



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108695519 B

(45) 授权公告日 2022.06.07

(21) 申请号 201810280222.1

(22) 申请日 2018.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108695519 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据

15/477,967 2017.04.03 US

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国得克萨斯

专利权人 丰田自动车株式会社 圣母大学

(72) 发明人 黄侃 O·M·科拉佐

J·布伦内克 贾鸿飞 加藤久雄

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2014113218 A1, 2014.04.24

US 2011177428 A1, 2011.07.21

US 5827602 A, 1998.10.27

JP 2016154135 A, 2016.08.25

CN 105142784 A, 2015.12.09

CN 101278422 A, 2008.10.01

US 2014295299 A1, 2014.10.02

US 2010227252 A1, 2010.09.09

Masaki Haibara等. Solubility and

diffusion coefficient of oxygen in protic ionic liquids with different fluoroalkyl chain lengths.《Electrochimica Acta》.2014, 第132卷

Herath, MB等. Perfluoroalkyl

Phosphonic and Phosphinic Acids as Proton Conductors for Anhydrous Proton-Exchange Membranes.《ChemPhysChem》.2010, 第11卷(第3期), 20100906.

审查员 谢丽欣

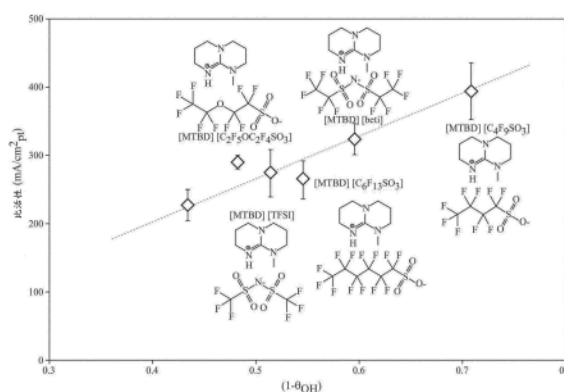
权利要求书1页 说明书10页 附图26页

(54) 发明名称

作为提高用于燃料电池应用的氧还原催化
剂性能的助催化剂的离子液体

(57) 摘要

本发明涉及一种作为提高用于燃料电池应用的氧还原催化性能的助催化剂的离子液体。该提高聚合物电解质膜燃料电池中阴极催化剂的活性与稳定性的次级离聚物包括离子液体1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9-鎓1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐([MTBD][C₄F₉SO₃])。当接触该催化剂时, [MTBD][C₄F₉SO₃]比此前已知的离聚物更有效地提高催化剂活性与稳定性,可能是通过防止催化剂表面处的氧化物形成与水吸附。公开的次级离聚物由此当完全涂覆该催化剂时是最有效的。



1. 氧还原反应 (ORR) 催化剂, 包含:
固体催化剂; 和
接触所述固体催化剂的次级离聚物, 所述次级离聚物包含1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9-鎗1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐([MTBD][C₄F₉SO₃]),
其中所述固体催化剂包含铂纳米颗粒。
2. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述固体催化剂包含铂和碳的颗粒。
3. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以1.25:1至3.85:1的相对于固体催化剂的重量比率存在。
4. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以2:1至3:1的相对于固体催化剂的重量比存在。
5. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以2.5:1至2.6:1的相对于固体催化剂的重量比率存在。
6. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 包含与固体催化剂接触的聚合离聚物。
7. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述次级离聚物完全覆盖所述固体催化剂。
8. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述次级离聚物部分涂覆所述固体催化剂。
9. 如权利要求1中所述的ORR催化剂, 其中所述次级离聚物包含多孔颗粒, 并且所述次级离聚物至少部分浸渍在所述多孔颗粒中。
10. 用于氧还原的阴极, 所述阴极包含:
阴极集流体;
固体催化剂; 和
接触所述固体催化剂的次级离聚物, 所述次级离聚物包含1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9-鎗1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐([MTBD][C₄F₉SO₃]),
其中所述固体催化剂包含铂纳米颗粒。
11. 如权利要求10中所述的阴极, 其中所述固体催化剂包含铂和碳的颗粒。
12. 如权利要求10中所述的阴极, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以1.25:1至3.85:1的相对于固体催化剂的重量比率存在。
13. 如权利要求10中所述的阴极, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以2:1至3:1的相对于固体催化剂的重量比率存在。
14. 如权利要求10中所述的阴极, 其中所述[MTBD][C₄F₉SO₃]以2.5:1至2.6:1的相对于固体催化剂的重量比率存在。
15. 如权利要求10中所述的阴极, 包含与所述固体催化剂接触的聚合离聚物。
16. 聚合物电解质燃料电池, 包含权利要求10的阴极。

作为提高用于燃料电池应用的氧还原催化性能的助催化剂的离子液体

技术领域

[0001] 本公开通常涉及燃料电池,更特别涉及用于聚合物电解质膜燃料电池的次级离聚物(secondary ionomer)。

背景技术

[0002] 本文中提供的背景描述是为了大体上呈现本公开的背景的目的。目前指定的发明人的工作,在该背景部分可能描述的程度,以及在提交时不以其它方式适合作为现有技术的该描述的方面,既不明确也不隐含地被承认为针对本技术的现有技术。

[0003] 燃料电池车辆代表未来机动车的一种很有前途的选择,因为它们提供高能量效率并包括零排放动力传动系平台。市场上所有现有的燃料电池车辆均使用聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)。虽然PEMFC技术已经商业化数十年,但是仍然面临着高材料成本和显著的性能差距的主要挑战。

[0004] 在PEMFC的阴极发生的氧还原反应(ORR)具有相对缓慢的化学动力学,由此对电池性能造成了障碍。即使使用铂催化剂,此类电池通常受困于显著的过电位损失和不佳的耐久性。通常使用大量催化剂以克服性能问题。但是,这大大提高了成本。

[0005] 已经提出了所谓次级离聚物(与该催化剂直接接触的离聚物组合物)以便以较低的成本改善催化剂功能和/或耐久性。为了实现这些目标,改善的次级离聚物将是期望的。

[0006] 发明概述

[0007] 该部分提供了公开内容的大致概述,并非是其全部范围或其全部特征的全面披露。

[0008] 在各种方面,本教导提供了一种氧还原反应(ORR)催化剂。该ORR催化剂包括固体催化剂,和接触该固体催化剂的次级离聚物。该次级离聚物包括1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9-鎓1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐([MTBD][C₄F₉SO₃])。

[0009] 在其它方面,本教导提供了一种聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC),其包含用于氧还原的阴极。该阴极包括固体催化剂,和接触该固体催化剂的次级离聚物。该次级离聚物包括1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9-鎓1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐([MTBD][C₄F₉SO₃])。

[0010] 由本文中提供的说明,其它应用领域和各种提高上述耦合技术的方法将变得显而易见。该概述中的描述和具体实例仅意在说明而非意在限制本公开的范围。

[0011] 附图概述

[0012] 由详述和附图将更充分理解本教导,其中:

[0013] 图1显示了本文中提及的各种离子的化学线图;

[0014] 图2A是[MTBD][TFSI]的NMR谱图;

[0015] 图2B是[MTBD][Bet⁺i]的NMR谱图;

- [0016] 图2C是[MTBD][C₄F₉SO₃]的NMR谱图；
- [0017] 图2D是[MTBD][C₂F₅OC₂F₄SO₃]的NMR谱图；
- [0018] 图2E是[MTBD][C₆F₁₃SO₃]的NMR谱图；
- [0019] 图3A是[MTBD][TFSI]的随室温下压力而变的O₂摩尔分数的曲线图；
- [0020] 图3B是[MTBD][TFSI]中O₂的时间依赖性吸收的曲线；
- [0021] 图4A是在N₂饱和的0.1M HClO₄中具有各种次级离聚物的PEMFC的一系列循环伏安曲线；
- [0022] 图4B是在1600rpm的旋转速率下在O₂饱和的0.1M HClO₄中的一系列极化曲线；
- [0023] 图4C绘制了具有各种次级离聚物的氧还原反应催化剂的电化学活性表面积(ECA)；
- [0024] 图4D绘制了图4C的氧还原反应催化剂的比活性(SA)和质量活性(MA)；
- [0025] 图5绘制了随图4C和4D的催化剂上无氧化物的Pt位点而改变的比活性；
- [0026] 图6A是具有各种IL/C比率的Pt/C-[MTBD][C₄F₉SO₄]的一系列循环伏安曲线；
- [0027] 图6B绘制了在0.6V至1.2V的电位的过程中的ECA and Pt-氧化物的电荷；
- [0028] 图7A是在N₂饱和的0.1M HClO₄中具有各种K[C₄F₉SO₄]浓度的Pt/C的一系列循环伏安曲线；
- [0029] 图7B是在1600rpm的旋转速度下在O₂饱和的0.1M HClO₄中具有从0mM至1mM的增大K[C₄F₉SO₄]浓度的Pt/C的一系列极化曲线；
- [0030] 图8A是对于仅混有NafionTM、仅混有[MTBD][C₄F₉SO₃]和混有IL/C比率为2.56的NafionTM与[MTBD][C₄F₉SO₃]的混合物的催化剂层在N₂饱和的0.1M HClO₄下测得的阻抗谱的Nyquist曲线；
- [0031] 图8B是对于具有各种离子液体对碳的比率的催化剂层在N₂饱和的0.1M HClO₄下测得的阻抗谱的Nyquist曲线；
- [0032] 图9A是在N₂饱和的0.1M HClO₄和0.5H₂SO₄中Pt/C催化剂的一系列循环伏安曲线；
- [0033] 图9B是在N₂饱和的0.1M HClO₄和0.5H₂SO₄中具有2.56的离子液体对催化剂比率(IL/C比率)的Pt/C的一系列循环伏安曲线；
- [0034] 图9C是在N₂饱和的0.5H₂SO₄中具有各种IL/C比率的Pt/C的一系列循环伏安曲线；
- [0035] 图9D显示了在N₂饱和的0.1M HClO₄和0.5H₂SO₄中测得的Pt/C-IL系统的电化学活性表面积；
- [0036] 图9E是在N₂饱和的0.1M HClO₄中具有0mM至1mM的K[C₄F₉SO₄]浓度的Pt/C的一系列循环伏安曲线；
- [0037] 图10A是在1600rpm的旋转速度下在O₂饱和的0.1M HClO₄中具有各种IL/C比率的Pt/C的一系列氧还原反应(ORR)极化曲线；
- [0038] 图10B是Pt/C-IL系统的一系列ORR Tafel曲线图；
- [0039] 图10C是在0.9V下计算的对于各种接触离聚物的催化剂的MA和SA的曲线；
- [0040] 图10D是比活性与游离Pt位点(1-θ_{OH})之间的相关性的曲线图；和
- [0041] 图11A-11D是在不含离聚物或具有变化量的离聚物的Pt/C催化剂的5000次电位循环之前和之后的ORR极化曲线。
- [0042] 应当注意的是,为了描述某些方面,本文中所述的附图意在例示那些本技术中的

方法、算法和设备的一般特征。这些附图可能不能精确地反映任何给定方面的特征，并且不一定意在限定或限制该技术范围内的具体实施方案。此外，某些方面可以结合有来自附图组合的特征。

发明内容

[0043] 本教导描述了可以在聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 中用作次级离聚物的新型离子液体。下文中描述的结果表明，通过该离子液体接触并在 PEMFC 的阴极处并入的氧还原反应 (ORR) 催化剂与不具有次级离聚物或替代的次级离聚物的催化剂相比具有优异的活性与稳定性。

[0044] 本教导的 ORR 催化剂可以包括具有催化金属如铂的颗粒。该颗粒通过包括新型离子液体的前述次级离聚物接触，获得了优异的活性与稳定性。

[0045] 由此，公开了在 PEMFC 中用于催化 ORR 的催化剂组合物 (或称为 ORR 催化剂)。该催化剂组合物包括固体催化剂，所述固体催化剂通常包括催化金属的颗粒或另一高表面积形式。在一些实施方式中，该催化金属将是铂，或含铂合金的颗粒。在一些实施方式中，该固体催化剂将包括与另一材料如碳的颗粒混合的催化金属颗粒。

[0046] 在一些实施方式中，催化金属的颗粒将具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $90\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在一些实施方式中，催化金属的颗粒将是具有小于 100nm 、或小于 90nm 、或小于 80nm 、或小于 70nm 、或小于 60nm 、或小于 50nm 、或小于 40nm 、或小于 30nm 、或小于 20nm 、或小于 10nm 的平均最大尺寸的纳米颗粒。在一些具体实施方式中，该催化剂组合物将包括具有 $2\text{-}5\text{nm}$ 的平均最大尺寸的铂纳米颗粒。在一些实施方式中，催化金属的颗粒将包括多孔颗粒。

[0047] 本公开的催化剂组合物包括接触催化金属颗粒的次级离聚物。该次级离聚物包括离子液体，1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并 [1,2-a] 嘧啶-9-鎓 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸盐 ([MTBD][C₄F₉SO₃])。如下文中进一步讨论的那样，[MTBD][C₄F₉SO₃] 在接触催化金属的颗粒时改善了 ORR 效率和催化剂稳定性。包括与离子液体接触的催化金属颗粒的催化剂在下文中将被称为次级离聚物催化剂。在本文中讨论的某些示例性实施方案中，该固体催化剂将包括铂和碳颗粒的混合物。此类示例性催化剂在通过 [MTBD][C₄F₉SO₃] 接触时也被替代性称为 Pt/C-[MTBD][C₄F₉SO₃]。在一些实施方式中，该催化剂组合物还可以包括接触该固体催化剂的聚合离聚物，如 Nafion™。

[0048] 在一些实施方式中，本公开的催化剂组合物将具有以 $1.25:1$ 至 $3.85:1$ 的相对于固体催化剂的重量比存在的 [MTBD][C₄F₉SO₃]。在一些实施方式中，本公开的催化剂组合物将具有以 $2:1$ 至 $3:1$ 的相对于固体催化剂的重量比存在的 [MTBD][C₄F₉SO₃]。在一些实施方式中，本公开的催化剂组合物将具有以 $2.5:1$ 至 $2.6:1$ 的相对于固体催化剂的重量比存在的 [MTBD][C₄F₉SO₃]。在一些实施方式中，催化金属颗粒将被 [MTBD][C₄F₉SO₃] 完全涂覆，在其它实施方式中，催化金属颗粒将被 [MTBD][C₄F₉SO₃] 部分涂覆。在一些实施方式中，催化金属颗粒将是多孔的，并将浸渍有 [MTBD][C₄F₉SO₃]。

[0049] 构成公开的离子液体的 [MTBD] 阳离子和 [C₄F₉SO₃] 阴离子显示在图 1 中，以及多种对比阴离子。图 2A-2E 显示了由 [MTBD] 和图 1 中显示的五种阴离子的每一种组成的离子液体的 NMR 谱图，证实了它们的合成与纯度。

[0050] 图3A显示了对[MTBD][TFSI]在高达45巴的压力下在室温下测得的 O_2 溶解度,图3B显示了示例性 O_2 吸收动力学曲线。在压力和摩尔分数之间发现了良好的线性化,并由该曲线图外推在1巴下的 O_2 摩尔分数。根据等式1,一维质量扩散用于计算扩散系数(D)。

$$[0051] \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{等式 1}$$

[0052] 初始条件为: $C=C_0$, 当 $t=0$, 并且 $0 < z < L$; 边界条件为: $C=C_s$, 当 $t > 0$, 并且 $z=0$, 并且 $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$; 其中 C 是IL中 O_2 的浓度; C_0 是IL中 O_2 的初始均匀浓度, 并且其初始值为零; C_s 是饱和浓度; L 是样品容器中离子液体的深度; D 是假定为常数的扩散系数。根据等式2确定空间平均 O_2 浓度的解析解($\langle C \rangle$), 并且显示 O_2 在[MTBD][TFSI]中的时间依赖性吸收的拟合结果显示在图3A中。

$$[0053] \quad \langle C \rangle = C_s \left[1 - 2 \left(1 - \frac{C_0}{C_s} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 D t)}{L^2 \lambda_n^2} \right] \quad \text{等式 2}$$

$$[0054] \quad \text{其中 } \lambda_n = \frac{(n + \frac{1}{2})\pi}{L}.$$

[0055] 在各种测试离子液体中的 O_2 扩散性质概括在表1中。应当注意的是, [MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]、[MTBD][$C_6F_{13}SO_3$]和[MTBD][$C_4F_9SO_3$]在室温下是固体, 使得无法在室温下直接测量 O_2 扩散。但是因为[MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]、[MTBD][$C_6F_{13}SO_3$]和[MTBD][$C_4F_9SO_3$]可溶于[MTBD][TFSI], 在混合离子液体中的 O_2 溶解度和扩散是可测量的。如等式3中显示, 根据Lever Rule计算单一的 O_2 溶解度:

$$[0056] \quad X_{O_2} = X_1 * X_{O_2,1} + X_2 * X_{O_2,2} \quad \text{等式3}$$

[0057] 其中 X_{O_2} 是离子液体混合物中的 $[O_2]$, X_1 和 X_2 是无气体混合物中单一IL的摩尔分数, $X_{O_2,1}$ 和 $X_{O_2,2}$ 是纯的单一IL中的 $[O_2]$ 。关于这些固体IL的扩散系数, 需要提高的温度来达到液相, 由此在60°C下报道了扩散系数。

[0058] 图4A和4B分别显示了具有本公开的示例性催化剂的PEMFC的循环伏安和极化曲线。本文中讨论的各种催化剂包括通过公开的离子液体[MTBD][$C_4F_9SO_3$]接触的、或通过对比离子液体接触的、或不通过离子液体接触的铂与碳颗粒的混合物(Pt/C)。如图4C中所示, 通过离子液体接触的ORR催化剂具有比缺少次级离聚物的ORR催化剂更低的电化学活性表面积(ECA)。但是, 如图4D中所示, 该次级离聚物催化剂具有优于不含次级离聚物的催化剂的比活性; 特别是本公开的次级离聚物催化剂具有最高的比活性。图4C中显示的ECA损失是适中的(10-13%), 但是, 采用本公开的次级离聚物催化剂经历了28%的损失(通过[MTBD][$C_4F_9SO_3$]接触的催化剂)。ECA中的变化可能是由于离子液体在Pt上的吸附的改变。值得注意的是, 铂氧化的潜在开始在与离子液体接触的催化剂中发生正向移动, [MTBD][$C_4F_9SO_3$]显示出最大移动。

[0059] 要理解的是, 等式4通常描述了ORR的速率:

$$[0060] \quad i = nFK[O_2](1 - \theta) \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\omega \theta}{RT}\right) \quad \text{等式 4}$$

[0061] 其中 n 是转移的电子数, F 是法拉第常数, K 是化学速率常数, $(1 - \theta)$ 是可用表面, β

是对称因子, E 是施加的电位, 并且 ω 是 Temkin 等温线的能量参数。由此, 等式 4 显示了电流密度与氧浓度成正比。

[0062] 因为存在离子液体, 接触该催化金属颗粒的次级离聚物将氧浓度提高了 ~ 6 倍, 可以预期这将产生电流密度的成比例提高。但是, 如图 4B 和 4D 中所示, 通过离子液体接触催化剂颗粒带来的质量活性 (MA) 的改善是有限的。例如, 次级离聚物催化剂在 0.9V 下的最高质量活性为 $\sim 250 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$; 代表与不含次级离聚物的催化剂相比 $\sim 27\%$ 的提高。应当指出, 电流密度不仅由表面附近的反应物的浓度 (C) 决定, 也由扩散层的厚度 (δ) 和扩散系数 (D) 决定。因此, C 和 D 的乘积可以被视为判断气体扩散穿过固体电解质的效率的重要参数。由表 1 可以看出, 由于氧的低得多的扩散系数 (D_{O_2})。 $C \times D$ 的最终乘积没有显示比水性电解质 (本工作中为 0.1 M HClO_4) 中更高的值。由此, 可以推测, 可比的氧摩尔通量可能是限制因次级离聚物的存在带来的 ORR 活性显著提高的因素之一。

[0063] 表 1 氧在本研究中使用的 IL 中的溶解度和扩散系数

[0064]	样品	形式	室温下的 $[\text{O}_2]$ (mM)	30 巴下的 D_{O_2} ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)	室温下的 $[\text{O}_2] \times D_{\text{O}_2}$ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}/\text{s}$)
	MTBD [beti]	液体	5.9	1.76 @ R. T.	10.21
	MTBD [TFSI]	液体	5.5	3.04 @ R. T.	16.72
	[MTBD] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_3]$	固体	8.1	—*	—
	[MTBD] $[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3]$	固体	10.9	22 @ 60°C	—
	[MTBD] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	固体	8.4	16 @ 60°C	—
	0.1 M HClO_4	液体	1.18	19 @ R. T.	22.42

[0065] 备注* [MTBD] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_3]$ 的熔点为 $\sim 59^\circ\text{C}$ 。需要高于 70°C 的温度以使其完全熔融。

[0066] 或者, 如对随无氧化物 Pt 位点 ($1 - \theta_{\text{OH}}$) 而变的比活性绘图的图 5 中所示, 可以经由比活性 ($\text{SA}, \text{mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) 比较各种催化剂 (例如接触所公开的离子液体、接触对比离子液体或不含任何次级离聚物的催化颗粒), 所述比活性描述了每可用 (无氧化物) Pt 位点的活性。值得注意的是, 具有对比离子液体的次级离聚物催化剂具有约 $0.4 \sim 0.5$ 的比氧化物覆盖率 (θ_{OH})。但是, 具有通过 [MTBD] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 接触的碳载铂纳米颗粒的本公开的示例性催化剂表现出最低的氧化物覆盖率。该观察结合上文讨论的结果表明, 本公开的次级离聚物催化剂并非基于离子液体中的氧溶解度, 而是基于非反应性物类 (例如 Pt-氧化物) 的抑制。本公开的结果表明, 在所公开的次级离聚物催化剂的优异性能中的主要因素可以归因于该离子液体提供给该催化剂颗粒的疏水性涂层。换言之, 该离子液体施加了氧化物类的侧向排斥, 并削弱了 -OH 吸附, 导致改善的比活性。进一步突显该观点的是如图 5 中所示的比活性与可用铂表面之间的明显线性关系。

[0067] 图 6A 显示了包括具有各种离子液体 ([MTBD] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$) 对催化剂颗粒的重量比 (在本文中也称为 IL/C 比率) 的所公开的次级离聚物催化剂的各种 PEMFC 的循环伏安曲线。在氢吸附/解吸区域中可以容易地观察到, 随着提高的 IL/C 比率, ECA 快速降低, 并在 IL/C 比率 = 3.84 处观察到 40% 的损失。同时, 图 6B 进一步显示了 Pt-氧化物形成的起始电位正向移动, 所得氧化物形成相应被抑制。这一观察结果与作为次级离聚物的 [MTBD] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$

经由形成疏水性层(其抑制了惰性氧化物在催化金属颗粒表面上的形成)改善了催化剂性能的理论一致。

[0068] 为了研究阴离子性质是此类效应的主要肇因的可能性,所公开的 离子液体的阴离子前体 $K[C_4F_9SO_3]$ 被认为模拟了 $[C_4F_9SO_3]^-$ 在Pt/C上的 吸附。如图7A和7B中所示, $[C_4F_9SO_3]^-$ 浓度在0.1M $HClO_4$ 中由0mM 变化至1mM。要理解的是,电解质中可用的 $[C_4F_9SO_3]^-$ 的总摩尔含量远 高于催化剂层中的含量,确保为吸附过程供应充足的阴离子。观察到 循环伏安行为在0M和1mM $[C_4F_9SO_3]^-$ 之间显著改变,尤其在Hupd和 Pt氧化还原区域中。与0M相比,在1mM处观察到小的ECA($\sim 8\%$) 降低和线性扫描伏安曲线的略微负向移动。小的CV和ORR行为变化意 味着 $[C_4F_9SO_3]^-$ 在Pt表面上的结合是微弱的,并且不会极大地影响Pt 的电化学行为。小的ECA损失可能是由于占据在催化剂层上的起泡, 并且动力学-扩散混合区域中ORR性能的微小衰减可能归因于旋转盘 附近的局部气体传输中断。总而言之,图7A和7B中的阴离子吸附研 究表明ECA损失和Pt-氧化物形成的减少并非由阴离子占据所致。

[0069] 在上述试验中,玻璃碳盘上的金属催化剂颗粒层包括浸泡在0.1M $HClO_4$ 中的 NafionTM与离子液体的混合膜。由于催化剂层的薄度和电解 质的丰度,难以研究相关的质子电阻(protonic resistance)。现在 参照图8A和8B,为了揭示催化剂层中的质子扩散,根据实施例描 述的旋转盘电极制备方法制造在玻璃碳上的三种Pt/C催化剂层:具有 与NafionTM结合的Pt/C的催化剂层,具有与[MTBD] $[C_4F_9SO_3]$ 结合的 Pt/C的催化剂层,和具有与NafionTM和[MTBD] $[C_4F_9SO_3]$ 结合的Pt/C的 催化剂层。图8A中显示的Nyquist曲线包括显示有效催化剂层质子电 阻 RH^+ 的x轴截距。计算值分别为1.65、5.14和0.17 $\Omega \cdot cm^2$,显示 了当NafionTM与[MTBD] $[C_4F_9SO_3]$ 在次级离聚物中结合时显著改善的质 子输送效率。

[0070] 如图8B中所示,还在不同的离子液体对催化剂的比率下进行了该 试验。在研究的IL/C范围内,离子液体在催化剂层中施加了可忽略不 计的质子电阻。这些结果也表明,当通过离子液体接触时,催化剂颗 粒上的未氧化表面积的任何损失很可能不是因为质子供应不足以完成 氢吸附过程。

[0071] 要理解的是,在许多体系中,PEMFC性能很大程度上由次级离聚 物分布来决定,因为离聚物厚度影响氧化物和质子的传输。为了证明 这一点,如图9A-9D中所示,进行监控特定硫酸(氢)根离子的解吸/ 吸附行为的循环伏安试验以定性地确定铂催化剂颗粒上的离子液体覆 盖率。当没有离子液体接触催化剂颗粒时(图9A),在 H_2SO_4 中的Pt/C 在Hupd中显示两个更尖锐的峰,分别指示在Pt(100)和Pt(110)上的 特征氢吸附。相反,当在 $HClO_4$ 中测量时,Pt(110)吸附峰不那么尖锐, 并且Pt(100)变得更宽。这种不同的氢吸附行为可以合理地认为是由 于硫酸(氢)根离子在Pt上的强吸附/解吸。同时,与在 $HClO_4$ 中相比, Pt氧化的起始电位在 H_2SO_4 中正向移动,表明在氧化的物类与硫酸(氢) 根离子的吸附之间的竞争机制。如图9B中所示,当公开的离子液体相 对于催化剂以2.56的比率存在时,这些效应在很大程度上是不存在的。 这表明,离子液体可能阻止Pt与硫酸(氢)根离子直接接触。图9C 显示了当公开的离子液体相对于催化剂以不同的比率存在时在 H_2SO_4 中 的循环伏安结果。在1.28的IL/C比率下,尽管ECA遭受损失,但在 Pt(110)和Pt(100)上的显著的氢吸附峰仍清晰可见,表明Pt仍可接 近硫酸(氢)根离子。将IL/C提高至2.56和3.84,特征氢吸附峰消 失,并显示与在 $HClO_4$ 中类似的行为。更重要的是,IL/C比率=2.56和3.84 的CV曲线在整个电位范围内几乎是重叠的,表明类似的ECA值和Pt- 氧化物形成量。在0.1M $HClO_4$ 和0.5M

H_2SO_4 中测得的 $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 的ECA显示在图9D中。在任一电解质中没有观察到 Pt/C 的ECA的显著改变,表明硫酸(氢)根离子不影响Hupd区域中的可用Pt位点。但是,在 IL/C 比率=1.28和2.56之间,在0.1M HClO_4 中获得的ECA大于在0.5M H_2SO_4 中获得的ECA。

[0072] 为了研究 $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 的ECA在 H_2SO_4 中的额外损失,在图9E中显示了类似关于图7A和7B所讨论的阴离子吸附研究。在 $\text{K}[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 浓度变化下,在0.5M H_2SO_4 中的循环伏安曲线变化不同于在0.1M HClO_4 中观察到的那些。该ECA损失也高得多(在1mM下在 H_2SO_4 中的21% vs. 在 HClO_4 中的8%),并且Pt氧化/Pt-氧化物还原区域的减少更明显。所有发现表明, $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 与硫酸(氢)根的存在影响了在Pt上的氢吸附和Pt-氧化物形成的过程。

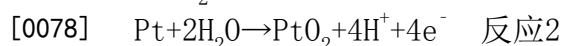
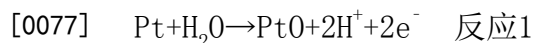
[0073] 在此基础上,可以得出结论:在1.28:1至2.56:1范围内的 $[\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 对催化剂的比率导致Pt被离子液体部分覆盖,并仍可以与硫酸(氢)根离子接近。将 $[\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 对催化剂的比率提高至 3.84:1 导致ECA在两种电解质中均相同,表明Pt被完全阻止与硫酸(氢)根离子接触,并由此被完全覆盖。在低 IL/C 比率下,确定了离子液体的部分覆盖。将 IL/C 比率进一步提高至3.84或更高将导致在Pt表面上的完全覆盖。

[0074] 阴离子吸附和离子液体覆盖进一步表明,ECA降低主要来自于Pt面(主要是Pt(110)和Pt(100))被离子液体选择性占据。下面进一步阐述催化剂颗粒被离子液体覆盖的程度对ORR活性的影响。图10A显示了具有以不同的 IL/C 比率接触 Pt/C 的 $[\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 的催化剂的极化曲线。可以看出,与原始 Pt/C 相比, $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 的半波电位对 $\text{IL/C} = 1.28$ 正向移动 $\sim 11\text{mV}$, 对 $\text{IL/C} = 2.56$ 正向移动 $\sim 20\text{mV}$, 表明当催化剂颗粒通过公开的离子液体接触时,ORR性能提高。但是,过量的离子液体含量导致半波电位的负向移动。相应地,如图10C中所示,揭示了ORR活性对 IL/C 的火山形(volcano)依赖性。具体而言,MA和SA初始随着提高的离子液体含量而提高,随后在更高的离子液体量下降低。如上文参照图4所讨论的, $(1-\theta)$ 严重影响比活性;因此,如图10D中所示,将SA对 $(1-\theta)$ 绘图。观察到SA对 $(1-\theta)$ 的火山形依赖性,当 $[\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 对催化剂的比率超过约 1.25并小于约 3.85时发现最大比活性。

[0075] 在 $\text{IL/C} = 0$ 和 $\text{IL/C} = 2.56$ 之间,SA随 θ_{OHad} 的降低而提高。离子液体覆盖研究显示,Pt被IL部分覆盖,并保持三重固/液/气(Pt/电解质/ O_2)反应相。即使 $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 遭受了活性表面积损失(图9D),离子液体对非反应性物类的解耦效应也导致SA提高。质量活性是ECA与SA的乘积,并且SA的有益提高受ECA减少的影响。因此,质量活性的增益限于 $\sim 50\text{mA mg}^{-1}\text{Pt}$ 。Tafel曲线(图10B)还显示,在0.9V或更高的动力学区域中,在 $\text{IL/C} = 0 \sim 2.56$ 之间的内在活性(jk)的差异小。当Pt表面被离子液体完全涂覆时($\text{IL/C} = 3.56$ 或更高), O_2 扩散效应超过了非反应性物类的抑制效应,并成为主导因素。根据Fick定律,在离子液体中较低的 O_2 扩散系数和更长的扩散途径限制了有效 O_2 通量,导致ORR活性的显著降低。

[0076] 图11A-11D显示了在不同的离子液体对催化剂比率下,在5000次电位循环之前和之后 $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 的极化曲线和循环伏安法。在0.9V下的ECA损失和活性损失概括在表2中。对 Pt/C 观察到显著的CV和ORR行为改变,伴随着17.4%的ECA损失、30.3%的比活性损失和42.4%的质量活性损失。相反,对 $\text{Pt/C} - [\text{MTBD}] [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ 发现不太明显的降低,并且该损失减轻,表现出公开的离子液体的保护效应。要理解的是,在阳极扫描过程

中,通过反应1和2形成了Pt-氧化物:



[0079] 要理解的是,水的存在是生成Pt-氧化物并引发溶解的关键因素之一。不同于具有亲水性域(domain)的聚合离聚物如NafionTM,本公开的离子液体是高度疏水性的,具有非常低的水溶解性,并可以提供对水的侧向排斥力。由此预期Pt上吸附的水量减少。离子液体覆盖率由此可以决定Pt溶解的程度。对于部分覆盖的Pt表面,三相相仍然存在,水仍可附着到Pt上。但是,对于完全覆盖的Pt表面,水基本被从催化金属表面上排除。因此,我们将Pt溶解的缓解主要归因于IL的表面覆盖率。由此,当催化金属被所公开的离子液体完全覆盖时,阴极稳定性最大化。

[0080] 表2. 在5000次电位循环后ECA、比活性和质量活性损失的总结

	IL/C=0	IL/C=1.28	IL/C=2.56	IL/C=3.84
[0081] ECA 损失, %	17.4	6.7	7.7	2.8
比活性损失, %	30.3	23.3	8.2	3.2
质量活性损失, %	42.4	28.5	15.3	5.9

[0082] 参照下列实施例进一步阐述本发明。要理解的是,提供这些实施例以阐述本发明的具体实施方案,并且不应解释为限制本发明的范围。

[0083] 实施例1. 合成1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9- 鎓^{1,1,2,2,3,3,4,4,4}-九氟丁烷-1-磺酸盐 ([MTBD] [C₄F₉SO₃])

[0084] 将MTBD (3.00克, 0.0196摩尔) 在水 (100毫升) 中的溶液冷却至0℃, 向该溶液中逐滴加入硝酸 (1.76克, 0.0196摩尔)。随后添加九氟丁烷磺酸钾 (8.58克, 0.0196摩尔), 搅拌1小时。所得离子液体以粘稠的流体相形式在水相下方分离。将其用超纯水洗涤4遍, 所得离子液体在减压下在50℃下干燥18小时以获得具有约45℃的熔融温度的白色材料。

[0085] 实施例2. 合成1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9- 鎓双((全氟乙基)磺酰基)酰胺 ([MTBD] [Betl])

[0086] 将MTBD (2.51克, 0.0164摩尔) 在水 (100毫升) 中的溶液冷却至0℃, 向该溶液中逐滴加入硝酸 (1.47克, 0.0164摩尔)。随后添加Lithium Betl (6.34克, 0.0164摩尔), 搅拌1小时。该离子液体以粘稠的流体相形式在水相下方分离。将其用超纯水洗涤4遍, 所得离子液体在减压下在50℃下干燥18小时以获得无色液体。

[0087] 实施例3. 合成1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9- 鎓双((三氟甲基)磺酰基)酰胺 ([MTBD] [TFSI])

[0088] 将MTBD (2.25克, 0.0146摩尔) 在水 (100毫升) 中的溶液冷却至0℃, 向该溶液中逐滴加入硝酸 (1.32克, 0.0146摩尔)。随后添加Lithium TFSI (4.22克, 0.0146摩尔), 搅拌1小时。该离子液体以粘稠的流体相形式在水相下方分离。将其用超纯水洗涤4遍, 所得离子液体在减压下在50℃下干燥18小时以获得无色液体。

[0089] 实施例4. 合成1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9- 鎓^{1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6}-十三氟己烷-1-磺酸盐 ([MTBD] [C₆F₁₃SO₃])

[0090] 将MTBD (2.51克, 0.0164摩尔) 在水 (100毫升) 中的溶液冷却 至0℃, 向该溶液中逐滴加入硝酸 (1.47克, 0.0164摩尔)。随后添 加Lithium Beti (6.34克, 0.0164摩尔), 搅拌1小时。该离子液 体以粘稠的流体相形式在水相下方分离。将其用超纯水洗涤4遍, 所 得离子液体在减压下在50℃下干燥18小时以获得白色固体。

[0091] 实施例5. 合成1-甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-9- 鎓1,1,2,2-四氟-2- (全氟丙氧基) 乙磺酸盐 ([MTBD] [C₂F₅OC₂F₄SO₃])

[0092] 将MTBD (2.00克, 0.0131摩尔) 在水 (100毫升) 中的溶液冷却 至0℃, 向该溶液中逐滴加入硝酸 (1.17克, 0.0131摩尔)。随后添 加Lithium Beti (4.62克, 0.0131摩尔), 搅拌1小时。该离子液 体以粘稠的流体相形式在水相下方分离。将其用超纯水洗涤4遍。所 得离子液体在减压下在50℃下干燥18小时以获得白色固体。

[0093] 实施例6. 制备Pt/C-离子液体催化剂。

[0094] 采用经修改的浸渍法。典型地, 制备浓度为5毫克离子液体在1 毫升异丙醇中的离子液体储备溶液。将9.5毫克Pt/C催化剂放置在小 瓶中并首先用0.5毫升去离子水润湿, 接着以0、1.28、2.56和3.84 的不同IL/C重量比率加入所需离子液体储备溶液。将混合物超声处理 20分钟, 在环境大气中在45℃下缓慢除去溶剂。最终, 将获得的粉末 进一步在高真空 (-1巴, 室温) 下干燥整夜。

[0095] 实施例7. O₂溶解度和扩散系数测量

[0096] 重量分析法用于测定IL中的O₂溶解度。在O₂吸附或解吸时在固 定的温度和压力下监控样品的重量变化。具体而言, 使用磁悬挂天平 (MSB) (Rubotherm GmbH)。初始, 将约1克的离子液体样品添加到 样品筒中, 随后脱气至约10⁻⁵巴。在蒸发水和其它挥发性杂质后, 将该室用O₂加压至一定压力。达到O₂与该离子液体样品之间的蒸气-液 体平衡, 并通过恒定地称重至少20分钟来证实。在获得吸收等温线后, 逐步降低样品室中的压力以获得解吸等温线。吸收和解吸等温线构成 完整的等温线。所述值通过浮力效应来校正。该O₂扩散系数由时间依 赖性的吸收曲线获得, 并且通过简化的质量扩散过程对O₂吸收进行数 学建模。

[0097] 实施例8. 电化学测量

[0098] 所有电化学测量在EC-LAB SP-300 (BioLogic) 上进行, 用电阻 大于18.2MΩ • cm的Millipore (Milli-Q Synthesis) 水制备电解 质。Pt丝 (Pine) 和氢参比电极 (Hydroflex, eDAQ) 分别用作对电 极和参比电极。该工作中的所有电位都为对可逆氢电极 (RHE) 报道的, 除非另有说明。将8毫升去离子水、4.5毫升异丙醇和50微升5%Nafion 分散体 (D520, Ion Power) 添加到含有制备的Pt/C-IL的小瓶中。在 冰浴中对该催化剂墨水施以15分钟的超声处理。将10微升等分试样 移液到玻璃碳 (GC) 盘 (5毫米直径, Pine) 上, 并在空气中旋转干燥以形成均匀的催化剂层。对于对照样品, 除了不存在IL之外, 与 Pt/C-IL完全一样地制备Pt/C催化剂层。在该盘上的计算的最终Pt 载量为18μg/cm²盘。

[0099] 在N₂饱和的0.1M HClO₄中预先调理涂覆催化剂的GC。通常, 工 作盘以100mV s⁻¹的扫描速率从0.05V扫描至1.2V, 直到循环伏安 (CV) 曲线不改变。此后, 在50mV s⁻¹下由0.05至1.2V记录稳定 的CV。通过在氢吸附区域 (Hupd) 下积分电荷来获得ECA, 假定210uC cmPt⁻²。在0.45V下在N₂饱和的HClO₄中进行电化学阻抗谱 (EIS) 以 测量欧姆电阻和质子电阻。在使用由Zhang等人提出的等式计算0.9V 下OH_{ad}在Pt表面上的覆盖率 (θ_{OHad})。该ORR测量在O₂饱和的0.1M HClO₄中进行。选择多个旋转速率, Koutecky-Levich等式用于确定动 力学电

流 (ik)。对所有计算进行IR补偿和N₂背景校正以充分展示 ik。收集至少4个独立的数据组以确保再现性。最后,该Pt/C-IL在 N₂饱和的0.1M HClO₄中在0.6V至1.0V的电位范围下以50mV s⁻¹的扫描速率循环5000次(由美国能源部提出的程序)用于评估Pt溶解性能。通过重复上述CV和ORR程序来评估初始性能与循环后性能。

[0100] 还在0.5M H₂SO₄中研究了Pt/C-IL以调查Pt表面上的离子液体 覆盖率。在硫酸(氢)根离子的存在下在Pt (110) 和Pt (100) 上的特征氢 吸附峰用作定性确定离子液体覆盖率的直接指标。为了研究 [MTBD][C₄F₉SO₃]⁻的阴离子吸附效应,KC₄F₉SO₃盐用于模拟游离阴离子 [C₄F₉SO₃]⁻。分别制备在0.1M HClO₄和0.5M H₂SO₄中的0mM、0.001mM、0.01mM、0.1mM和1mM KC₄F₉SO₃。在各KC₄F₉SO₃浓度下检查CV和ORR。

[0101] 上面的描述在本质上仅仅是说明性的,并且决非意在限制本公开、其应用或用途。如本文所使用的短语A、B和C的至少一种应被解释为 是指使用非排它性逻辑“或”的逻辑(A或B或C)。应理解的是,方法中的各步骤可以以不同顺序执行,而不改变本公开的原理。范围的 公开包括所有范围和整个范围内的细分范围的公开。

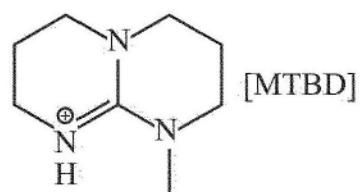
[0102] 本文中使用的标题(如“背景”和“概述”)和小标题仅意在用于本公开中的主题的一般组织,而非意在限制该技术或其任何方面的 公开。具有所述特征的多个实施方案的叙述并非意在排除具有附加特征的其它实施方案或包含所述特征的不同组合的其它实施方案。

[0103] 本文中所用的术语“包含”和“包括”及其变体意在为非限制性的,使得连续或列表的项目的叙述不排除也可用于该技术的装置与方法的其它类似项目。类似地,术语“能够”和“可以”及其变体意在 为非限制性的,使得对实施方案能够或可以包含某些元件或特征的叙述不排除不含有那些要素或特征的本技术的其它实施方案。

[0104] 本公开的宽泛教导可以以各种形式实施。因此,尽管本公开包括 特定实施例,但是本公开的真实范围不应如此限制,因为在研究说明书和所附权利要求时,其它修改对本领域技术人员将变得显而易见。本文中提及一个方面或各个方面意味着结合实施方案或特定系统描述的特定特征、结构或特性包括在至少一个实施方案或方面中。短语“在一个方面”(或其变型)的出现不一定指同一方面或实施方案。还应该理解的是,本文中讨论的各个方法步骤不一定按照所描述的相同顺序来执行,并且在各个方面或实施方案中并不需要每个方法步骤。

[0105] 为了说明和描述的目的,已经提供了对实施方案的上述描述。其并非意在穷举或限制公开。特定实施方案的单一要素或特征通常不限于该特定实施方案,而是在适用的情况下可以互换并可用于所选实施方案中,即使并未具体显示或描述。在许多方面也可能有所不同。这些变化不应该被认为是背离本公开,并且所有这样的修改意在包括在本公开的范围内。

阴离子



阴离子

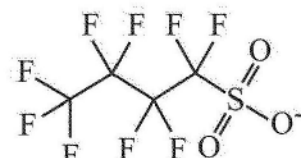
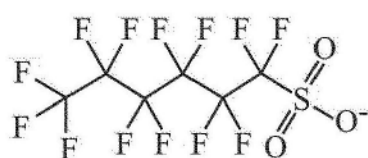
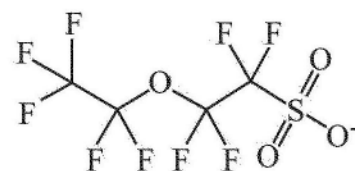
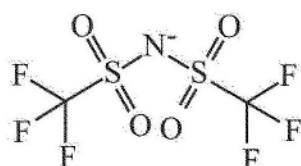
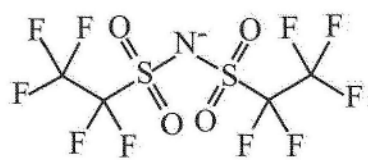


图1

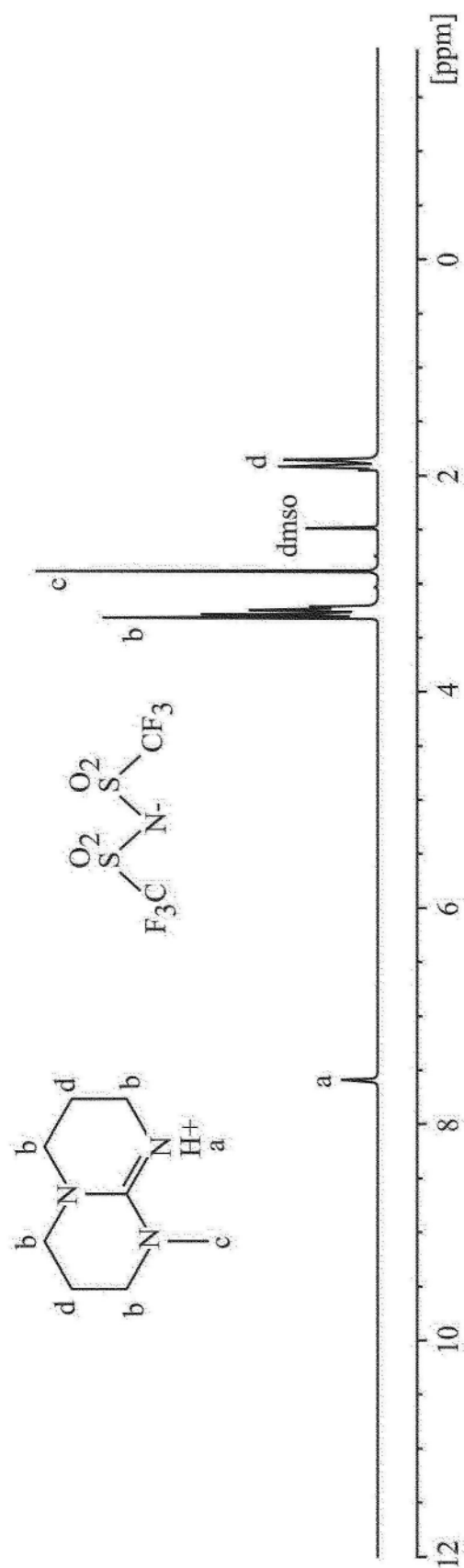


图2A

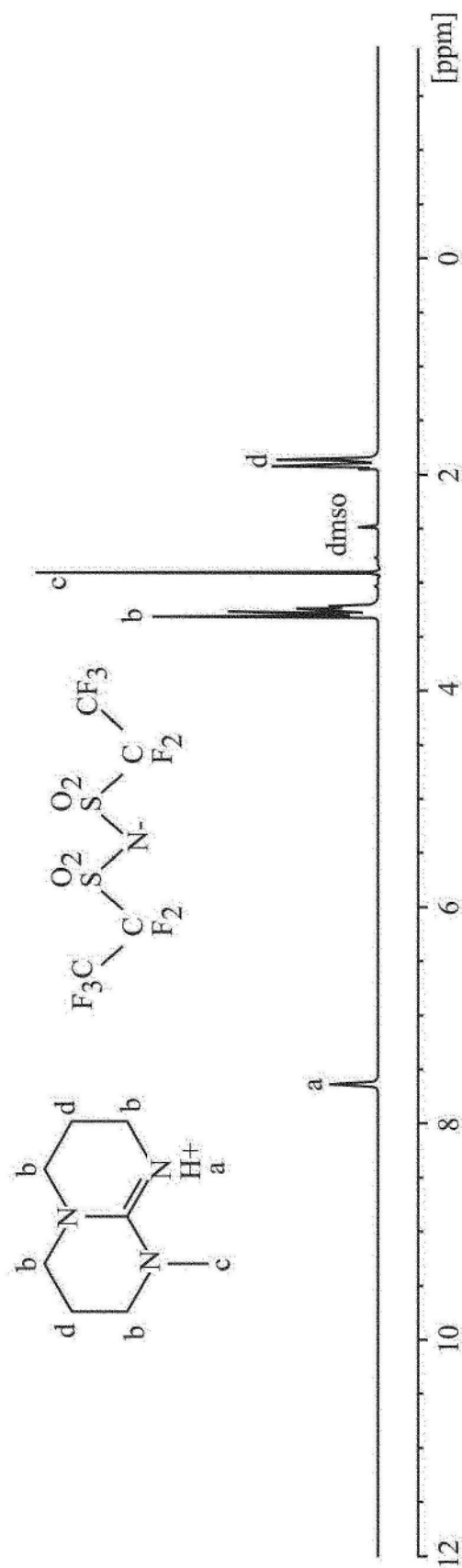


图2B

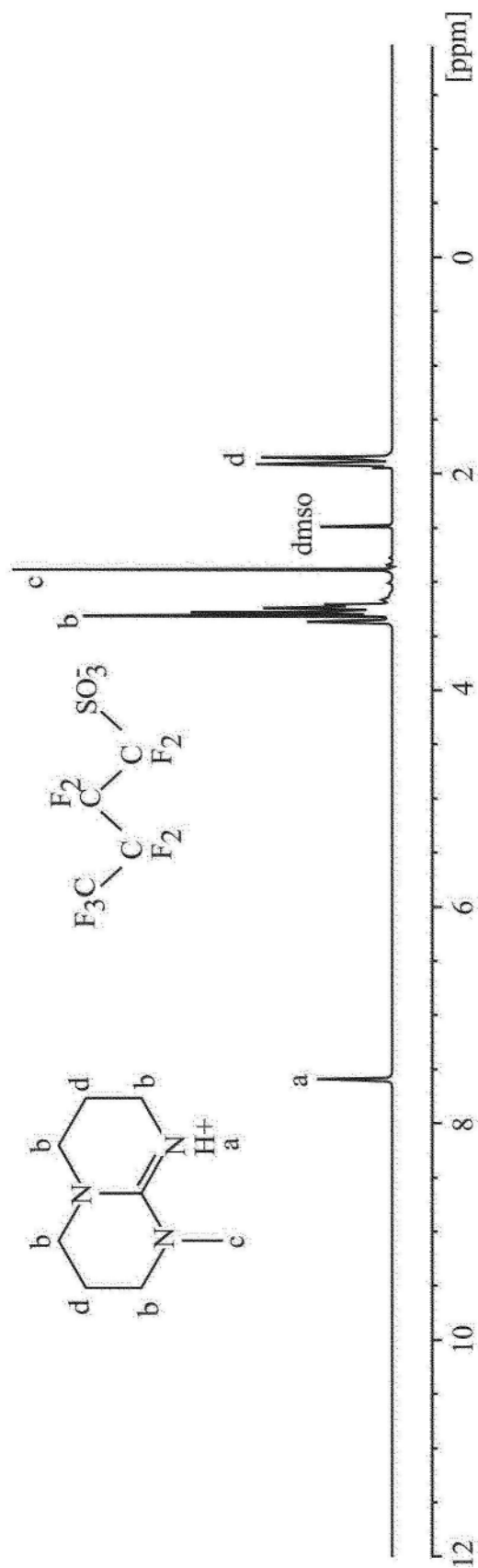


图2C

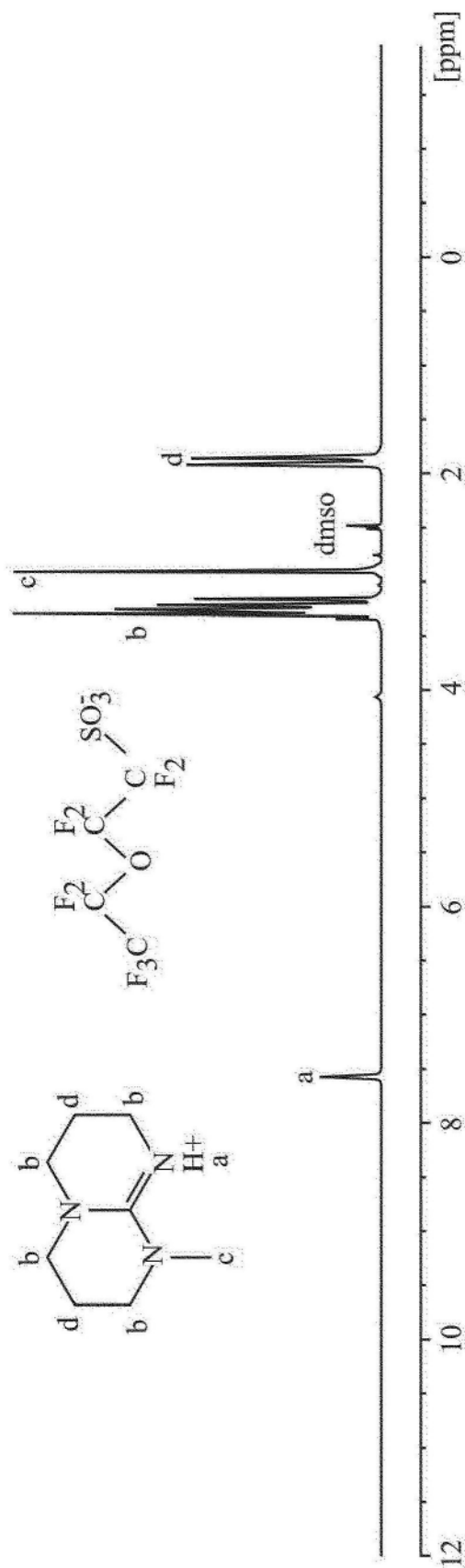


图2D

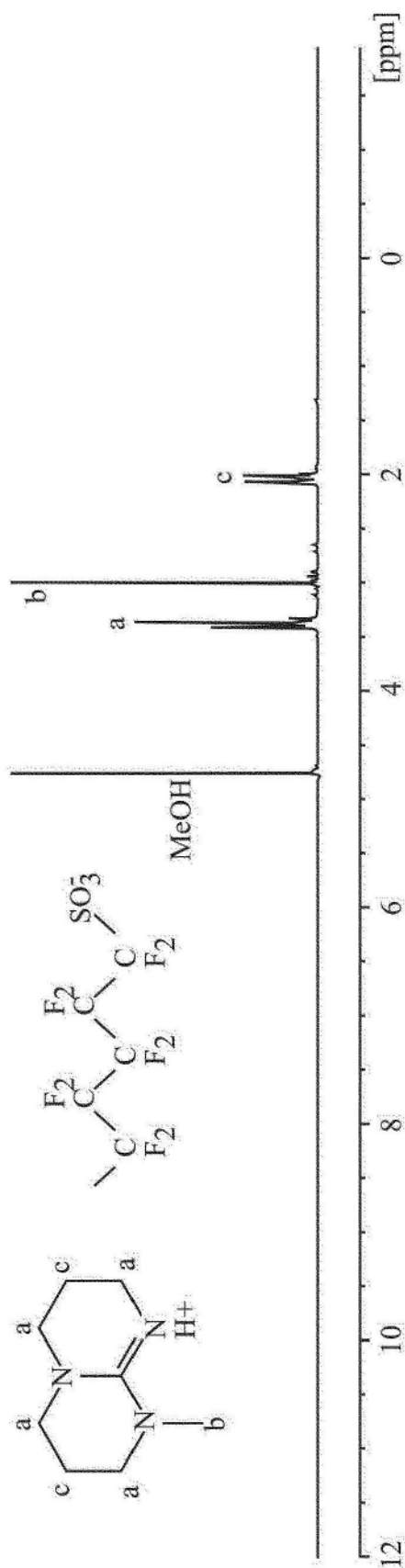


图2E

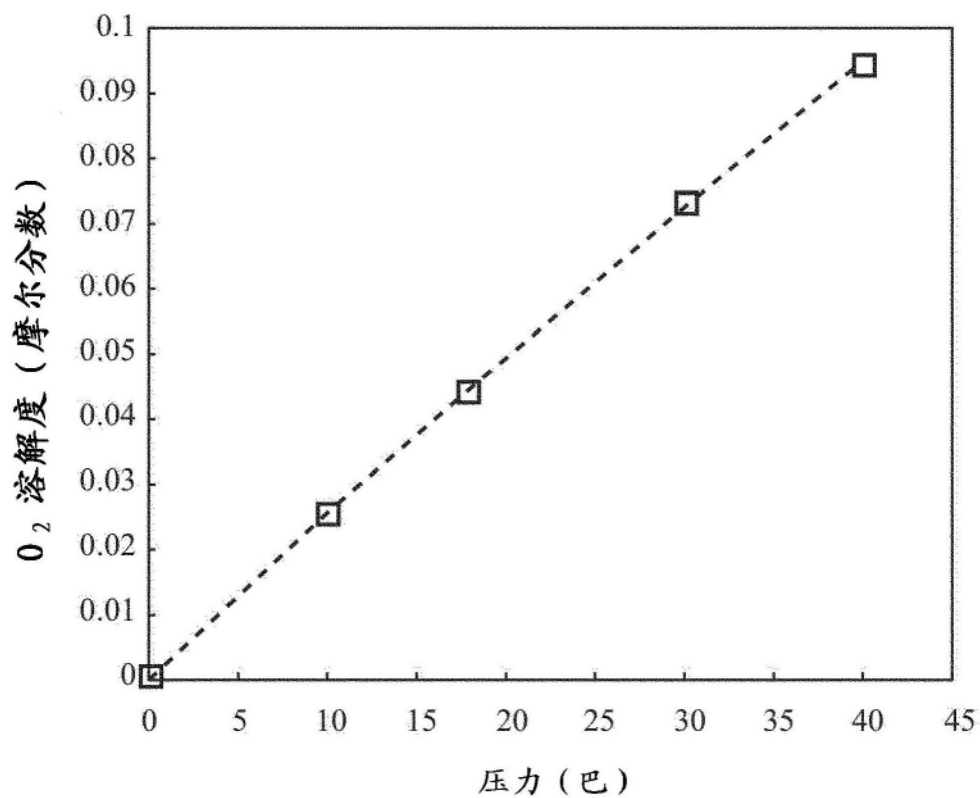


图3A

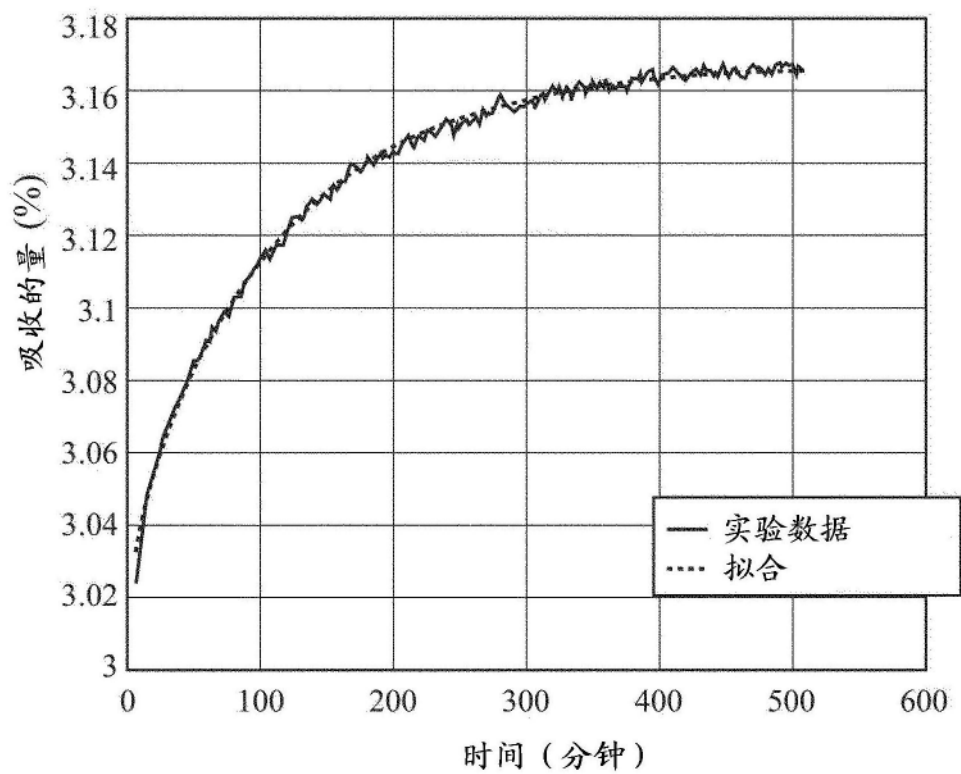


图3B

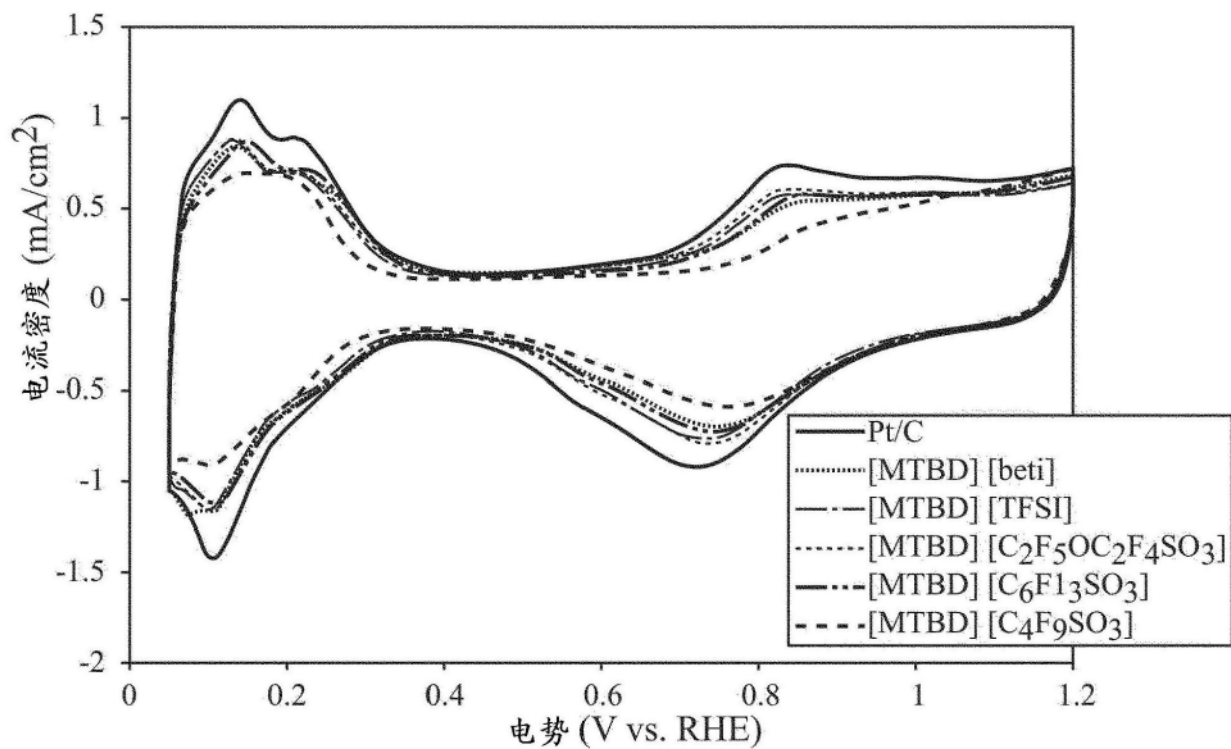


图4A

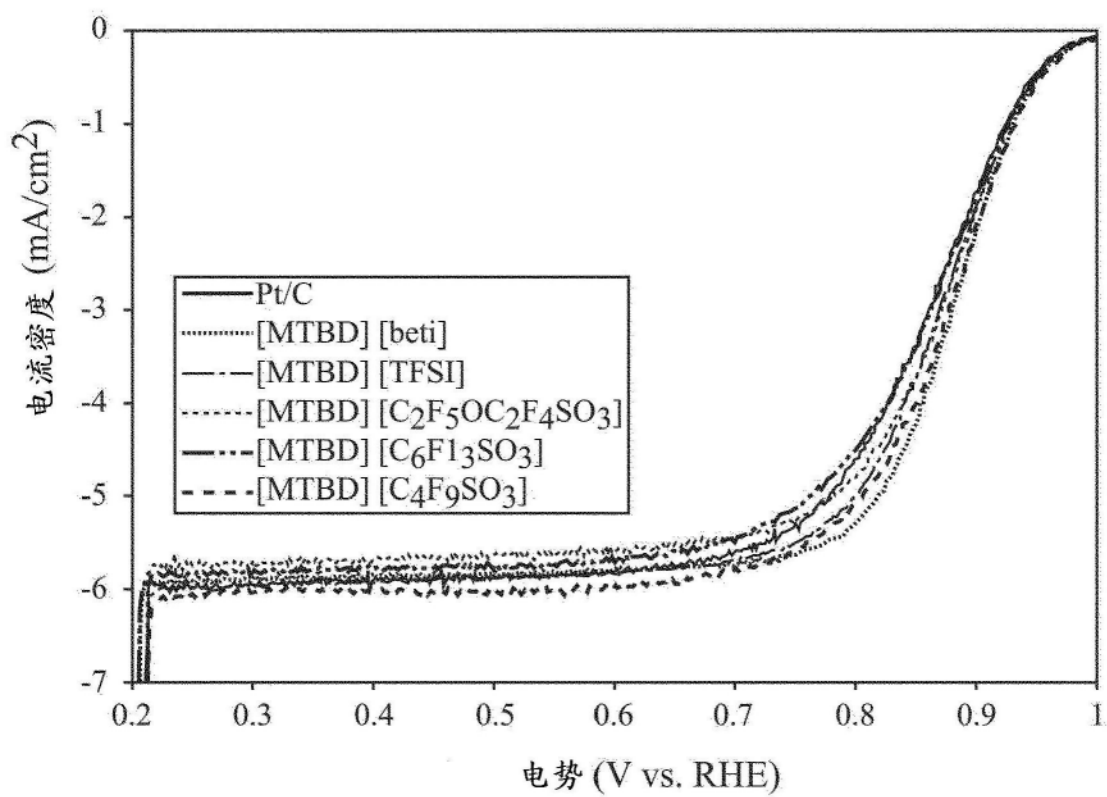


图4B

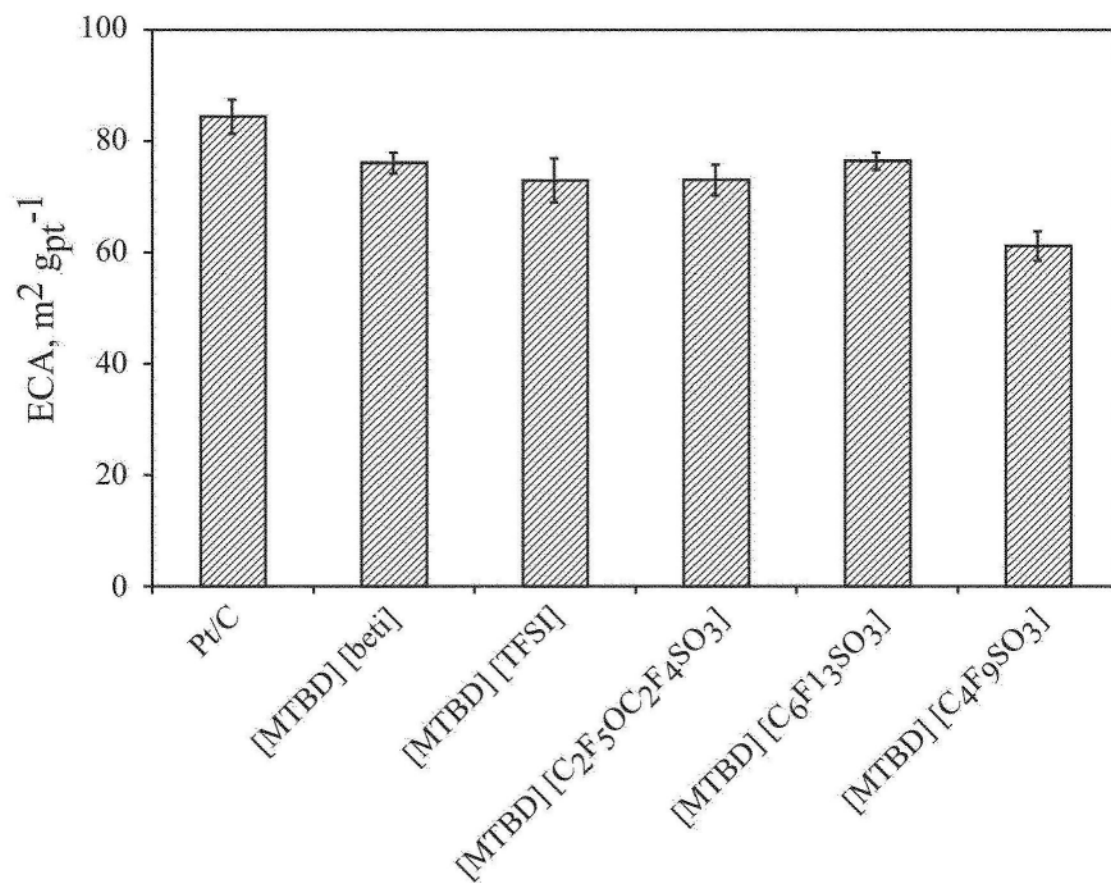


图4C

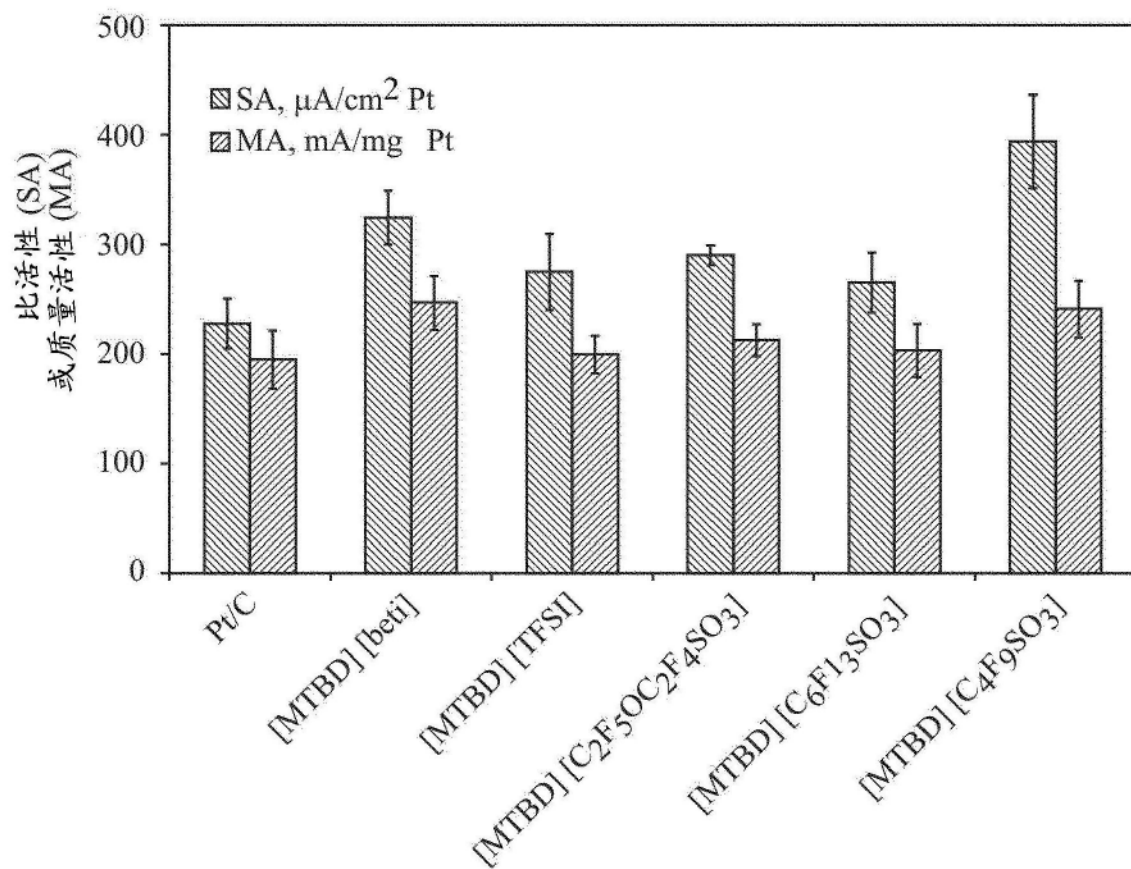


图4D

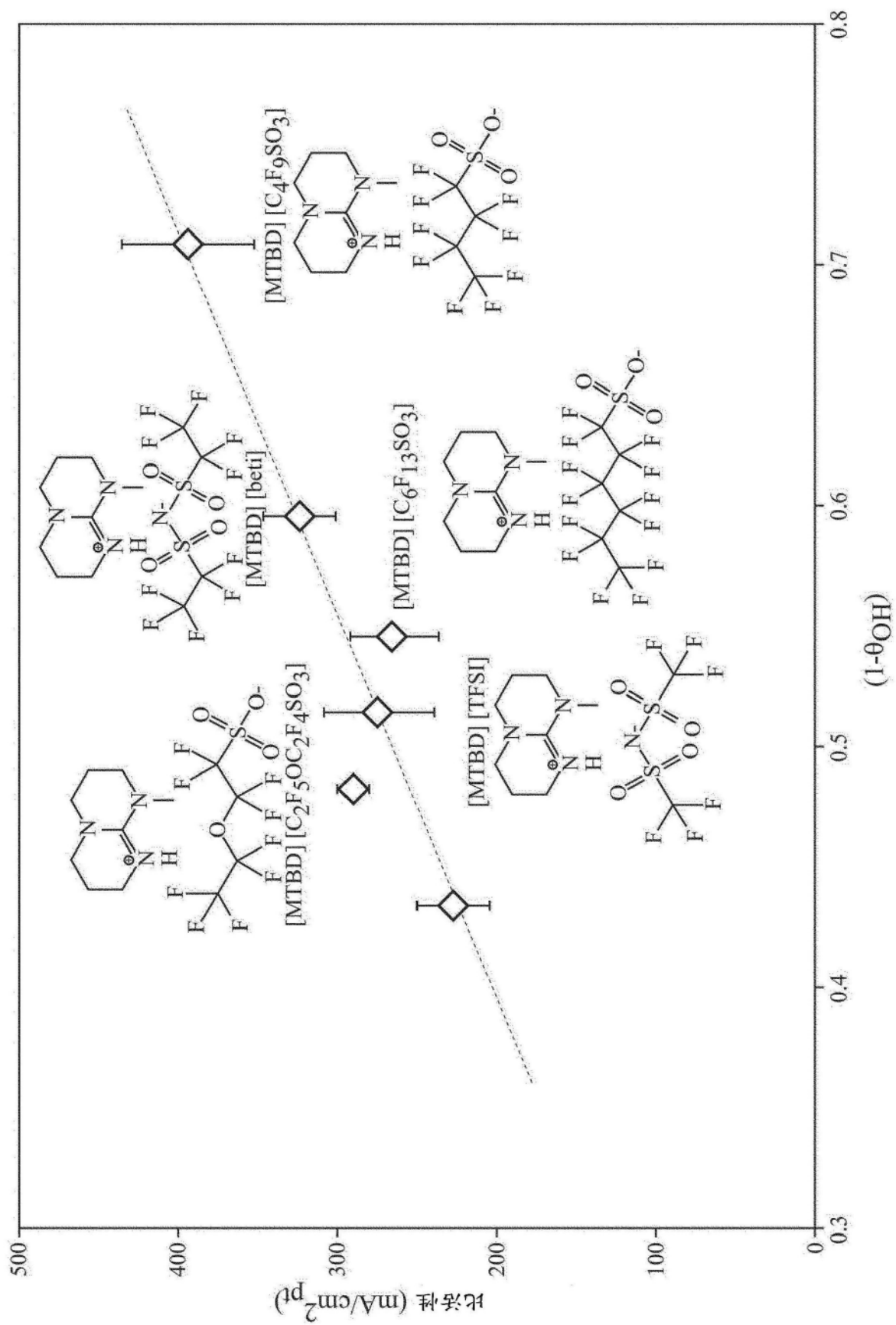


图5

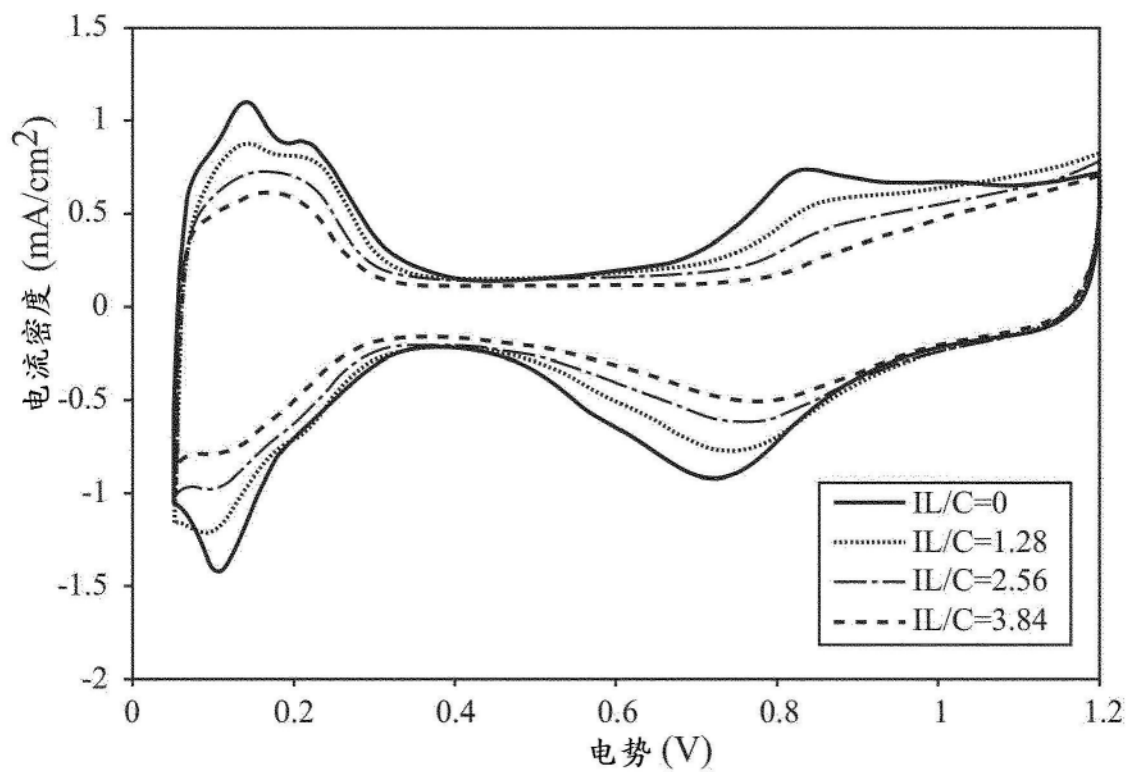


图6A

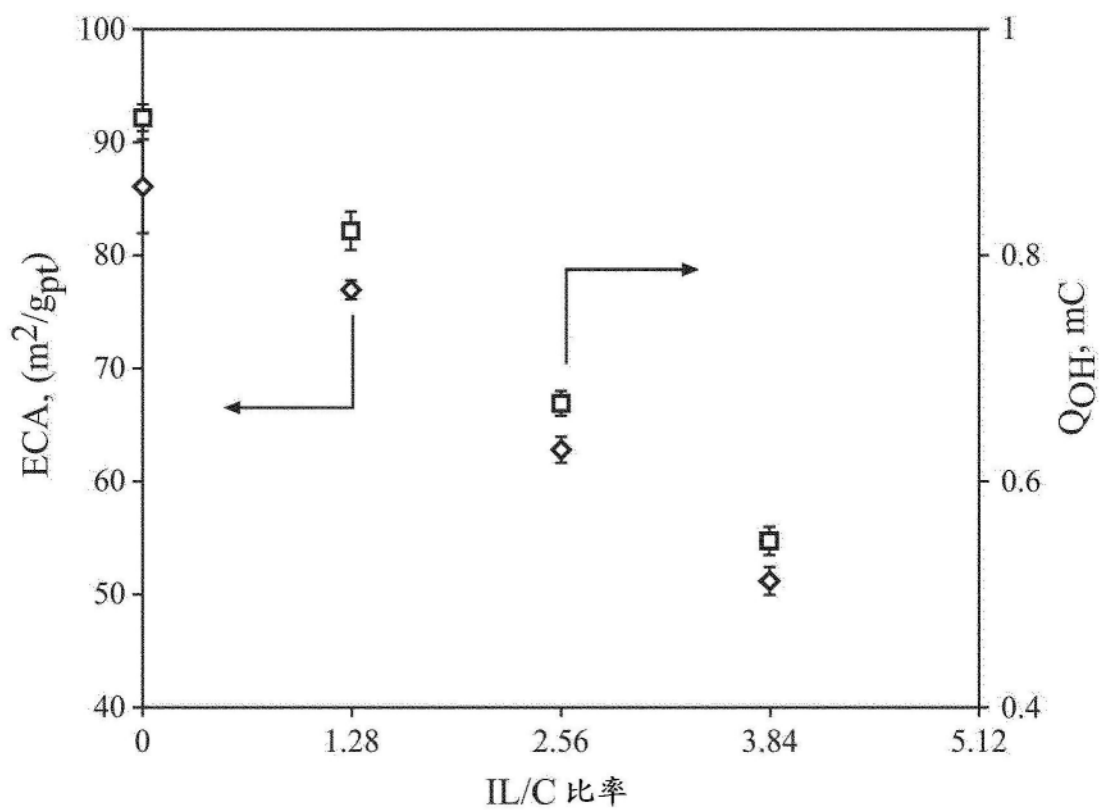


图6B

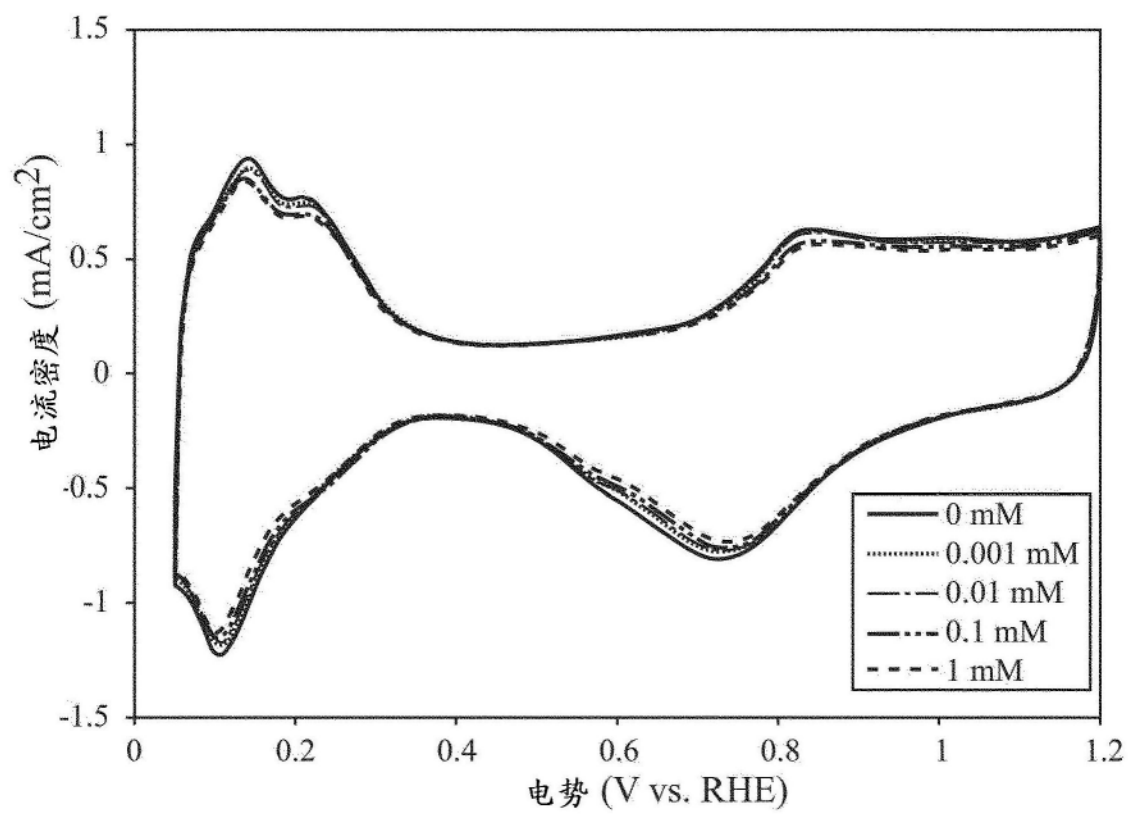


图7A

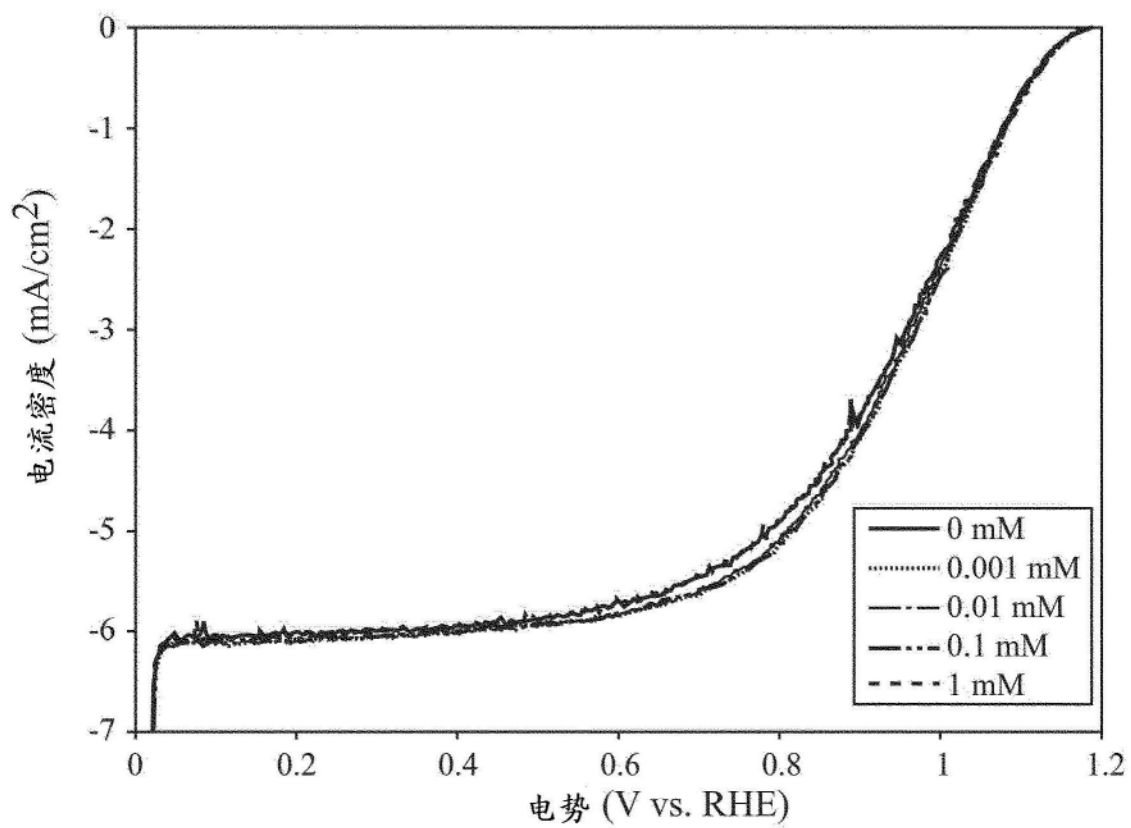


图7B

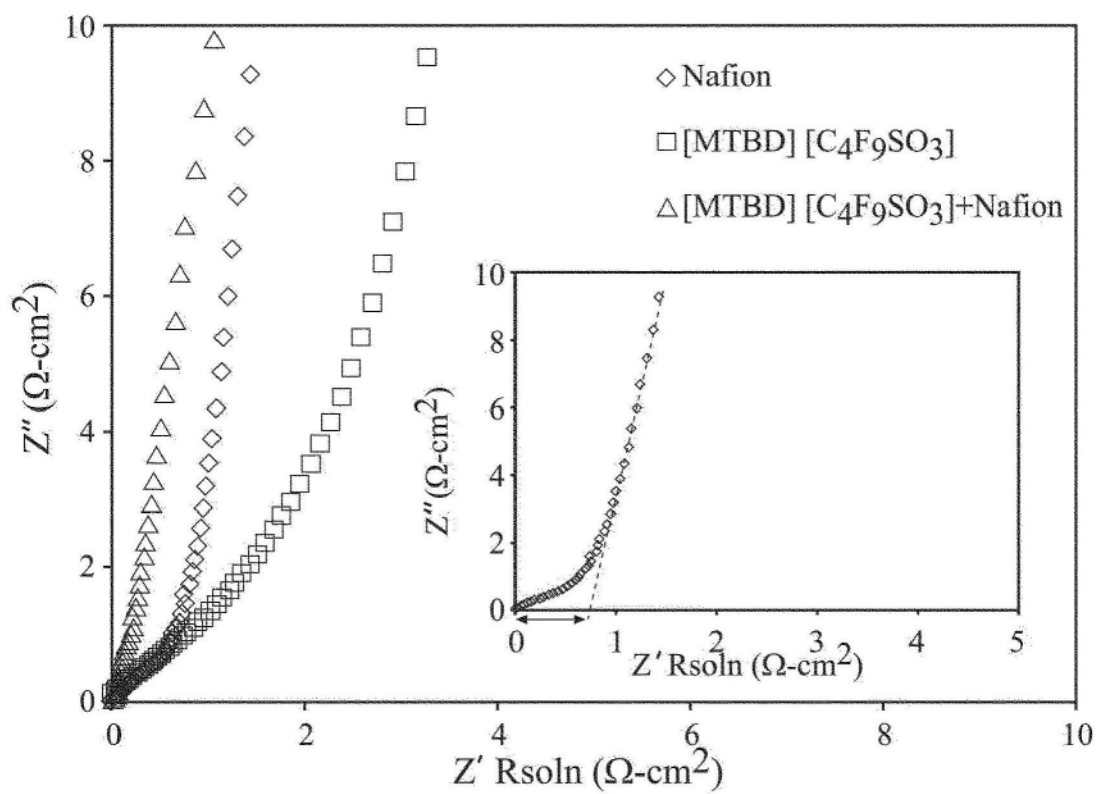


图8A

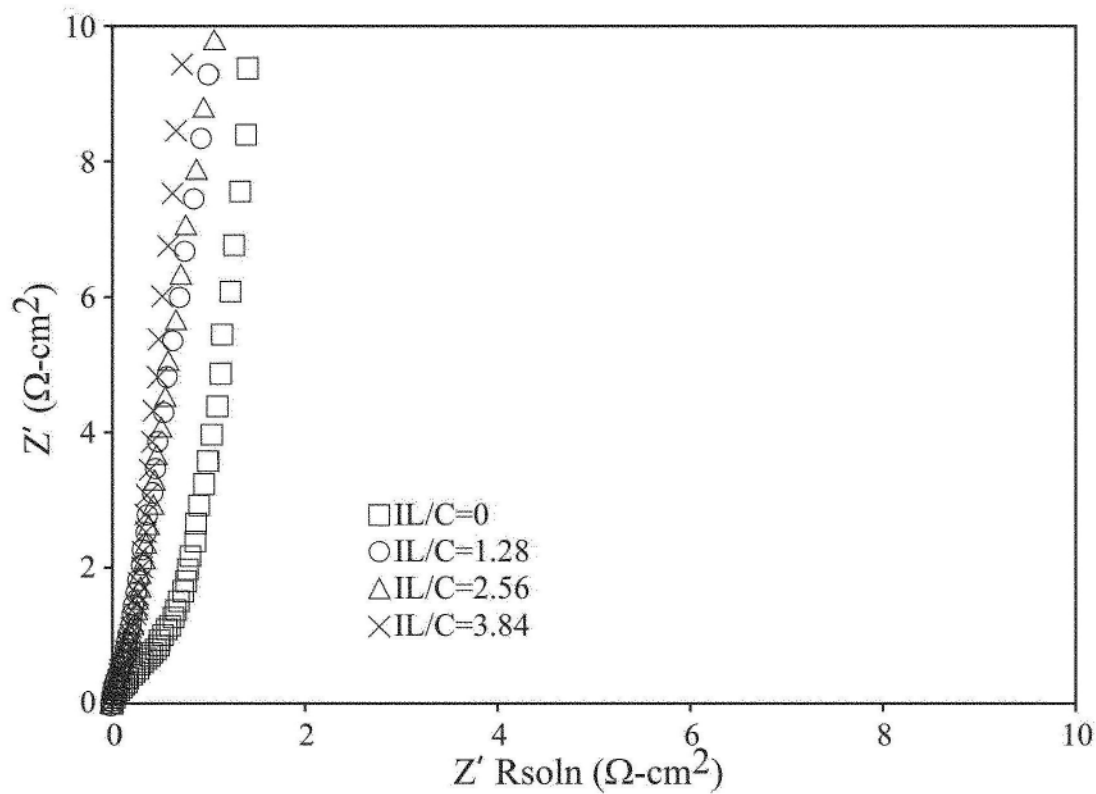


图8B

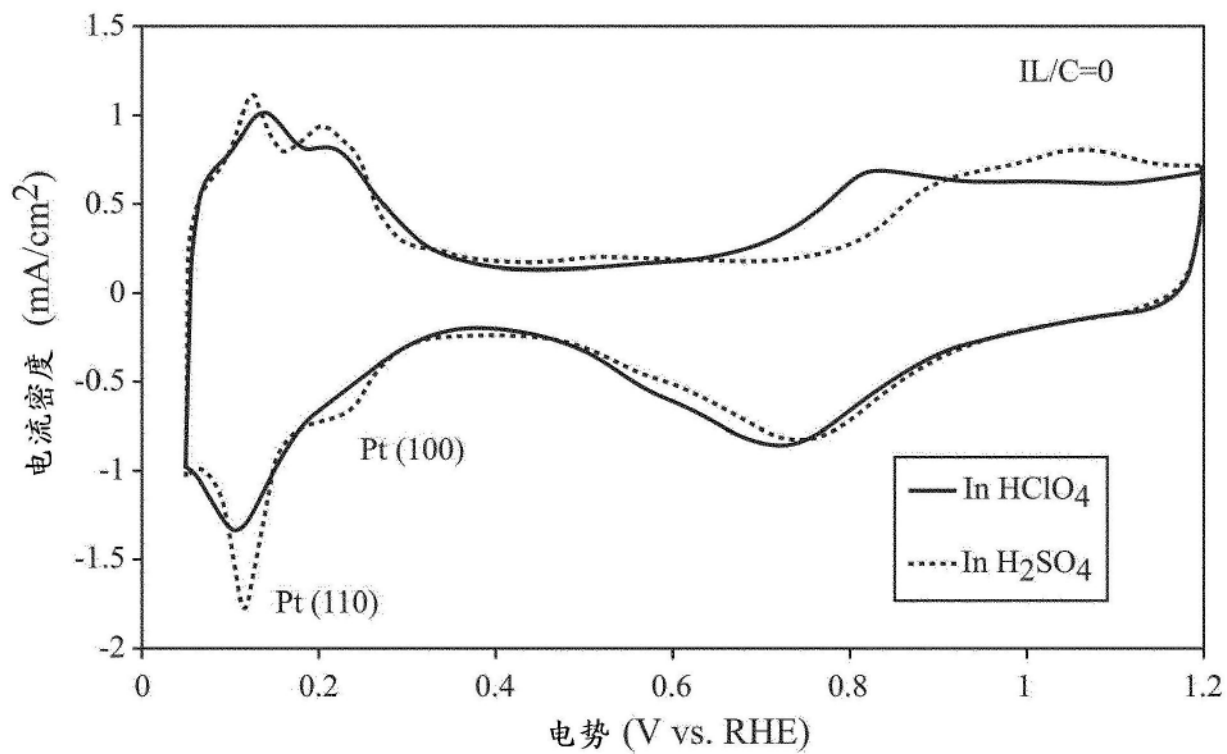


图9A

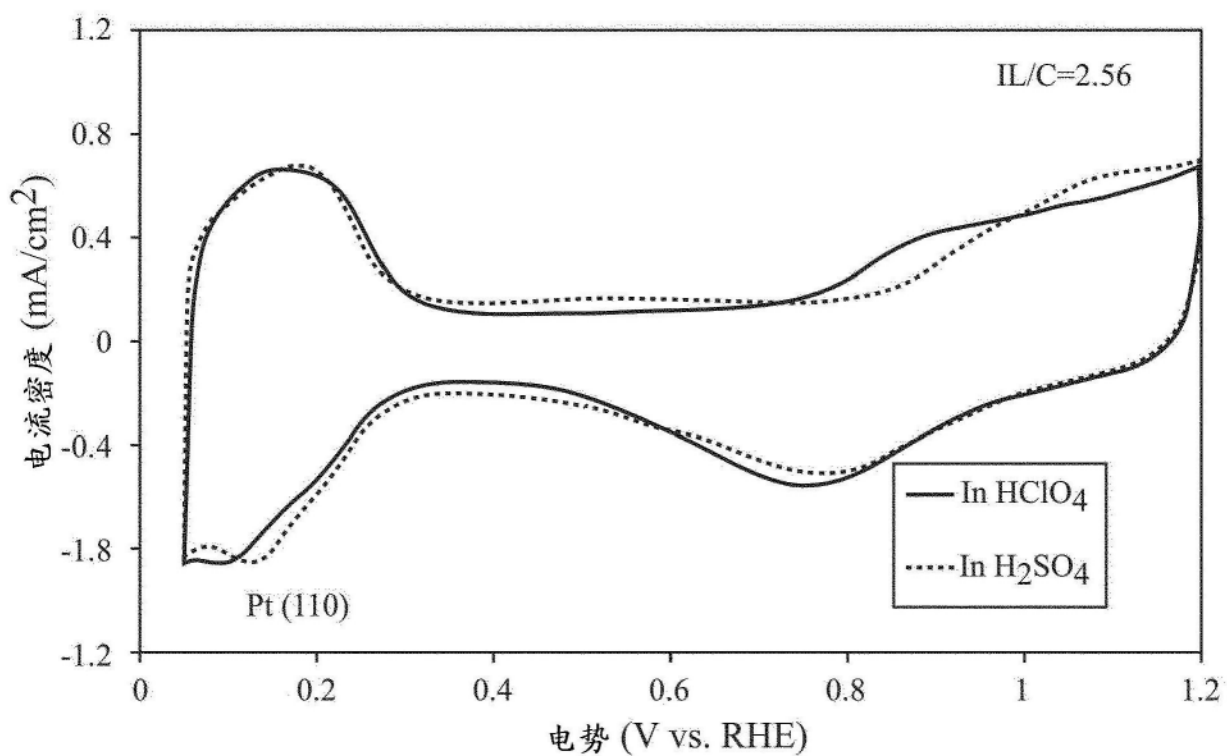


图9B

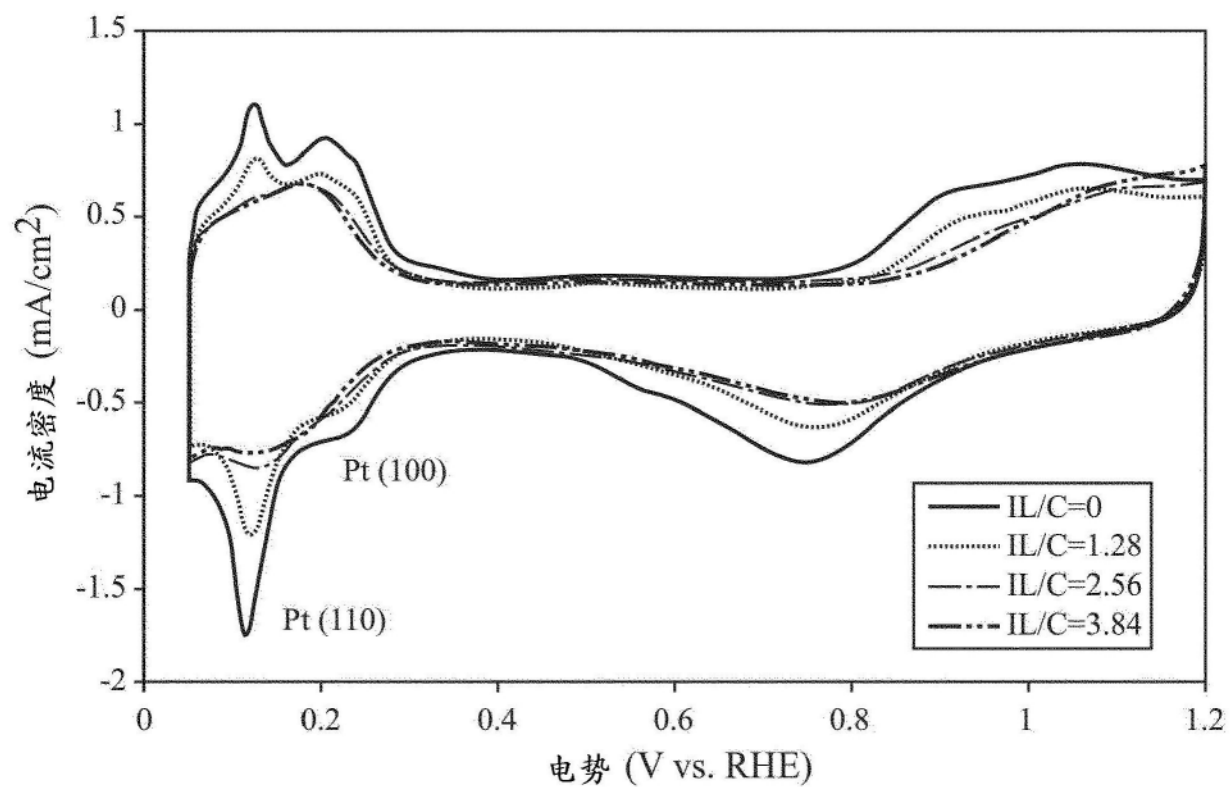


图9C

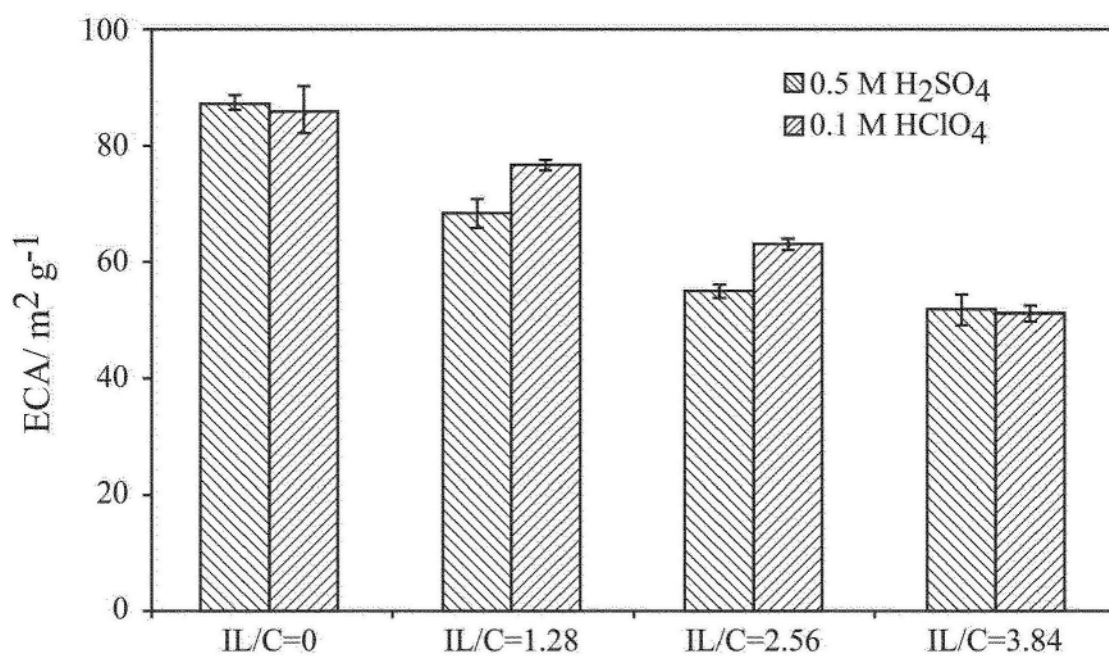


图9D

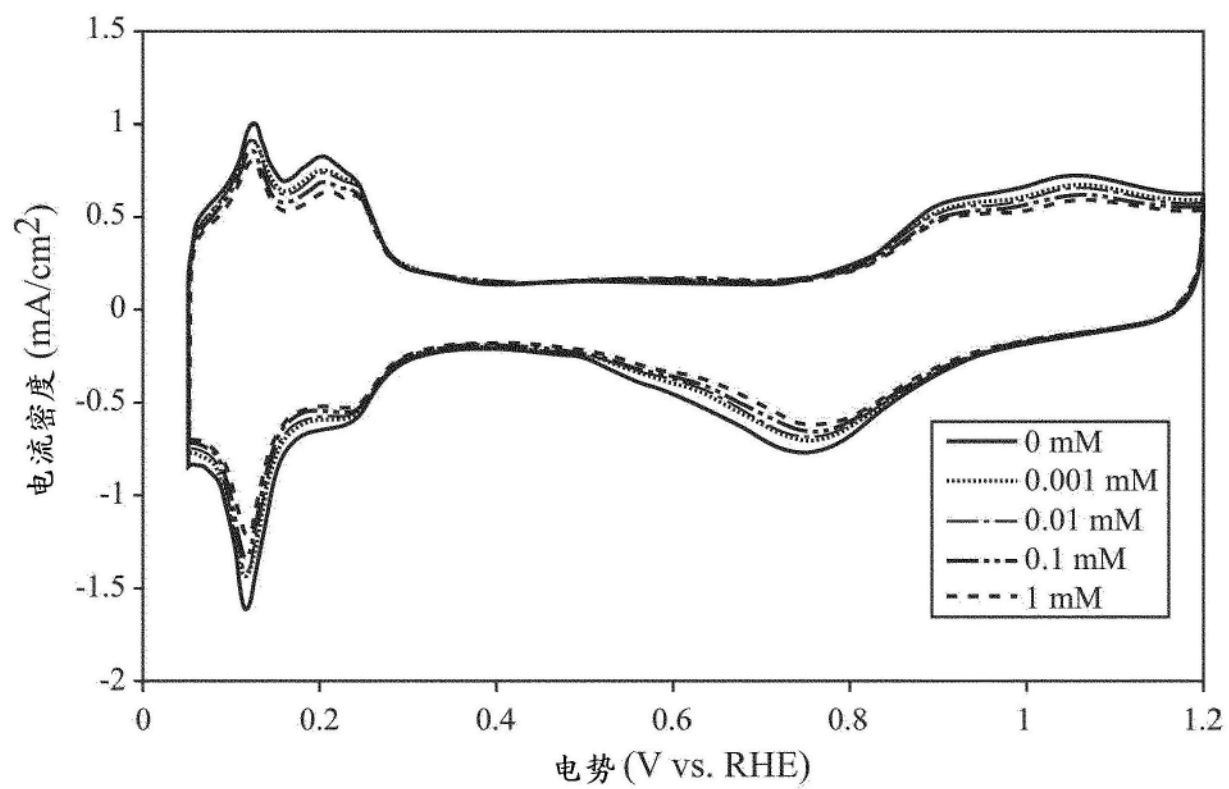


图9E

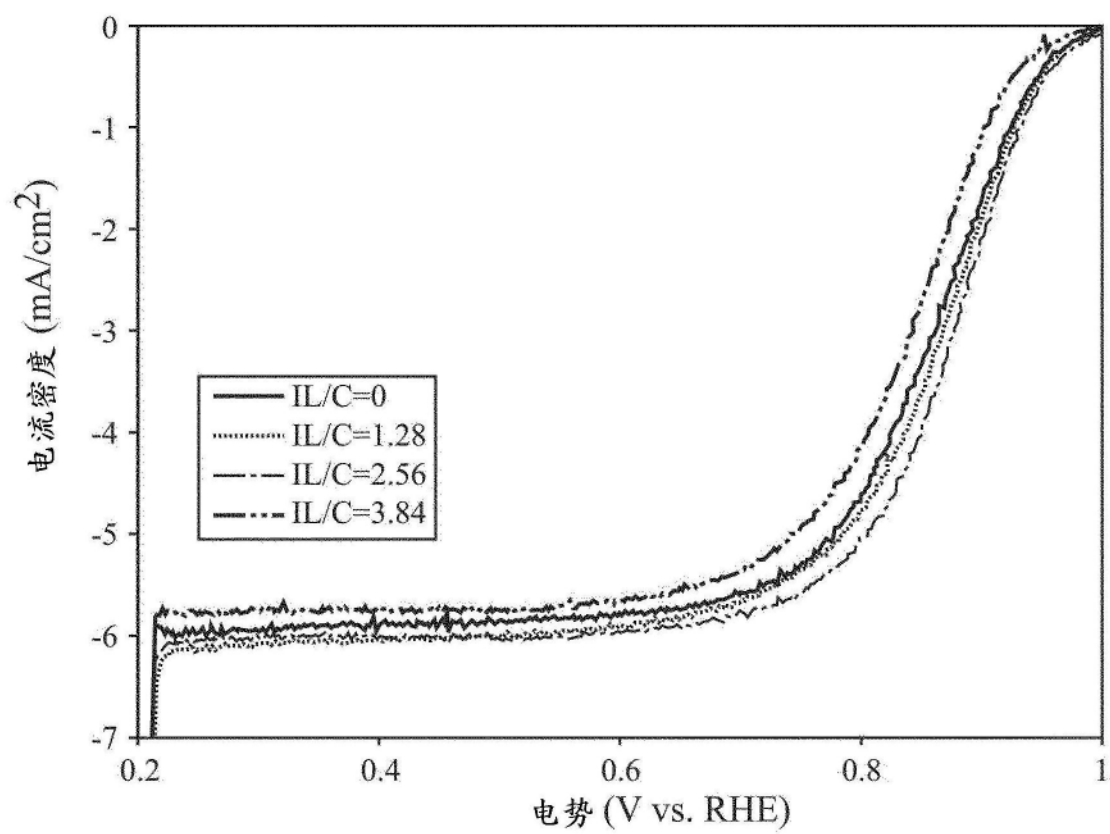


图10A

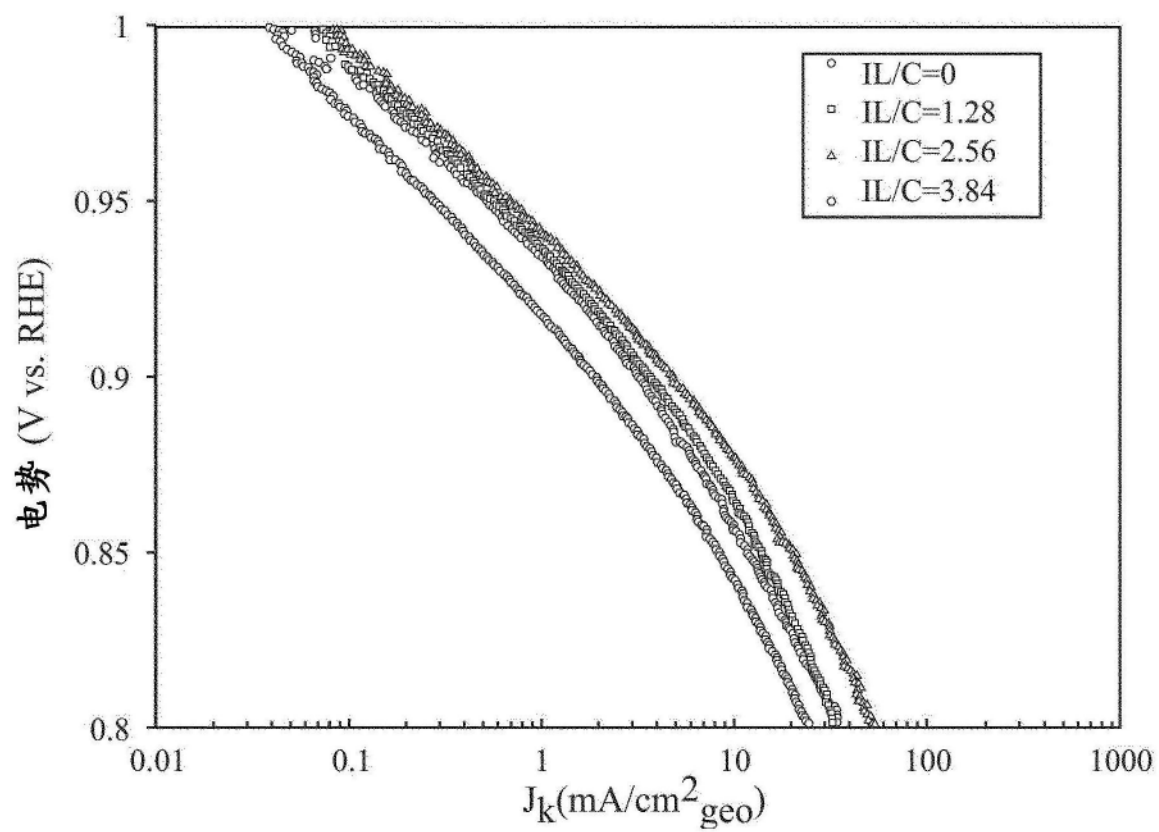


图10B

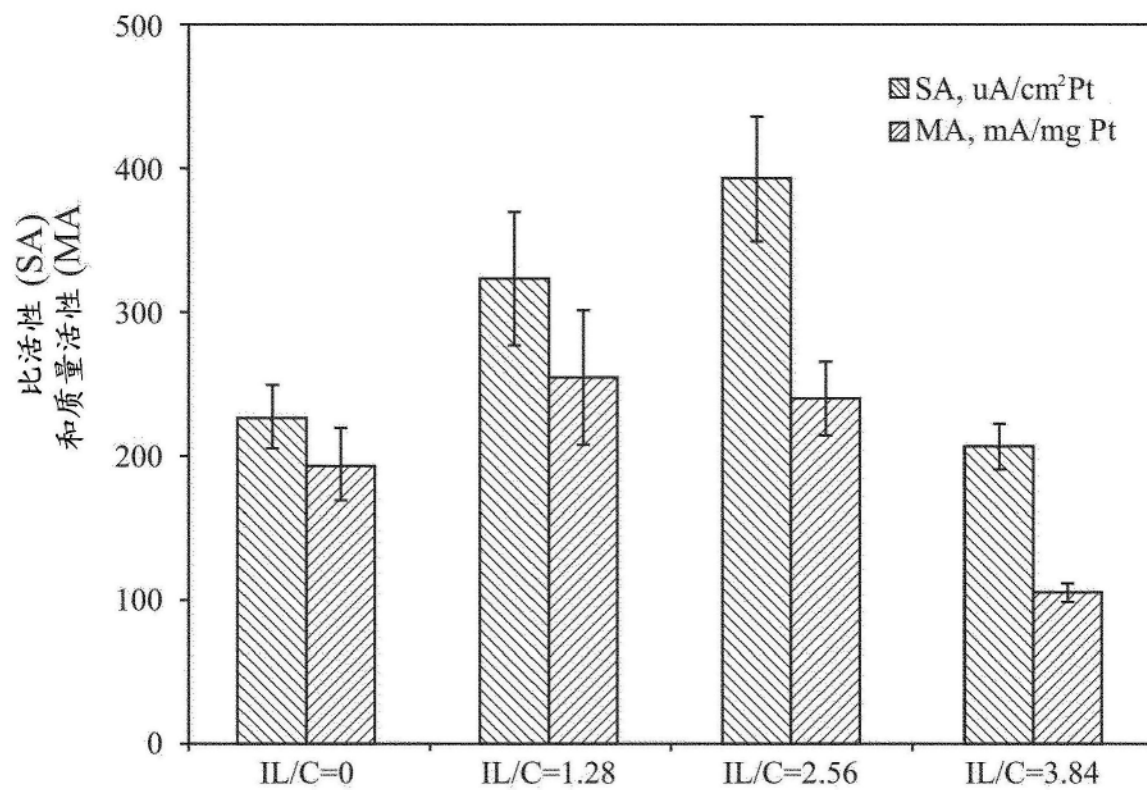


图10C

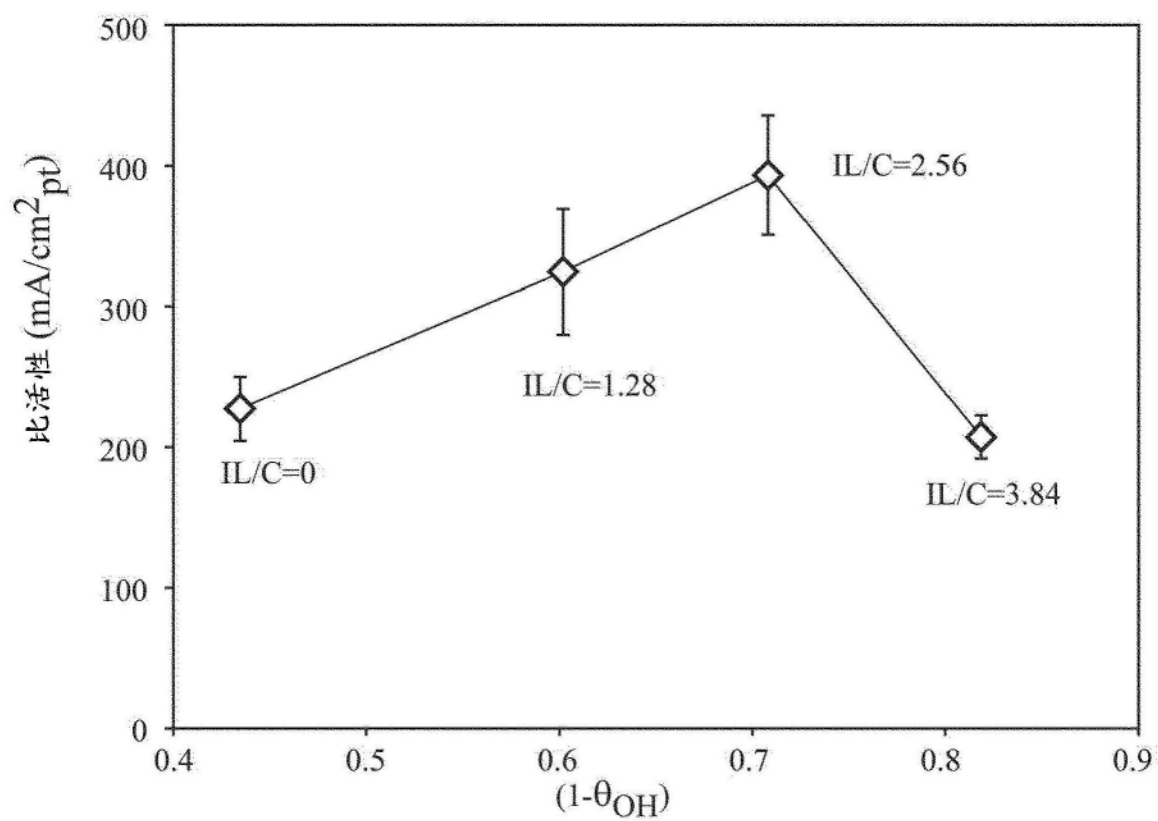


图10D

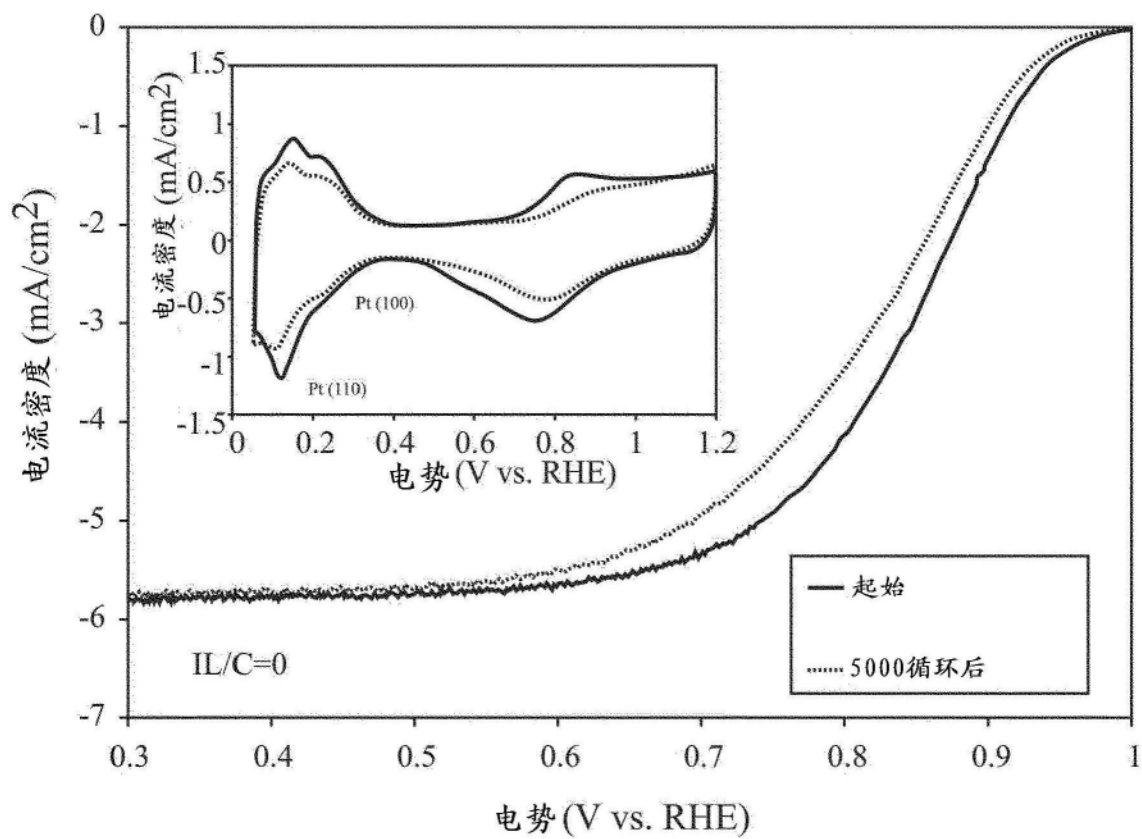


图11A

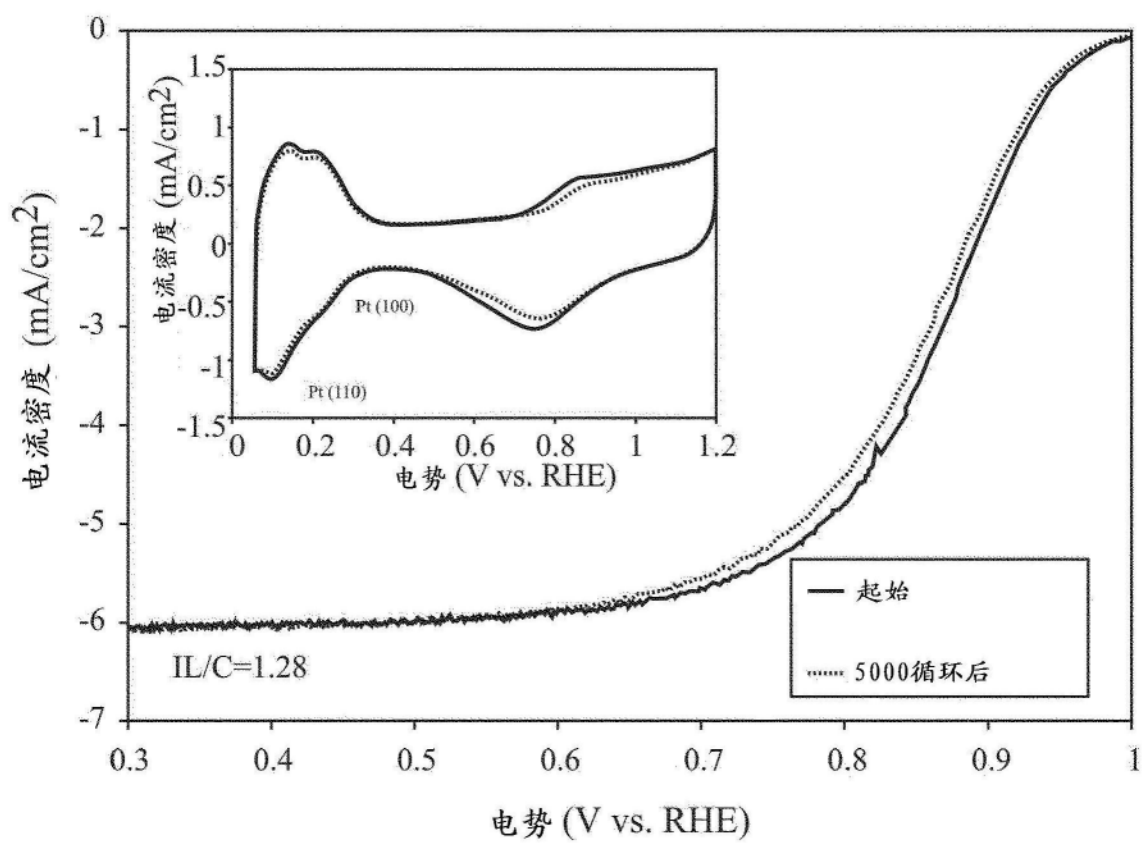


图11B

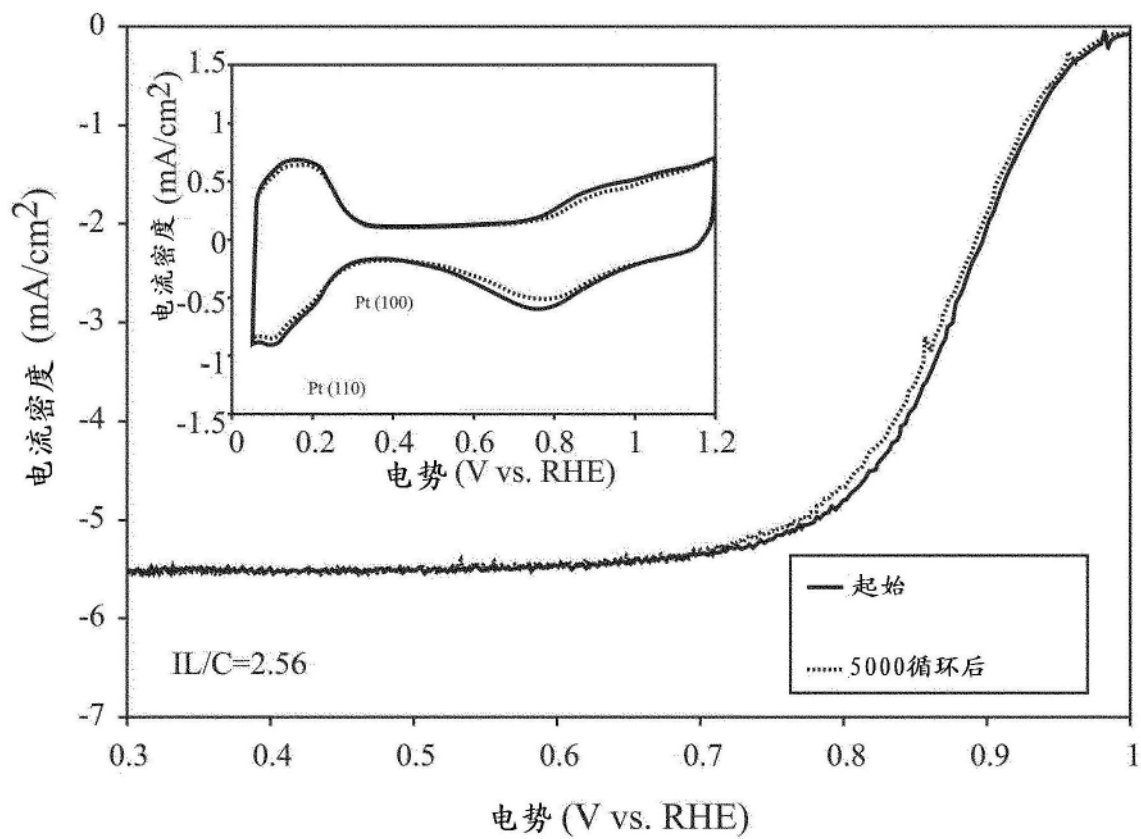


图11C

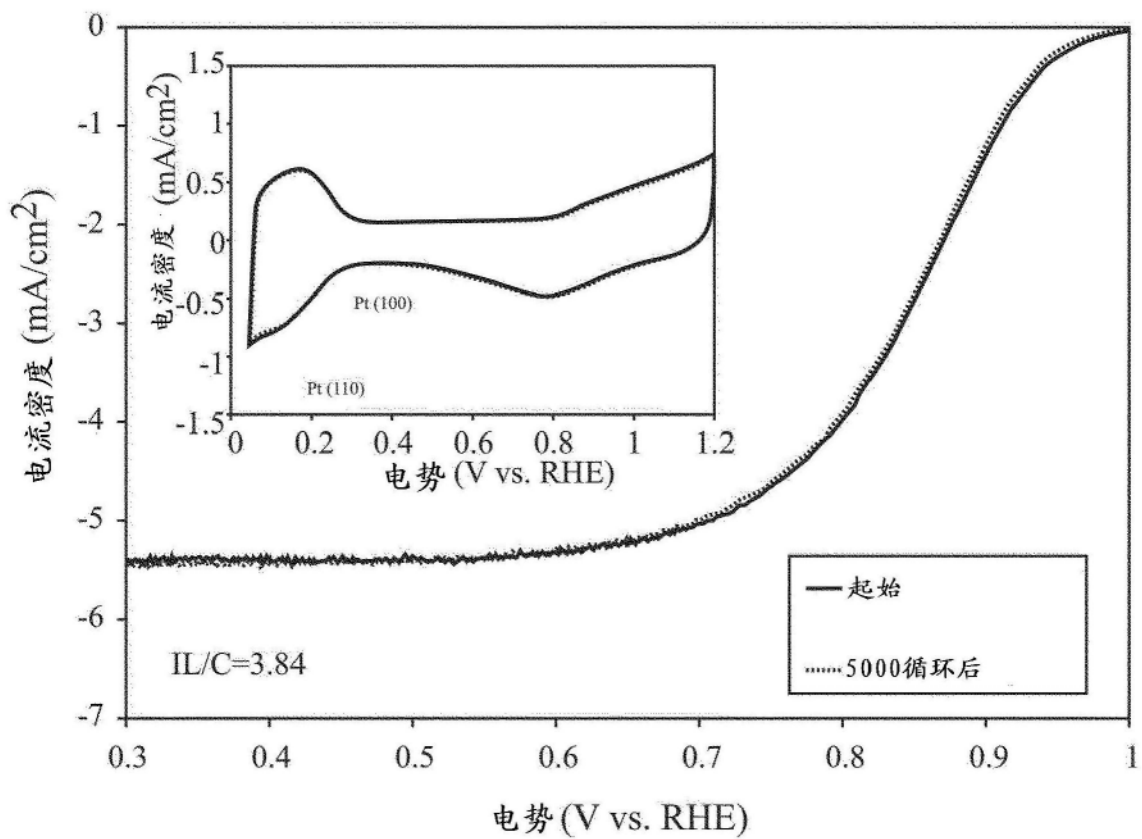


图11D