

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2023年6月22日 (22.06.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/109510 A1**

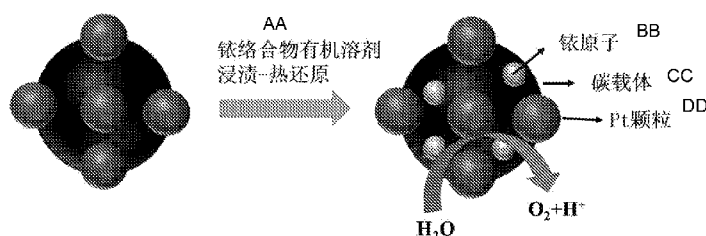
- (51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)  
*H01M 4/92* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/135189
- (22) 国际申请日: 2022年11月29日 (29.11.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202111556618.2 2021年12月17日 (17.12.2021) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号, Guangdong 511458 (CN)。广州现代产业技术研究院 (GUANGZHOU INSTITUTE OF MODERN INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广

东省广州市南沙区环市大道南25号南沙科技创新中心, Guangdong 511458 (CN)。

- (72) 发明人: 廖世军 (LIAO, Shijun); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号, Guangdong 511458 (CN)。张笑容 (ZHANG, Xiaorong); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号, Guangdong 511458 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦B塔4416, Guangdong 510620 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) **Title:** FUEL CELL CARBON-SUPPORTED PLATINUM-BASED ANTI-REVERSE ELECTRODE CATALYST THAT HAS UNDERGONE SURFACE MODIFICATION USING SMALL AMOUNT OF HIGHLY DISPERSED IRIIDIUM, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂及其制备方法与应用



- AA Iridium complex organic solvent soaking-heat reduction  
BB Iridium atom  
CC Carbon carrier  
DD Pt particles

图1

(57) **Abstract:** Disclosed are a fuel cell platinum-based anti-reverse-electrode catalyst that has undergone surface modification using a small amount of highly dispersed iridium, a preparation method therefor, and a use thereof. The method comprises: soaking a platinum-based catalyst by using an iridium complex organic solvent, then carrying out heat treatment under a specific atmosphere, such that iridium atoms are highly dispersed on the surface of the platinum-based catalyst; dissolving an iridium precursor into a mixed solution of water and alcohol, adding a complexing agent, and uniformly stirring at room temperature; weighing the platinum-based catalyst, wetting the platinum-based catalyst by using deionized water, and mixing the platinum-based catalyst with the solution obtained in step 1 and carrying out ultrasonic treatment; transferring the mixture into a constant-temperature water bath and evaporating a solvent; transferring to a quartz boat the material that has been subjected to solvent evaporation, placing the quartz boat into a tubular furnace, and carrying out reduction heat treatment under a specific atmosphere to obtain a platinum-based catalyst that has undergone surface modification using a small amount of highly dispersed iridium. In the present invention, the difficulties of anti-reverse electrodes in fuel cells is addressed and the amount used of the precious metal iridium is greatly reduced, thereby having important significance for promoting the large-scale commercialization of fuel cells.

WO 2023/109510 A1

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,  
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

**(84)** 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

**(57) 摘要:** 本发明公开了一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂及其制备方法与应用。该方法为: 采用铈络合物有机溶剂浸渍铂基催化剂, 然后通过特定气氛下热处理, 使铈原子在铂基催化剂表面高度分散; 将铈前驱体溶解到水和醇的混合溶液中, 加入络合剂, 室温下搅拌均匀; 称取铂基催化剂, 用去离子水润湿, 与步骤一所得溶液混合, 超声; 将上述混合物转移到恒温水浴槽中, 蒸干溶剂; 将蒸干溶剂后的物料转移到石英舟, 置于管式炉中, 在特定气氛下还原热处理, 制得表面修饰有少量高度分散铈的铂基催化剂。本发明既解决了燃料电池的抗反极难题, 又大幅度降低了贵金属铈的用量, 对于促进燃料电池大规模商业化具有重要意义。

# 一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂及其制备方法与应用

## 技术领域

[0001] 本发明属于新能源质子交换膜燃料电池技术领域，涉及一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂及其制备方法与应用。

## 背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池（PEMFC）具有能量转换效率高、零排放、启动速度快等重要优点，在交通运输、通讯、航空/航天以及水下潜艇等领域具有广阔的应用前景。目前，成本和耐久性PEMFC商用化的两大主要技术壁垒。其中，耐久性表示材料或产品抵抗自身和客观环境双重因素长期破坏作用的能力。通常，除了材料本身的老化、失活等因素外，燃料电池的运行工况是影响其耐久性的重要因素，影响耐久性的工况有启停、结冰/融冰，高电位，变载和干/湿循环等。启停、变载工况和外部环境造成质子交换膜燃料电池阳极燃料气欠气时，膜电极上常常会出现水电解和碳腐蚀同时进行的反应，且这些反应成为电子和质子的来源，即电极的反极现象。膜电极的反极会带来严重的问题，碳载体的腐蚀会导致铂纳米颗粒的快速长大和催化剂的活性快速下降，同时，反极过程会产生大量的热量，引起质子膜的穿孔并进而引发膜电极短路，最终导致灾难性的电池故障。优化系统控制策略是燃料电池汽车开发常用的避免反极现象发生的有效方法，但是目前更通行和获得更高的认可的方法是开发具有抗反极性能的催化剂。目前广泛使用的抗反极催化剂的活性成分主要是铈或者铈的氧化物，一旦出现反极现象时，铈催化剂可以使得水分子的分解反应优先进行而析出氧气和氢气，从而达到抑制碳氧化反应、保护碳载体不会被氧化的效果。

[0003] 目前的抗反极技术主要是在铂碳催化剂层中添加含有铈的催化剂物质，或者直接制备和使用含有铈的碳载铂基催化剂，铈的使用量通常高达铂的三分之一到五分之一，增加了燃料电池的制造成本。

[0004] 中国专利申请CN113178582A公开了一种质子交换膜燃料电池抗反极阳极催化剂

，所述抗反极阳极催化剂为碳纳米管负载的铂铱合金，阳极催化层使用该催化剂时无需额外添加抗反极添加剂，避免了直接加入铱或者氧化铱引起的团聚。但是该发明所提供的抗反极催化剂中铂铱摩尔比为6~1: 1，铱的用量较大，同时铱的利用率不高，导致使用该催化剂制备的膜电极不具备显著增强的反极耐受性能。

[0005] 中国专利申请CN112838224A公开了一种质子交换膜燃料电池膜电极抗反极添加剂及其制备方法，所述添加剂包括使用硼氢化钠还原法制备的自支撑式铱钴合金催化剂，阳极引入该发明所述抗反极添加剂后能够有效提高膜电极的抗反极性能，能有效缓解反极导致的阳极催化层的碳腐蚀和铂颗粒的团聚。但是该发明所述添加剂粒径高达100nm，而且该添加剂在阳极催化层中的载量较大，消耗较多铱的同时，会使催化层的厚度明显增加，导致大电流密度下膜电极传质阻抗增大。

[0006] 中国专利申请CN111082078A公开了一种高性能且抗电压反极的膜电极组件的制备方法，所述的膜电极在阳极制备过程中添加铱钌单质或氧化物等电解水催化材料，阳极引入该催化材料后能有效减缓因欠气而造成的反极对膜电极性能的伤害。但是该发明所述抗电压反极膜电极通过向阳极添加电解水催化材料获得，该催化材料在制备阳极浆料时难以分散均匀，而且金属氧化物的导电性较差，造成铱钌等金属或金属氧化物的有效利用率大幅度降低，膜电极反耐受性较低，导致铱钌等金属用量的增大和成本的提升，另外，向催化层直接添加金属或金属氧化物会造成金属颗粒的团聚，导致电解水催化活性降低。

[0007] 铱为资源量极少的贵金属元素，其价格十分昂贵，燃料电池膜电极中大量使用铱来实现抗反极除了受到资源限制之外，也会大大增加燃料电池的成本，妨碍燃料电池的大规模商业化进程。

[0008] 为解决目前的抗反极技术中使用铱的量过高的问题，我们尝试采用少量铱以单原子的形式表面修饰商业碳载铂基催化剂，并以此催化剂制作耐逆阳极（RTA），我们发现极少量的高度分散铱表面修饰即可有效延长电极的逆转耐受时间。本发明既解决了燃料电池的抗反极难题，又大幅度降低了贵金属铱的用量，对于促进燃料电池大规模商业化具有重要意义。

## 发明概述

## 技术问题

## 问题的解决方案

## 技术解决方案

[0009] 燃料电池膜电极具有抗反极性能对于保障燃料电池的耐久性和稳定性具有重要意义，目前被广泛使用的抗反极的方法为在催化剂层中加入含有金属铱的碳载铂基抗反极催化剂，普遍存在铱金属用量大的问题，导致燃料电池的成本升高，且抗反极效果一般。为了大幅度降低贵金属铱的使用量，提升金属铱的抗反极效果，降低燃料电池的成本，本发明提出了一种采用少量高度分散的铱表面修饰碳载铂基催化剂制备碳载铂基抗反极催化剂的方法，制得的催化剂具有抗反极效果好、铱用量低等重要优点。使用本发明的碳载铂基抗反极催化剂在保障燃料电池的耐久性稳定性的同时，可有效降低燃料电池成本。同时，本发明还解决了直接向催化层添加抗反极催化材料的颗粒团聚和导电性差的问题。本发明解决了燃料电池商业化面临的一个重要问题，对于促进燃料电池大规模商业化具有重要意义。

[0010] 本发明旨在提供一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的制备方法，该催化剂应用于膜电极时能够显著提高燃料电池的抗反极性能，降低铱的用量。

[0011] 为实现上述目的，本发明提供的技术方案为：

[0012] 一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的制备方法，利用铱络合物有机溶剂浸渍方式，使铱原子在碳载铂基催化剂的表面高度分散。

[0013] 所述制备方法包括如下步骤：

[0014] 步骤一、取少量金属铱前驱体，将其溶解后，加入络合剂，室温下搅拌均匀，制得铱的络合物溶液；

[0015] 步骤二、称取适量碳载铂基催化剂，用少量去离子水润湿，加入步骤一中搅拌均匀的溶剂，超声30min；

[0016] 步骤三、将步骤二中混合均匀的溶液转移到恒温水浴槽中，蒸干溶剂；

- [0017] 步骤四、将步骤三中蒸干溶剂后的催化剂转移到石英舟，置于管式炉中，在特定气氛下还原热处理，制得少量高度分散铱表面修饰的碳载铂基催化剂。
- [0018] 优选地，所述催化剂表面修饰负载的高度分散铱的含量为0.1%-5wt%。
- [0019] 优选地，步骤一中，所述的前驱体包括水合三氯化铱，氯铱酸，六氯铱酸铵，氯亚铱酸钾中的一种或两种。
- [0020] 优选地，步骤一中，所述的络合剂包括柠檬酸、酒石酸、水杨酸、EDTA中的一种或两种，络合剂与铱的比例为1:1-3:1（摩尔比）。
- [0021] 优选地，步骤一中，所述的铱络合物所使用的溶剂包括纯水和水与醇、酮组成的混合溶剂；所用醇类包括甲醇，乙醇，乙二醇，异丙醇中的一种以上，水和醇的体积比为1:1-1:5。所有酮类包括丙酮、环己酮等；
- [0022] 优选地，步骤二中，所述的碳载铂基催化剂包括碳载铂催化剂，以及碳负载的Pt与Ru、Fe、Ni、Co、Au或Pd形成的合金催化剂，催化剂中铂或铂合金含量为20%-60%。
- [0023] 优选地，步骤三中所述的恒温水浴槽温度控制在50-80℃。
- [0024] 优选地，步骤四中所述的特定气氛包括氢气气氛，氢氩混合气气氛，氢氮混合气气氛，空气气氛中的一种。
- [0025] 优选地，步骤四中所述还原热处理的温度为100-800℃，热处理时间为0.5-5小时。
- [0026] 优选地，所述的高度分散铱的形式包括：单原子分散、原子簇分散和亚纳米分散。
- [0027] 本发明中，一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂，催化剂表面表面修饰负载的高度分散的铱的含量为0.1-5 wt%；所述的高度分散的铱的形式包括：单原子分散、原子簇分散和亚纳米分散。
- [0028] 本发明中，一种少量高度分散铱表面修饰的碳载铂基催化剂在燃料电池中作为阴极和阳极催化剂制备的膜电极具有优异的抗反极性能。
- [0029] 本发明制备的燃料电池催化剂的抗反极评价方法为：将少量高度分散铱表面修饰的铂碳催化剂作为膜电极的阳极和阴极催化剂，采用外电路给单电池施加0.2 A/cm<sup>2</sup>的恒定电流，通过测试膜电极的反极时间，反极前后的单电池性能变化来

评价催化剂的抗反极特性。

[0030] 本发明侧重于燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的结构，旨在利用少量高度分散的铱对碳载铂基催化剂进行表面修饰，使用少量的铱有效提高膜电极的抗反极性能，极大地提高铱的利用率。

## 发明的有益效果

### 有益效果

[0031] 与现有技术相比，本发明具有的优点在于：

[0032] 1. 极少量的铱直接负载在商业碳载铂基催化剂上，制备电极时，无需单独添加专门的铱基抗反极催化剂，避免了直接添加引起的颗粒团聚和导电性不足等问题。

[0033] 2. 铱以高度分散的形式存在于商业铂碳催化剂上，极大地提高了铱的利用率，能够大幅度减少铱的使用量，有效降低了燃料电池的抗反极成本。

[0034] 3. 铱络合物有机溶剂浸渍技术，保证了铱在碳载铂基催化剂表面的高度分散。

## 对附图的简要说明

### 附图说明

[0035] 图1为少量高度分散铱表面修饰燃料电池碳载铂基催化剂的原理图；

[0036] 图2为实施例1、实施例2以及比较例催化剂的X射线衍射图；

[0037] 图3为实施例1、实施例2以及比较例催化剂的氧析出（OER）活性对比图；

[0038] 图4为实施例1、实施例2以及比较例催化剂的氧还原（ORR）活性对比图；

[0039] 图5为实施例1、实施例2以及比较例催化剂的反极时间对比图；

[0040] 图6为实施例1催化剂制备的膜电极反极前后的性能对比图；

[0041] 图7为实施例2催化剂制备的膜电极反极前后的性能对比图；

[0042] 图8为比较例催化剂制备的膜电极反极前后的性能对比图；

[0043] 图9为反极前后实施例1，2以及比较例催化剂制备的膜电极在0.8A/cm<sup>2</sup>电流密度下的电压衰减对比图。

## 发明实施例

## 本发明的实施方式

[0044] 实施例1

[0045] 碳载铂基抗反极催化剂的制备：步骤一、将2mg水合三氯化铱（铱含量54%）溶解到1ml水和乙醇的混合溶液中，水和醇体积比为1：5，加入柠檬酸，柠檬酸与铱的摩尔比为2：1，室温下搅拌均匀；

[0046] 步骤二、称取200mgJM9100（60%Pt/C）催化剂，滴入少量去离子水润湿，与步骤一所得溶液混合，超声30min；

[0047] 步骤三、将混合液转移到50℃恒温水浴槽中，蒸干溶剂；

[0048] 步骤四、将步骤三中所得催化剂转移到石英舟，置于管式炉中，在氢氩混合气氛中热处理，热处理温度为300℃，热处理时间为2h，冷却至室温后得到铱含量为0.54%（Pt/Ir质量比 $\approx$ 110：1）的碳载铂基催化剂。

[0049] 将上述催化剂制备成阳极和阴极催化层：称取0.87mg催化剂，适量的5%Nafion溶液以及异丙醇配制成催化剂浆料，其中阳极催化剂载量为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ （以贵金属计），阴极催化剂载量为 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ （以贵金属计），浆料超声分散后均匀喷涂到Nafion211膜两侧，制得膜电极。

[0050] 将上述膜电极组装至燃料电池中，进行电池性能和抗反极测试，电池性能测试的条件如下：阳极燃料为氢气，阴极氧化剂为空气，电池温度为80℃，阴阳极相对湿度为100%，阴阳极背压为200kPa。抗反极测试条件如下：电池温度80℃，阴阳极相对湿度为100%，阴阳极背压为0，阳极进气为高纯氢气，阴极为空气，外接恒流源，保证电流为 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ （阳极接恒流源正极），待膜电极电压稳定之后将阳极高纯氢气切换为高纯氮气，其他条件保持不变，设置截至电压为-2V，到达截至电压时模拟反极停止，记录燃料电池反极时间。

[0051]

[0052] 实施例2

[0053] 碳载铂基抗反极催化剂的制备：步骤一、将质量为0.74mg的水合三氯化铱溶解到1ml水和甲醇的混合溶液中，水和甲醇的体积比为1：2，加入水杨酸，混合溶液中水杨酸与铱的摩尔比为3：1，室温下搅拌均匀；

[0054] 步骤二、称取200mgJM9100催化剂，用去离子水润湿，与步骤一所得溶液混合



, 超声30min;

[0055] 步骤三、将混合液转移到80℃恒温水浴槽中, 蒸干溶剂;

[0056] 步骤四、将步骤三中所得到催化剂转移到石英舟, 置于管式炉中, 在空气气氛中焙烧, 焙烧温度为200℃, 热处理时间为2h, 冷却至室温后得到铱含量为0.20% (Pt/Ir质量比 $\approx$ 300:1)的碳载铂基催化剂。

[0057] 上述催化剂制备膜电极, 进行燃料电池性能和抗反极测试的方法同实施例1。

[0058]

[0059] 比较例:

[0060] 采用相同方法, 与实施例1的区别在于, 抗反极膜电极阴极和阳极催化层使用的催化剂均为未经过铱络合物浸渍处理的商业JM9100催化剂。

[0061]

[0062] 图1为本发明制备的少量高度分散铱表面修饰的碳载铂基抗反极催化剂的原理图。

[0063] 图2为实施例1, 2以及比较例催化剂的XRD图, 可以看到经过铱络合物有机溶剂浸渍处理后, 仅催化剂的颗粒尺寸发生了变化。

[0064] 图3, 图4为实施例1, 2以及比较例催化剂的LSV测试图, 可以看到碳载铂基催化剂经过铱络合物有机溶剂浸渍处理后, 催化剂的ORR活性和导电性未发生明显变化, OER活性显著增强。

[0065] 图5为实施例1, 2以及比较例催化剂进行抗反极测试的反极时间曲线, 可以看到经过少量高度分散铱表面修饰后, 实施例1和2的抗反极时间分别是比较例的3.38倍和2倍。

[0066] 图6、图7和图8分别为实施例1, 2以及比较例催化剂反极前后的燃料电池极化曲线, 图9为上述几种催化剂反极前后的电压衰减对比图, 反极测试前, 由于铱在催化剂表面高度分散, 催化剂的活性和导电性并未受到影响。反极测试后, 在800mA/cm<sup>2</sup>电流密度下, 比较例的电压衰减高达124mV, 而实施例1和2的电压衰减仅为40mV和45mV。

[0067] 因此, 本发明提供的碳载铂基抗反极催化剂能够有效提高燃料电池的逆转耐受性。

[0068]

[0069] 实施例3

[0070] 除以下改变外，其它同实施例1；

[0071] (1) 将铈前驱体改为0.4mg氯亚铈酸钾，水和乙醇的体积比改为1：4，络合剂为EDTA，络合剂与铈的摩尔比为1：1；

[0072] (2) 将恒温水浴槽的温度调整为70℃；

[0073] (3) 将热处理温度改为100℃，热处理时间缩短为1h。

[0074] 与实施例1，2一致，浸渍处理后的催化剂具有显著增强的OER活性，将其作为催化层的活性组分，制备得到具有优异抗反极性能的膜电极，性能测试和抗反极测试表明，催化层使用该催化剂的膜电极逆转耐受性显著提升。

[0075]

[0076] 实施例4

[0077] 除以下改变外，其它同实施例1；

[0078] (1) 将铈前驱体改为11mg六氯铈酸铵，溶剂改为体积比为1：1的水和乙二醇混合溶液，络合剂为酒石酸，酒石酸与铈的摩尔比为3：1；

[0079] (2) 将JM9100催化剂改为JM3000催化剂（20%Pt/C）；

[0080] (3) 热处理时，热处理温度改为800℃，热处理时间延长为5h。

[0081] 与实施例1，2一致，浸渍处理后催化剂的OER活性显著增强，由于足够的铈在催化剂表面高度分散，以该催化剂座位活性组分的膜电极具有优异的抗反极性能，水电解时间大幅度提高。

[0082]

[0083] 实施例5

[0084] 除以下改变外。其它同实施例1；

[0085] (1) 将水合三氯化铈的量改为5mg，溶剂改为体积比为1：2的水和异丙醇混合溶液；

[0086] (2) 将JM9100催化剂改为JM4100催化剂（40%Pt/C）；

[0087] (3) 热处理时，氢氟气氛改为氢气气氛，热处理温度改为500℃，热处理时间延长为2.5h。

[0088] 与实施例1, 2一致, 由于铈高度分散在催化剂表面, 该催化剂具有显著增强的OER活性, 以该催化剂做为活性组分制备的膜电极具有优异的逆转耐受性, 初始抗反极时间大幅度提高。

[0089]

[0090] 实施例6

[0091] 除以下改变外, 其它同实施例1;

[0092] (1) 将铈络合物改为3mg的氯铈酸;

[0093] (2) 将恒温水浴的温度调整为60℃;

[0094] (3) 热处理时, 氢氟气氛改为氢氮气氛, 热处理温度提高到400℃, 热处理温度延长为3h。

[0095] 与实施例1, 2一致, 铈络合物浸渍热处理之后的催化剂具有几乎不变的ORR活性与显著增强的OER活性, 将其作为催化层的活性组分, 制备得到的膜电极具有显著增强的逆转耐受性。

[0096]

[0097] 实施例7

[0098] 除以下改变外, 其它同实施例1;

[0099] (1) 将络合剂改为EDTA;

[0100] (2) 将JM9100催化剂改为铂含量为40%的PtAu/C催化剂;

[0101] (3) 热处理时, 氢气气氛改为空气气氛, 热处理时间缩短为1.5h。

[0102] 与实施例1, 2一致, 少量高度分散铈表面修饰后, 以该催化剂制备的膜电极具有优异的抗反极性能, 燃料电池的水电解时间得到有效延长。

[0103]

[0104] 实施例8:

[0105] 除以下改变外, 其它同实施例1:

[0106] (1) 将溶剂改为体积比为1:4的水和乙二醇的混合溶液, 络合剂改为水杨酸;

[0107] (2) 热处理时, 将氢氟气氛改为氢气气氛, 热处理温度提高为600℃, 热处理时间缩短至0.5h,

[0108] 与实施例1, 2一致, 由于少量铈以高度分散的形式存在催化剂的表面, 以该催化剂制备的膜电极具有显著增强的逆转耐受性。

## 权利要求书

- [权利要求 1] 一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：采用铈络合物溶液浸渍铂基催化剂，然后通过特定气氛下热处理，使还原出来的铈原子高度分散在碳载铂基催化剂表面；
- 包括如下步骤：
- 步骤一、将铈前驱体溶解到溶剂中，加入络合剂，室温下搅拌均匀，制得铈的络合物的溶液；
- 步骤二、称取铂基催化剂，用去离子水润湿，与步骤一所得溶液混合，超声；
- 步骤三、将上述混合物转移到恒温水浴槽中，蒸干溶剂；
- 步骤四、将蒸干溶剂后的物料转移到石英舟，置于管式炉中，在特定气氛下还原热处理，制得表面修饰有少量高度分散铈的铂基催化剂。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤一中，所述铈前驱体包括水合三氯化铈、氯铈酸、六氯铈酸铵、氯亚铈酸钾中的一种或者一种以上的混合物。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤一中，所述的络合剂包括柠檬酸、酒石酸、水杨酸、EDTA中的一种以上，络合剂与铈的摩尔比为1: 1 - 3: 1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤一中，所述溶剂包括纯水、以及纯水与醇、酮等形成的混合物，所述醇类包括甲醇，乙醇，乙二醇，异丙醇中的一种或者一种以上，水和醇的体积比为1: 1~1: 5；所属同类包括丙酮、环己酮中的一种。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铈表面修饰的燃料电池铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤二中，所述碳载铂基催化

剂包括碳载铂催化剂和碳负载铂基合金催化剂，催化剂中铂或铂合金含量为20%~60%；所述碳负载铂基合金催化剂中的合金为Pt与Ru、Fe、Ni、Co、Au或Pd中的一种以上形成的合金。

- [权利要求 6] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤三中，所述的恒温水浴槽温度控制在50~80℃。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：步骤四中，所述特定气氛包括氢气气氛，氢氙混合气气氛，氢氮混合气气氛，空气气氛中的一种。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂的制备方法，其特征在于：所述热处理步骤的温度为100~800℃，热处理时间为0.5-5小时。
- [权利要求 9] 权利要求1所述制备方法制备得到一种少量高度分散铱表面修饰的燃料电池碳载铂基抗反极催化剂，其特征在于：催化剂表面修饰负载的高度分散的铱的含量为0.1-5 wt%；  
所述的高度分散的铱的形式包括：单原子分散、原子簇分散和亚纳米分散。
- [权利要求 10] 权利要求9所述少量高度分散铱表面修饰的碳载铂基催化剂在燃料电池中作为阴极和阳极催化剂制备的膜电极具有优异的抗反极性能。

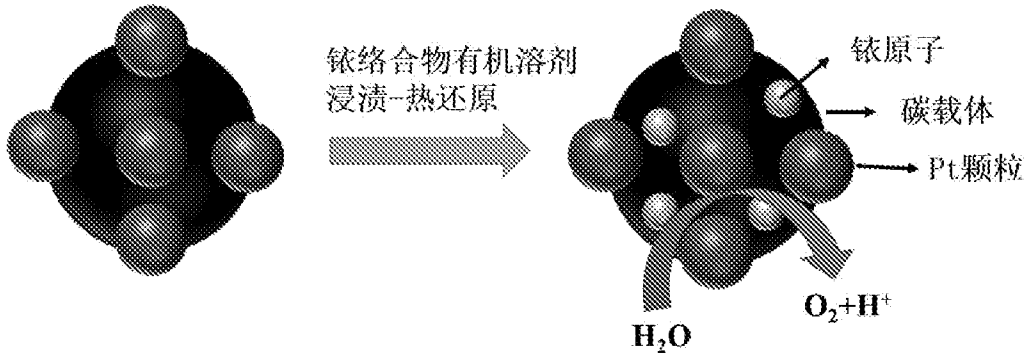


图 1

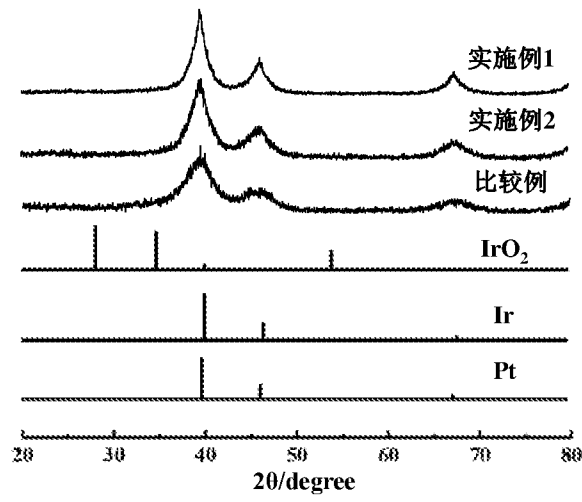


图 2

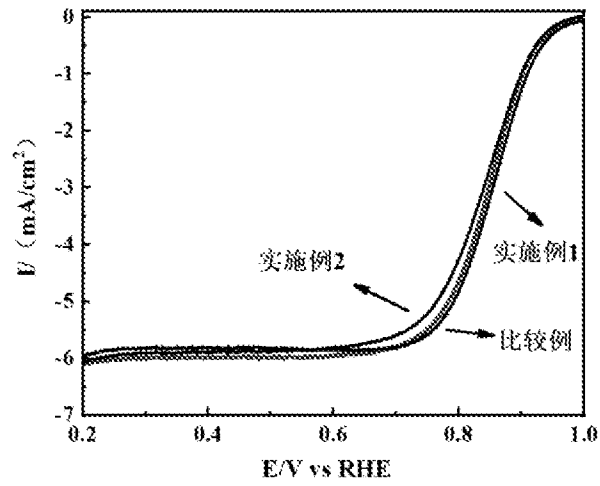


图 3

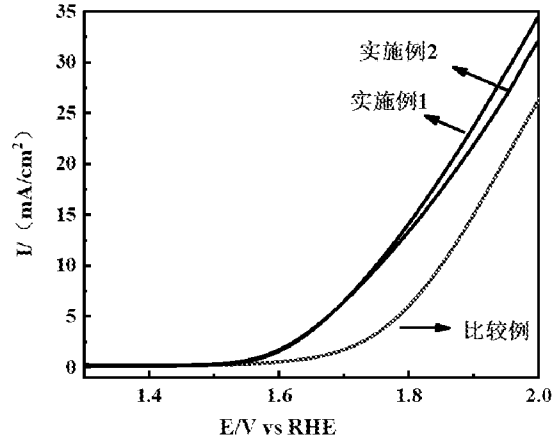


图 4

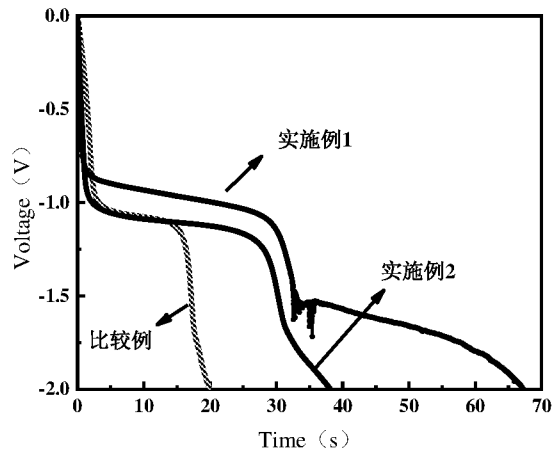


图 5

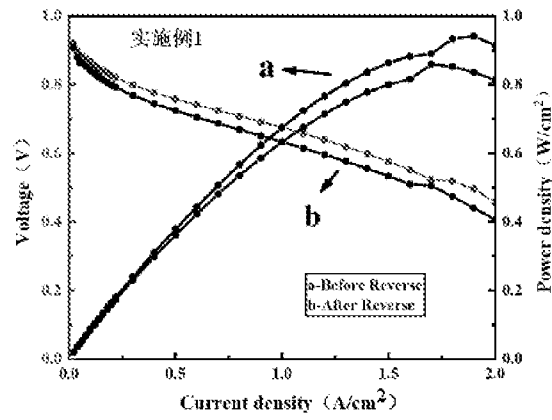


图 6



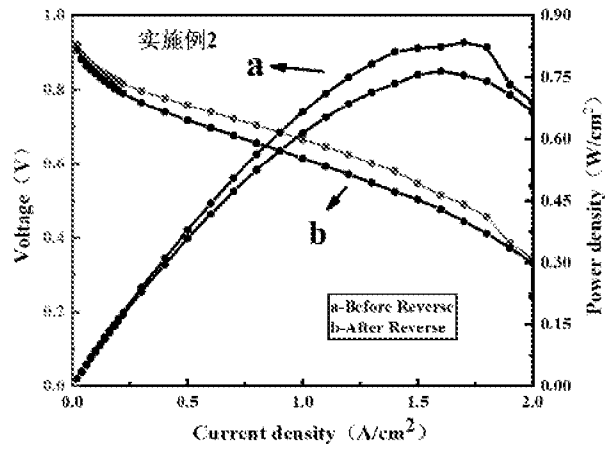


图 7

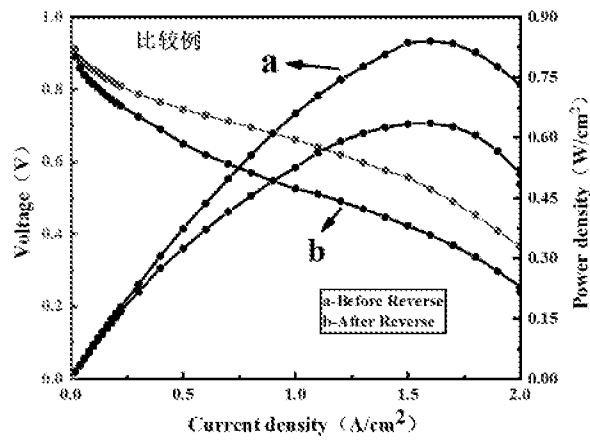


图 8

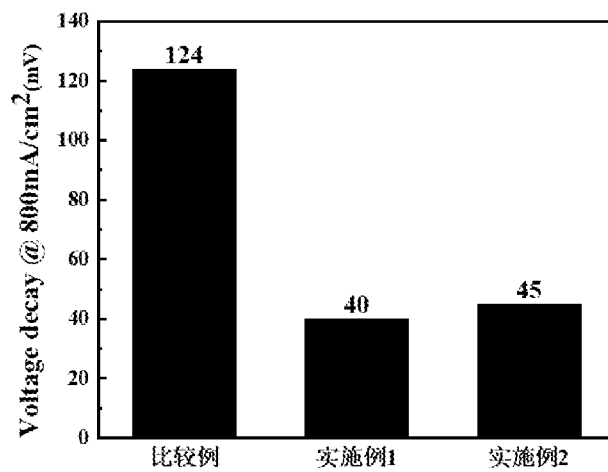


图 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135189

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, ENTXTC, CNKI, DWPI, ENTXT: 铂基, 铱, 催化剂, 燃料电池, 抗反极, 络合剂, 热处理, platinum-based, iridium, catalyst, fuel, cell, anti-reverse, complexant, heat		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104600327 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 06 May 2015 (2015-05-06) description, paragraphs [0003]-[0089]	1-10
Y	CN 112952118 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 11 June 2021 (2021-06-11) description, paragraphs [0005]-[0062]	1-10
PX	CN 114361478 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 15 April 2022 (2022-04-15) claims 1-10	1-10
A	KR 20200050216 A (HYUNDAI MOTOR CO., LTD. et al.) 11 May 2020 (2020-05-11) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 January 2023		28 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2022/135189**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104600327	A	06 May 2015	CN	104600327	B	11 July 2017
CN	112952118	A	11 June 2021	WO	2022134932	A1	30 June 2022
CN	114361478	A	15 April 2022	None			
KR	20200050216	A	11 May 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/135189

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX, ENTXTC, CNKI, DWPI, ENTXT: 铂基, 铱, 催化剂, 燃料电池, 抗反极, 络合剂, 热处理, platinum-based, iridium, catalyst, fuel, cell, anti-reverse, complexant, heat</p>																	
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104600327 A (上海交通大学) 2015年5月6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第[0003]-[0089]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112952118 A (华南理工大学等) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0005]-[0062]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 114361478 A (华南理工大学等) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20200050216 A (HYUNDAI MOTOR CO LTD等) 2020年5月11日 (2020 - 05 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 104600327 A (上海交通大学) 2015年5月6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第[0003]-[0089]段	1-10	Y	CN 112952118 A (华南理工大学等) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0005]-[0062]段	1-10	PX	CN 114361478 A (华南理工大学等) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-10	A	KR 20200050216 A (HYUNDAI MOTOR CO LTD等) 2020年5月11日 (2020 - 05 - 11) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 104600327 A (上海交通大学) 2015年5月6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第[0003]-[0089]段	1-10															
Y	CN 112952118 A (华南理工大学等) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第[0005]-[0062]段	1-10															
PX	CN 114361478 A (华南理工大学等) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-10															
A	KR 20200050216 A (HYUNDAI MOTOR CO LTD等) 2020年5月11日 (2020 - 05 - 11) 全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年1月12日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年1月28日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>薛霏</p> <p>电话号码 62411665</p>															

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2022/135189

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104600327	A	2015年5月6日	CN 104600327 B	2017年7月11日
CN	112952118	A	2021年6月11日	WO 2022134932 A1	2022年6月30日
CN	114361478	A	2022年4月15日	无	
KR	20200050216	A	2020年5月11日	无	