



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112259752 B

(45) 授权公告日 2021.11.12

(21) 申请号 202011116803.5

CN 101890347 A, 2010.11.24

(22) 申请日 2020.10.19

CN 101436669 A, 2009.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 1770523 A, 2006.05.10

申请公布号 CN 112259752 A

CN 1832232 A, 2006.09.13

(43) 申请公布日 2021.01.22

CN 103050714 A, 2013.04.17

CN 109860642 A, 2019.06.07

(73) 专利权人 西安凯立新材料股份有限公司

CN 111224112 A, 2020.06.02

地址 710201 陕西省西安市经济技术开发区
泾渭新城泾勤路西段6号

JP S6059662 A, 1985.04.06

(72) 发明人 张洁兰 陈丹 颜攀敦

Chang Hyuck Choi等.Heteroatom doped carbons prepared by the pyrolysis of bio-derived amino acids as highly active catalysts for oxygen electro-reduction reactions.《Green Chem.》.2010,第13卷(第2期),第406-412页.

(74) 专利代理机构 西安启诚专利知识产权代理
事务所(普通合伙) 61240

吕艳卓等.碳黑预处理对Pt/C催化剂对甲醇氧化电催化活性的影响.《化学学报》.2007,第65卷(第16期),第1583-1587页.

代理人 冯亮

审查员 井二宝

(51) Int.Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104218250 A, 2014.12.17

CN 102088091 A, 2011.06.08

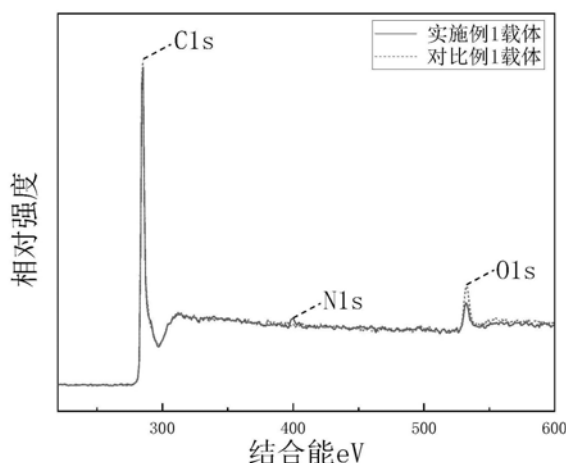
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

质子交换膜燃料电池用催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为40%~60%,助剂金属的质量百分含量为2%~6%,所述助剂金属为铁、钴、镍或铜。此外,本发明还提供一种制备上述催化剂的方法,该催化剂在电化学性能测试中,性能稳定,炭黑载体为通过与甘氨酸、L-半胱氨酸或β-丙氨酸混合球磨再高温处理后的炭黑载体,炭黑载体中掺入氮元素,表面负载的金属组分分散更为均匀且金属组分与炭黑载体结合强度更高。



1. 一种质子交换膜燃料电池用催化剂,其特征在于,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为40%~60%,助剂金属的质量百分含量为2%~6%,所述助剂金属为铁、钴、镍或铜;所述炭黑载体为预处理后炭黑载体,预处理的方法包括将炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,烘干,与固体预处理剂混合球磨后于500℃~800℃温度条件下进行处理;所述固体预处理剂为甘氨酸、L-半胱氨酸或β-丙氨酸。

2. 一种制备如权利要求1所述的质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将分散剂与含可溶性助剂金属盐的有机溶液混合,得到助剂金属盐溶液;

步骤二、搅拌条件下,向步骤一所述助剂金属盐溶液中滴加还原剂溶液,得到混合体系A;

步骤三、将炭黑载体与步骤二所述混合体系A混合,超声,得到混合浆料B;

步骤四、将铂前驱体滴加到步骤三所述混合浆料B中,搅拌混合,得到混合浆料C;

步骤五、搅拌条件下,向步骤四所述混合浆料C中滴加还原剂溶液,得到混合浆料D;

步骤六、将步骤五所述混合浆料D置于高压反应釜中,充入氮气,在釜内氮气压力为1MPa~3MPa条件下反应6h~12h,过滤,洗涤,冷冻干燥,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤三所述炭黑载体为预处理后炭黑载体,预处理的方法包括:

步骤101、将炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,烘干,得到烘干后炭黑;

步骤102、将步骤101所述烘干后炭黑与固体预处理剂混合后球磨,得到球磨后炭黑;所述固体预处理剂的质量为所述烘干后炭黑质量的0.05倍~0.2倍;所述固体预处理剂为甘氨酸、L-半胱氨酸或β-丙氨酸;所述球磨时间为30min~60min;

步骤103、将步骤102所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,在500℃~800℃温度条件下反应,自然降温,得到预处理后炭黑载体。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤一中所述分散剂的质量为可溶性助剂金属盐质量的0.02倍~0.04倍,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠或聚乙二醇,所述聚乙二醇为平均分子量为600的聚乙二醇。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤一中含可溶性助剂金属盐的有机溶液为可溶性助剂金属盐和异丙醇的混合物、可溶性助剂金属盐和乙二醇的混合物或可溶性助剂金属盐和N-N二乙基甲酰胺的混合物,所述可溶性助剂金属盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

6. 根据权利要求2~5任一权利要求所述的方法,其特征在于,步骤一中所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液为用氢氧化钠饱和溶液调节pH后的含可溶性助剂金属盐的有机溶液,所述氢氧化钠饱和溶液为氢氧化钠和异丙醇的混合溶液、氢氧化钠和乙二醇的混合溶液或氢氧化钠和N-N二乙基甲酰胺的混合溶液。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤二中所述还原剂的质量为助剂金属质量的5倍~10倍;步骤五中所述还原剂的质量为步骤四中铂元素质量的2.5倍~5倍。

8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤二和步骤五中所述还原剂溶液均为还

原剂和异丙醇的混合溶液、还原剂和乙二醇的混合溶液或还原剂和N-N二乙基甲酰胺的混合溶液,所述还原剂为水合肼、甲酸钠或硼氢化钠,所述还原剂溶液中还原剂的质量百分含量为2%~10%。

9.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤四中所述铂前驱体为铂化合物和异丙醇的混合物、铂化合物和乙二醇的混合物或铂化合物和N-N二乙基甲酰胺的混合物,所述铂化合物为乙酰丙酮铂、氯亚铂酸钾或氯铂酸。

质子交换膜燃料电池用催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域，具体涉及质子交换膜燃料电池用催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢能由于具有高能量密度无污染排放的特性广泛应用于氢燃料电池汽车，质子交换膜燃料电池具有能量转换效率高、环境友好、室温下启动速度快、体积小、无电解液损失、容易排水、寿命长、比功率和比能量高等突出优点，是目前车用动力新能源电池首选，由于腐蚀的存在，质子交换膜燃料电池的重要组成部分—催化剂的活性和稳定受到极大影响。

[0003] 公开日为2020年1月3日，申请号为CN 110649272 A的中国专利申请文件中公开了一种质子交换膜燃料电池用催化剂的制备工艺并公开了经活性碳的强化活化处理、铂颗粒的还原负载、联合提纯、干燥、多级破碎和热处理后制得质子交换膜燃料电池用催化剂；公开日为2019年11月12日，申请号为CN 110444781 A的中国专利申请文件中公开了一种燃料电池催化剂的制备方法并公开了经载体和铂源混合、调节pH、喷雾反应、过滤和喷雾干燥制得燃料电池催化剂，上述两个专利中公开的催化剂均具有电化学活性差的缺陷。公开日为2019年8月23日，申请号为CN110165233 A的中国专利申请文件中公开了质子交换膜燃料电池催化剂及其制备方法，并具体公开了先制备Pt-M三元合金颗粒再负载于载体上制得质子交换膜燃料电池催化剂，但制备过程复杂且载体表面金属颗粒分散不均匀。因此，研究并开发一种保证活性的同时性能更稳定的催化剂，是解决上述问题的有效手段。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足，提供质子交换膜燃料电池用催化剂及其制备方法。本发明提供一种包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分的质子交换膜燃料电池用催化剂，金属组分为铂和助剂金属，铂的质量百分含量为40%~60%，助剂金属的质量百分含量为2%~6%，所述助剂金属为铁、钴、镍或铜，该催化剂在电化学性能测试中性能稳定。

[0005] 为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：一种质子交换膜燃料电池用催化剂，其特征在于，包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分，所述金属组分为铂和助剂金属，所述催化剂中铂的质量百分含量为40%~60%，助剂金属的质量百分含量为2%~6%，所述助剂金属为铁、钴、镍或铜。

[0006] 上述的质子交换膜燃料电池用催化剂，其特征在于，所述炭黑载体为预处理后炭黑载体，预处理的方法包括将炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$ ，烘干，与固体预处理剂混合球磨后于500℃~800℃温度条件下进行处理；所述固体预处理剂为甘氨酸、L-半胱氨酸或β-丙氨酸。

[0007] 此外，本发明还提供一种制备上述的质子交换膜燃料电池用催化剂的方法，其特征在于，包括以下步骤：

- [0008] 步骤一、将分散剂与含可溶性助剂金属盐的有机溶液混合,得到助剂金属盐溶液;
- [0009] 步骤二、搅拌条件下,向步骤一所述助剂金属盐溶液中滴加还原剂溶液,得到混合体系A;
- [0010] 步骤三、将炭黑载体与步骤二所述混合体系A混合,超声,得到混合浆料B;
- [0011] 步骤四、将铂前驱体滴加到步骤三所述混合浆料B中,搅拌混合,得到混合浆料C;
- [0012] 步骤五、搅拌条件下,向步骤四所述混合浆料C中滴加还原剂溶液,得到混合浆料D;
- [0013] 步骤六、将步骤五所述混合浆料D置于高压反应釜中,充入氮气,在釜内氮气压力为1MPa~3MPa条件下反应6h~12h,过滤,洗涤,冷冻干燥,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。
- [0014] 上述的方法,其特征在于,步骤三所述炭黑载体为预处理后炭黑载体,预处理的方法包括:
- [0015] 步骤101、将炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,烘干,得到烘干后炭黑;
- [0016] 步骤102、将步骤101所述烘干后炭黑与固体预处理剂混合后球磨,得到球磨后炭黑;所述固体预处理剂的质量为所述烘干后炭黑质量的0.05倍~0.2倍;所述固体预处理剂为甘氨酸、L-半胱氨酸或 β -丙氨酸;所述球磨时间为30min~60min;
- [0017] 步骤103、将步骤102所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,在500℃~800℃温度条件下反应,自然降温,得到预处理后炭黑载体。
- [0018] 上述的方法,其特征在于,步骤一中所述分散剂的质量为可溶性助剂金属盐质量的0.02倍~0.04倍,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠或聚乙二醇,所述聚乙二醇为平均分子量为600的聚乙二醇。
- [0019] 上述的方法,其特征在于,步骤一中含可溶性助剂金属盐的有机溶液为可溶性助剂金属盐和异丙醇的混合物、可溶性助剂金属盐和乙二醇的混合物或可溶性助剂金属盐和N-N二乙基甲酰胺的混合物,所述可溶性助剂金属盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0020] 上述的方法,其特征在于,步骤一中所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液为用氢氧化钠饱和溶液调节pH后的含可溶性助剂金属盐的有机溶液,所述氢氧化钠饱和溶液为氢氧化钠和异丙醇的混合溶液、氢氧化钠和乙二醇的混合溶液或氢氧化钠和N-N二乙基甲酰胺的混合溶液。
- [0021] 上述的方法,其特征在于,步骤二中所述还原剂的质量为助剂金属质量的5倍~10倍;步骤五中所述还原剂的质量为步骤四中铂元素质量的2.5倍~5倍。
- [0022] 上述的方法,其特征在于,步骤二和步骤五中所述还原剂溶液均为还原剂和异丙醇的混合溶液、还原剂和乙二醇的混合溶液或还原剂和N-N二乙基甲酰胺的混合溶液,所述还原剂为水合肼、甲酸钠或硼氢化钠,所述还原剂溶液中还原剂的质量百分含量为2%~10%。
- [0023] 上述的方法,其特征在于,步骤四中所述铂前驱体为铂化合物和异丙醇的混合物、铂化合物和乙二醇的混合物或铂化合物和N-N二乙基甲酰胺的混合物,所述铂化合物为乙酰丙酮铂、氯亚铂酸钾或氯铂酸。
- [0024] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0025] 1、本发明提供一种包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分的质子交换膜燃料电池用催化剂,金属组分为铂和助剂金属,铂的质量百分含量为40%~60%,助剂金属的质量百分含量为2%~6%,所述助剂金属为铁、钴、镍或铜,该催化剂在电化学性能测试中,性能稳定。

[0026] 2、本发明的炭黑载体为通过与甘氨酸、L-半胱氨酸或β-丙氨酸混合球磨再高温处理后的炭黑载体,炭黑载体中掺入氮元素,表面负载的金属组分分散更为均匀且金属组分与炭黑载体结合强度更高。

[0027] 3、本发明制备质子交换膜燃料电池用催化剂的方法中采用先还原助剂金属后还原铂金属,还原彻底,制备得到的催化剂具有更高催化性能。

[0028] 4、本发明的制备方法中包含将混合浆料置于以氮气为保护气的高压反应釜中进行高压处理过程,助剂金属和铂金属形成合金,制备得到的催化剂具有更高催化性能。

[0029] 下面结合附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

附图说明

[0030] 图1为实施例1和对比例1步骤六预处理后炭黑载体的XPS分析对照图。

[0031] 图2为本发明实施例1的催化剂的透射电镜图。

[0032] 图3为对比例1的催化剂的透射电镜图。

[0033] 图4为实施例10的催化剂的XRD图。

具体实施方式

[0034] 本发明的下列实施例中所用试剂和材料均为市售可得,下列实施例中未注明具体条件的实验方法均按照常规方法和条件进行。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为40%,助剂金属的质量百分含量为6%,所述助剂金属为镍。

[0037] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0038] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g异丙醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将1.215g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于29.7g异丙醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0039] 步骤二、将0.03g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0040] 步骤三、将3g水合肼溶解于27g异丙醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为30min;

[0041] 步骤四、将卡博特XC-72R炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0042] 步骤五、将5.4g步骤四所述烘干后炭黑与0.27g甘氨酸混合后置于行星式球磨机

中以200r/min的速率球磨45min,得到球磨后炭黑;

[0043] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到800℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0044] 步骤七、将2.7g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0045] 步骤八、将4.256g氯亚铂酸钾溶解于98g异丙醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0046] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将10g水合肼溶解于90g异丙醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0047] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为1MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温10h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0048] 对比例1

[0049] 本对比例与实施例1相同,其中不同之处在于,步骤五中不加入甘氨酸。

[0050] 实施例1中步骤六预处理后炭黑载体和对比例1步骤六预处理后炭黑载体的XPS分析图见图1,由图中可以看出,采用本发明提供的方法对炭黑进行预处理,预处理后炭黑载体在400eV结合能处出现属于N的峰,表明氮元素成功掺杂入炭黑载体中。

[0051] 实施例1的催化剂的透射电子显微镜图如图2所示,对比例1的催化剂的透射电子显微镜图如图3所示,由图2和图3可见,图2中金属颗粒边缘规整清晰,粒径均一,图3中金属颗粒在载体中分布不均匀,金属颗粒团聚严重,采用本发明的催化剂制备方法可有效提高表面活性组分分散度,避免团聚。

[0052] 实施例2

[0053] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为60%,助剂金属的质量百分含量为2%,所述助剂金属为铁。

[0054] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0055] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g异丙醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.484g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于9.9g乙二醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0056] 步骤二、将0.01g十二烷基硫酸钠加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0057] 步骤三、将0.8g甲酸钠溶解于39.2g乙二醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,

将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为30min;

[0058] 步骤四、将卡博特BP-2000炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0059] 步骤五、将3.8g步骤四所述烘干后炭黑与0.76g甘氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨30min,得到球磨后炭黑;

[0060] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到500℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0061] 步骤七、将1.9g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0062] 步骤八、将7.966g六水合氯铂酸溶解于147g乙二醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0063] 步骤九、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,用所述氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将9g甲酸钠溶解于81g乙二醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0064] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为3MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温8h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0065] 对比例2

[0066] 本对比例与实施例2相同,其中不同之处在于,不经过步骤三。

[0067] 实施例3

[0068] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为50%,助剂金属的质量百分含量为4%,所述助剂金属为钴。

[0069] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0070] 步骤一、将120g氢氧化钠与100gN-N二乙基甲酰胺混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.808g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于19.8g N-N二乙基甲酰胺中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0071] 步骤二、将0.02g聚乙二醇加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;所述聚乙二醇平均分子量为600;

[0072] 步骤三、将2g水合肼溶解于27.57g N-N二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加

还原剂溶液的时间为40min;

[0073] 步骤四、将科琴黑ECP600JD炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0074] 步骤五、将4.6g步骤四所述烘干后炭黑与0.46gβ-丙氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨60min,得到球磨后炭黑;

[0075] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到700℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0076] 步骤七、将2.3g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0077] 步骤八、将5.041g乙酰丙酮铂溶解于122.5g N-N二乙基甲酰胺中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0078] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将7.5g硼氢化钠溶解于67.5g N-N二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液的制备方法步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0079] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为2MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温12h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0080] 对比例3

[0081] 本对比例与实施例3相同,其中不同之处在于,步骤十为:将步骤九所述混合浆料D过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0082] 实施例4

[0083] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为60%,助剂金属的质量百分含量为3%,所述助剂金属为铜。

[0084] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0085] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.402g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于14.85g乙二醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0086] 步骤二、将0.015g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0087] 步骤三、将0.75g硼氢化钠溶解于28.8g乙二醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂

溶液的时间为50min;

[0088] 步骤四、将科琴黑ECP600JD炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0089] 步骤五、将3.7g步骤四所述烘干后炭黑与0.37g甘氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨45min,得到球磨后炭黑;

[0090] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到600℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0091] 步骤七、将1.85g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0092] 步骤八、将6.384g氯亚铂酸钾溶解于122.5g N-N二乙基甲酰胺中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0093] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将8g硼氢化钠溶解于72g乙二醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液的制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0094] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为2.5MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温6h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0095] 实施例5

[0096] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为40%,助剂金属的质量百分含量为5%,所述助剂金属为镍。

[0097] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0098] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g异丙醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将1.01g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于24.75g异丙醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0099] 步骤二、将0.025g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0100] 步骤三、将2.5g水合肼溶解于22.5g异丙醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0101] 步骤四、将卡博特BP-2000炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0102] 步骤五、将5.5g步骤四所述烘干后炭黑与1.1g L-半胱氨酸混合后置于行星式球

磨机中以200r/min的速率球磨45min,得到球磨后炭黑;

[0103] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到800℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0104] 步骤七、将2.75g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0105] 步骤八、将4.256g氯亚铂酸钾溶解于98g异丙醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0106] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将10g水合肼溶解于90g异丙醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0107] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为1.5MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温10h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0108] 实施例6

[0109] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为60%,助剂金属的质量百分含量为2%,所述助剂金属为镍。

[0110] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0111] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.405g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于9.9g乙二醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0112] 步骤二、将0.01g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0113] 步骤三、将1g水合肼溶解于49g乙二醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为40min;

[0114] 步骤四、将卡博特XC-72R炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0115] 步骤五、将3.8g步骤四所述烘干后炭黑与0.76g甘氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨30min,得到球磨后炭黑;

[0116] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到500℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0117] 步骤七、将1.9g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌

使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0118] 步骤八、将7.964g六水合氯铂酸溶解于147g乙二醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0119] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将15g水合肼溶解于135g乙二醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0120] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为2MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5°C/min的升温速率升至150°C保温10h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0121] 实施例7

[0122] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为50%,助剂金属的质量百分含量为4%,所述助剂金属为铁。

[0123] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0124] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g N,N-二乙基甲酰胺混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.965g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于19.8g N,N-二乙基甲酰胺中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0125] 步骤二、将0.02g十二烷基硫酸钠加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0126] 步骤三、将1g硼氢化钠溶解于32.33g N,N-二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,40°C搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0127] 步骤四、将科琴黑ECP600JD炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120°C温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0128] 步骤五、将4.6g步骤四所述烘干后炭黑与0.92g β -丙氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨60min,得到球磨后炭黑;

[0129] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2°C/min的升温速率升到600°C并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0130] 步骤七、将2.3g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0131] 步骤八、将5.040g乙酰丙酮铂溶解于122.5g N,N-二乙基甲酰胺中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优

选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0132] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将12.5g水合肼溶解于112.5g N,N-二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0133] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为2.5MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温6h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0134] 实施例8

[0135] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为50%,助剂金属的质量百分含量为6%,所述助剂金属为铁。

[0136] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0137] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将1.448g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于29.7g乙二醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0138] 步骤二、将0.03g十二烷基硫酸钠加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0139] 步骤三、将1.5g硼氢化钠溶解于17.25g乙二醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0140] 步骤四、将卡博特XC-72R炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0141] 步骤五、将4.4g步骤四所述烘干后炭黑与0.22g甘氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨45min,得到球磨后炭黑;

[0142] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到500℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0143] 步骤七、将2.2g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0144] 步骤八、将5.319g氯亚铂酸钾溶解于122.5g异丙醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0145] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将7.5g甲酸钠溶解于67.5g乙二醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠

饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同；

[0146] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中，通入氮气至釜内压力为3MPa并保持釜内氮气压力恒定，以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温6h进行反应，反应结束后自然降温，将高压反应釜中体系过滤，将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$ ，将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h，得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0147] 实施例9

[0148] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂，包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分，所述金属组分为铂和助剂金属，所述催化剂中铂的质量百分含量为40%，助剂金属的质量百分含量为2%，所述助剂金属为钴。

[0149] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法，包括：

[0150] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合，保鲜膜密封，磁力搅拌24小时，静置24小时，取上清液，得到氢氧化钠饱和溶液，将0.404g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于9.9g乙二醇中，得到含金属助剂的有机混合物，用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12，得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液；

[0151] 步骤二、将0.01g聚乙二醇加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中，搅拌使混合均匀，得到助剂金属盐溶液；所述聚乙二醇的平均分子量为600；

[0152] 步骤三、将0.8g甲酸钠溶解于39.20g乙二醇中，得到还原剂溶液，40℃搅拌条件下，将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中，得到混合体系A，滴加还原剂溶液的时间为30min；

[0153] 步骤四、将科琴黑ECP600JD炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$ ，将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重，得到烘干后炭黑；

[0154] 步骤五、将5.8g步骤四所述烘干后炭黑与0.58g L-半胱氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨45min，得到球磨后炭黑；

[0155] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中，充入氩气，以2℃/min的升温速率升到800℃并保温6h进行反应，反应结束后自然降温，得到预处理后炭黑载体；

[0156] 步骤七、将2.9g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中，搅拌使混合均匀，超声处理，得到混合浆料B；优选超声的时间为30min，超声功率为200W，频率为40KHz；

[0157] 步骤八、将4.256g氯亚铂酸钾溶解于98g乙二醇中，得到铂前驱体，将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中，搅拌使混合均匀，得到混合浆料C；优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min；

[0158] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12，将6g甲酸钠溶解于54g乙二醇中，得到还原剂溶液，搅拌条件下，将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中，得到混合浆料D；优选滴加还原剂溶液的时间为50min；本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同；

[0159] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中，通入氮气至釜内压力为2.5MPa并保持釜内氮气压力恒定，以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温12h进行反应，反应结束后自然降温，将高压反应釜中体系过滤，将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电

导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0160] 实施例10

[0161] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为50%,助剂金属的质量百分含量为6%,所述助剂金属为钴。

[0162] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0163] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g N,N-二乙基甲酰胺混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将1.211g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于29.7g N,N-二乙基甲酰胺中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0164] 步骤二、将0.03g聚乙二醇加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;所述聚乙二醇的平均分子量为600;

[0165] 步骤三、将2.4g甲酸钠溶解于21.6g N,N-二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,40 $^\circ\text{C}$ 搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0166] 步骤四、将卡博特BP-2000炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120 $^\circ\text{C}$ 温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0167] 步骤五、将4.4g步骤四所述烘干后炭黑与0.44g 丙氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨30min,得到球磨后炭黑;

[0168] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到700 $^\circ\text{C}$ 并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0169] 步骤七、将2.2g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0170] 步骤八、将6.637g六水合氯铂酸溶解于122.5g N,N-二乙基甲酰胺中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0171] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将6.25g硼氢化钠溶解于56.25g N,N-二乙基甲酰胺中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0172] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为1MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至150 $^\circ\text{C}$ 保温12h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0173] 本实施例的质子交换膜燃料电池用催化剂的XRD谱图见图4,谱图中可见归属于 Pt_3Co (PDF No. 29-0499) 的晶面[111]、[200]和[220]的特征衍射峰,未见归属于Pt (PDF

No.04-0802) 和Co (PDF No.15-0806) 的特征衍射峰,这说明本实施例的催化剂形成了Pt₃Co合金。

[0174] 实施例11

[0175] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为60%,助剂金属的质量百分含量为2%,所述助剂金属为铜。

[0176] 本实施例还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0177] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g乙二醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.268g CuCl₂·2H₂O溶于9.9g乙二醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0178] 步骤二、将0.01g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0179] 步骤三、将1g硼氢化钠溶解于24g乙二醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为50min;

[0180] 步骤四、将卡博特XC-72R炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率<4δ/cm²,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0181] 步骤五、将3.8g步骤四所述烘干后炭黑与0.76g甘氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨60min,得到球磨后炭黑;

[0182] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到700℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0183] 步骤七、将1.9g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0184] 步骤八、将6.048g乙酰丙酮铂溶解于147g异丙醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0185] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将7.5g硼氢化钠溶解于67.5g乙二醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0186] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为3MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温10h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率<4δ/cm²,将洗涤后截留物在<-10℃温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0187] 实施例12

[0188] 本实施例提供一种质子交换膜燃料电池用催化剂,包括炭黑载体和负载在所述炭

黑载体上的金属组分,所述金属组分为铂和助剂金属,所述催化剂中铂的质量百分含量为50%,助剂金属的质量百分含量为6%,所述助剂金属为铜。

[0189] 本实施还提供一种制备上述质子交换膜燃料电池用催化剂的方法,包括:

[0190] 步骤一、将120g氢氧化钠与100g异丙醇混合,保鲜膜密封,磁力搅拌24小时,静置24小时,取上清液,得到氢氧化钠饱和溶液,将0.805g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于29.7g异丙醇中,得到含金属助剂的有机混合物,用所述氢氧化钠饱和溶液调节所述含金属助剂的有机混合物的pH为12,得到含可溶性助剂金属盐的有机溶液;

[0191] 步骤二、将0.03g聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤一所述含可溶性助剂金属盐的有机溶液中,搅拌使混合均匀,得到助剂金属盐溶液;

[0192] 步骤三、将1.5g硼氢化钠溶解于36g异丙醇中,得到还原剂溶液,40℃搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到步骤二所述助剂金属盐溶液中,得到混合体系A,滴加还原剂溶液的时间为45min;

[0193] 步骤四、将卡博特XC-72R炭黑用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后炭黑优选在120℃温度条件下烘干至恒重,得到烘干后炭黑;

[0194] 步骤五、将4.4g步骤四所述烘干后炭黑与0.88g L-半胱氨酸混合后置于行星式球磨机中以200r/min的速率球磨45min,得到球磨后炭黑;

[0195] 步骤六、将步骤五所述球磨后炭黑置于管式炉中,充入氩气,以2℃/min的升温速率升到600℃并保温6h进行反应,反应结束后自然降温,得到预处理后炭黑载体;

[0196] 步骤七、将2.2g步骤六所述预处理后炭黑载体加入步骤三所述混合体系A中,搅拌使混合均匀,超声处理,得到混合浆料B;优选超声的时间为30min,超声功率为200W,频率为40KHz;

[0197] 步骤八、将5.319g氯亚铂酸钾溶解于122.5g乙二醇中,得到铂前驱体,将所述铂前驱体滴加到步骤七所述混合浆料B中,搅拌使混合均匀,得到混合浆料C;优选滴加铂前驱体溶液的时间为50min;

[0198] 步骤九、用氢氧化钠饱和溶液调节步骤八所述混合浆料C的pH为12,将12.5g水合肼溶解于112.5g异丙醇中,得到还原剂溶液,搅拌条件下,将所述还原剂溶液滴加到调节pH后混合浆料C中,得到混合浆料D;优选滴加还原剂溶液的时间为50min;本步骤中的氢氧化钠饱和溶液制备方法与步骤一中氢氧化钠饱和溶液的制备方法相同;

[0199] 步骤十、将步骤九所述混合浆料D置于高压反应釜中,通入氮气至釜内压力为2MPa并保持釜内氮气压力恒定,以1.5℃/min的升温速率升至150℃保温10h进行反应,反应结束后自然降温,将高压反应釜中体系过滤,将过滤所得截留物用超纯水洗涤至滤液电导率 $<4\delta/\text{cm}^2$,将洗涤后截留物在 $<-10^\circ\text{C}$ 温度条件下冷冻干燥12h,得到质子交换膜燃料电池用催化剂。

[0200] 性能测试

[0201] 利用电化学工作站对实施例1~12和对比例1~3的催化剂电化学性能进行测试,测试方法包括:分别取3mg实施例1~12和对比例1~3的催化剂,溶于由0.4mL异丙醇和0.2mL去离子水组成的混合溶液中,超声10min,用移液枪量取30 μL 的5wt%的Nafion溶液加入超声后混合溶液中,继续在冰浴条件下超声分散30min,取6 μL 涂覆于直径为5mm的玻碳电极上,自然晾干,制成工作电极,以标准氢电极为参比电极,铂丝为对电极,组成三电极电化

学体系,在0.1M高氯酸溶液中,分别在通氮气和氧气条件下进行电化学性能测试,其中,通氮气条件下电压扫描范围为0V~0.5V,扫描速率为20mV/s,通氧气条件下电压扫描范围为0V~0.5V,扫描速率为10mV/s,测试结果见表1。

[0202] 表1催化剂电化学性能测试结果

[0203]		质量比活性	电化学活性	循环 30000 圈后质	循环 30000 圈后电
		(A/mg)	面积 (m ² /g)	量比活性 (A/mg)	化学活性面积 (m ² /g)
	实施例 1	0.431	75.88	0.355	63.89
	对比例 1	0.201	35.90	0.175	27.79
	实施例 2	0.410	79.97	0.343	64.54
	对比例 2	0.250	44.37	0.218	35.43
	实施例 3	0.398	83.34	0.321	66.46
	对比例 3	0.293	53.87	0.174	36.71
	实施例 4	0.351	104.99	0.311	82.36
	实施例 5	0.415	78.97	0.353	69.82
[0204]	实施例 6	0.437	79.62	0.378	68.37
	实施例 7	0.403	81.66	0.341	69.23
	实施例 8	0.451	73.55	0.376	61.7
	实施例 9	0.390	84.57	0.343	72.75
	实施例 10	0.441	78.66	0.364	69.1
	实施例 11	0.422	80.54	0.352	71.57
	实施例 12	0.364	95.74	0.322	79.18

[0205] 表1中,质量比活性MA的计算方法为: $MA = I_K / [L_{pt} * A_g]$

[0206] 其中: $I_K = I_{lim} * i / (I_{lim} - i)$;

[0207] MA:质量比活性,单位为A/mg;

[0208] I_K :动力学电流,单位为A;

[0209] L_{pt} :玻碳电极上铂的负载量;单位为mg_{pt} cm⁻²,其中mg_{pt}为Pt的质量;

[0210] A_g :玻碳电极的面积,单位为cm²;

[0211] I_{lim} :极限电流密度,单位为A;

[0212] i :给定电压下的LSV测量电流,单位为A;给定电压为0.9V。

[0213] 电化学活性面积ECSA的计算方法为: $ECSA = Q_H * 10^5 / [210 * L_{pt} * A_g]$

[0214] 其中:ECSA:电化学活性面积,单位为m²g_{pt}⁻¹;

[0215] Q_H :氢的吸附电量,单位为C;

[0216] L_{pt} :玻碳电极上铂的负载量,单位为mg_{pt} cm⁻²,其中mg_{pt}为Pt的质量;

[0217] 210为比电荷,单位为 $\mu\text{C cm}^{-2}$;

[0218] A_g :玻碳电极的面积,单位为 cm^2 。

[0219] 根据表1,本发明催化剂质量比活性和电化学活性面积均明显高于对比例1,说明本发明以甘氨酸、L-半胱氨酸或 β -丙氨酸作为固体预处理剂对炭黑进行改性可以使氮元素成功掺杂进入炭黑内部,有效避免催化剂中铂粒子团聚,提高催化剂电化学性能。

[0220] 本发明的催化剂质量比活性和电化学活性面积均明显高于对比例2,说明采用本发明的方法可以有效避免同时还原助剂金属和铂造成的还原不彻底,提高催化剂电化学性能。

[0221] 本发明的催化剂质量比活性、电化学活性面积和30000圈稳定性均明显高于对比例3,说明采用本发明的方法使助剂金属和铂形成合金可有效提高催化剂的电化学性能和稳定性。

[0222] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何限制,凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

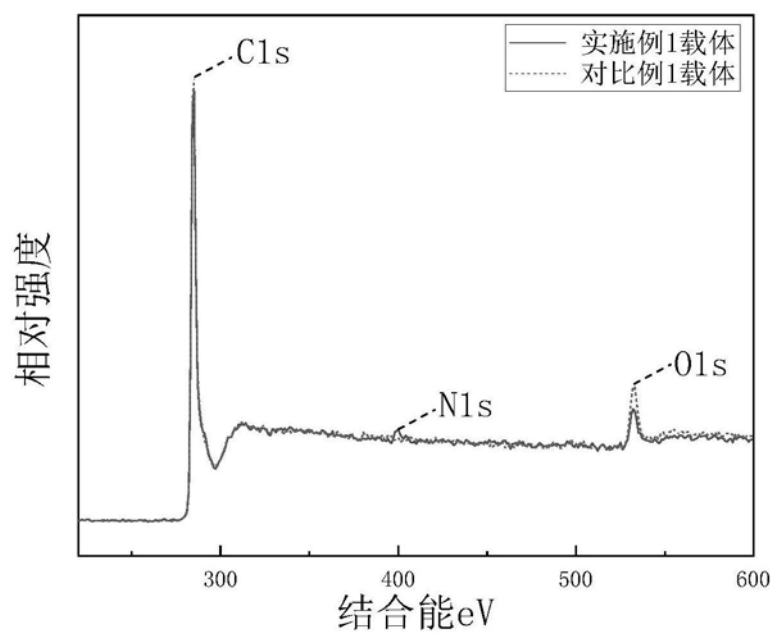


图1

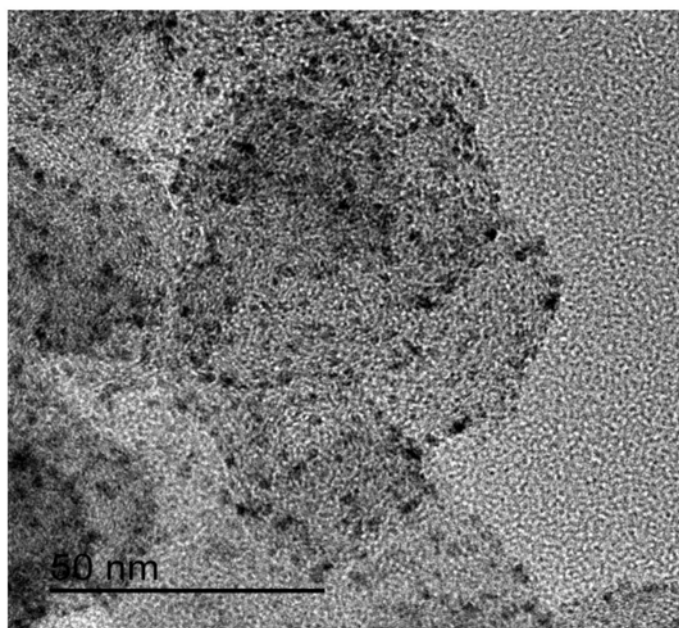


图2

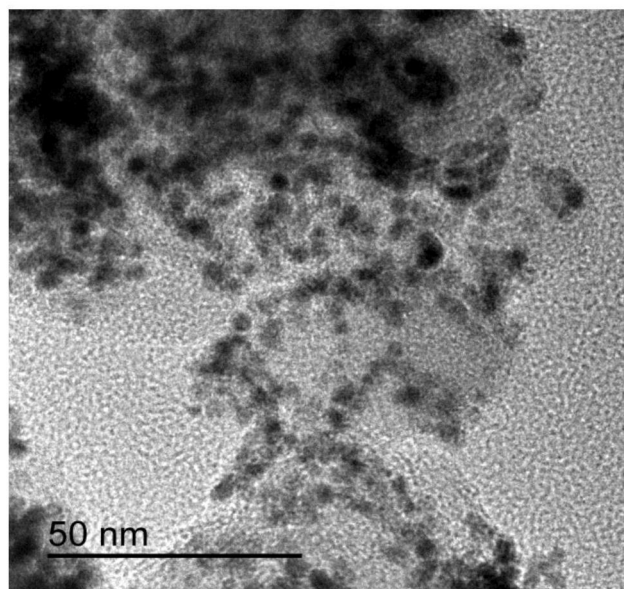


图3

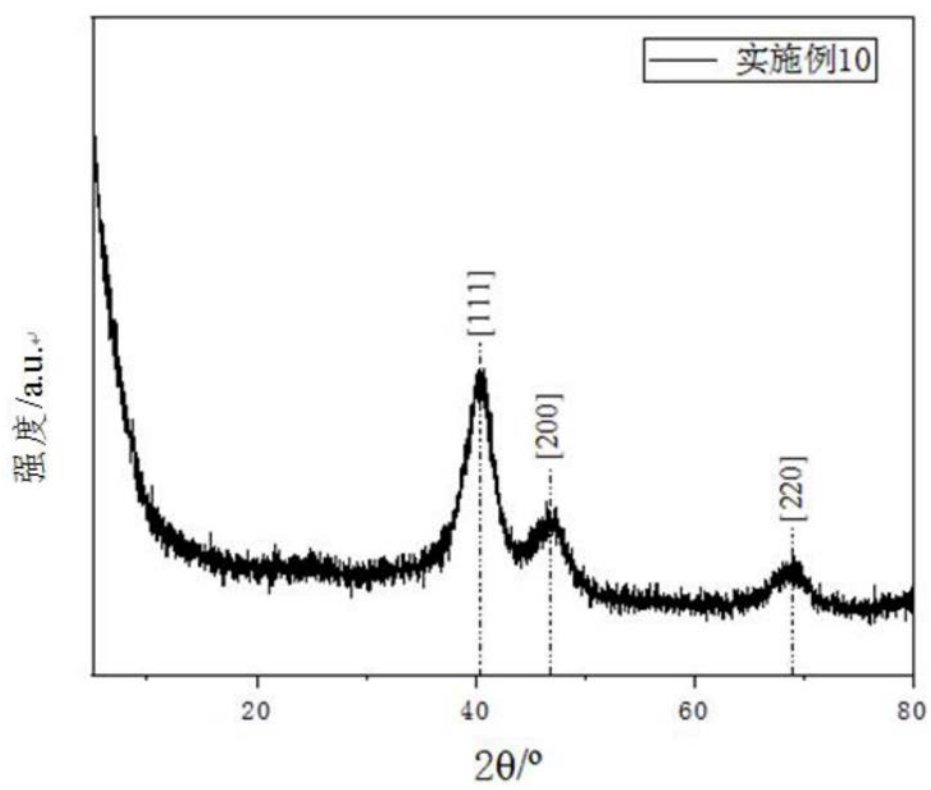


图4