



(21)申请号 201710131844.3

H01M 8/1011(2016.01)

(22)申请日 2017.03.07

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935872 A

CN 103623831 A, 2014.03.12,

Hamish A. Miller, et al.. "A Pd/C-CeO₂
Anode Catalyst for High-Performance
Platinum-Free Anion Exchange Membrane
Fuel Cells".《ANGEWANDTE CHEMIE-
INTERNATIONAL EDITION》.2016,第55卷

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
大学城学园路2号福州大学新区

审查员 严薇

(72)发明人 张腾 魏颖 张心愿 李巍婷

温翠莲 唐电

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限

公司 35100

代理人 蔡学俊 林文弘

(51)Int.Cl.

H01M 4/92(2006.01)

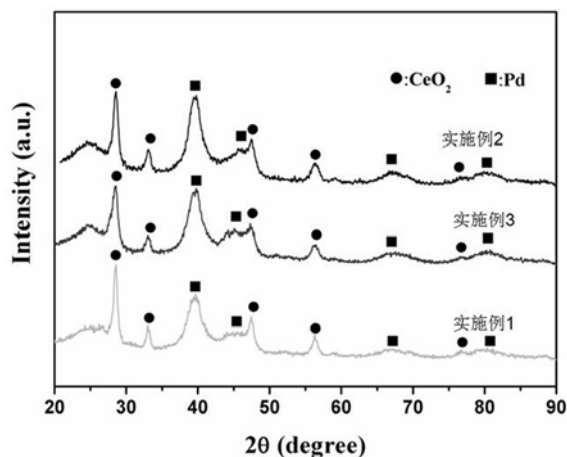
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,属于燃料电池催化材料制备技术领域。制备原料组成为沉淀剂,CeCl₃·7H₂O,活性炭,氯钯酸和还原剂。其中表面活性剂为尿素,氢氧化钠,氨水中的一种或几种。反应条件为室温或油浴加热。沉淀剂制备的CeO₂具有金红石结构,以CeO₂和活性炭材料获得复合载体,以氯钯酸为贵金属前驱体,通过液相还原法负载钯纳米催化剂颗粒。复合载体显著改善Pd颗粒的分散性,进而提高催化剂对醇类的催化活性和稳定性。本发明制备原料简单易得,工艺稳定,达到了工业化的条件。



1. 一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

(1) 将 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和活性炭材料溶于水中并加入沉淀剂超声1h充分分散,随后置于一定温度条件下继续磁力搅拌3h得到溶液A,离心洗涤干燥得固体粉末;

(2) 将步骤(1)得到的固体粉末转移到管式炉,在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 、保护气体气氛中保温1h,得到 CeO_2 -C载体;

(3) 随后将 CeO_2 -C载体加入氯钼酸溶液中超声搅拌获得溶液B;

(4) 将还原剂溶于水中得溶液C;

(5) 将步骤(4)所得的溶液C缓慢逐滴加入步骤(3)所得的溶液B中,室温下磁力搅拌4h,离心洗涤干燥得沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂;所述溶液B与溶液C的体积比为1:2;

所述步骤(1)中 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和活性炭材料的质量比为2:7;

所述氯钼酸溶液的浓度为 18.9 mmol/L ;所述溶液C的浓度为 0.1 mol/L ;

所述沉淀剂为氢氧化钠、氨水和尿素中的一种或几种;

所述 CeO_2 具有金红石结构。

2. 根据权利要求1所述的一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,其特征在于:其中原料中的Ce与Pd元素的摩尔比为1:2~1:1。

3. 根据权利要求1所述的一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的磁力搅拌是在室温或 90°C 油浴下进行的。

4. 根据权利要求1所述的一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述保护气体为氮气、氩气和氢气中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述还原剂为 NaBH_4 。

一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池催化材料制备技术领域,具体涉及一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 直接醇类燃料电池实质是一种质子交换膜燃料电池,它是以质子交换膜技术为基础(以质子交换膜为中心,涂有催化剂的电极分布于两边)发展得到。以醇类为燃料代替了质子交换膜电池中的氢气,理论上它的能量密度较高,燃料来源广泛,不需要通过重整技术获得的富氢燃气作为燃料,燃料状态为液体,有利于运输和储存,现有的燃料供应系统能够直接供应。其中,人们最早开始研究的直接醇类燃料电池催化剂是Pt。但Pt在地球中的存储量稀少,价格十分昂贵,因此阻碍了其日常生活中的应用,人们逐渐将重心转移到非Pt金属催化剂。金属Pd在地球上的储量相对Pt来说比较多,价格相对Pt便宜,因此近年来的研究多围绕Pd基催化剂展开。其中,催化剂载体对催化剂的性能也有着重要影响,首先载体能够有利于纳米颗粒的分散,从而提高其利用率及电流密度;同时载体也能够参与到催化反应中去,比如与一些反应的中间产物发生作用,从而影响催化剂的催化性能。作为燃料电池催化剂的载体,通常要具有优异的导电性能,以利于反应的电子传递;较大的比表面积,能够使纳米材料均匀分散;良好的耐腐蚀性能,能够在强酸、强碱等介质中长久工作,并能耐一定温度和电流;较好的结合能力,能够使催化剂颗粒稳定在载体上。活性炭作为载体的Pd基催化剂是DAFC最为常见的催化剂,这类材料满足了阳极催化剂载体的基本要求,但其依然存在着严重的缺点,如Pd作为催化剂时在电催化过程中,由于燃料不完全氧化产生的中间产物CO容易使催化剂中毒,从而降低催化活性。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供了一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法。通过添加合适的沉淀剂,对载体材料进行改性,能够显著改善钯纳米催化剂颗粒在载体表面的分散性,进而提高其催化性能。

[0004] 本发明是通过如下技术方案实施的:

[0005] 一种沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0006] (1)将 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和活性炭材料溶于水并加入沉淀剂超声1h充分分散,随后置于一定温度条件下继续磁力搅拌3h得到溶液A,离心洗涤干燥得固体粉末;

[0007] (2)将步骤(1)得到的固体粉末转移到管式炉,在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 、保护气体气氛中保温1h,得到 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 载体;

[0008] (3)随后将 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 载体加入氯钯酸溶液中超声搅拌获得溶液B;

[0009] (4)将还原剂溶于水中得溶液C;

[0010] (5)将步骤(4)所得的溶液C缓慢逐滴加入步骤(3)所得的溶液B中,室温下磁力搅拌4h,离心洗涤干燥得沉淀剂改性的燃料电池阳极催化剂。

- [0011] 所述沉淀剂为氢氧化钠、氨水和尿素中的一种或几种。
- [0012] 其中原料中的Ce与Pd元素的摩尔比为1:2~1:1。
- [0013] 步骤(1)中所述的磁力搅拌是在室温或90℃油浴下进行的。
- [0014] 步骤(2)中所述保护气体为氮气、氩气和氢气中的一种或几种。
- [0015] 步骤(1)中 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和活性炭材料的质量比为2:7。
- [0016] 所述氯钯酸溶液的浓度为18.9 mmol/L;所述溶液C的浓度为0.1 mol/L。
- [0017] 溶液B与溶液C的体积比为1:2。
- [0018] 步骤(4)中所述还原剂为 NaBH_4 。
- [0019] 所述步骤中的离心洗涤的溶剂为无水乙醇或水。
- [0020] 本发明的显著优点在于:
- [0021] 沉淀剂制备的 CeO_2 具有金红石结构,以 CeO_2 和活性炭材料获得复合载体,显著改善钯纳米催化剂颗粒在载体上的分散性,同时结合液相还原法获得尺寸均匀的钯纳米颗粒,对乙醇及甲醇等醇类燃料具有较高的催化活性;另外,复合载体中的金红石 CeO_2 晶体也能够有效降低钯纳米颗粒的表面能,减少中间产物CO在催化剂表面的吸附,提高催化剂的稳定性。本发明原料简单易得,制备工艺稳定,达到了实用化和工业化的条件。

附图说明

- [0022] 图1是制备的燃料电池阳极催化剂材料的XRD图。

具体实施方式

- [0023] 下面通过实施例对本发明进行进一步说明。
- [0024] 实施例1:材料的制备
- [0025] (1)按照 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与活性炭材料质量比2:7称取原料,溶于水中磁力搅拌1h充分分散后,逐滴加入1 M的NaOH溶液至溶液PH=9,并置于室温下继续搅拌3h得到溶液A,水洗离心干燥得固体粉末;
- [0026] (2)将固体粉末转移到管式炉,在400℃, N_2 气氛中保温1h,得到 CeO_2 -C载体;
- [0027] (3)按照Ce与Pd元素的摩尔比为1:2将 CeO_2 -C载体加入18.9 mmol/L氯钯酸溶液中超声后搅拌至其充分分散得溶液B;
- [0028] (4)将还原剂 NaBH_4 溶于水中得溶液C,溶液C的浓度为0.1 mol/L;
- [0029] (5)将溶液C缓慢逐滴加入溶液B中,溶液B与溶液C的体积比为1:2,室温下磁力搅拌4h,水洗离心干燥得沉淀剂NaOH改性的燃料电池阳极催化剂。
- [0030] 图1是制备的燃料电池阳极催化剂材料的XRD图。由图可知,载体中的 CeO_2 具有金红石结构,液相还原法获得钯纳米颗粒。所得催化剂对乙醇催化的比活性为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,连续运行12小时(65℃, 0.65V)的衰减率仅为15%。
- [0031] 实施例2:材料的制备
- [0032] (1)按照 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与活性炭材料质量比2:7称取原料,溶于水中磁力搅拌1h充分分散后,逐滴加入1 M的氨水溶液至溶液PH=9,并置于室温下继续搅拌3h得到溶液A,无水乙醇洗涤离心干燥得固体粉末;
- [0033] (2)将固体粉末转移到管式炉,在450℃, Ar 气氛中保温1h,得到 CeO_2 -C载体;

[0034] (3) 按照Ce与Pd元素的摩尔比为1:1将CeO₂-C载体加入18.9 mmol/L氯钬酸溶液中超声搅拌获得溶液B;

[0035] (4) 将还原剂NaBH₄溶于水中得溶液C,溶液C的浓度为0.1 mol/L;

[0036] (5) 将溶液C缓慢逐滴加入溶液B中,溶液B与溶液C的体积比为1:2,室温下磁力搅拌4h,无水乙醇洗涤离心干燥得沉淀剂氨水改性的燃料电池阳极催化剂。所得催化剂对乙醇催化的比活性为12 mA • cm⁻²,连续运行12小时(65℃,0.65V)的衰减率仅为12%。

[0037] 实施例3:材料的制备

[0038] (1) 按照CeCl₃ • 7H₂O与活性炭材料质量比2:7,活性炭与沉淀剂尿素质量比1:10溶于水磁力搅拌1h充分分散后置于90℃油浴锅中继续搅拌3h得到溶液A,无水乙醇洗涤离心干燥得固体粉末;

[0039] (2) 将固体粉末转移到管式炉,在500℃,N₂气氛中保温1h,得到CeO₂-C载体;

[0040] (3) 按照Ce与Pd元素的摩尔比为1:1将CeO₂-C载体加入18.9 mmol/L氯钬酸溶液中超声搅拌获得溶液B;

[0041] (4) 将还原剂NaBH₄溶于水中得溶液C,溶液C的浓度为0.1 mol/L;

[0042] (5) 将溶液C缓慢逐滴加入冷却后溶液B中,溶液B与溶液C的体积比为1:2,室温下磁力搅拌4h,无水乙醇洗涤离心干燥得沉淀剂尿素改性的燃料电池阳极催化剂。所得催化剂对乙醇催化的比活性为14 mA • cm⁻²,连续运行12小时(65℃,0.65V)的衰减率仅为13%。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

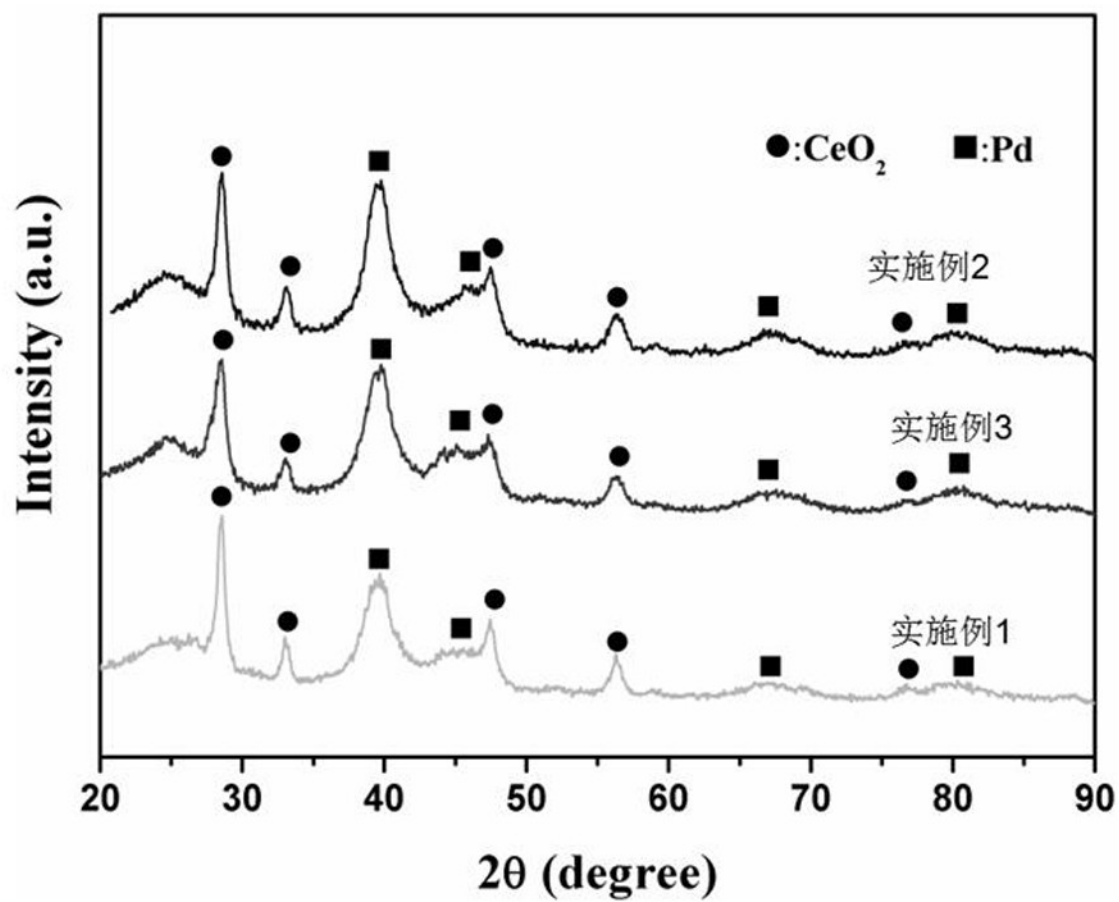


图1