



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103331172 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201310301423. 2

(22) 申请日 2013. 07. 18

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号

(72) 发明人 魏子栋 张薇薇 陈四国 丁炜

王紫娟 汪虹敏

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006. 01)

H01M 4/90 (2006. 01)

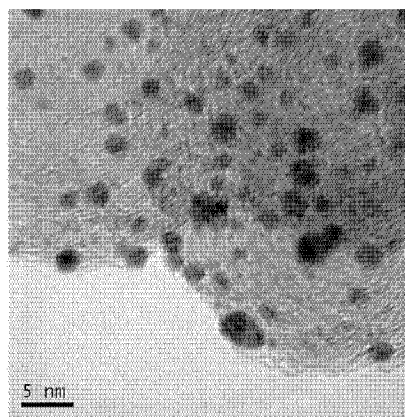
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明的目的是针对现有铱基催化剂制备方法存在的问题,提供一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法。本发明以浓氨水为络合剂首先形成镍氨络合阳离子;然后在水浴蒸干条件下,利用镍氨络合阳离子与铱络合阴离子间的静电吸引作用将镍铱前驱体均匀地沉淀在导电碳载体表面;最后通过氢气气氛热处理,使 Ir、Ni 从络合物中同步缓释、还原、合金化形成成分均一、纳米粒子分布均匀的碳载铱镍合金催化剂。本发明大大简化了传统的铱基催化剂制备方法,所制备的催化剂表面清洁、粒径小、高分散,金属利用率及氢氧化活性得到有效提高。



1. 一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其具体方法步骤包括

(1) 碳载体的功能化

取 500ml 圆底烧瓶,称取 1 克市售 Vulcan XC-72 碳粉,加入 30% 过氧化氢:浓硫酸体积比为 1 : 4 的混合溶液 150 毫升,超声并搅拌 3 小时后,用超纯水稀释,静置 24 小时后滤出上层清液,经多次离心洗涤,烘干,研磨后得到功能化 Vulcan XC-72 碳粉;

其特征在于:

(2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:铱前驱体:镍前驱体:柠檬酸钠的质量比 1 : 0.1 ~ 2 : 0.05 ~ 1 : 0.2 ~ 2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、铱前驱体、镍前驱体和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 10 ~ 60 分钟,形成均匀分散的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液,其中功能化 Vulcan XC-72 碳粉的质量浓度为 3 ~ 25 毫克 / 毫升;然后依次加入铱前驱体、镍前驱体和柠檬酸钠,先超声分散 10 ~ 60 分钟,继续搅拌 6 ~ 24 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11 ~ 13,密封搅拌 6 ~ 24 小时,然后在 50 ~ 80°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铱镍络合物;

(3) 碳载铱镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铱镍络合物在氢气:氩气体积比为 1 : 1 ~ 8,气体总流量为 100 ~ 800 毫升 / 分钟的混合气氛下 300 ~ 700°C 热处理 1 ~ 3 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铱镍合金催化剂。

2. 按照权利要求 1 所述的一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其特征在于所述的铱前驱体为氯铱酸、氯铱酸钠、氯亚铱酸钠的其中之一;镍前驱体为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍的其中之一。

3. 按照权利要求 1 所述的一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其特征在于具体制备方法的步骤(2)~(3):

(2) 金属前驱体的络合担载

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:氯铱酸:氯化镍:柠檬酸钠的质量比 1 : 0.45 : 0.13 : 1.17 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铱酸、氯化镍和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 30 分钟,形成均匀分散的质量浓度为 8 毫克 / 毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液;然后依次加入氯铱酸、氯化镍和柠檬酸钠,先超声分散 20 分钟,继续搅拌 12 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 12,密封搅拌 18 小时,然后在 60°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铱镍络合物;

(3) 碳载铱镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铱镍络合物在在氢气:氩气体积比为 1 : 6,气体总流量为 350 毫升 / 分钟的混合气氛下 500°C 热处理 2 小时,然后在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铱镍合金催化剂。

4. 按照权利要求 1 所述的一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其特征在于具体制备方法的步骤(2)~(3):

(2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:氯铱酸钠:硝酸镍:柠檬酸钠的质量比 1 : 0.51 : 0.11 : 1 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铱酸钠、硝酸镍和柠檬酸钠;

先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 30 分钟,形成均匀分散的质量浓度为 15 毫克/毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液;然后依次加入氯铈酸钠、硝酸镍和柠檬酸钠,先超声分散 20 分钟,继续搅拌 15 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11.5,密封搅拌 15 小时,然后在 60°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铈镍络合物;

(3) 碳载铈镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铈镍络合物在氢气:氩气体积比为 1:4,气体总流量为 500 毫升/分钟的混合气氛下 500°C 热处理 2 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铈镍合金催化剂。

5. 按照权利要求 1 所述的一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其特征在于具体制备方法的步骤(2)~(3):

(2) 碳载铈镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:氯亚铈酸钠:硫酸镍:柠檬酸钠的质量比 1:0.1:0.05:0.2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯亚铈酸钠、硫酸镍和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 60 分钟,形成均匀分散的质量浓度为 25 毫克/毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液;然后依次加入氯亚铈酸钠、硫酸镍和柠檬酸钠,先超声分散 10 分钟,继续搅拌 6 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11,密封搅拌 6 小时,然后在 50°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铈镍络合物;

(3) 碳载铈镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铈镍络合物在在氢气:氩气体积比为 1:1,气体总流量为 100 毫升/分钟的混合气氛下 700°C 热处理 1 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铈镍合金催化剂。

6. 按照权利要求 1 所述的一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其特征在于具体制备方法的步骤(2)~(3):

(2) 碳载铈镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:氯铈酸:氯化镍:柠檬酸钠的质量比 1:2:1:2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铈酸、氯化镍和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 10 分钟,形成均匀分散的质量浓度为 3 毫克/毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液;然后依次加入氯铈酸、氯化镍和柠檬酸钠,先超声分散 60 分钟,继续搅拌 24 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 13,密封搅拌 24 小时,然后在 80°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铈镍络合物;

(3) 碳载铈镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铈镍络合物在氢气:氩气体积比为 1:8,气体总流量为 800 毫升/分钟的混合气氛下 300°C 热处理 3 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铈镍合金催化剂。

一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池技术领域,特别涉及一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种将化学能转换为电能的装置,它具有能量转换效率高、环境友好、室温快速启动、比功率和比能量高等突出特点,被公认为是未来主流的供电装置之一。然而居高不下的成本一直是困扰其真正实现商业化的核心问题之一,其高成本的主要原因来自于贵金属催化剂铂的大量使用。相对于阴极氧还原反应,PEMFC阳极氢氧化反应具有过电位接近零、动力学反应速率快的特点,有望在使用非铂催化剂的情况下达到实际应用要求,因此,发展高效低成本的非铂阳极催化剂具有重要意义。

[0003] 在各种非铂阳极催化剂中,铱基催化剂由于具有催化氢氧化反应过电位接近零、反应速率较高的特点,被认为是最有可能取代铂的阳极催化剂。目前,铱基催化剂的合成主要采用水热合成和还原气退火相结合的方法:文献[Int. J. Hydrogen. Energy, 2010, 35:5528 - 5538]报道了一种以水热还原法合成 IrV/C 催化剂的方法,该方法首先以乙二醇为还原剂和溶剂在 120℃ 水热还原催化剂前驱体,然后在 200℃ 还原气氛下对催化剂进行退火处理。文献[J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 9894 - 9902]报道了一种 IrNi/C 核壳结构催化剂的合成方法,该方法首先以 NaBH₄ 为还原剂对金属前驱体进行还原,对催化剂进行清洗后,再在还原气氛下对催化剂 600℃ 高温处理。以上方法均制备出了具有一定氢氧化活性的铱基催化剂,然而,上述方法制备过程繁琐、影响因素多,高温热还原导致催化剂颗粒粒径增大,催化剂活性无法满足燃料电池实际应用要求。中国发明专利 CN101411012A 公开了一种“燃料电池用催化剂的制造方法”,该发明通过 pH 值调节,使各金属盐形成氢氧化物担载在导电载体上,再通过两步热处理合金化,制备出含铂、贱金属和铱的三元合金催化剂。但该方法存在耗能大、前后纯化工艺复杂、催化剂粒径较大以及催化活性不高的问题,难以满足商业化要求。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有铱基催化剂制备方法存在的问题,提供一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法。本发明以浓氨水为络合剂首先形成镍氨络合阳离子;然后在水浴蒸干条件下,利用镍氨络合阳离子与铱络合阴离子间的静电吸引作用将镍铱前驱体均匀地沉淀在导电碳载体表面;最后通过氢气气氛热处理,使 Ir、Ni 从络合物中同步缓释、还原、合金化形成成分均一、纳米粒子分布均匀的碳载铱镍合金催化剂。本发明大大简化了传统的铱基催化剂制备方法,所制备的催化剂表面清洁、粒径小、高分散,金属利用率及氢氧化活性得到有效提高。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:一种质子交换膜燃料电池非铂氢阳极催化剂的制备方法,其具体方法步骤包括

(1) 碳载体的功能化

取 500ml 圆底烧瓶,称取 1 克市售 Vulcan XC-72 碳粉,加入 30% 过氧化氢:浓硫酸体积比为 1:4 的混合溶液 150 毫升,超声并搅拌 3 小时后,用超纯水稀释,静置 24 小时后滤出上层清液,经多次离心洗涤,烘干,研磨后得到功能化 Vulcan XC-72 碳粉。

[0006] (2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:铱前驱体:镍前驱体:柠檬酸钠的质量比 1:0.1~2:0.05~1:0.2~2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、铱前驱体、镍前驱体和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 10~60 分钟,形成均匀分散的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液,其中功能化 Vulcan XC-72 碳粉的质量浓度为 3~25 毫克/毫升;然后依次加入铱前驱体、镍前驱体和柠檬酸钠,先超声分散 10~60 分钟,继续搅拌 6~24 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11~13,密封搅拌 6~24 小时,然后在 50~80°C 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铱镍络合物。

[0007] 其中所述铱前驱体为氯铱酸、氯铱酸钠、氯亚铱酸钠的其中之一;镍前驱体为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍的其中之一。

[0008] (3) 碳载铱镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铱镍络合物在氢气:氩气体积比为 1:1~8,气体总流量为 100~800 毫升/分钟的混合气氛下 300~700°C 热处理 1~3 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铱镍合金催化剂。

[0009] 本发明采用上述技术方案后,主要有以下优点:

(1) 本发明利用镍氨络合阳离子与铱络合阴离子间的静电吸引作用将镍铱前驱体均匀地沉淀在导电碳载体表面;最后通过氢气气氛热处理,使晶体的生长过程与 Ir、Ni 从络合物的还原缓释同步,从而得到化学成分均一且分布均匀的超细纳米粒子,金属利用率及催化剂活性大大提高。

[0010] (2) 无需水热还原步骤,直接以还原气退火处理合成催化剂,最后简单清洗即可获得表面清洁、高分散、高活性的催化剂,操作简单易行,环保经济,适用于大规模商业化生产。

[0011] (3) 相比于现有商业化铂基催化剂,该方法制备的碳载铱镍合金催化剂具有明显的成本优势,可以有效降低燃料电池成本。

[0012] 本发明方法简单易行,操作安全,生产成本低廉。采用本发明制备的碳载铱镍合金催化剂具有高效的催化氢氧化性能,可替代铂基催化剂应用于燃料电池领域,特别是质子交换膜燃料电池氢阳极,并能实现催化剂的大规模商业化生产。

附图说明

[0013] 图 1 为实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂在放大倍数为 100000 倍时的高分辨透射电子显微镜(TEM)图。

[0014] 图 2 为实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂和以对比实验 1 的英国 Johnson-Matthey 公司商业化 Pt/C (铂质量百分比 40%) 催化剂的循环伏安曲线图。曲线 A 是以实施例 1 制备的碳载铱镍合金催化剂为工作电极,银/氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氮气饱和 0.1 摩尔/升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 50 毫伏/秒条件下

的循环伏安曲线图。曲线 B 是以英国 Johnson-Matthey 公司商业化 Pt/C 催化剂为工作电极,银 / 氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氮气饱和 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 50 毫伏 / 秒条件下的循环伏安曲线图。其中工作电极上铱镍总载量与铂载量均为 1.25 微克,曲线 A, B 的扫描圈数均为第 50 圈。

[0015] 图 3 为实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂和以对比实验 1 的英国 Johnson-Matthey 公司商业化 Pt/C (铂质量百分比 40%) 催化剂的氢氧化线性扫描曲线图。曲线 A 是以实施例 1 制备的碳载铱镍合金催化剂为工作电极,银 / 氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氢气饱和的 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 10 毫伏 / 秒条件下的的氢氧化线性扫描曲线。曲线 B 是以英国 Johnson-Matthey 公司商业化 Pt/C 催化剂为工作电极,银 / 氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氢气饱和 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 10 毫伏 / 秒条件下的的氢氧化线性扫描曲线。其中工作电极上铱镍总载量与铂载量均为 1.25 微克,电极旋转速度均为 1600 转 / 分钟。

[0016] 图 4 为实施例 1 和对比试验 2 的单电池极化曲线图。

[0017] 图中:曲线 a 是以实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂制备的电极为阳极,铱镍载量为 0.2 毫克 / 平方厘米,以英国 Johnson-Matthey 公司的商业化 Pt/C 催化剂(铂质量百分比 40%) 制得的电极为阴极,铂载量为 0.3 毫克 / 平方厘米,组装成的单电池的电压 - 电流密度(V-j) 曲线,操作条件:电池温度 80°C,以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂,阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力),阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟,阴极 O₂ 流速 300 毫升 / 分钟。

[0018] 曲线 A 是以实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂制备的电极为阳极,铱镍载量为 0.2 毫克 / 平方厘米,以英国 Johnson-Matthey 公司的商业化 Pt/C 催化剂(铂质量百分比 40%) 制得的电极为阴极,铂载量为 0.3 毫克 / 平方厘米,组装成的单电池的功率密度 - 电流密度(P-j) 曲线,操作条件:电池温度 80°C,以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂,阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力),阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟,阴极 O₂ 流速 300 毫升 / 分钟。

[0019] 曲线 b 是对比试验 2 以英国 Johnson-Matthey 公司的商业化 Pt/C(铂质量百分比 40%) 催化剂制得的电极为阴阳极组装成的单电池的电压 - 电流密度(V-j) 曲线,阳极铂载量为 0.2 毫克 / 平方厘米,阴极铂载量为 0.3 毫克 / 平方厘米,操作条件:电池温度 80°C,以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂,阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力),阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟,阴极 O₂ 流速 300 毫升 / 分钟。

[0020] 曲线 B 是对比试验 2 以英国 Johnson-Matthey 公司的商业化 Pt/C 催化剂(铂质量百分比 40%) 制得的电极为阴阳极组装成的单电池的功率密度 - 电流密度(P-j) 曲线,阳极铂载量为 0.2 毫克 / 平方厘米,阴极铂载量为 0.3 毫克 / 平方厘米,操作条件:电池温度 80°C,以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂,阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力),阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟,阴极 O₂ 流速 300 毫升 / 分钟。

[0021] 图 5 为实施例 2 ~ 4 制备的碳载铱镍合金催化剂的氢氧化线性扫描曲线图。

[0022] 图中:曲线 A 是以实施例 2 制备的碳载铱镍合金催化剂为工作电极,银 / 氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氢气饱和的 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 10 毫伏 / 秒条件下的的氢氧化线性扫描曲线。

[0023] 曲线 B 是以实施例 3 制备的碳载铱镍合金催化剂为工作电极,银 / 氯化银电极为参比电极,铂环为对电极,氢气饱和的 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液,扫描速度为 10

毫伏 / 秒条件下的的氢氧化线性扫描曲线。

[0024] 曲线 C 是以实施例 4 制备的碳载铱镍合金催化剂为工作电极, 银 / 氯化银电极为参比电极, 铂环为对电极, 氢气饱和的 0.1 摩尔 / 升高氯酸水溶液为电解液, 扫描速度为 10 毫伏 / 秒条件下的的氢氧化线性扫描曲线。

[0025] 图 5 中各个氢氧化阳极测试工作电极上铱镍载量均为 1.25 微克, 电极旋转速度均为 1600 转 / 分钟。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施方式, 进一步说明本发明。

[0027] 实施例 1

(1) 碳载体的功能化

取 500ml 圆底烧瓶, 称取 1 克市售 Vulcan XC-72 碳粉, 加入 30% 过氧化氢 : 浓硫酸体积比为 1 : 4 的混合溶液 150 毫升, 超声并搅拌 3 小时后, 用超纯水稀释, 静置 24 小时后滤出上层清液, 经多次离心洗涤, 烘干, 研磨后得到功能化 Vulcan XC-72 碳粉。

[0028] (2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉 : 氯铱酸 : 氯化镍 : 柠檬酸钠的质量比 1 : 0.45 : 0.13 : 1.17 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铱酸、氯化镍和柠檬酸钠 ; 先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中, 超声分散 30 分钟, 形成均匀分散的质量浓度为 8 毫克 / 毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液 ; 然后依次加入氯铱酸、氯化镍和柠檬酸钠, 先超声分散 20 分钟, 继续搅拌 12 小时, 再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 12, 密封搅拌 18 小时, 然后在 60°C 水浴烘干、研磨成粉, 得到碳载铱镍络合物。

[0029] (3) 碳载铱镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铱镍络合物在氢气 : 氩气体积比为 1 : 6, 气体总流量为 350 毫升 / 分钟的混合气氛下 500°C 热处理 2 小时, 然后在混合气氛下自然冷却, 最后水洗、真空干燥得到碳载铱镍合金催化剂。

[0030] (4) 碳载铱镍合金催化剂的透射电子显微镜测试

制备好的碳载铱镍合金催化剂用透射电镜测试得到图 1 中的高分辨透射电镜(TEM)照片。

[0031] (5) 催化剂在三电极体系的电化学性能测试

称取 1 毫克第(3)步所制得的碳载铱镍合金催化剂加入到 800 微升无水乙醇中, 超声振荡 10 分钟分散均匀后, 微量进样器吸取 5 微升均匀涂覆于玻璃碳旋转圆盘电极上, 60°C 下保持 2 小时。以此为工作电极, 以铂环电极和银 / 氯化银(Ag/AgCl)电极分别作为辅助电极和参比电极, 在氮气饱和的 0.1 摩尔 / 升的高氯酸溶液中循环伏安扫描 50 圈以活化催化剂并对催化剂的电化学活性表面积进行评价。扫描速率为 50 毫伏 / 秒, 扫描范围为 -0.282 ~ 0.828 伏 (相对于银 / 氯化银电极), 第 50 圈循环伏安曲线对应图 2 中曲线 A。对催化剂进行表面活化后, 在氢气饱和的 0.1mol/L 的高氯酸溶液中测试线形扫描伏安曲线, 旋转电极的转速为 1600 转 / 分钟, 扫描速率 10 毫伏 / 秒, 扫描范围 -0.315 ~ 0.1 伏 (相对于银 / 氯化银电极), 如图 3 曲线 A 所示。

[0032] (6) 碳纸的预处理

将碳纸裁剪为长 3.1 厘米、宽 2.4 厘米的小长方形片,并将碳纸浸泡在乙醇水溶液中,超声波条件下振荡 30 分钟。

[0033] (7) 质子交换膜燃料电池阳极的制备

按实施例 1 制得的碳载铱镍合金催化剂:全氟磺酸树脂的质量比为 3 : 1 称取碳载铱镍合金催化剂和全氟磺酸树脂(质量浓度为 5%),控制铱镍含量为 0.2 毫克 / 平方厘米,然后以乙醇为溶剂在超声波条件下振荡均匀,分多次均匀涂布在步骤(6)处理的碳纸上并在 60℃ 烘干得到质子交换膜燃料电池阳极。

[0034] (8) 质子交换膜燃料电池阴极的制备

按英国 Jonhson-Matthey 公司的商业化 Pt/C 催化剂:全氟磺酸树脂的质量比为 3 : 1 的比例称取 Pt/C 催化剂和全氟磺酸树脂(质量浓度为 5%),控制铂含量为 0.3 毫克 / 平方厘米,然后以乙醇为溶剂在超声波条件下振荡均匀,分多次均匀涂布在步骤(6)处理的碳纸上并在 60℃ 烘干得到质子交换膜燃料电池阴极。

[0035] (9) “膜电极”组件的制备及单电池性能评价

将 Nafion112 膜置于质子交换膜燃料电池阳极和阴极之间,在 135℃ 和 5 兆帕压力下热压 120 秒后,取出冷却至室温,制得燃料电池的“膜电极”组件。然后将“膜电极”组件装入燃料电池夹具进行评价。以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂,电池测试温度 80℃,阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力),阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟,阴极 O₂ 流速 300 毫升 / 分钟。单电池极化曲线在恒电位条件下测试,记录电位随电流密度的变化情况,对应图 4 中曲线 a,记录功率密度随电流密度的变化情况,对应图 4 中曲线 A。

[0036]

实施例 2

步骤(1)同实施例 1 中步骤(1)。

[0037] (2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉:氯铱酸钠:硝酸镍:柠檬酸钠的质量比 1 : 0.51 : 0.11 : 1 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铱酸钠、硝酸镍和柠檬酸钠;先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中,超声分散 30 分钟,形成均匀分散的质量浓度为 15 毫克 / 毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液;然后依次加入氯铱酸钠、硝酸镍和柠檬酸钠,先超声分散 20 分钟,继续搅拌 15 小时,再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11.5,密封搅拌 15 小时,然后在 60℃ 水浴烘干、研磨成粉,得到碳载铱镍络合物。

[0038] (3) 碳载铱镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铱镍络合物在氢气:氩气体积比为 1 : 4,气体总流量为 500 毫升 / 分钟的混合气氛下 500℃ 热处理 2 小时,在混合气氛下自然冷却,最后水洗、真空干燥得到碳载铱镍合金催化剂。

[0039] (4) 催化剂在三电极体系的电化学性能测试

电化学测试方法同实施例 1 中步骤(5),氢氧化线性扫描结果对应图 5 中曲线 A。

[0040]

实施例 3

步骤(1)同实施例 1 中步骤(1)

(2) 碳载铱镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉：氯亚铈酸钠：硫酸镍：柠檬酸钠的质量比 1 : 0.1 : 0.05 : 0.2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯亚铈酸钠、硫酸镍和柠檬酸钠；先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中，超声分散 60 分钟，形成均匀分散的质量浓度为 25 毫克/毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液；然后依次加入氯亚铈酸钠、硫酸镍和柠檬酸钠，先超声分散 10 分钟，继续搅拌 6 小时，再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 11，密封搅拌 6 小时，然后在 50℃ 水浴烘干、研磨成粉，得到碳载铈镍络合物。

[0041] (3) 碳载铈镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铈镍络合物在氢气：氩气体积比为 1 : 1，气体总流量为 100 毫升/分钟的混合气氛下 700℃ 热处理 1 小时，在混合气氛下自然冷却，最后水洗、真空干燥得到碳载铈镍合金催化剂。

[0042] (4) 催化剂在三电极体系的电化学性能测试

电化学测试方法同实施例 1 中步骤(5)，氢氧化线性扫描结果对应图 5 中曲线 B。

[0043]

实施例 4

步骤(1)同实施例 1 中步骤(1)。

[0044] (2) 碳载铈镍络合物的制备

按功能化 Vulcan XC-72 碳粉：氯铈酸：氯化镍：柠檬酸钠的质量比 1 : 2 : 1 : 2 分别称取步骤(1)所得功能化 Vulcan XC-72 碳粉、氯铈酸、氯化镍和柠檬酸钠；先将功能化 Vulcan XC-72 碳粉加入去离子水中，超声分散 10 分钟，形成均匀分散的质量浓度为 3 毫克/毫升的功能化 Vulcan XC-72 碳粉悬浮液；然后依次加入氯铈酸、氯化镍和柠檬酸钠，先超声分散 60 分钟，继续搅拌 24 小时，再用质量浓度为 28% 的氨水调节 pH 值至 13，密封搅拌 24 小时，然后在 80℃ 水浴烘干、研磨成粉，得到碳载铈镍络合物。

[0045] (3) 碳载铈镍合金催化剂的制备

将步骤(2)所得的碳载铈镍络合物在氢气：氩气体积比为 1 : 8，气体总流量为 800 毫升/分钟的混合气氛下 300℃ 热处理 3 小时，在混合气氛下自然冷却，最后水洗、真空干燥得到碳载铈镍合金催化剂。

[0046] (4) 催化剂在三电极体系的电化学性能测试

电化学测试方法同实施例 1 中步骤(5)，氢氧化线性扫描结果对应图 5 中曲线 C。

[0047]

对比实验 1

英国 Johnson-Matthey 公司商业化 Pt/C (铂质量百分比 40%) 催化剂在三电极体系的电化学性能测试同实施例 1 中步骤(5)，其中循环伏安测试扫描第 50 圈的伏安曲线图对应图 2 中曲线 B；氢氧化线性扫描曲线对应图 3 中曲线 B。

[0048]

对比实验 2

(1) 质子交换膜燃料电池催化电极的制备

按英国 Johnson-Matthey 公司的商业化 Pt/C 催化剂：全氟磺酸树脂的质量比为 3 : 1 的比例称取 Pt/C 催化剂和全氟磺酸树脂(质量浓度为 5%)，然后以乙醇为溶剂在超声波条件下振荡均匀，分多次均匀涂布在实施例 1 步骤(4)中处理的碳纸上，控制阳极铂含量为

0.3 毫克 / 平方厘米, 阴极铂含量为 0.3 毫克 / 平方厘米, 并在 60℃ 烘干分别得到质子交换膜燃料电池催化电极阴, 阳极。

[0049] (2) 质子交换膜燃料电池催化电极的单电池性能评价

以第(1)步制备的质子交换膜燃料电池催化电极作为阴阳极。将 Nafion112 膜置于阴极和阳极之间, 在 135℃ 和 5 兆帕压力下热压 120 秒后, 取出冷却至室温, 制得燃料电池的“膜电极”组件。然后将“膜电极”组件装入燃料电池夹具进行评价。以纯氢为燃料, 纯氧为氧化剂, 电池测试温度 80℃, 阴阳极背压均为 200 千帕(绝对压力), 阳极氢气流速 200 毫升 / 分钟, 阴极氧气流速 300 毫升 / 分钟。

[0050] 单电池极化曲线在恒电位条件下测试, 记录电位随电流密度的变化情况, 对应图 4 中曲线 b, 记录功率密度随电流密度的变化情况, 对应图 4 中曲线 B。

[0051]

本发明的试验结果:

从图 1 可以看出, 本发明所制备的碳载铱镍合金催化剂颗粒小, 高分散, 粒径分布为 1.1 ~ 3.5nm, 平均粒径为 2.1nm。

[0052] 从图 2 可以看出, 在理论金属载量相同的情况下进行循环伏安测试, 本发明所制备的碳载铱镍合金催化剂与英国 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 催化剂相比, 由循环伏安曲线所获得的电化学表面积更大。

[0053] 从图 3 可以看出, 在理论金属载量相同的情况下进行的氢氧化线性扫描测试中, 本发明所制备的碳载铱镍合金催化剂与英国 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 催化剂相比, 极限电流比 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 有所增加, 表明本发明制备的碳载铱镍合金催化剂的氢氧化催化活性要优于 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 催化剂。

[0054] 图 4 为采用相同铂载量的 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 电极为阴极的条件下, 分别采用本发明制备的碳载铱镍合金催化剂和 Jonhson-Matthey 公司商业化 Pt/C 为阳极组装成燃料电池的单电池曲线图。从图 4 中可以看出, 在阳极金属载量相同时, 本发明制备的碳载铱镍合金催化剂的工作电压及电极功率足以媲美商业化 Pt/C 电极。

[0055] 从图 5 可以看出, 本发明所制备的各类碳载铱镍合金催化剂在氢氧化线性扫描测试中, 均表现出良好的氢氧化催化活性。

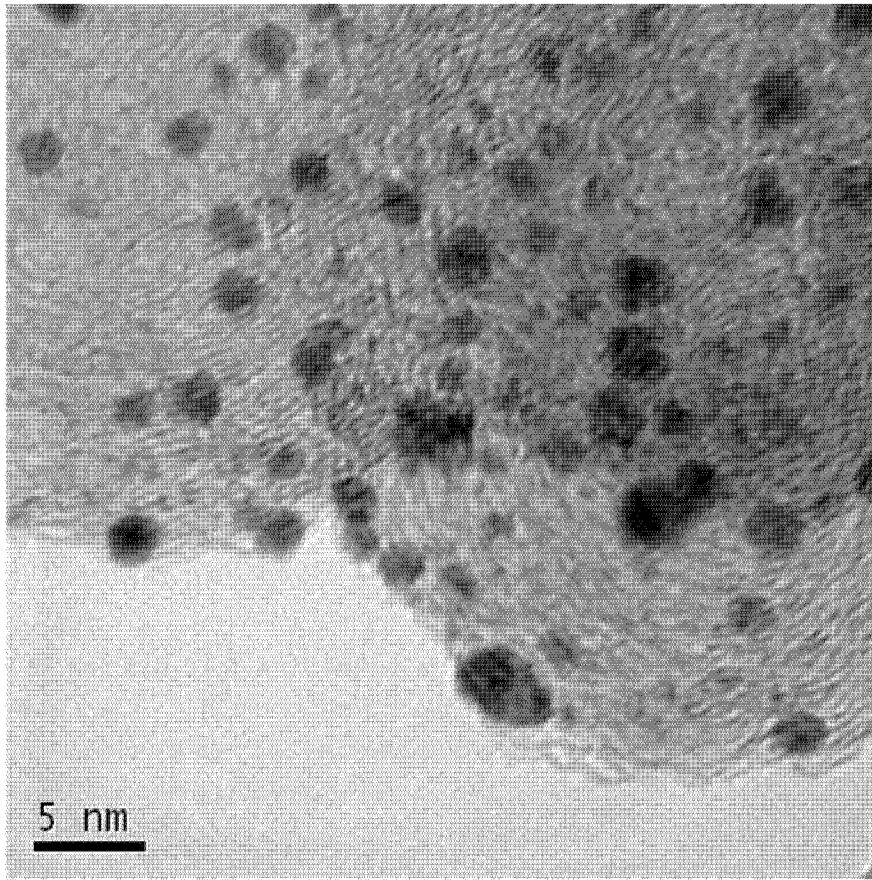


图 1

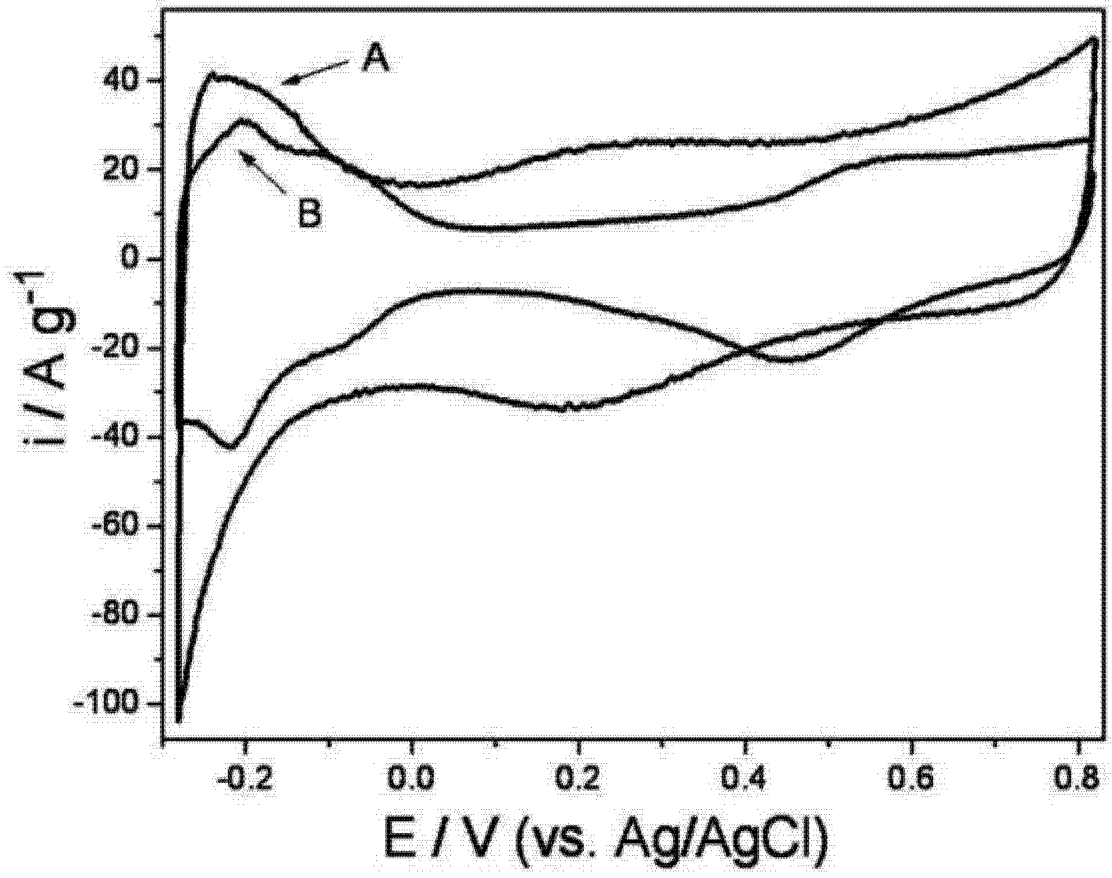


图 2

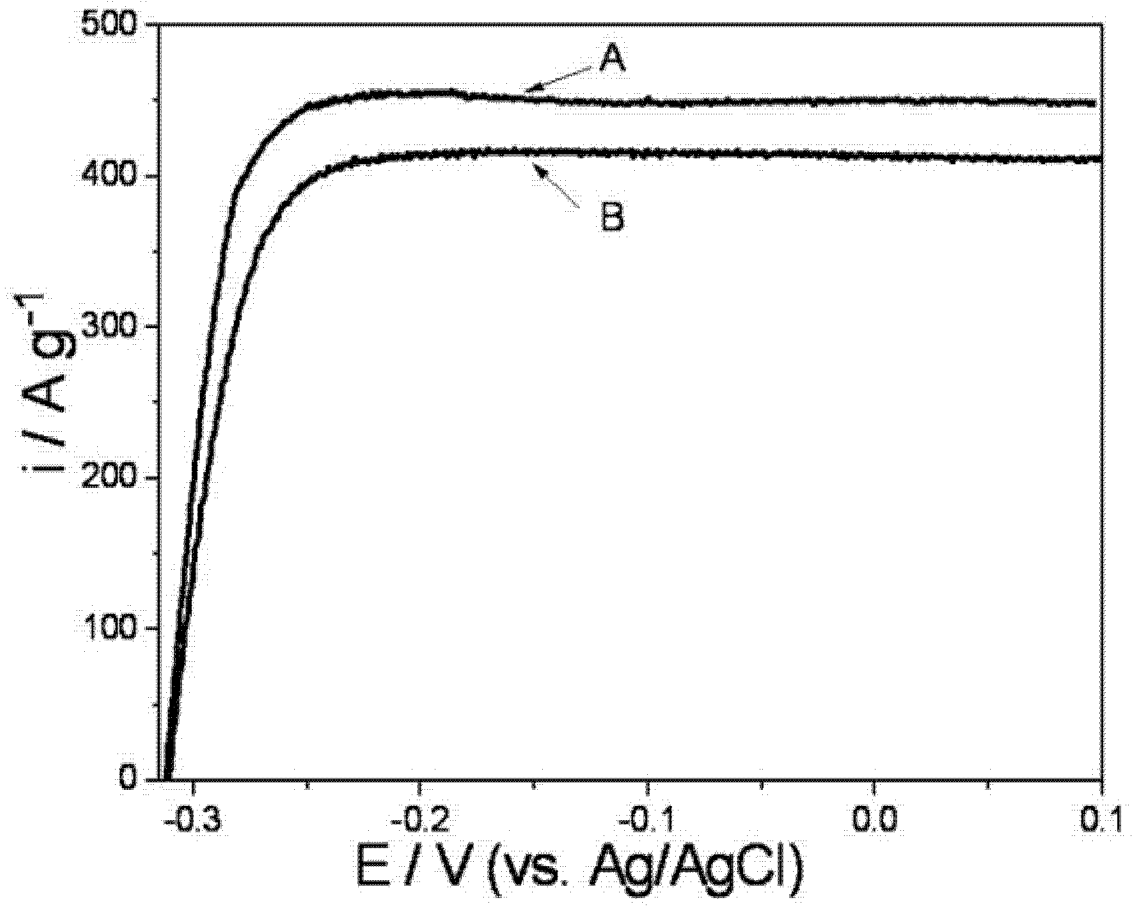


图 3

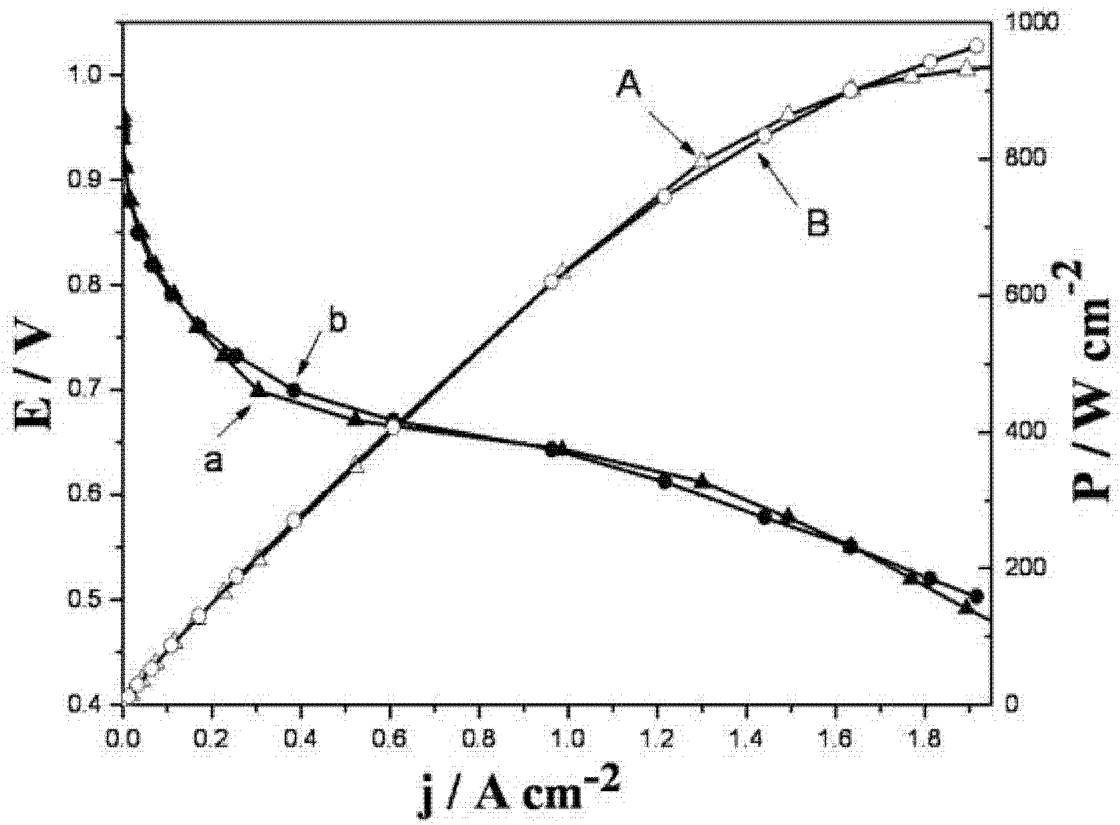


图 4

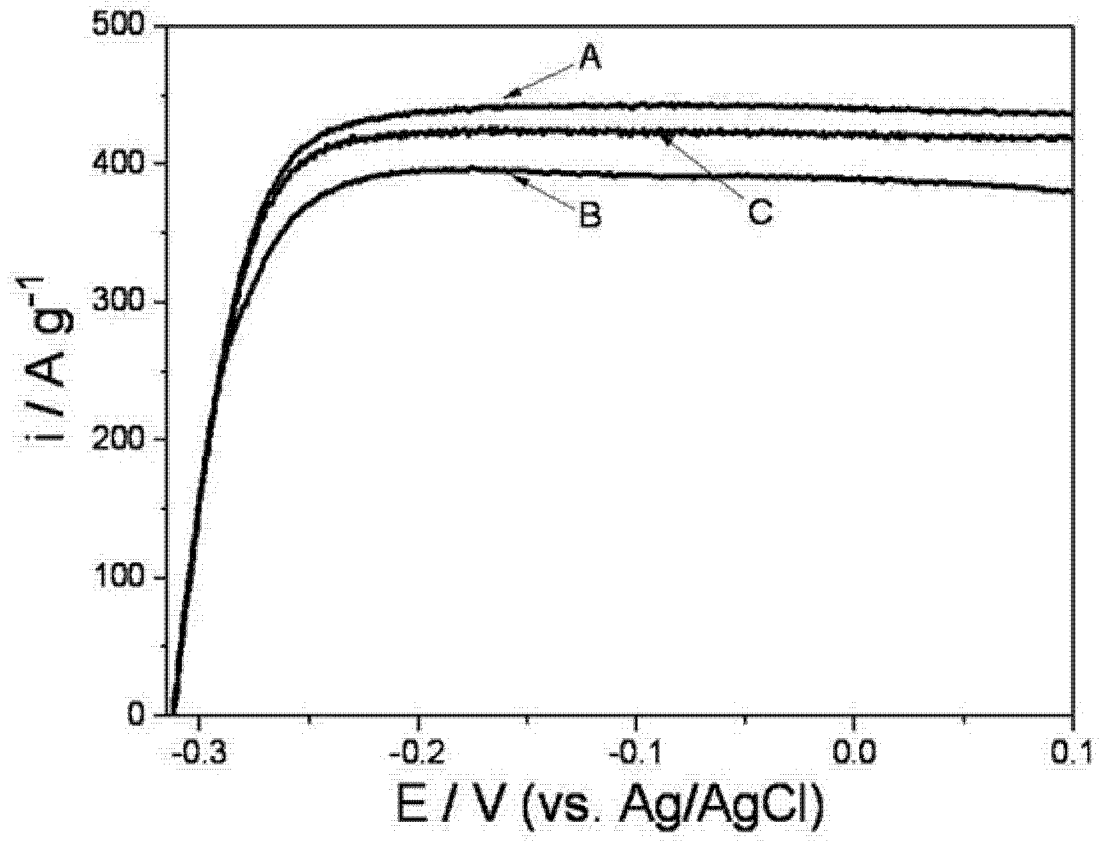


图 5