



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111054334 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 09

(21) 申请号 202010045604.3

(22) 申请日 2020.01.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111054334 A

(43) 申请公布日 2020.04.24

(73) 专利权人 浙江高成绿能科技有限公司  
地址 313100 浙江省湖州市长兴县经济开  
发区太湖大道2303号

(72) 发明人 宁星杰 侯向理 姚宇希

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限  
公司 33246  
专利代理师 裴金华

(51) Int. Cl.  
B01J 23/63 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101664685 A, 2010.03.10

CN 109935847 A, 2019.06.25

CN 101436670 A, 2009.05.20

审查员 靳佳蕾

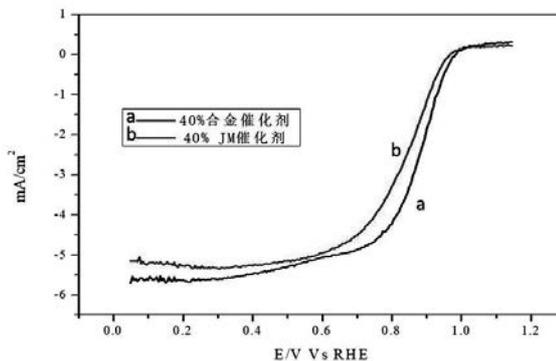
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种高活性负载型二元合金催化剂的制备  
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高活性负载型二元合金  
催化剂的制备方法。本发明的一种高活性负载型  
二元合金催化剂的制备方法操作简便,工艺简  
单,易于实现批量化生产;且适合制备多种二元  
合金催化剂,有效提高催化剂的活性和稳定性。



1. 一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、分别配制铂盐前驱体溶液和过渡金属盐前驱体溶液;

S2、将所述铂盐前驱体溶液、碳载体、乙二醇在冰浴条件下进行超声处理得第一混合溶液;

S3、将所述过渡金属盐前驱体溶液、硼氢化钠的乙醇溶液在惰性气氛下、70~90℃的温度下搅拌反应30~60min,直至溶液完全变色得第二混合溶液;

S4、惰性气氛下,将所述第一混合溶液加入到所述第二混合溶液中,同时加入碱液,70~90℃下搅拌反应30~60min,之后加入还原剂,继续搅拌反应2~3h得第三混合液;所述的还原剂为甲酸;

S5、待所述第三混合液冷却后加入质量分数30%的硫酸,之后静置、洗涤、抽滤得到沉淀物;

S6、将所述沉淀物在惰性气氛下、80~100℃烘干,之后在160~220℃下真空干燥2~3h即得到电催化剂。

2. 如权利要求1所述的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述铂盐为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述过渡金属盐为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中的任意一种。

4. 如权利要求1所述的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述碳载体为导电碳黑、碳纳米管中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中反应温度从室温升至70~90℃,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ - $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,之后在70~90℃下继续搅拌反应30~60min。

6. 如权利要求1-5任一项所述的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述超声处理时间为1~2h。

## 一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池技术领域，

[0002] 尤其是，本发明涉及一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0003] 燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转换为电能的装置，作为一种新型绿色能源技术，相比于内燃机，其具有无污染、燃料来源广、能量转化率高、储存和运输方便等优点，因此受到越来越多研究者的青睐。质子交换膜燃料电池是燃料电池中的一种，是实现氢能广泛应用的理想能量转换装置。

[0004] 电催化剂是质子交换膜燃料电池的关键材料之一，其性能的好坏直接影响电极阴极的氧化性能。目前市面上主要采用贵金属铂作为活性组分，但是其价格昂贵，资源匮乏，且采用单一金属铂制备的电催化剂稳定性较差，催化活性衰减的很快。

[0005] 为更合理的利用金属铂，提高电催化剂的催化活性，并且提升其稳定性，研究者将过渡金属添加于Pt/C催化剂中，制备二元或者多元电催化剂。现有技术的合金催化剂虽然可以解决电催化剂稳定性较差、催化活性衰减快的问题，但通常这些合金催化剂的制备工艺较复杂，不能够实现批量规模化生产，限制了其在工业上的应用。

### 发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法。

[0007] 为解决上述问题，本发明采用如下技术方案：

[0008] 一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0009] S1、分别配制铂盐前驱体溶液和过渡金属盐前驱体溶液；

[0010] S2、将所述铂盐前驱体溶液、碳载体、乙二醇在冰浴条件下进行超声处理得第一混合溶液；

[0011] S3、将所述过渡金属盐前驱体溶液、硼氢化钠的乙醇溶液在惰性气氛下、70~90℃的温度下搅拌反应30~60min，直至溶液完全变色得第二混合溶液；

[0012] S4、惰性气氛下，将所述第一混合溶液加入到所述第二混合溶液中，同时加入碱液，70~90℃下搅拌反应30~60min，之后加入还原剂，继续搅拌反应2~3h得第三混合液；

[0013] S5、待所述第三混合液冷却后加入硫酸，之后静置、洗涤、抽滤得到沉淀物；

[0014] S6、将所述沉淀物在惰性气氛下、80~100℃烘干，之后在160~220℃下真空干燥2~3h即得到电催化剂。

[0015] 优选地，所述铂盐为 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $K_2PtCl_6$ 、 $Pt(NO_3)_2$ 中的至少一种。

[0016] 优选地，所述过渡金属盐为 $Ce(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 中的任意一种。

[0017] 优选地，所述碳载体为导电碳黑、碳纳米管中的至少一种。

[0018] 优选地，所述的还原剂为甲酸、甲醛、硼氢化钠中的至少一种。

[0019] 优选地,所述步骤S3中反应温度从室温升至70~90℃,升温速率为2℃/min-5℃/min,之后在70~90℃下继续搅拌反应30~60min。

[0020] 优选地,所述超声处理时间为1~2h。

[0021] 与现有技术相比,本发明的技术效果主要体现在:

[0022] 本发明的一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法操作简便,工艺简单,易于实现批量化生产;且适合制备多种二元合金催化剂,有效提高催化剂的活性和稳定性。

### 附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1中40%二元合金催化剂的电化学循环伏安测试图;

[0024] 图2 为本发明实施例1中40%二元合金催化剂与40%Johnson Matthey铂碳催化剂(JM催化剂)的质量比活性对照图;

[0025] 图3为本发明实施例1中40%二元合金催化剂加速老化前后电化学循环伏安测试图。

### 具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图和实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 实施例1

[0028] 本发明实施例1提供一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0029] S1、将2g铂盐( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),2g铈盐( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ )分别溶解于18g水中,得到铂盐前驱体溶液和铈盐前驱体溶液;

[0030] S2、称取8g铂盐前驱体溶液、0.6g导电炭黑、50g乙二醇置于烧杯中,在冰浴条件下超声2小时;

[0031] S3、在室温条件下,称取3.2g铈盐前驱体溶液加入到三口烧瓶内,滴加10g蒸馏水,置于高纯氮气气氛下,之后滴加20g的质量分数1%的硼氢化钠乙醇溶液,在水浴80℃下进行磁力搅拌反应60min,直至溶液完全变色;为了减缓反应速率,避免贵金属团聚,提高其分散性,水浴反应温度从室温升至80℃,升温速率为2℃/min-5℃/min;

[0032] S4、将S2超声后的溶液转移至S3中的三口烧瓶内,添加20g质量分数15%的碳酸钠,在高纯氮气气氛下继续搅拌60min,然后在水浴80℃下滴加1g的甲酸,持续反应2小时;

[0033] S5、反应结束后,待溶液冷却后,滴加10g质量分数30%的硫酸,然后静置,洗涤、抽滤;

[0034] S6、将S5得到的沉淀物于氮气气氛下100℃烘干,然后在200℃下真空干燥2小时,最后得到所需电催化剂Pt-Ce/C。

[0035] 实施例2

[0036] 本发明实施例2提供一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0037] S1、将2g铂盐( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),2g铈盐( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ )分别溶解于18g水中,得到铂盐前

驱体溶液和铈盐前驱体溶液；

[0038] S2、称取6.7g铂盐前驱体溶液、0.6g碳纳米管、50g乙二醇置于烧杯中，在冰浴条件下超声1小时；

[0039] S3、在室温条件下，称取4.8g铈盐前驱体溶液加入到三口烧瓶内，滴加10g蒸馏水，置于高纯氮气气氛下，之后滴加20g的质量分数1%的硼氢化钠乙醇溶液，在水浴90℃下进行磁力搅拌反应40min，直至溶液完全变色；

[0040] S4、将S2超声后的溶液转移至S3中的三口烧瓶内，添加20g质量分数15%的碳酸钠，在高纯氮气气氛下继续搅拌30min，然后在水浴90℃下滴加1g的甲酸，持续反应2小时；

[0041] S5、反应结束后，待溶液冷却后，滴加10g质量分数30%的硫酸，然后静置，洗涤、抽滤；

[0042] S6、将S5得到的沉淀物于氮气气氛下100℃烘干，然后在200℃下真空干燥3小时，最后得到所需电催化剂Pt-Ce/C。

[0043] 实施例3

[0044] 本发明实施例3提供一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0045] S1、将2g铂盐( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )，2g钴盐( $Co(NO_3)_2$ )分别溶解于18g水中，得到铂盐前驱体溶液和钴盐前驱体溶液；

[0046] S2、称取8g铂盐前驱体溶液、0.6g碳纳米管、50g乙二醇置于烧杯中，在冰浴条件下超声1.5小时；

[0047] S3、在室温条件下，称取5.6g钴盐前驱体溶液加入到三口烧瓶内，滴加10g蒸馏水，置于高纯氮气气氛下，之后滴加20g的质量分数1%的硼氢化钠乙醇溶液，在水浴70℃下进行磁力搅拌反应40min，直至溶液完全变色；

[0048] S4、将S2超声后的溶液转移至S3中的三口烧瓶内，添加20g质量分数15%的碳酸钠，在高纯氮气气氛下继续搅拌60min，然后在水浴70℃下滴加1g的甲酸，持续反应2小时；

[0049] S5、反应结束后，待溶液冷却后，滴加10g质量分数30%的硫酸，然后静置，洗涤、抽滤；

[0050] S6、将S5得到的沉淀物于氮气气氛下80℃烘干，然后在200℃下真空干燥2小时，最后得到所需电催化剂Pt-Co/C。

[0051] 实施例4

[0052] 本发明实施例4提供一种高活性负载型二元合金催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0053] S1、将2g铂盐( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )，2g锡盐( $SnCl_2$ )分别溶解于18g水中，得到铂盐前驱体溶液和锡盐前驱体溶液；

[0054] S2、称取8g铂盐前驱体溶液、0.6g导电炭黑、50g乙二醇置于烧杯中，在冰浴条件下超声1小时；

[0055] S3、在室温条件下，称取1.6g锡盐前驱体溶液加入到三口烧瓶内，滴加10g蒸馏水，置于高纯氮气气氛下，之后滴加20g的质量分数1%的硼氢化钠乙醇溶液，在水浴80℃下进行磁力搅拌反应30min，直至溶液完全变色；

[0056] S4、将S2超声后的溶液转移至S3中的三口烧瓶内，添加20g质量分数15%的碳酸钠，

在高纯氮气气氛下继续搅拌60min,然后在水浴80℃下滴加1g的甲酸,持续反应2小时;

[0057] S5、反应结合后,待溶液冷却后,滴加10g质量分数30%的硫酸,然后静置,洗涤、抽滤;

[0058] S6、将S5得到的沉淀物于氮气气氛下90℃烘干,然后在160℃下真空干燥2小时,最后得到所需电催化剂Pt-Sn/C。

[0059] 应用例

[0060] (1)取本发明实施例1制备的电催化剂Pt-Ce/C用于电化学循环伏安测试,测试条件如下:催化剂测试电极制备:称取5mg催化剂于50mL烧杯中,滴加5mL 0.45wt% Nafion 异丙醇溶液,冰水浴混合超声30min得到墨汁状溶液;用微移液枪移取5微升溶液缓慢滴加到电极上,待红外灯烘干后于电解液中进行测量。

[0061] 电化学CV测试采用RHE可逆氢电极做参比电极,Wavedriver 电化学工作站,三电极体系,Pt丝做对电极,5mm玻碳电极为工作电极,在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中进行循环伏安测试,测试电压为0.03-1.15V(RHE可逆氢电极),扫描速率为50mv/s。测试前电解液先通氮气30min吹赶空气。

[0062] 测试结果如图1所示,图1表明,本发明实施例1制备的Pt-Ce/C催化剂

[0063] 电化学面积可达42m<sup>2</sup>/g,略小于目前商用Pt/C催化剂。

[0064] (2)取本发明实施例1制备的电催化剂Pt-Ce/C与Johnson Matthey铂碳催化剂(JM催化剂)进行催化活性对比,实验条件为:

[0065] 催化剂测试电极制备:称取5mg催化剂于50mL烧杯中,滴加5mL 0.45wt% Nafion 异丙醇溶液,冰水浴混合超声30min得到墨汁状溶液;用移液枪移取5微升溶液缓慢滴加到电极上,待红外灯烘干后于电解液中进行测量。

[0066] 采用RHE可逆氢电极做参比电极,Wavedriver 电化学工作站,Pine旋转圆盘电极,三电极体系,Pt丝做对电极,5mm玻碳电极为工作电极,在0.1mol/L的HClO<sub>4</sub>溶液和0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中进行LSV测试,测试电压为0.03-1.15V(RHE可逆氢电极),转速为1600rpm,扫描速率为5mv/s。测试前电解液先通氧气30min,使溶液中氧气饱和。

[0067] 活性对比结果如图2所示,图2表明,本发明实施例1制备的Pt-Ce/C催化剂的质量活性要优于同载量的商用JIM Pt/C催化剂。

[0068] (3)取本发明实施例1制备的电催化剂Pt-Ce/C进行加速老化电化学循环伏安测试,测试条件为:采用可逆氢电极做参比电极,Wavedriver 电化学工作站,三电极体系,Pt丝做对电极,5mm玻碳电极为工作电极,在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中进行循环伏安加速老化测试,测试电压为0.6-1.0V。扫描速率为100mv/s。测试催化剂老化前后性能衰减。实验圈数为30000圈。

[0069] 测试结果如图3所示,图3表明,本发明实施例1制备的Pt-Ce/C催化剂

[0070] 抗腐蚀能力较好,经过30000圈的加速实验,其电化学面积衰减率小于40%。

[0071] 本发明不局限于上述具体的实施方式,本发明可以有各种更改和变化。凡是依据本发明的技术实质对以上实施方式所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

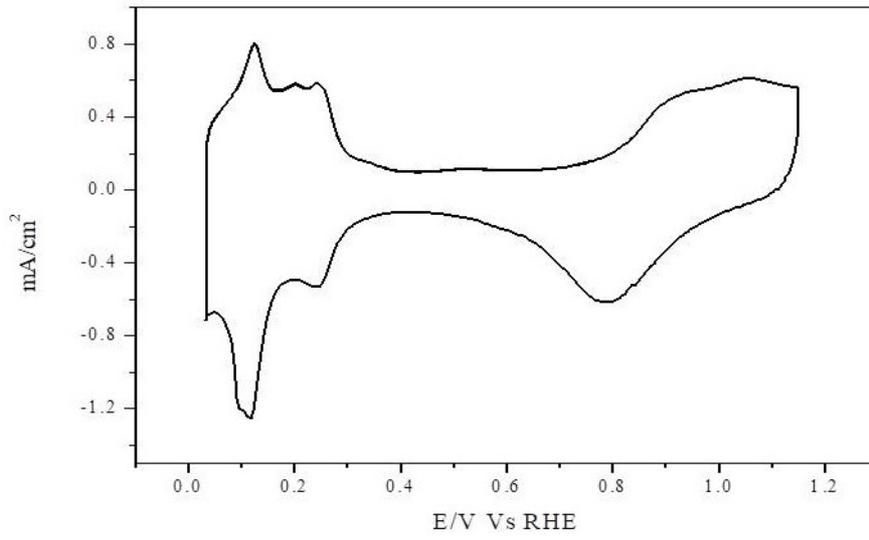


图1

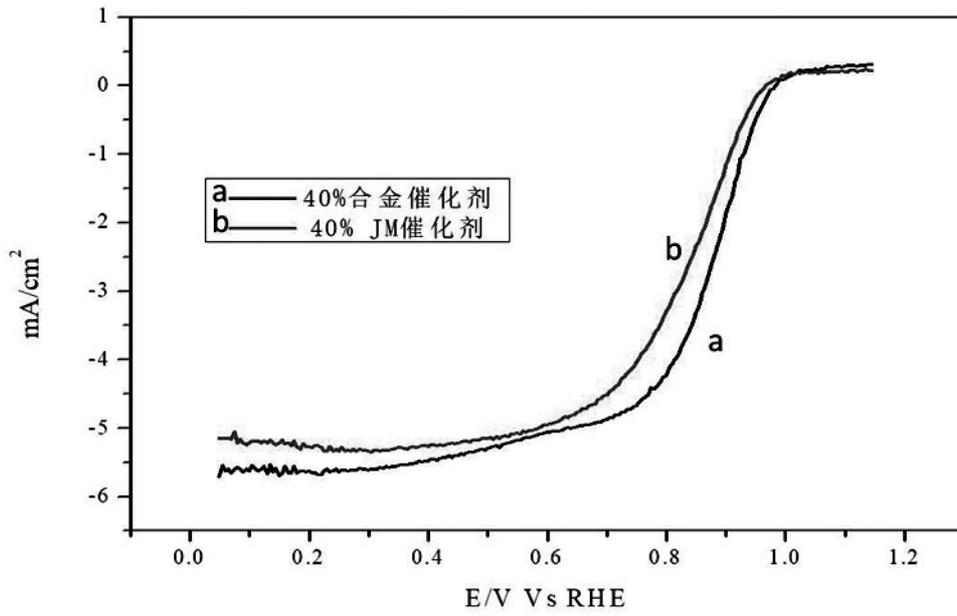


图2

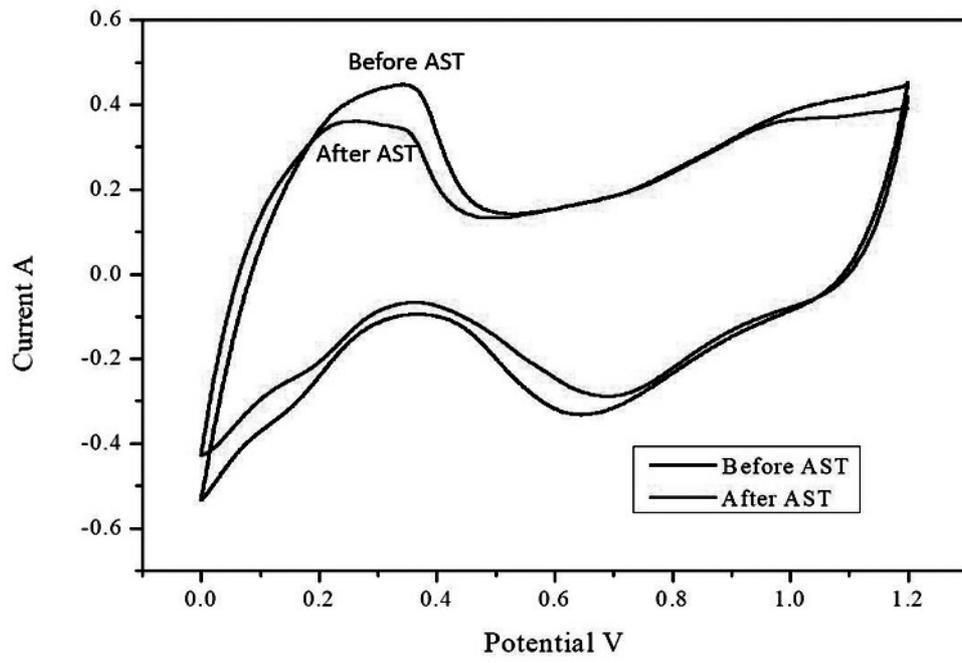


图3