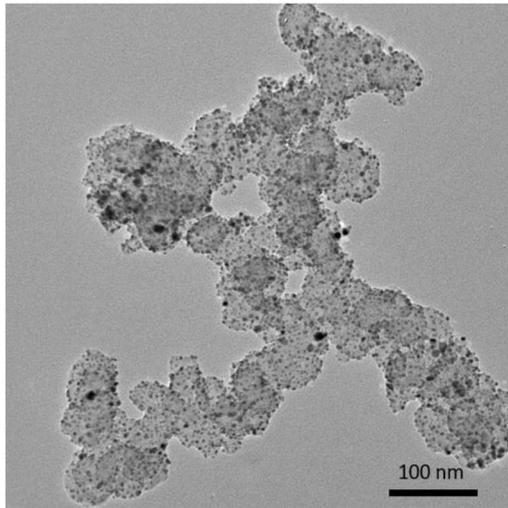


图2

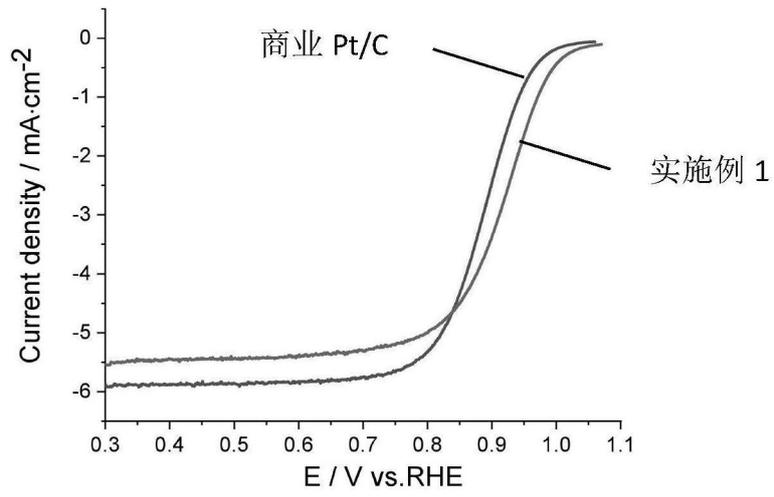


图3

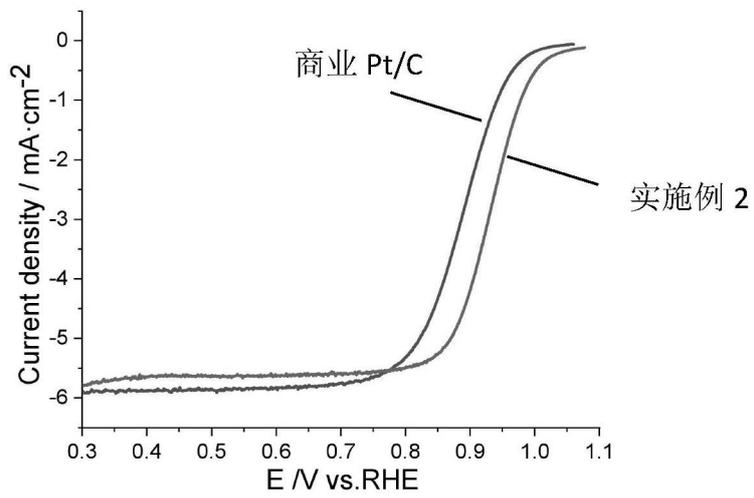


图4